

Università degli Studi di
Padova

Dipartimento di Fisica e Astronomia
Dipartimento di Ingegneria Industriale

ISTITUTO NAZIONALE DI
FISICA NUCLEARE

Laboratori Nazionali di Legnaro

TESI DI MASTER

in

“Surface Treatments for Industrial Applications”

TITOLO

Deposizione di film protettivi all'interno di canne tubolari

Supervisor: *Prof. V. Palmieri*

Co-Supervisor: *Dott. O. Azzolini*

Student: *Dott. Stefano Rappo*

N. Matr.: *1087636*

Academic Year 2013-2014

A Lisa

Alla mia Famiglia

*Non il possesso della verità, ma la lotta vittoriosa
per conquistarla fa la felicità dello scienziato.*

"Max Planck"

Alius Et Idem.

"Orazio"

*La scienza è una disciplina nella quale la sciocchezza
di questa generazione può oltrepassare il punto che
ha raggiunto il genio dell'ultima generazione.*

"Max Gluckman"

INDICE

Abstract	VII
Introduzione	IX
WBS	X

PRIMA PARTE - Premesse teoriche

Capitolo 1	1
Il Plasma e il Vuoto	
1.1 La definizione	2
1.2 Le nozioni generali	3
1.3 La temperatura di plasma	5
1.4 Il potenziale di plasma	6
1.5 La formazione dello sheath	9
1.6 La scarica continua in vuoto	10
1.6.1 Le curve di Paschen	10
1.6.2 Le caratteristiche della curva V-I in vuoto	13
Capitolo 2	19
Lo Sputtering	
2.1 Le regioni nella scarica	22
2.2 Il mantenimento della scarica	23
2.3 Le emissioni secondarie	24
2.4 Lo sputtering Yield	24
2.5 Il deposition rate e i contaminanti	26

2.6	Il degassamento delle superfici	26
2.7	Le configurazioni di sputtering	29
2.7.1	Lo sputtering a diodo	29
2.7.2	DC Bias sputtering	30
2.7.3	Magnetron Sputtering	31
2.7.4	L'Ion Plating	40

SECONDA PARTE - Descrizione del lavoro sperimentale
realizzato mediante configurazione Post Magnetron e
Plasma-based sputter Ion Plating

Capitolo 3 **45**

La configurazione Post Magnetron

	Introduzione	46
3.1	La pulizia delle provette	47
3.2	Il sistema da vuoto	48
3.2.1	Le modifiche apportate	49
3.3	La curva di caratterizzazione della nuova bobina	51
3.4	Il primo test	52
3.4.1	L'analisi delle provette tramite Spettroscopia EDX	55
3.5	La deposizione di Cu e Nb su provette	56
3.5.1	La deposizione su tubo di rame	59
3.6	La progettazione del nuovo supporto	60
3.7	La camicia magnetica	61
3.7.1	I test	61
3.7.2	Le considerazioni	68

3.8	La configurazione con i magneti interni	71
3.8.1	L'isolamento elettrico in BN	72
3.8.2	I test con il nuovo sistema	73
Capitolo 4		77
La configurazione Plasma-based sputter Ion Plating		
4.1	L'ion plating	78
4.2	Il substrato polarizzato in RF	79
4.2.1	L'analisi del campione	81
4.3	Il substrato polarizzato in DC	82
4.3.1	La deposizione di Niobio	82
4.3.2	La deposizione di Grafite	88
4.4	Le modifiche al sistema da vuoto	89
 TERZA PARTE - Progettazione e realizzazione del sistema multicamera		
Capitolo 5		95
Il Sistema Multicamera		
5.1	Le motivazioni	96
5.2	La scelta del progetto	97
5.3	La progettazione del quadro comandi	101
5.4	La realizzazione ed il primo test	102
 Conclusioni e sviluppi futuri		
		105
Appendici		
		107
Riferimenti bibliografici		
		120

Abstract

La deposizione fisica da fase vapore (PVD) è oggi una delle famiglie di tecniche più comuni riguardo alla deposizione di film sottili e rivestimenti protettivi, passando dall'essere un tempo un'esclusività tecnologica dei centri di ricerca ad un'opzione competitiva anche economicamente per le industrie high e low tech. In particolare, risultano svariati i settori e le potenziali applicazioni a cui potrebbe ambire un ricoprimento con determinate caratteristiche all'interno di tubi di dimensioni ridotte, quali ad esempio l'ottica, il militare, il settore petrolifero e molto altro ancora.

L'applicazione di questo lavoro, riguardante un contratto tra l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare INFN e la società Fabbrica d'Armi Pietro Beretta FDAPB, richiede ricoprimenti aventi elevata purezza, ottima adesione, oltre che resistenza a corrosione ed ad elevate temperature, al fine di evitare delaminazioni ed usure anzitempo. Viste le richieste, si è deciso di attuare un approccio di tipo *PVD*, date anche le larghe competenze che da molti anni caratterizzano il laboratorio in questo particolare settore.

Sono state sondate due diverse possibili configurazioni, a Post Magnetron Cilindrico e plasma-based sputter Ion Plating, per studiarne le diverse proprietà, caratterizzando i rivestimenti ottenuti con le tecniche di analisi presenti in laboratorio, quali microscopio elettronico a scansione (SEM) e spettrometria a dispersione di energia (EDX).

In particolare, la tecnica Ion Plating ha permesso di ottenere, all'interno della geometria del substrato, un ricoprimento protettivo in Niobio di spessore adeguato ($\geq 5 \mu m$); questo era uniforme in termini di spessore e ben adeso al substrato, anche se non con tutti gli strati depositati.

Infine, il presente lavoro di tesi ha riguardato anche la progettazione meccanica (software SolidWorks®) e la realizzazione, di un sistema da alto vuoto atto alla deposizione fisica da fase vapore. Le peculiarità di questo apparato sono quelle di essere completamente trasportabile e di mettere a disposizione due camere di processo su cui poter lavorare.

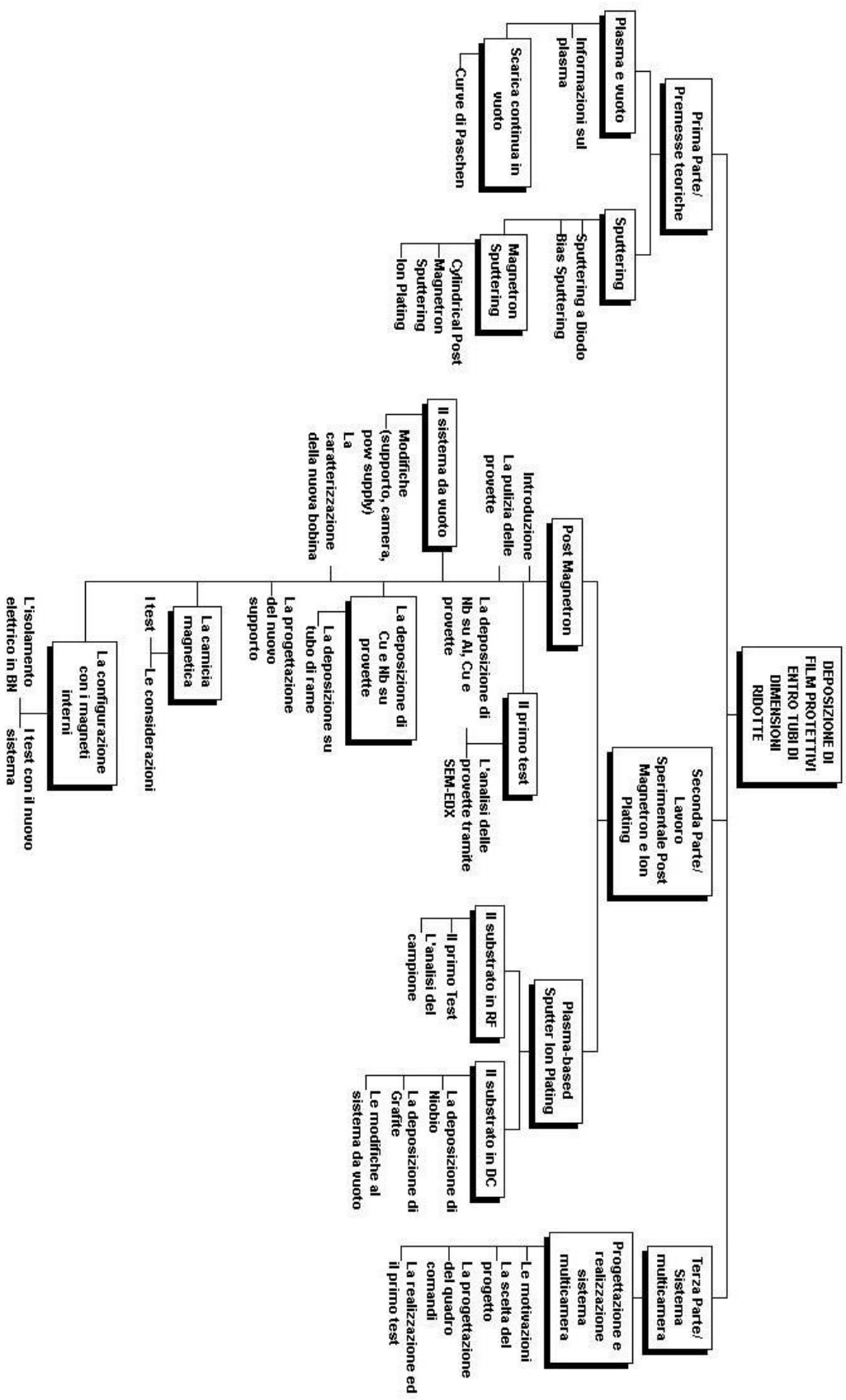
Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi, riguardante un contratto tra l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare INFN e la società Fabbrica d'Armi Pietro Beretta FDAPB, consiste nel realizzare la deposizione di un ricoprimento protettivo all'interno di una canna tubolare ferromagnetica (provetta sparo), avente diametro pari a $\varnothing = 18 \text{ mm}$ e lunghezza 165 mm .

In questa trattazione si propone di realizzare ricoprimenti protettivi di Niobio, Grafite ed eventuali altri elementi e/o leghe, i quali potrebbero essere la soluzione ottimale per l'applicazione richiesta.

In particolare, si proverà ad ottenere uno spessore maggiore a $5 \mu\text{m}$, all'interno di un campione ferromagnetico di forma complessa. La difficoltà principale sembra essere data proprio dal ridotto diametro interno ($\varnothing = 18 \text{ mm}$) per motivi fisici consistenti nello spazio disponibile; oltre a questo, l'applicazione richiede un ricoprimento altamente resistente ad alta temperatura ed a corrosione, denso e con ottima adesione all'interfaccia rivestimento-substrato. Per questo motivo non risulta possibile l'utilizzo di un trattamento di elettrodeposizione per il Niobio, su cui sono stati fatti molti tentativi anche nei laboratori nazionali di Legnaro, utilizzando sali fusi ad alta temperatura o liquidi ionici, ottenendo però un ricoprimento amorfo e poroso¹.

Si è scelto quindi di sondare due diverse possibili configurazioni di tipo PVD, a Post Magnetron Cilindrico e Plasma-Based Sputter Ion Plating, per studiarne le diverse proprietà caratterizzando i film ottenuti con tecniche di analisi SEM-EDX, allo scopo di comprendere con quale delle due configurazioni sia possibile ottenere i risultati migliori.



PRIMA PARTE

Premesse teoriche

Capitolo 1

Il Plasma e il Vuoto

In questo capitolo verranno affrontati, a livello teorico, il concetto di plasma ed i principi base che caratterizzano il vuoto, poiché questi argomenti sono di fondamentale importanza per poter capire e realizzare un sistema da vuoto, finalizzato alla deposizione di rivestimenti protettivi.

IL PLASMA

1.1 La definizione

La materia si presenta solitamente nei tre stati solido, liquido e gassoso. Il passaggio di stato tra una fase e l'altra avviene fornendo energia ad un corpo, ad esempio sotto forma di calore; questa va ad incrementare l'energia cinetica delle molecole nel loro moto di agitazione termica, provocando un aumento di temperatura o una transizione di fase. Quest'ultima, quindi, avviene se il calore fornito raggiunge o supera il calore latente di trasformazione, in modo tale da permettere alle molecole di compiere un lavoro maggiore rispetto all'energia di coesione, che tende a tenerle unite, passando così ad una fase meno ordinata.

Quanto detto precedentemente risulta estremamente utile per capire il plasma; se, ad esempio, portiamo un gas ordinario a temperature elevate fornendo un'energia sufficiente da raggiungere l'energia di ionizzazione, gli elettroni delle shell più esterne si liberano dagli atomi, dando luogo ad elettroni liberi ed a ioni positivi liberi di muoversi separatamente in un unico mezzo. Le proprietà fisiche, di questo insieme di particelle, perciò, sono talmente diverse da quelle di un gas normale che ad esso è stato dato il nome di plasma, quarto stato della materia.

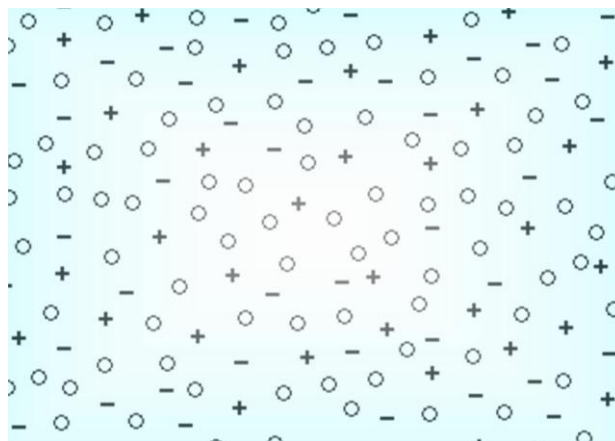


Figura 1.1 *Distribuzione di carica all'interno del plasma*

Visto macroscopicamente, il plasma risulta essere neutro a causa delle intense forze elettrostatiche che si formano quando viene a mancare una carica, mentre microscopicamente le cariche sono separate e dunque il mezzo risulta elettricamente conduttivo.

In natura, in condizioni normali, lo stato di plasma non è presente, ma in condizioni estreme, come ad esempio nel sole, nelle stelle e nei fulmini è possibile ritrovarlo. Ciò avviene perché in alcune condizioni l'energia cinetica media delle particelle può superare l'energia di ionizzazione di atomi o molecole, generando così specie ionizzate, nello stato fondamentale o eccitato.

Una definizione comunemente utilizzata per descrivere il plasma è la seguente: il plasma è un gas parzialmente ionizzato contenente un egual numero di cariche positive e negative.

1.2 Le nozioni generali

Un plasma è una miscela a tre o più componenti, contenente:

n_e = elettroni per unità di volume

n_i = ioni per unità di volume

n_0 = atomi o molecole neutri per unità di volume.

Vale in generale la relazione (supponendo di avere per semplicità, ioni ionizzati una sola volta):

$$n_i = n_e \quad \text{Equazione 1.1}$$

la quale esprime la neutralità macroscopica del gas; questa è di fatto conseguenza delle forze elettrostatiche molto intense, che compaiono ogni qualvolta si tenti di rendere $n_i \neq n_e$.

I parametri fondamentali necessari a caratterizzare lo stato di equilibrio di un gas ionizzato sono i seguenti:

$n = n_i = n_e$ = densità di particelle ionizzate

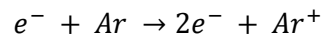
$\alpha = \frac{n}{(n + n_0)}$ = grado di ionizzazione

T = temperatura assoluta

Se si tratta di un vero equilibrio termodinamico tutti i costituenti del plasma hanno la stessa temperatura perciò i tre parametri n, α e T non sono indipendenti.

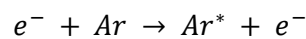
I meccanismi fondamentali che avvengono in un plasma sono, quindi, la ionizzazione e la ricombinazione, l'eccitazione e il rilassamento.

La ionizzazione, ad esempio, per un atomo di Ar , è il processo per cui:



nel quale un elettrone energetico entra in collisione con un atomo di Argon, che viene ionizzato; la ricombinazione è il processo inverso e l'energia viene liberata come radiazione elettromagnetica, avente lunghezza d'onda caratteristica.

L'eccitazione invece viene definita come:



in cui Ar^* indica un atomo di Ar portato allo stato eccitato tramite un urto anelastico promuovendo un elettrone ad un livello energetico superiore; il fenomeno inverso, il rilassamento, prevede il ritorno dell' Ar allo stato fondamentale con emissione di radiazione elettromagnetica.

La ionizzazione avviene grazie alla presenza di un campo elettrico esterno ed il gas non risulta in equilibrio termodinamico (caso tipico delle scariche nei gas); questo raggiunge uno stato stazionario che si può caratterizzare tramite tre valori diversi di temperatura:

T_e = temperatura degli elettroni

T_i = temperatura degli ioni

T_0 = temperatura degli atomi (o delle molecole) neutri

Il grado di ionizzazione può variare da valori molto piccoli dell'ordine di 10^{-10} per scariche di debole intensità fino a raggiungere l'unità nel caso di gas completamente ionizzati. Solitamente vengono considerati gas debolmente ionizzati quelli per cui $\alpha < 10^{-4}$ e fortemente ionizzati quelli con $\alpha > 10^{-4}$.

Anche la temperatura può variare fortemente passando da alcune migliaia di gradi, come nelle scariche di debole intensità, a centinaia di milioni di gradi, come il plasma che si trova all'interno delle stelle.

1.3 La temperatura di plasma

Per stimare indicativamente quanto elevata risulta essere la temperatura di un plasma, viene riportato il potenziale di ionizzazione V_{ion} di alcuni gas:

Gas	V_{ion} [V]
Idrogeno	13.5
Ossigeno	13.5
Azoto	14.5
Argon	15.7
Neon	21.5
Elio	24.5

Tabella 1.1 Potenziale di ionizzazione di alcuni gas

L'energia di ionizzazione si ottiene moltiplicando il potenziale di ionizzazione per la carica dell'elettrone $e = 1,60 \cdot 10^{-19} C$. Nel caso dell'argon questa risulta essere pari a $eV_{ion} = 1.52 \cdot 10^3 \frac{KJ}{mol} mol^2$.

Tramite teoria cinetica dei gas, si può ricavare l'energia cinetica di una molecola:

$$E_c = \frac{3}{2} K_B T \quad \text{Equazione 1.2}$$

dove:

$$K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J \text{ molecola}^{-1} K^{-1} \text{ (costante di Boltzmann)}$$

T = temperatura in Kelvin

Risulta possibile ottenere l'ordine di grandezza della temperatura, cui l'Argon deve raggiungere per essere ionizzato (trascurando il fattore 3/2):

$$T \cong \frac{eV_{ion}}{N_a K_B} \quad \text{Equazione 1.3}$$

dove:

$$N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atomi mole}^{-1} \text{ (numero di Avogadro)}$$

Si ottiene una temperatura di plasma per l'Argon pari a $T = 1.82 \cdot 10^5 \text{ K}$. Quindi si può affermare che la materia passa allo stato di plasma a temperature dell'ordine di centinaia di migliaia di gradi Kelvin. L'argon è il gas nobile maggiormente utilizzato, dal momento che presenta un yield di sputtering elevato per molti materiali, è chimicamente inerte, non tossico ed inoltre meno costoso rispetto ad altri gas nobili.

1.4 Il potenziale di plasma

In un plasma esistono tre tipi di particelle: ioni, elettroni e neutri, ciascuno dei quali con la propria massa e temperatura. Utilizzando la teoria cinetica dei gas si può ricavare la velocità c di una particella, tramite la relazione:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} \quad \text{Equazione 1.4}$$

dove T è la temperatura termodinamica, K_B la costante di Boltzmann mentre m è la massa della particella. In tabella sono presenti i valori tipici per una *scarica a bagliore* (ovvero un plasma solitamente ottenuto in laboratorio, descritta nel paragrafo seguente):

Valori\Particelle	Ar neutro	Ione Ar	Elettrone
Massa [Kg]	$6.6 \cdot 10^{-26}$	$6.6 \cdot 10^{-26}$	$9.1 \cdot 10^{-31}$
Temperatura [K]	$3.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^4$

Tabella 1.2 Massa e Temperatura particelle per coinvolte in una scarica a bagliore tipica⁴

Inserendo i valori di tabella 2.2 nell'equazione precedente si ottiene per gli ioni una velocità $c_i \approx 100 \text{ m/s}$, mentre per gli elettroni $c_e = 10^6 \text{ m/s}$, ovvero

quattro ordini di grandezza di differenza dati dalla massa molto inferiore e dall'alta temperatura degli elettroni rispetto agli ioni.

Precedentemente si affermava che l'interno del plasma è privo di campi elettrici. Questa affermazione viene rispettata, ma solo all'interno. Se, ad esempio, supponiamo di inserire in prossimità della scarica un conduttore elettricamente isolato, vediamo che il potenziale non è costante su tutto lo spazio.

Vediamo nel dettaglio; inizialmente la sua superficie verrà bombardata da ioni ed elettroni con un flusso di carica proporzionale alla velocità delle particelle:

$$J_e = \frac{en_e\bar{c}_e}{4} = 3.8 \cdot 10^1 \frac{mA}{cm^2} \quad \text{Equazione 1.5}$$

$$J_i = \frac{en_i\bar{c}_i}{4} = 2.1 \cdot 10^1 \frac{\mu A}{cm^2} \quad \text{Equazione 1.6}$$

dove:

$$n_e \approx 10^{16} \text{ particell } e/m^3 = \text{densità elettronica}$$

$$n_i \approx 10^{16} \text{ particell } e/m^3 = \text{densità ionica}$$

Essendo il flusso di elettroni molto maggiore rispetto a quella di ioni o atomi ($J_e \gg J_i$), il materiale inizia a caricarsi negativamente e ad assumere un potenziale negativo rispetto al plasma. Di conseguenza il moto delle particelle risulta essere perturbato dalla presenza del campo elettrico, cosicché le cariche negative iniziano ad essere respinte dal materiale, mentre quelle positive attratte, ottenendo, quindi, una netta diminuzione di corrente elettronica ed un aumento di quella ionica. In breve tempo, così, si arriva al raggiungimento di uno stato di equilibrio in cui si equivalgono i flussi delle particelle di carica opposta ($J_i = J_e$).

Qui di seguito vi è un'immagine che illustra l'andamento del potenziale di plasma all'interfaccia di un materiale conduttore isolato elettricamente per due tempi differenti.

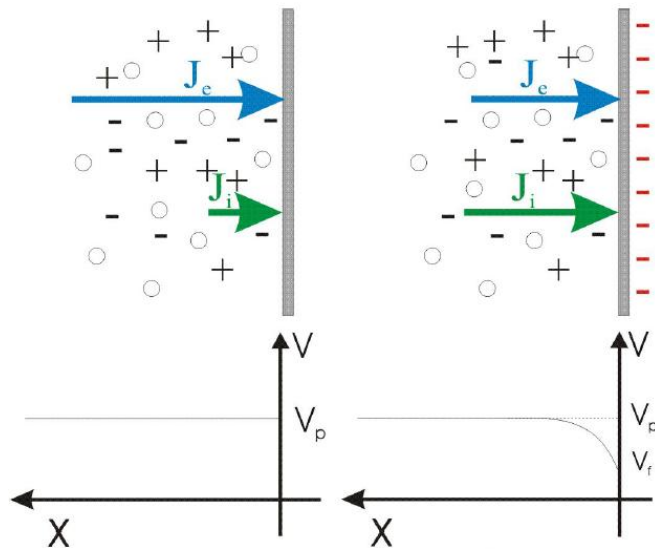


Figura 1.2 Andamento dei potenziali di plasma in due diversi istanti all'interfaccia con un oggetto conduttore elettricamente isolato

Si può notare (a) che nell'istante in cui viene creato il plasma $J_e > J_i$ esso risulta equipotenziale in tutto l'intorno. Dopo un certo tempo in cui il sistema si porta in equilibrio (b), le due correnti si eguagliano e il materiale si carica negativamente perturbando il potenziale di plasma in vicinanza alla superficie; come conseguenza di ciò il potenziale sarà "in discesa" per gli ioni ed "in salita" per gli elettroni.

Si avrà, dunque, un potenziale di plasma V_p ed uno flottante dato dalla superficie di un qualsiasi oggetto elettricamente isolato V_f . Fra questi vige la relazione:

$$V_p - V_f > 0 \quad \text{Equazione 1.7}$$

dove V_f è dato dall'equilibrarsi delle correnti alla superficie, quindi le particelle sono accelerate proprio da codesta differenza di potenziale; il plasma dunque, è positivo rispetto a qualsiasi oggetto immerso in esso. Gli elettroni presentano carica negativa, perciò questi vengono respinti dalla differenza di potenziale formatasi generando, così, uno strato caricato positivamente in prossimità della superficie, detto sheath.

1.5 La formazione dello sheath

Lo sheath possiede una certa densità di carica spaziale ρ . L'equazione di Poisson mette in relazione la variazione di potenziale V con la distanza x attraverso una carica spaziale netta:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{dE}{dx} \quad \text{Equazione 1.8}$$

Questa equazione garantisce la presenza di un campo elettrico ai confini del plasma. Nello sheath formatosi, la densità elettronica è bassa per via del minor grado di ionizzazione, di conseguenza si avrà un minor apporto di radiazione elettromagnetica, data la minor emissione per rilassamento. Lo spessore di questo strato può variare in funzione di alcuni parametri, come pressione, differenza di potenziale, composizione del gas, ma generalmente può essere approssimata a due volte la lunghezza di Debye, definita come:

$$\lambda_D = \left(\frac{K_B T_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equazione 1.9}$$

dove λ_D è un valore della distanza sopra la quale non si notano variazioni in termini di neutralità di carica, a causa di una perturbazione del potenziale trascurabile rispetto al potenziale di plasma.

La differenza di potenziale tra plasma e materiale è data da:

$$V_p - V_f = \frac{K_B T_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2.3 m_e} \right) \quad \text{Equazione 1.10}$$

ed assume valori attorno ai 15 V per plasmi debolmente ionizzati. La carica, accumulata sulla superficie del materiale, attrae ioni positivi e respinge elettroni aumentando l'energia delle particelle incidenti.

IL VUOTO

1.6 La scarica continua in vuoto

Vi sono varie modalità per ottenere un plasma in laboratorio, generalmente dettato dalle proprietà che si vogliono raggiungere (come pressione, temperatura, densità, grado di ionizzazione, dimensioni, durata). Le tecniche più utilizzate per la produzione di un plasma sono: la scarica continua in vuoto, la scarica a radiofrequenza e la scarica a microonde. In questo lavoro è stata utilizzata la prima, che verrà discussa in dettaglio. Questo metodo consiste nella realizzazione di una scarica continua, ottenuta applicando una differenza di potenziale continua tra due elettrodi in una camera appositamente costruita, contenente almeno un gas a bassa pressione.

1.6.1 Le curve di Paschen

Vi sono delle curve sperimentali di fondamentale importanza, necessarie per capire il comportamento di una scarica elettrica in condizioni variabili di pressione, di distanza tra anodo-catodo e del tipo di gas presente; queste sono normalmente prese come riferimento per la progettazione di un qualsiasi dispositivo, basato su questo fenomeno fisico.

La differenza di potenziale minima, necessaria per accendere una scarica in vuoto, prende il nome di potenziale di scarica o tensione di soglia. L'andamento di questo potenziale di scarica viene descritto da curve sperimentali, dette Curve di Paschen:

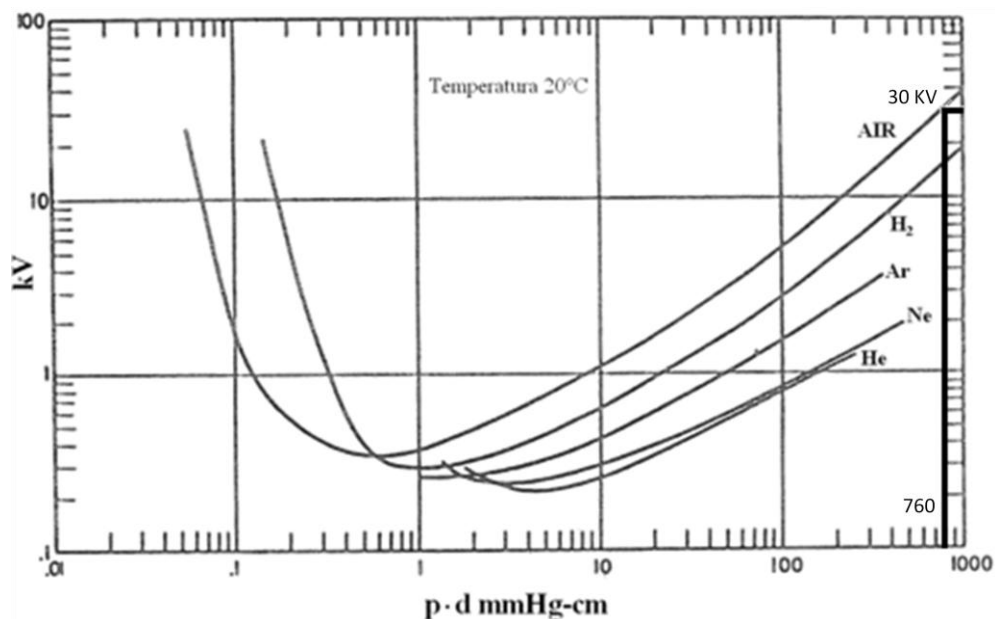


Figura 1.3 Curve di Paschen per alcuni gas a temperatura pari a 20°C

in ascissa viene riportato il prodotto $p \cdot d$ (dove p è la pressione in mmHg e d la distanza anodo-catodo espressa in cm) mentre in ordinata la tensione in KV . Si può notare come vi sia una tensione di soglia minima per un certo valore del prodotto $p \cdot d$, mentre a sinistra e destra di questo minimo, un andamento decrescente e crescente.

Se, ad esempio, si considera l'innesco di una scarica in aria avvenuta a pressione atmosferica in un campo elettrico uniforme e per una distanza anodo-catodo pari ad 1 cm , si nota che questa avviene ad una tensione del valore di 30 KV . Questo potenziale di scarica, però, è altresì correlato al prodotto $p \cdot d$, perciò la scarica può essere prodotta alla stessa tensione anche per una distanza doppia, pari a 2 cm ma con pressione dimezzata.

Per comprendere ciò risulta necessario descrivere il processo che produce l'innesco della scarica. Questa viene prodotta mediante un processo di ionizzazione a valanga, innescato da un elettrone libero, creato nel gas da un evento casuale come ad esempio l'assorbimento di radiazione cosmica. Codesto elettrone viene accelerato dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale nel gap interelettrodico, fino a raggiungere una certa energia, la quale deve essere sufficientemente alta per ionizzare, attraverso una collisione, un atomo del gas; in questo modo si generano un nuovo elettrone ed uno ione, che,

accelerati dal campo elettrico, possono essere in grado di generare a loro volta nuove ionizzazioni, fino a creare un processo di ionizzazione a valanga. Ma giacché l'energia cinetica è funzione della velocità, il possibile guadagno di energia aumenta all'aumentare del libero cammino medio degli elettroni ed al diminuire della pressione. Tuttavia, se il gas è troppo rarefatto, la probabilità di urti tra elettroni ed atomi diminuisce a tal punto che la scarica non si innesta.

Osserviamo ora la parte destra della figura: si può vedere che la tensione di soglia aumenta all'aumentare del prodotto $p \cdot d$. Nel dettaglio, se ci si pone ad una distanza anodo-catodo inferiore ma a pressione costante, vi è di perciò un aumento del campo elettrico, che fornirà più energia agli elettroni liberi durante le accelerazioni tra una collisione e la successiva. Diversamente, se la distanza tra gli elettrodi viene tenuta costante e si va a diminuire la pressione, lo spazio tra un atomo ed il primo vicino mediamente cresce e gli elettroni liberi possono essere accelerati per una distanza maggiore; questo comporta un guadagno maggiore di energia, quindi un aumento della probabilità di ionizzazione. Una diminuzione della distanza anodo-catodo o della pressione ha come conseguenza la diminuzione del potenziale di scarica.

Ciononostante vi è un limite fisico nel momento in cui la separazione tra gli elettrodi diventa molto piccola, dal momento che il numero totale di atomi nello spazio interelettrodo diminuirà a tal punto, che alcuni elettroni liberi destinati ad iniziare il processo di ionizzazione a valanga, semplicemente attraverseranno il gap senza effettuare alcuna collisione in modo tale che la probabilità di ionizzazione sarà infinitesimale. Similmente, se inizialmente una diminuzione di pressione abbassa la tensione d'innescamento della scarica, poiché aumenta il cammino libero medio elettronico, a pressioni ancora inferiori, gli atomi da ionizzare saranno talmente pochi che gli elettroni liberi raggiungeranno l'anodo senza che avvenga alcun urto ionizzante.

Questa condizione può essere compensata, anche se solamente in parte, tramite un aumento di tensione, grazie al fatto che gli ioni positivi, impattando sul catodo, riusciranno a fornire elettroni secondari in grado di sostenere la scarica. La produzione di questi elettroni conterrà l'aumento di tensione per un certo intervallo di valori $p \cdot d$ vicino al minimo della curva, mentre, per valori minori,

le collisioni ioni-catodo non riescono a produrre un numero sufficiente di elettroni e di conseguenza la tensione di soglia aumenterà formando la parte sinistra delle curve di Paschen.

1.6.2 Le caratteristiche della curva V-I in vuoto

Le curve appena discusse consentono di analizzare il comportamento di una scarica elettrica, al variare di pressione e distanza tra anodo e catodo. Tuttavia, di norma, le scariche elettriche in vuoto sono controllate a pressione e distanza anodo-catodo fissati, mentre vengono variate la tensione e/o la corrente erogate da un alimentatore.

In Figura 1.4 viene riportato il grafico Potenziale-Corrente di una scarica elettrica a bassa pressione ed a $p \cdot d$ costante. Questo risulta essere suddiviso in 3 differenti settori, denominati regimi di scarica, più precisamente da sinistra a destra: *Scarica di Townsend*, *scarica a bagliore* e *Scarica ad Arco*.

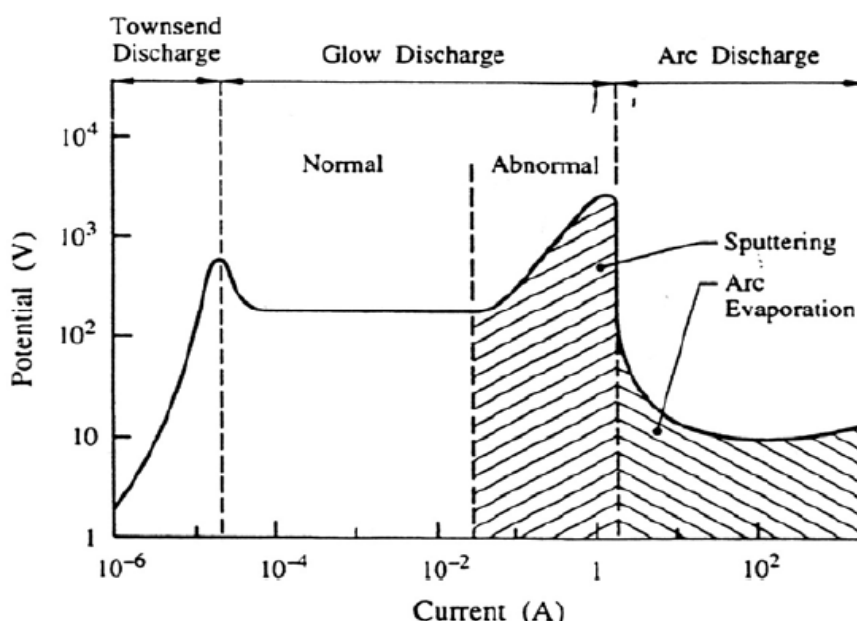


Figura 1.4 Curva Tensione-Corrente in una scarica in vuoto.

1.6.2.1 La scarica di Townsend

Solitamente, se si applica un potenziale DC tra due elettrodi posti ad una distanza d in un gas a bassa pressione, la corrente che vi passa è trascurabile fino a che non si supera la tensione di soglia; tuttavia, se il catodo emette elettroni, la

corrente tra gli elettrodi assume un valore finito. Se il potenziale applicato supera un certo valore sufficiente a ionizzare il gas, si ha che la corrente tenderà ad aumentare con la distanza applicata tra i due elettrodi. Questo fatto viene spiegato considerando il moto degli elettroni che, muovendosi dal catodo verso l'anodo, effettueranno un certo numero fisso di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza e così facendo il numero totale di ioni prodotti aumenterà con la distanza percorsa dagli elettroni stessi. Gli ioni, prodotti da questi urti, in seguito verranno accelerati verso il catodo dal campo elettrico e, se il potenziale è abbastanza elevato, potranno produrre elettroni secondari collidendo con la superficie dell'elettrodo positivo.

I due processi suddetti, di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari, controllano la corrente totale che fluisce nel sistema tramite l'equazione:

$$I = \frac{I_0^{\alpha d}}{1 - \gamma^{\alpha d - 1}} \quad \text{Equazione 1.11}$$

dove:

I_0 è la corrente elettronica primaria prodotta dalla sorgente esterna,

d è la distanza tra gli elettrodi,

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

γ è il coefficiente di emissione di elettroni secondari.

Questa formula prende il nome di equazione di Townsend e descrive l'andamento della corrente attraverso un gas per tensioni inferiori al potenziale di scarica; quando, invece, la tensione aumenta, sia α che γ crescono rapidamente riducendo fortemente il denominatore, quindi la corrente totale tenderà ad infinito; a questo punto l'equazione non ha più validità e si raggiunge così il potenziale di scarica.

1.6.2.2 La scarica a bagliore

Successivamente all'avvenimento della scarica, il numero di elettroni secondari, prodotti al catodo, risulta essere sufficiente a generare un numero di

ioni tale da bilanciare quelli persi e la scarica si autosostiene; il valore di questo potenziale viene descritto dalle curve di Paschen viste precedentemente.

La distribuzione delle cariche e del potenziale in questo tipo di scarica visivamente si riflette in un alternarsi di regioni illuminate e scure lungo la sezione trasversale della scarica stessa.



Figura 1.5 Schema strutturale di una scarica a bagliore

Analizzando nel dettaglio la figura 1.5, si può notare che all'interno della zona denominata spazio scuro del catodo (*cathode dark space*), gli elettroni non dispongono di un'energia sufficiente per poter causare ionizzazioni e pertanto non sussiste emissione di radiazione elettromagnetica. L'ampiezza della zona è all'incirca la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante ed assume un valore approssimativamente pari a 5 – 10 volte il libero cammino medio. Il *chatode dark space*, inoltre, è caratterizzato da una distribuzione di carica spaziale, dovuta all'accumulo di ioni positivi. Nel momento in cui viene raggiunto il limite di questa zona, gli elettroni cominciano a produrre urti ionizzanti, generando così una regione globalmente neutra, dove numero di ioni e di elettroni viene bilanciato, ovvero generano un plasma; questa zona, definita come bagliore negativo (*negative glow*), risulta essere illuminata in quanto l'energia viene rilasciata sottoforma di radiazione elettromagnetica durante le collisioni. Dopo aver perso energia negli urti, gli elettroni percorrono la regione successiva senza produrre ionizzazione o eccitazione degli atomi, non emettendo, così, radiazione nel visibile (*spazio scuro di Faraday*); inoltre, in questa zona, non vengono prodotti ioni positivi e di conseguenza si avrà una carica spaziale negativa. Gli elettroni, invece, che oltrepassano per diffusione lo *spazio scuro di Faraday*, verranno accelerati verso l'anodo ed in questo modo avranno un'energia

tale da poter effettuare altre collisioni ionizzanti, originando una regione luminosa, detta colonna positiva (*positive column*), caratterizzata da un plasma omogeneo e ben definito.

In figura 1.6 vengono riportate le caratteristiche fisiche delle varie regioni della scarica.

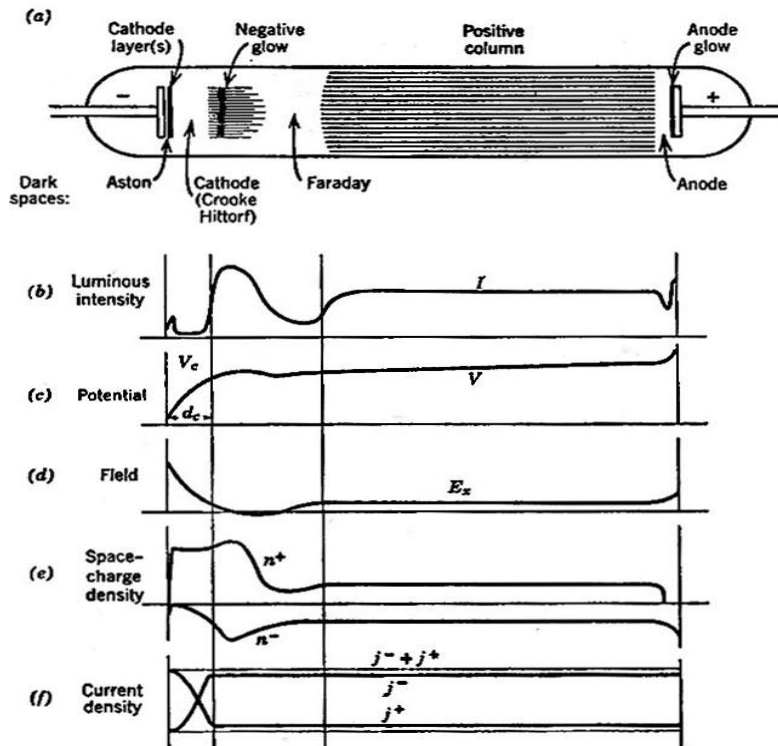


Figura 1.6

a): Schema della struttura di una scarica a bagliore;
 b), c) e d): intensità luminosa, potenziale e campo elettrico della scarica rispetto alla posizione;
 e), f) densità di carica spaziale e densità di corrente rispetto alla posizione per le due specie di portatori di carica, ioni ed elettroni.

Nei processi di sputtering generalmente viene utilizzato il regime di scarica anormale (*abnormal glow discharge*). Oltre a ciò, nella maggior parte delle configurazioni utilizzate, vi è una separazione molto piccola tra gli elettrodi per cui l'anodo si trova posizionato all'interno della *negative glow*, perciò si avrà che la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esisteranno.

1.6.2.3 La scarica ad arco

Il terzo regime di scarica, denominata scarica ad arco, è caratterizzata dall'aver correnti di ordini superiori all'Ampere e tensioni di decine di Volt. In questo regime di scarica si ottiene una diminuzione esponenziale della differenza di potenziale tra anodo e catodo, dovuta all'aumento di corrente.

Una configurazione che utilizza questo regime è, ad esempio, l'arco catodico, dove una scarica elettrica, proveniente dal catodo, viene sostenuta da materiale ionizzato in un ambiente che altrimenti sarebbe in vuoto; si tratta, quindi, di un tipo di plasma che ipoteticamente potrebbe essere innescato nel vuoto assoluto.

Capitolo 2

Lo Sputtering

Lo sputtering è una tecnica che permette di depositare ricoprimenti di molti materiali e su svariati tipi di geometrie. Questo capitolo introduce i processi fisici, che stanno alla base di questa tecnica, al fine di comprendere il modo con cui risulta possibile intervenire e per ottenere film dalle caratteristiche desiderate. Verranno poi introdotte le principali configurazioni di sputtering ed in particolare ci si soffermerà su quelle utilizzate sperimentalmente.

Introduzione

L'impiego di rivestimenti si è già affermato in diversi settori industriali, come, ad esempio, dove si necessita di un materiale che presenti contemporaneamente diverse proprietà per il bulk e la superficie o, più comunemente, quando l'utilizzo di un ricoprimento di un materiale pregiato e quindi molto costoso, presenti notevoli vantaggi in termini economici e prestazionali rispetto allo stesso materiale bulk.

Le tecniche di tipo *PVD* sono tra le più comuni ed utilizzate per la produzione di ricoprimenti nell'ambito della ricerca scientifica e nell'utilizzo industriale. *PVD* è l'acronimo di *Physical Vapor Deposition* (deposizione fisica da vapore); i rivestimenti vengono depositati partendo da vapori prodotti tramite mezzi fisici e non chimici (diversamente dalle tecniche di tipo *CVD*, *Chemical Vapor Deposition*, ovvero deposizione chimica da vapore). Queste tecniche comprendono l'evaporazione termica, l'*electron beam*, lo *sputtering*, l'evaporazione ad arco ed il *pulsed laser deposition*. Tra queste lo *sputtering* è una delle più importanti e verrà approfondita in quanto utilizzata in questo lavoro di tesi.

Lo *sputtering*, è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido, attraverso il trasferimento di momento, causato dal bombardamento di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un gas inerte, come discusso nel capitolo precedente.

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

L'emissione di un atomo tramite processo di *sputtering* non è altro che il risultato di una catena di collisioni binarie, che vanno a trasferire momento dalla particella bombardante all'atomo emesso. Il materiale, perciò, passa alla fase

gassosa, attraverso un processo di tipo meccanico anziché termico o chimico, come avviene in altre tecniche di deposizione di ricoprimenti. Questo idealmente ha come conseguenza la possibilità di deposizione tramite sputtering di un qualsiasi tipo di materiale, con rese simili ad altri materiali aventi caratteristiche diverse⁶.

In figura 2.1 vi sono due illustrazioni relative al processo di sputtering:

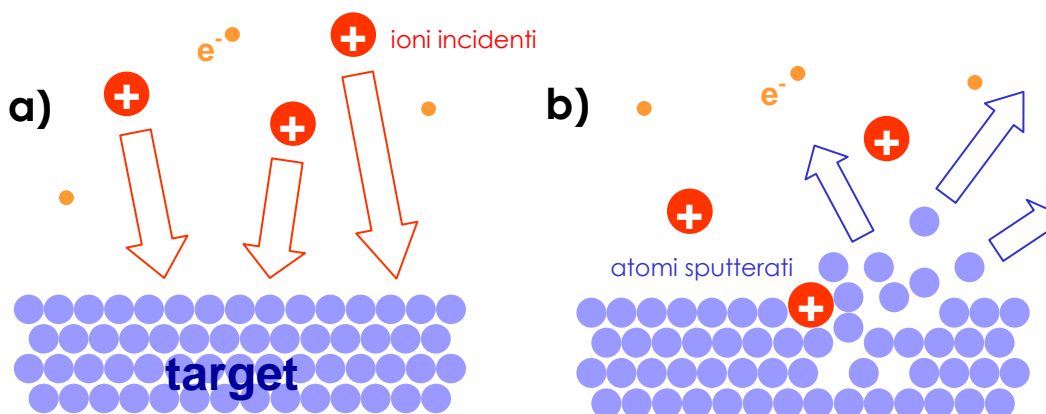


Figura 2.1 Meccanismo di Sputtering

a) ioni attirati dal target

b) ioni collidono con target erodendolo

Un grosso problema consta nella disponibilità di una sorgente di ioni, che sia uniforme ed abbondante al di sopra della superficie del target all'interno di un sistema da sputtering. Un'ampia gamma di geometrie è stata sviluppata nel tentativo di:

- aumentare il numero di ioni e quindi la velocità di deposizione;
- aumentare l'area utilizzabile del target da erodere;
- ridurre il riscaldamento del substrato da parte del bombardamento elettronico;
- abbassare la pressione di lavoro;
- facilitare la deposizione su substrati dalle forme particolari (come ad esempio l'interno di un tubo).

Il meccanismo alla base della formazione della scarica rimane comunque lo stesso, come visto precedentemente.

2.1 Le regioni nella scarica

Dal momento in cui la scarica si accende, si vengono a formare due sheath in corrispondenza dei due elettrodi e vengono così individuate tre differenti zone principali.

La regione, che si forma vicino all'anodo, è simile allo sheath discusso nel capitolo precedente, il quale viene creato attorno ad un substrato immerso nel plasma. Questo strato, spesso mediamente qualche lunghezza di Debye, provoca una leggera accelerazione degli ioni verso il substrato, opponendosi al flusso di elettroni, nonostante vi sia una differenza di potenziale di una decina di Volt, non sufficiente a bloccare gli elettroni più veloci.

La regione adiacente al catodo, invece, è caratterizzata da un campo elettrico intenso, il quale accelera elettroni verso il plasma, generando cariche positive in eccesso, responsabili del trasporto di carica in questa zona. Gli elettroni secondari, generati dalle collisioni sulla superficie del target, vengono accelerati ad alta energia. Questo sheath, però, risulta essere diverso dal precedente: qui non viene rispettata la neutralità e lo spessore di questo strato può arrivare anche a qualche centimetro. Entrambi gli strati discussi tendono a confinare gli elettroni nella scarica a bagliore interposta.

La terza zona, infine, consiste nel volume compreso tra i precedenti due sheaths: in esso avvengono la maggior parte dei meccanismi di ionizzazione. Vi è, però, plasma solo in prima approssimazione ed in particolare non si riscontra uniformità a causa dell'iniezione di elettroni veloci dal cathode sheath.

E' possibile individuare tre popolazioni di elettroni nella scarica:

Elettroni primari: agiscono in direzioni casuali con distribuzione di Maxwell perché originati nelle collisioni ionizzanti;

Elettroni secondari: aventi alta energia ed originati sulla superficie del catodo a causa del bombardamento ionico, prevalentemente direzionali. L'energia elevata è determinata dal campo accelerante in prossimità del catodo;

Elettroni finali: elettroni in equilibrio termico con il plasma e descrivibili tramite distribuzione di Maxwell-Boltzmann con energia nell'intervallo tra 1 e 3 eV.

Questa risulta essere la popolazione più densa, $\cong 10^3$ volte la densità di primari e secondari.

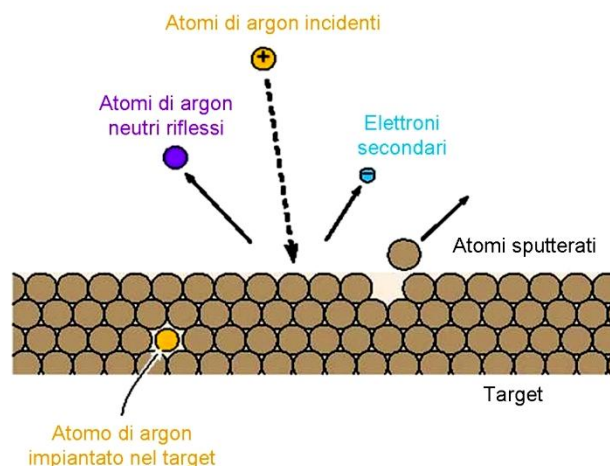


Figura 2.2 Ioni positivi di argon accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi sputterati o di elettroni secondari, ma anche impiantarsi o essere riflessi come neutri.

2.2 Il mantenimento della scarica

Vi è una condizione necessaria per poter mantenere la scarica: questa consiste nel fatto che ogni elettrone debba cedere energia sufficiente a promuovere abbastanza ionizzazioni, da riuscire ad indurre la formazione di un altro elettrone. Affinché questo si verifichi, nei sistemi a diodo (cfr. 2.7.1):

- lo spazio tra gli elettrodi deve essere maggiore del libero cammino medio degli elettroni;
- la pressione di lavoro deve rimanere nel range 10^{-2} - 1 mbar;
- la differenza di potenziale deve essere sufficientemente elevata (500 – 5000 V) in modo tale da poter generare alti campi acceleranti.

Dopo che la scarica risulta accesa, il campo elettrico cede energia agli elettroni primari, i quali, tramite interazioni con le oscillazioni di plasma, ne fanno aumentare la temperatura. Di conseguenza, vi sarà riscaldamento al catodo a seguito della cessione di energia da parte degli ioni sulla sua superficie; tuttavia anche l'anodo subirà riscaldamento, a causa dell'impatto con gli elettroni secondari. Gli atomi emessi dal target avranno, quindi, una distribuzione angolare approssimativamente a coseno dell'angolo con la normale al target, come

illustrato in figura 2.3, anche se prima di poter arrivare sulla superficie del substrato subiranno una serie di urti con le particelle del plasma.

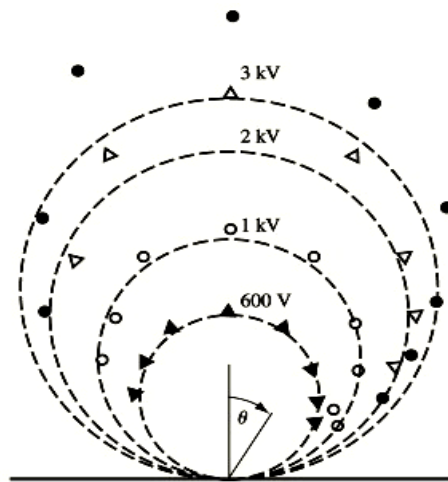


Figura 2.3 Distribuzione angolare degli atomi emessi dal target per diverse energie degli ioni incidenti. Le linee tratteggiate sono le distribuzioni a coseno calcolate. I punti sperimentali rivelano che ad energie elevate l'emissione non segue un andamento a coseno dell'angolo di incidenza.

2.3 Le emissioni secondarie

Considerando nel dettaglio i meccanismi coinvolti nel processo di sputtering, si deve tenere in considerazione anche la presenza nel sistema di:

- ✓ radiazione *UV – visibile* generata dal rilassamento delle specie eccitate;
- ✓ raggi *X* emessi dal catodo o dall'anodo a causa del bombardamento relativo a ioni o elettroni veloci;
- ✓ gas desorbito, prodotto per bombardamento ionico al catodo;
- ✓ corpuscoli retrodiffusi dalle particelle nella scarica a bagliore i quali non raggiungono il substrato;
- ✓ ioni emessi dal catodo.

2.4 Lo sputtering Yield

La possibilità di effettuare deposizioni dipende, oltre che dalla disponibilità di ioni per bombardare il catodo, anche dalla velocità di erosione del

target analizzato e viene determinata primariamente dallo sputtering yield, Y , definito come:

$$Y = \frac{\text{Numero atomi emessi}}{\text{Particella incidente}} \quad \text{Equazione 2.1}$$

il suo valore per un dato elemento dipende da:

- energia degli ioni incidenti;
- massa degli ioni incidenti;
- angolo di incidenza sul target;
- corrente di ioni per unità di superficie;
- natura della matrice in cui l'elemento è contenuto.

Il valore di Y fluttua normalmente tra 0.5 e 20 e dipende specialmente dall'energia depositata sulla superficie:

$$Y = \Lambda F_D(E_0) \quad \text{Equazione 2.2}$$

dove Λ descrive le proprietà del materiale, tra cui l'energia di legame superficiale, mentre $F_D(E_0)$ rappresenta la densità d'energia depositata sulla superficie.

Per un bersaglio amorfo monoelemento, Λ vale:

$$\Lambda \cong \frac{3}{4\pi^2 N U_0} \quad \text{Equazione 2.3}$$

dove N esprime la densità atomica del campione, mentre U_0 costituisce la sopracitata energia di legame superficiale.

La densità d'energia, invece, può essere enunciata come:

$$F_D(E_0) = \alpha N S_n(E_0) \quad \text{Equazione 2.4}$$

laddove N è la densità atomica del bersaglio, $S_n(E_0)$ funge da stopping power nucleare, α è infine un fattore dimensionale che tiene conto dell'effetto schermante degli elettroni, dell'angolo, dell'energia del fascio incidente, del rapporto tra la massa degli ioni e degli atomi del bersaglio.

2.5 Il deposition rate e i contaminanti

Come descritto in precedenza, i processi di sputtering si verificano all'interno di camere, dove viene generato un livello di vuoto tale da permettere lo stabilirsi di una scarica a bagliore. All'interno del sistema, però, oltre al gas nobile che sostiene il plasma, possono esservi anche diversi gas desorbiti dalle pareti della camera, poiché tutte le superfici, compresa quella del substrato, sono sottoposte a bombardamento da parte degli atomi emessi dal catodo e di tutti questi possibili gas.

Il deposition rate è una determinazione della velocità, con cui gli atomi arrivano al substrato e per un sistema di deposizione a diodo *DC* assume tipicamente un valore prossimo a $10^{15} \text{ atomi/cm}^2 \cdot \text{sec}$. Questo movimento corrisponde al flusso di atomi, generato da un gas con una pressione parziale in camera di soli 10^{-5} mbar . Qualunque contaminante in camera con una pressione maggiore o uguale a 10^{-5} mbar genera un bombardamento del substrato con frequenza pari a quella con cui arrivano gli atomi del target da depositare. Tuttavia, non bisogna trascurare il fatto che, mentre l'energia degli atomi sputterati è di $10 - 40 \text{ eV}$, l'energia, invece, degli atomi contaminanti incidenti, corrisponde all'incirca ad una frazione di *eV*, cosicché questi ultimi riusciranno difficilmente a stabilire legami chimici, benché possano essere facilmente fisisorbiti.

Questi fenomeni sono stati essenziali per capire che, se si vuole ottenere un ricoprimento avente purezza elevata e con composizione perfettamente corrispondente a quella del catodo di partenza, risulta necessario l'utilizzo di sistemi da vuoto capaci di raggiungere vuoti fino all'ordine di 10^{-10} mbar .

2.6 Il degassamento delle superfici

Qui verrà brevemente discusso il fenomeno di degassamento delle superfici, in quanto questo risulta importante per l'ottenimento di un grado di vuoto ottimale, per una deposizione di ricoprimenti privi di contaminanti.

Ogni superficie, posta a contatto con il vuoto, esibisce un'emissione gassosa originata sostanzialmente da quattro diversi fattori⁷:

- permeazione, ovvero il passaggio di gas attraverso la parete di separazione tra un ambiente a pressione maggiore ed uno a pressione minore;
- diffusione dalla massa interna del solido, la quale può essere di tipo interstiziale o tramite vacanze;
- desorbimento di molecole adsorbite precedentemente;
- tensione di vapore del materiale costituente la superficie stessa.

L'esito, prodotto dai suddetti fenomeni, viene denominato degassamento e costituisce, congiuntamente ad eventuali fughe, il limite principale per la pressione, conseguibile in un sistema da Ultra Alto Vuoto (*UHV*).

La velocità specifica di degassamento di un sistema da vuoto viene enunciata in termini di quantità di gas emesso per unità di tempo e superficie, cioè in $(Pa \cdot m^3)/(s \cdot m^2)$ o in $(mbar \cdot l)/(s \cdot cm^2)$ e varia a seconda del materiale preso in considerazione.

Le peculiarità del fenomeno sopraddetto possono essere riassunte nei punti seguenti:

- ❖ il degassamento è legato alle caratteristiche del materiale, dal trattamento che questo ha subito precedentemente e dall'atmosfera con cui è stato a contatto prima di essere ubicato in vuoto;
- ❖ risulta essere proporzionale all'area della superficie degassante;
- ❖ cresce fortemente con la temperatura e diminuisce con il tempo;
- ❖ varia anche a seconda della geometria delle superfici degassanti e dal loro stato di pulizia.

Se si suppone la presenza di gas adsorbiti sulle superfici di un sistema da vuoto, il bombardamento da parte di particelle cariche ne provocherà il desorbimento; eventualmente, però, questo fenomeno può essere indotto intenzionalmente per effettuare un trattamento di prepulizia (*sputter cleaning*) delle superfici, sulle quali si andrà successivamente a depositare un ricoprimento o altresì per ridurre e/o eliminare la contaminazione di un target, prima di utilizzarlo, come fonte di atomi da depositare. Tuttavia, lo stesso fenomeno appena descritto, può anche costituire una sorgente di impurezze durante la

deposizione, nel momento in cui le superfici interne della camera da vuoto possono venire in contatto con il plasma. Va notato che, durante lo sputtering, il bombardamento ionico induce anche un riscaldamento del sistema, esortando un degassamento delle pareti interne della camera.

Per ovviare questo problema, è prassi comune aumentare appositamente la velocità di degassamento della camera da vuoto, prima di effettuare la deposizione del materiale d'interesse, tramite un opportuno trattamento termico, indicato in letteratura con il termine *baking*; questa operazione promuove l'emissione di gas, il quale viene fatto evacuare tramite il sistema di pompaggio. Sono stati effettuati negli anni vari studi del fenomeno, in particolare mediante analisi in spettrometria di massa per monitorare la composizione del gas residuo in camera successivamente al *baking*, con risultati positivi in quanto a meno di altri fenomeni non considerati, si ottiene una netta riduzione dei contaminanti ed in particolare viene abbassato considerevolmente il flusso parziale di vapore acqueo. I parametri, che regolano il processo di *baking*, sono il tempo e la temperatura. Il tasso di degasaggio dipende dal quadrato della temperatura e dalla radice quadra del tempo totale del processo⁷.

In Tabella 2.1 sono indicati, come esempio, alcuni valori relativi a flussi parziali di gas generalmente presenti in una camera da vuoto in seguito ad alcuni trattamenti termici. Si vede chiaramente come vi sia una netta riduzione del flusso di vapore acqueo, dopo riscaldamento, ad elevata temperatura per un certo tempo.

Trattamento	Flusso Totale $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	H_2 $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	H_2O $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	CO $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$	CO_2 $\left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}\right]$
Pompaggio 75h	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$89 \cdot 10^{-12}$	$57 \cdot 10^{-12}$	$8.7 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
Baking 150°C- 50h	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$38 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	$0.6 \cdot 10^{-12}$	$0.04 \cdot 10^{-12}$
Baking 300°C- 40h	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$8.2 \cdot 10^{-12}$	$0.07 \cdot 10^{-12}$	$0.2 \cdot 10^{-12}$	$0.01 \cdot 10^{-12}$

Tabella 2.1 *Degassamento della camere da vuoto dopo alcuni tipi di trattamento termico*⁸

2.7 Le configurazioni di sputtering

2.7.1 Lo sputtering a diodo

Il più semplice tra i vari tipi di sistemi da sputtering è il cosiddetto "sputtering a diodo in corrente continua (DC)". La configurazione consiste nell'utilizzo di due elettrodi affacciati, ai quali viene applicata una differenza di potenziale per poter creare una scarica. Il catodo, ovvero l'elettrodo a cui viene imposto un potenziale più basso, è spesso denominato target, bersaglio del bombardamento ionico.

Generalmente è costituito dal materiale che verrà depositato e normalmente è raffreddato, mentre il substrato, su cui verrà depositato il ricoprimento, costituisce l'altro elettrodo. In un sistema a diodo, quindi, il campo elettrico è sempre diretto dal substrato al target e per sostenere la scarica viene utilizzato un gas nobile, come visto precedentemente.

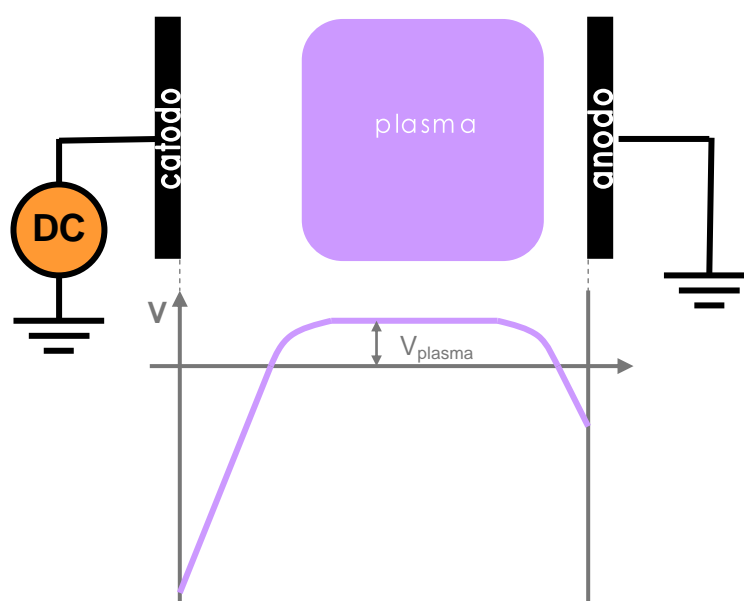


Figura 2.4 Potenziale di plasma in funzione della posizione rispetto agli elettrodi

Quando viene applicato un potenziale, gli elettroni primari vengono accelerati verso l'anodo e così facendo promuovono la ionizzazione degli atomi del gas nobile. Dopo che la scarica a bagliore viene innescata, gli ioni prodotti vengono accelerati verso il catodo, visto che questo presenta un potenziale

negativo e sono in grado così di promuovere l'emissione dalla superficie, sia di atomi sputterati che di elettroni secondari. Gli elettroni secondari verranno conseguentemente accelerati verso il plasma e contribuiranno alla ionizzazione di specie neutre. In Figura 2.5 vi è uno schema esaustivo dei processi appena descritti.

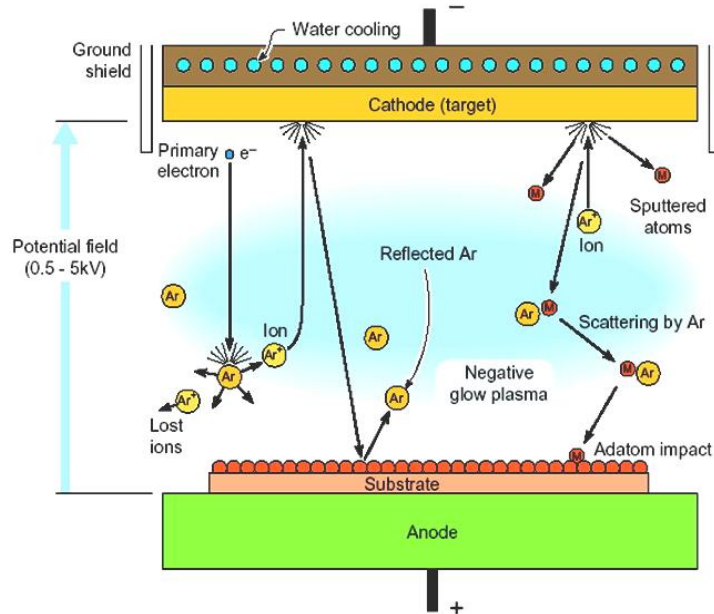


Figura 2.5 Moto delle particelle in una scarica a bagliore tra due elettrodi

2.7.2 DC Bias sputtering

Un metodo utilizzabile per influenzare le proprietà del rivestimento che viene cresciuto, consiste nel variare il flusso e l'energia delle particelle che incidono sul substrato. Tuttavia, risulta difficoltoso variare il comportamento delle particelle neutre, mentre è possibile controllare quelle cariche, tramite utilizzo di campo elettrico locale: questo è il principio di funzionamento del bias sputtering.

Tale tecnologia consiste nell'aumento di differenza di potenziale tra plasma e substrato. Vi sono due procedimenti per attuarla:

1. isolare il substrato dalla camera e applicare a questo un potenziale negativo;
2. tenere il substrato a massa ed inserire nel plasma una griglia a cui viene applicato un potenziale positivo.

In comune, per le due configurazioni, vi è che l'anodo non risulta più essere il substrato ed è possibile determinare l'entità del potenziale, che accelera gli ioni del plasma verso la superficie del ricoprimento in crescita. Questa metodica è interessante, in quanto l'applicazione di un potenziale di bias permette la variazione delle proprietà morfologiche del rivestimento in crescita, ma altresì risulta possibile ottenere anche miglioramenti apprezzabili per quanto riguarda la purezza, a causa del desorbimento di gas contaminanti fisisorbiti⁹.

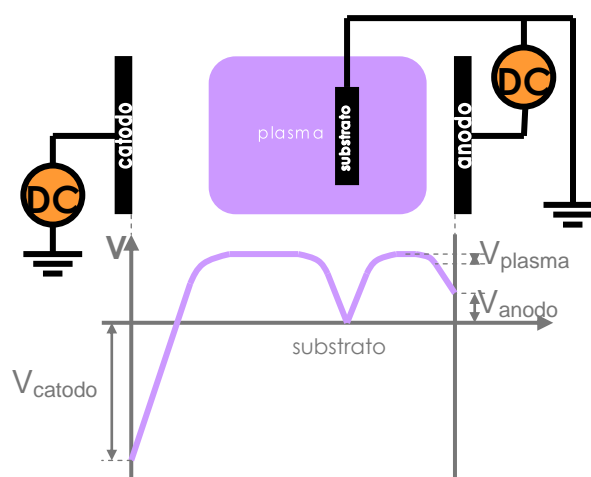


Figura 2.6 Distribuzione del potenziale in un sistema di tipo sputtering bias DC

2.7.3 Magnetron Sputtering

La tecnica, descritta in precedenza, di sputtering a diodo, in realtà evidenzia grosse lacune in termini di efficienza, perché gli elettroni compiono un numero limitato di collisioni ionizzanti, prima di andare persi, oltre al fatto che il plasma non è confinato. Una metodica molto utilizzabile, che presenta notevoli ed importanti migliorie rispetto al diodo, consiste nel prolungare, tramite campo magnetico, il percorso effettuato dagli elettroni, prima che questi collidano con anodo o pareti e prende il nome di Magnetron Sputtering.

Un apparato, di questo tipo, consiste fondamentalmente in un sistema a diodo, dove, però, vi è l'aggiunta di un campo magnetico esterno, di forma adatta, il quale opera nei dintorni del catodo in modo tale da confinarvi il plasma, così da poter aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni, come si può osservare in figura 2.7.

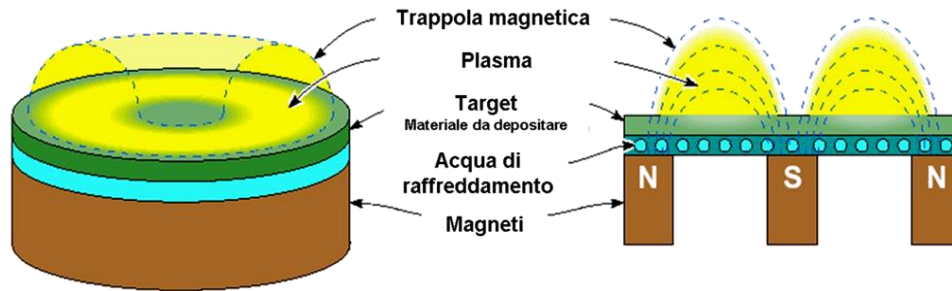


Figura 2.7 Disposizione di target e magneti in un sistema magnetron sputtering di tipo planare

Nel caso in cui il campo magnetico applicato risulti essere parallelo alla superficie del target, gli elettroni secondari, accelerati verso il substrato, subiranno una deflessione ad opera della forza di Lorentz e saranno costretti a spiraleggiare attorno alle linee di campo. In questo modo, come suddetto, si ottiene un aumento in termini di efficienza di ionizzazione e quindi è possibile lavorare in condizioni di pressione proibitive per lo sputtering a diodo: tipicamente per il diodo, si utilizzano pressioni che nel range tra 10^{-2} e 100 mbar , mentre per le tecniche magnetron sputtering è possibile lavorare a pressioni anche minori di $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Gli atomi, così sputterati, hanno un cammino libero medio più elevato e possono muoversi in direzione del substrato, senza subire un numero elevato di collisioni durante il percorso. Inoltre, questi raggiungono le superfici con maggiore energia, non avendola persa nel tragitto e possiedono, quindi, un maggior potere penetrante, tuttavia, allo stesso tempo, il target subirà un forte riscaldamento e per questo viene solitamente raffreddato.

Vi sono, inoltre, alcuni requisiti da rispettare per avere una corretta configurazione di tipo Magnetron, dette condizioni di Penning¹¹:

- le linee di campo magnetico devono intersecare le superfici del catodo, individuando una regione spaziale dalla forma toroidale;
- l'applicazione di un potenziale negativo deve avviare e sostenere una scarica a bagliore all'interno del volume toroidale, così sulla superficie del target si formeranno degli strati di cariche positive, dove avverrà il salto di potenziale anodo-catodo;
- il campo magnetico deve essere abbastanza intenso da trattenere gli elettroni emessi dal catodo in seguito al bombardamento degli ioni

provenienti dal plasma, sin tanto che questi non abbiano perso la maggior parte della loro energia in collisioni ionizzanti con gli atomi del gas presente in camera;

- il catodo deve avere una geometria tale da poter attirare ioni, i quali vengono generati nella trappola magnetica dalle collisioni elettroni/atomii del gas. Questi ioni accelerati causeranno poi un aumento dell'erosione della superficie catodica¹².

Questa tecnica in *DC* permette la deposizione di un qualsiasi materiale conduttivo e potenzialmente può venire utilizzata per ricoprire qualsiasi tipo di substrato solido. L'anodo è costituito da tutta la camera, la quale viene posta a massa e quindi a potenziale nullo; di conseguenza il substrato può anche essere di tipo isolante: gli atomi sputterati possono raggiungere qualsiasi superficie si trovi di fronte al target, senza necessariamente caricarla elettricamente. Tuttavia, questo dipende dalla distanza a cui si trova il substrato, perché il plasma è si concentrato dalla linee di campo, ma bisogna considerare anche che alcuni degli atomi sputterati possono venire ionizzati nel cammino percorso. Un'altra considerazione rilevante va fatta nel caso in cui si voglia depositare un materiale isolante: questo è possibile applicando una corrente in radiofrequenza (*RF*) al target, perché così facendo, viene impedito al catodo di caricarsi in superficie.

Infine, tramite magnetron sputtering, è anche possibile introdurre nel gas di processo un altro gas, reattivo, come ad esempio l'ossigeno o l'azoto; in questo modo si riescono a depositare materiali isolanti, come gli ossidi, controllando la stechiometria tramite la variazione delle pressioni parziali dei gas di processo. Questo processo, denominato sputtering reattivo, prevede la reazione degli atomi sputterati dal target con gli atomi del gas, di cui è composto il plasma.

Nel caso in cui questo gas sia l'argon, la reazione non avviene, poiché il gas è inerte, ma se, invece, vi è ossigeno o azoto, la reazione con i metalli porta alla formazione e quindi deposizione di un film rispettivamente di ossido o nitruro.

2.7.3.1 Il moto delle cariche

Se vi è un campo magnetico uniforme, l'elettrone inizia ad orbitare attorno alle linee di campo magnetico, tramite frequenza di ciclotrone:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad \text{Equazione 2.5}$$

se questo possiede anche una componente del moto lungo la direzione delle linee di campo, il suo percorso diverrà ad elica attorno alle linee stesse. In tal caso, l'elettrone risulterà intrappolato su una linea di campo magnetico applicato e per spostarsi da una linea all'altra, dovrà inevitabilmente subire una collisione.

In presenza di campo elettrico, l'elettrone si muoverà, però, anche lungo una direzione perpendicolare alle direzioni dei due campi: l'equazione del moto di una particella di carica e , avente massa m e velocità v in un campo elettrico E e magnetico M è:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Equazione 2.6}$$

ovvero la Forza di Lorentz:

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Equazione 2.7}$$

gli ioni hanno massa molto maggiore, se confrontati con gli elettroni, per cui solo questi ultimi risentiranno dei campi magnetici utilizzati nei dispositivi magnetron, generalmente tra 100 e 1000 *Gauss*. La velocità di drift risulta perpendicolare sia al campo elettrico che a quello magnetico ed ha intensità massima nel caso in cui entrambi i campi siano ortogonali:

$$v \propto \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad \text{Equazione 2.8}$$

Qui di seguito un'illustrazione relativa alle particelle coinvolte nel processo di magnetron sputtering:

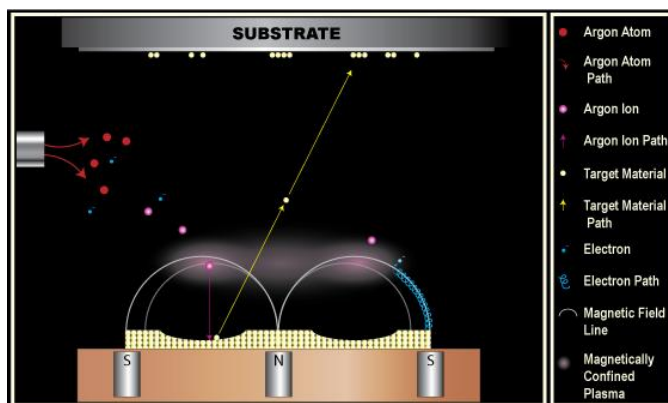


Figura 2.8 Processo di deposizione Magnetron Sputtering in configurazione planare

2.7.3.2 Le configurazioni Magnetron Sputtering

Ipoteticamente si possono progettare e realizzare Magnetron di qualsivoglia geometria, a patto che la velocità di deriva descriva sempre una linea chiusa; ciononostante, i più comuni ed utilizzati sono magnetron planari di forma circolare oppure magnetron di tipo cilindrico. In figura 2.9 sono illustrate le configurazioni fondamentali di tipo Magnetron:

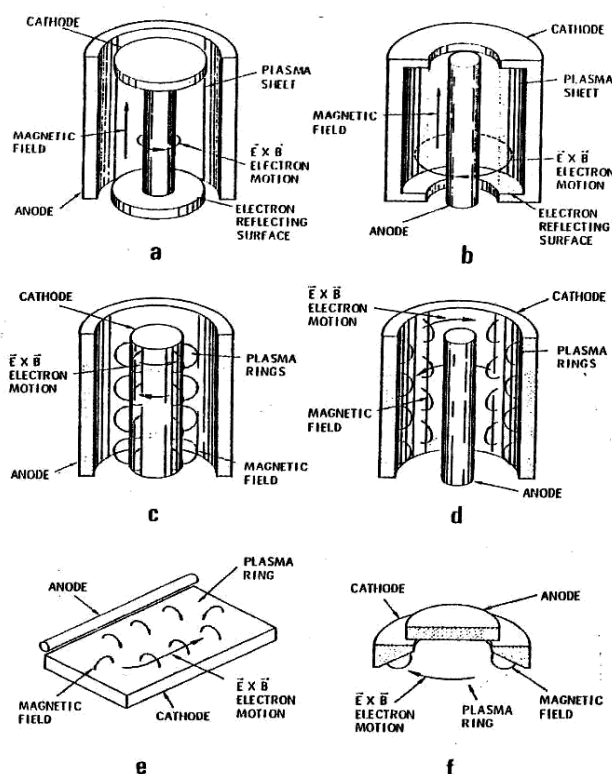


Figura 2.9 Schema delle configurazioni principali di magnetron sputtering
 a) post-magnetron cilindrico, b) post-hollow-magnetron cilindrico,
 c) magnetron cilindrico, d) hollow-magnetron cilindrico,
 e) magnetron planare, f) s-gun

2.7.3.3 Il Post Magnetron Cilindrico

Nel lavoro di tesi si è utilizzata prettamente la configurazione di tipo post-magnetron cilindrico, a questa verrà data ora maggior attenzione. Questa sorgente è costituita principalmente da un catodo centrale di materiale da depositare e da un campo magnetico assiale, prodotto da un arrangiamento di magneti permanenti o, come vedremo nella parte sperimentale, da una o più bobine. Così facendo, il moto degli elettroni è confinato lungo il catodo centrale e attorno ad esso si forma un plasma, che si estende radialmente per una certa distanza.

Gli elettroni, qui, sono liberi di muoversi lungo le linee di campo e quindi parallelamente al catodo, ma ortogonalmente ad esso questi verrebbero persi. Vi è, però, uno stratagemma che sta alla base del funzionamento di questa configurazione, il quale consiste nell'aggiungere due alette (*wings*) al catodo, in corrispondenza delle basi ed essendo anch'esse a potenziale negativo, queste fungono da schermo elettrostatico, riflettendo gli elettroni lungo l'estensione del catodo; di conseguenza si avrà un aumento in termini di efficienza di ionizzazione, data la maggior densità di plasma.

Considerando il moto di un elettrone, come illustrato in figura 2.10, si può capire l'effetto della velocità di drift. L'elettrone spiraleggia lungo una linea di campo magnetico (linee nere) e successivamente viene riflesso dalle wings che fungono da schermi; come risultato si ottiene il confinamento in prossimità della superficie del target, inoltre gli elettroni possono passare da una linea a quella adiacente, girando, così, attorno al catodo. La velocità netta risulta essere perpendicolare sia a B che ad E e il campo magnetico funge, assieme alla superficie del catodo, come trappola per gli elettroni, purché la velocità di drift imponga agli elettroni un circuito chiuso¹³.

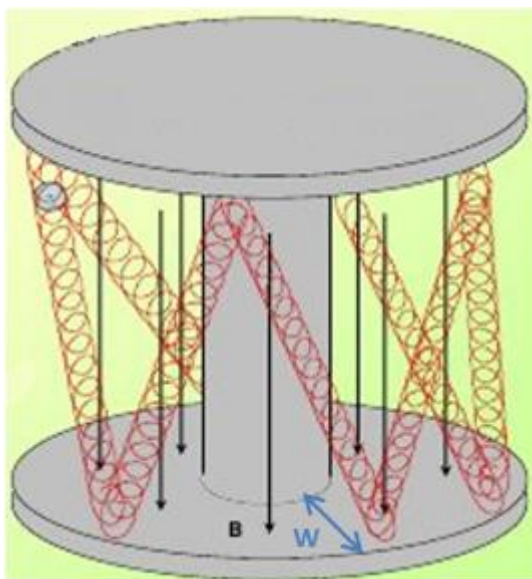


Figura 2.10 Moto elettrone in Post Magnetron cilindrico²²

2.7.3.4 Le wings

Una formula empirica su cui basarsi inizialmente per avere un'idea della larghezza dell'ala W , intesa come superficie libera, proposta da Thornton¹²; questa è funzione dell'intensità del campo magnetico B e della tensione di lavoro V :

$$B \cdot W = 10\sqrt{V} \quad [\text{Gauss} \cdot \text{cm}] \quad \text{Equazione 2.9}$$

A titolo esemplificativo, si riporta ora la formula con valori utilizzati in questo studio sperimentale, dove sono stati impiegati campi magnetici di circa 200 Gauss e tensioni di lavoro attorno ai 600V. Con questi riferimenti, si può stimare la dimensione minima delle wings per il catodo:

$$W = \frac{10\sqrt{V}}{B} = \frac{10\sqrt{600}}{200} \cong 1.22 \text{ cm} \quad \text{Equazione 2.10}$$

Tuttavia, vi sono una serie di lavori sperimentali più recenti, dai quali ci si rende conto che in questa formula la dimensione dell'ala è stata sottovalutata e perciò questa va interpretata come valore minimo di utilizzo.

Inoltre, in figura 2.11 viene riportata un'immagine relativa all'uniformità di erosione teorica per un magnetron cilindrico, in funzione della posizione lungo l'asse, in presenza di un campo magnetico omogeneo¹⁵. Si può notare come vi sia una zona ad erosione costante, centrata attorno alla parete centrale del catodo.

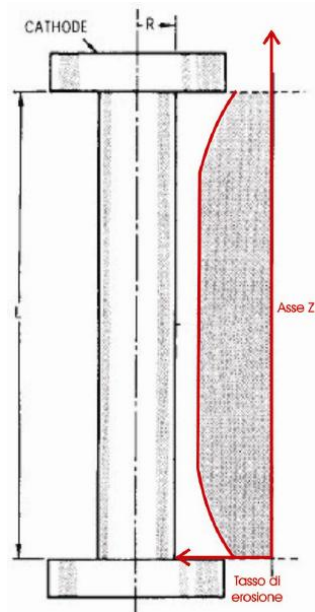


Figura 2.11 Tasso di erosione qualitativo in funzione della posizione lungo il magnetron.

2.7.3.5 Le Caratteristiche della curva tensione-corrente

La caratteristica tensione corrente di un magnetron dà importantissime informazioni utili, per quanto riguarda i processi di ionizzazione, in una scarica in plasma; per un dato catodo, maggiore sarà l'efficienza di ionizzazione e minore risulterà la tensione necessaria per raggiungere una certa densità di corrente catodica, ovvero sarà sufficiente impiegare una minore potenza elettrica per ottenere un rate di deposizione fissato.

Il modello di riferimento¹¹, che descrive la dipendenza della corrente in funzione della tensione imposta, per un catodo non raffreddato, prevede un andamento del tipo:

$$I = aV^n \qquad \text{Equazione 2.11}$$

dove l'esponente n rappresenta la bontà del confinamento elettronico, quindi una sorta di fattore di qualità del Magnetron, perché tanto maggiore risulterà questo e tanto più efficace sarà il confinamento da parte del campo magnetico, in quanto vi sarà una minore dispersione di elettroni e quindi un plasma costretto attorno all'asse del magnetron.

2.7.3.6 Lo studio delle proprietà fisiche del rivestimento

Un parametro di considerevole importanza per la gestione delle proprietà del rivestimento depositato è la temperatura del substrato, in quanto questa influenza notevolmente la mobilità degli atomi che arrivano sulla superficie del substrato. Thornton ha così creato un diagramma (cfr. Figura 2.12) tramite dati raccolti depositando, con magnetron in configurazione cilindrica, su substrati metallici variando temperature e pressioni¹¹:

- nella prima zona (zone 1) si può notare che risulta favorito il processo di nucleazione: il film è composto da grani colonnari non in contatto che rendono il film molto ruvido;
- la zona *T* è invece di transizione e consiste in una struttura densa di grani fibrosi non ben distinti;
- nella zona 2 è favorito il processo di crescita dei grani cristallini a causa dell'alta mobilità degli atomi adsorbiti: sono presenti grani colonnari divisi da densi bordi di grano intercristallini;
- la zona 3, infine, consiste di grani cristallini con uguale direzione di crescita: sono il risultato di processi come la diffusione bulk e la ricristallizzazione.

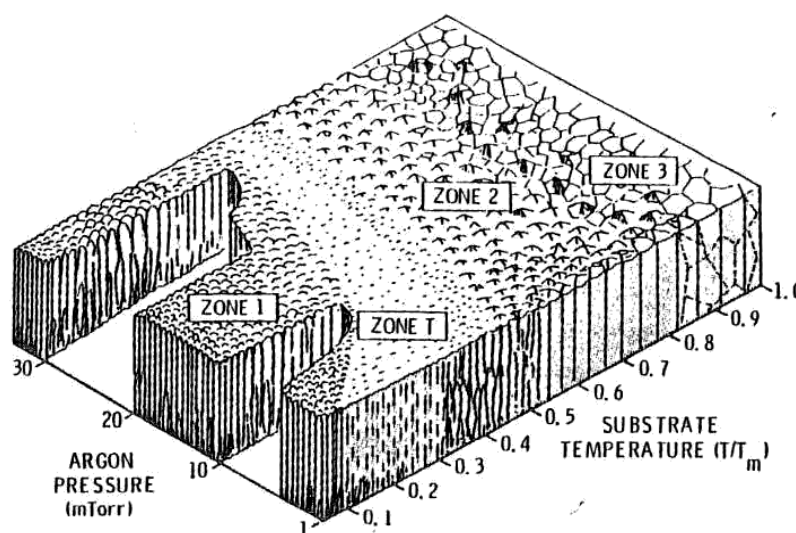


Figura 2.12 Modello a zone strutturali proposto da Thornton per rivestimenti in metallo cresciuti per sputtering¹¹

2.7.4 L'Ion Plating¹⁶

L'ion plating, talvolta chiamato ion-assisted deposition (IAD) o ion vapor deposition (IVD), è un processo di deposizione atomistico il quale utilizza un bombardamento concomitante o periodico di particelle energetiche aventi dimensioni atomiche per modificare e controllare le proprietà del ricoprimento. Questa definizione non specifica la sorgente del materiale da depositare, la sorgente delle particelle bombardanti, né l'ambiente in cui la deposizione avviene. Il concetto e l'applicazione dell'ion plating è stato riportato in letteratura nel 1964 da Donald M. Mattox. Questa tecnica è stata inizialmente utilizzata per il miglioramento del ricoprimento in termini di adesione e di superficie nonché per la densificazione dei film PVD. L'energia, il flusso e la massa delle specie bombardanti assieme al rapporto tra le particelle bombardanti e quelle che si depositano sono le variabili fondamentali del processo. Il bombardamento se fatto prima della deposizione pulisce la superficie mentre durante la deposizione viene utilizzato per ottenere un'ottima adesione e densificare il ricoprimento, modificare tensioni residue oppure per modificarne la struttura, la morfologia e le proprietà. Le particelle energetiche utilizzate per il bombardamento sono solitamente ioni di un gas inerte o reattivo, o, in alcuni casi, gli ioni del materiale stesso.

Il materiale da depositare può essere vaporizzato mediante evaporazione, sputtering, arco oppure da decomposizione chimica di un precursore in fase vapore. Spesso infatti il termine "ion plating" è accompagnato da espressioni che lo modificano, quali ad esempio: "sputter ion plating", "reactive ion plating", "chemical ion plating", "alternating ion plating", "arc ion plating", "vacuum ion plating", etc. Queste possono indicare la sorgente del materiale da depositare, il metodo utilizzato per bombardare il film, l'ambiente di deposizione o altre particolari condizioni.

Ci sono due versioni comuni del processo di ion plating. Nella prima, "plasma-based ion plating", tipicamente un substrato polarizzato negativamente è in contatto con un plasma e bombardato da ioni positivi i quali vengono accelerati dal plasma e arrivano in superficie con uno spettro di energie. Il substrato può essere posizionato nella regione di generazione del plasma o in una posizione

remota al di fuori della regione attiva di plasma. La Figura 2.13 (a) mostra una semplice configurazione plasma-based ion plating dove viene utilizzata una sorgente di vaporizzazione resistiva. La seconda versione invece, denominata "vacuum-based ion plating", il materiale del ricoprimento viene depositato in solo vuoto ed il bombardamento viene eseguito da una sorgente di ioni. Inoltre, la sorgente di vaporizzazione e di ioni energetici per il bombardamento possono essere separate. Questo processo è spesso chiamato ion beam-assisted deposition (IBAD). Spesso, il fascio di ioni viene neutralizzato con l'aggiunta di elettroni in modo tale che il fascio sia volumetricamente neutro. Questo impedisce la repulsione di Coulomb nel fascio e carica l'accumulo sulla superficie bombardata. La Figura 2.13 (b) mostra invece un sistema di tipo vacuum-based (IBAD) che utilizza una sorgente di evaporazione e-beam e un cannone ionico.

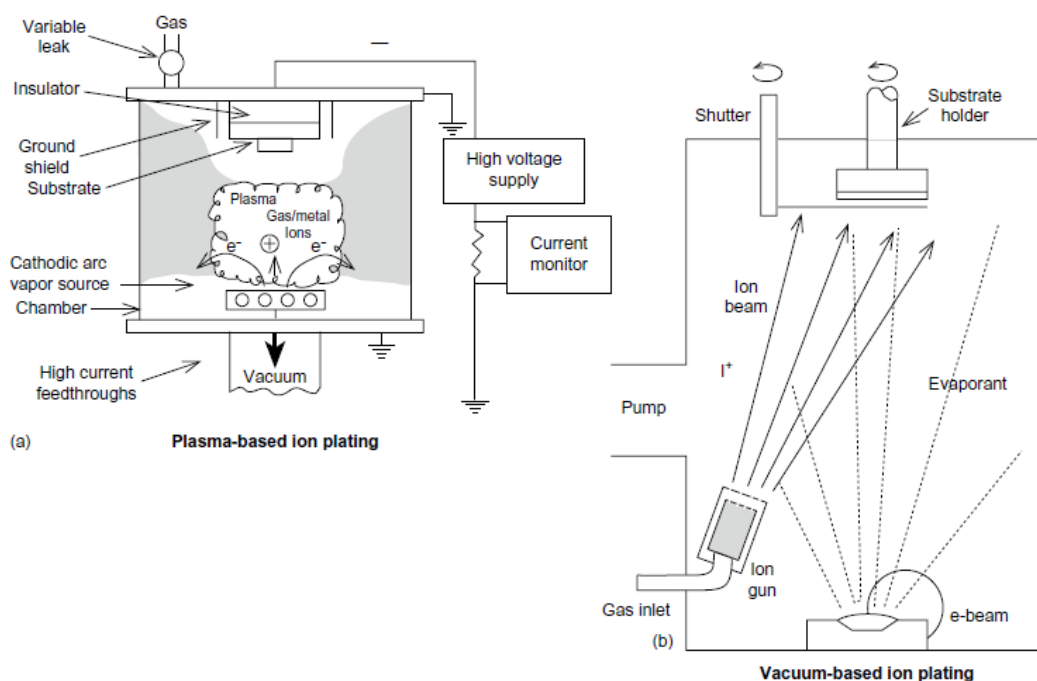


Figura 2.13 Configurazioni Ion Plating:

- a) Plasma-based
- b) Vacuum-based

Utilizzando un gas reattivo nel plasma possono essere depositati anche film di materiali compositi. Questa tecnica è in grado di fornire ricoprimenti densi a pressioni relativamente alte di gas in cui lo scattering del gas stesso può migliorare la copertura della superficie. Viene spesso utilizzato per depositare

rivestimenti duri di materiali compositi, rivestimenti metallici particolarmente aderenti, rivestimenti ottici ad alta densità e rivestimenti conformi su superfici complesse.

2.7.4.1 L'Incorporazione di Gas

A basse temperature del substrato, atomi del gas bombardante possono essere incorporati nella superficie del substrato durante l'etching e mentre il film è in crescita, soprattutto se l'energia del bombardamento è elevata. L'incorporazione di gas può portare alla formazione di vuoti nel ricoprimento o alla perdita di aderenza di un film depositato su una superficie del substrato. Questo parametro può essere minimizzato con una temperatura elevata del substrato ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) dove il gas sarà continuamente desorbito. Per minimizzare l'incorporazione di gas a bassa temperatura di deposizione, l'energia del bombardamento dovrebbe essere tenuta bassa; un metodo alternativo è quello di utilizzare una particella bombardante pesante (ad es kripton). Un bombardamento a bassa temperatura durante la deposizione può essere utilizzato invece per incorporare deliberatamente grandi quantità di gas nel ricoprimento depositato.

SECONDA PARTE

*Descrizione del lavoro sperimentale
realizzato mediante configurazione
Post Magnetron e
Plasma-based sputter Ion Plating*

Capitolo 3

La configurazione

Post Magnetron

In questo capitolo verrà trattato tutto il lavoro sperimentale eseguito con questo particolare tipo di configurazione. Verrà discusso il sistema da vuoto utilizzato, le modifiche apportate e le prove di deposizione effettuate.

Introduzione

Il lavoro sperimentale è stato svolto presso il laboratorio "Servizio Scienza e Tecnologia dei Materiali per la Fisica Nucleare" all'interno dei LNL-INFN, Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare. L'obiettivo del lavoro consiste nel realizzare sistemi di deposizione in configurazione cilindrica per depositare all'interno di canne tubolari. In particolare viene richiesta la deposizione all'interno di tubi di diametro ridotto (provette) aventi geometria cilindrica e costituiti da una lega di acciaio ferromagnetico; i ricoprimenti protettivi, di spessore $\geq 5 \mu m$, devono essere densi e quindi presentare scarsa porosità, risultare ben adesi alla superficie interna dei substrati ed in grado di resistere ad alta temperatura ed a corrosione.

Innanzitutto, si è partiti da considerazioni teoriche analizzando le curve di Paschen e il cathode dark space, per verificare il possibile instaurarsi del plasma date le ridotte dimensioni del substrato. Dopo aver verificato l'effettivo funzionamento dal punto di vista teorico, si è utilizzata una prima configurazione di tipo post magnetron utilizzata in un lavoro di tesi precedente⁵ e se ne è verificata l'efficienza. Dapprima, è stata effettuata la curva di caratterizzazione della nuova bobina e successivamente si è utilizzata la sorgente per alcune prove di deposizione prendendo alcuni accorgimenti per migliorare il sistema.

3.1 La pulizia delle provette

Per ottenere una migliore adesione del ricoprimento alla superficie del substrato è necessario che questa superficie si presenti nelle condizioni migliori possibili. A tal scopo si è scelto di effettuare una pulizia preliminare delle provette prima che queste subiscano la deposizione del ricoprimento. La ricetta utilizzata è costituita da due differenti e sequenziali trattamenti:

- 1) Lavaggio in ultrasuoni;
- 2) Etching chimico.

Per quanto riguarda il lavaggio in ultrasuoni, il tempo totale è pari a 20 minuti, di cui i primi 10 sono a temperatura ambiente e con l'aggiunta di un sapone liquido apposito per acciai ed i successivi 10 minuti in acqua deionizzata a temperatura ambiente. La ricetta utilizzata per l'etching chimico invece è la seguente:

- 25 g/l di acido acetico;
- 0.1 g/l di acido solforico;
- 13 g/l di perossido d'idrogeno;
- tempo pari a 5 minuti;
- temperatura ambiente.

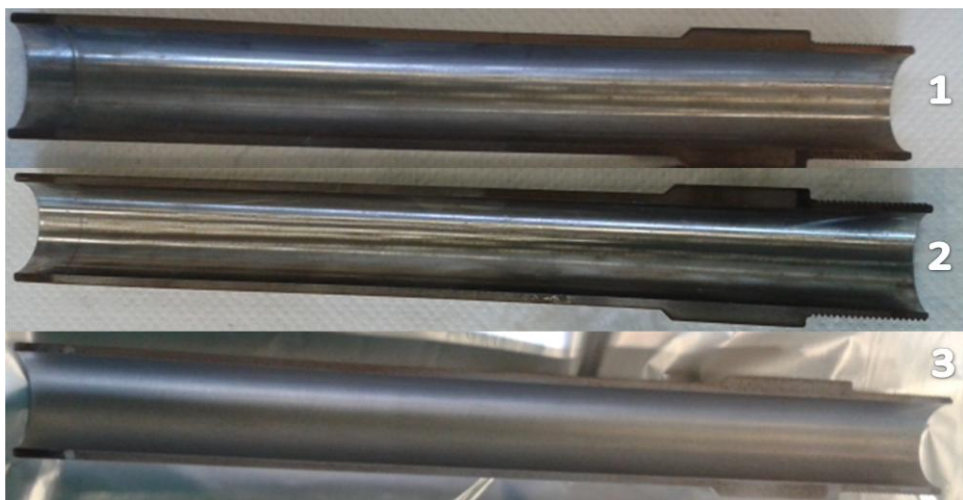


Figura 3.1 *Provetta prima dei trattamenti (1), dopo il lavaggio in ultrasuoni (2) ed infine dopo dell'etching chimico (3)*

3.2 Il sistema da vuoto

Il sistema da vuoto utilizzato è stato realizzato in un precedente lavoro di tesi⁵. Questo sistema è di tipo polivalente, in grado quindi di funzionare con differenti configurazioni cilindriche. Esso è composto da una croce collocata verticalmente rispetto al gruppo di pompaggio, costituito da una pompa primaria a secco di tipo TriScroll della Edwards da 100 *l/min*, collegata ad una pompa turbomolecolare della Pfeiffer, in questo caso da 500 *l/s*. Nella croce è collegata la valvola di venting, la UHV all metal valve con leak valve e shut-off per l'ingresso e la regolazione dell'Argon, due vacuometri, uno di tipo full Range, ed uno di tipo capacitivo ($10^1 - 10^{-4}$ *mbar*), necessario per le deposizioni, in quanto il Pirani del Full-Range viene influenzato dalla variazione di temperatura. Sopra alla croce vi è montata una croce di forma sferica a 6 uscite, in modo tale da poter collegare la maggior parte dei componenti di configurazioni diverse, senza modificare integralmente la struttura del sistema.

La camera da vuoto del Post Magnetron viene connessa al sistema da vuoto tramite flangia *CF100*, modificata nella parte superiore per inserirvi il supporto alla camera stessa.

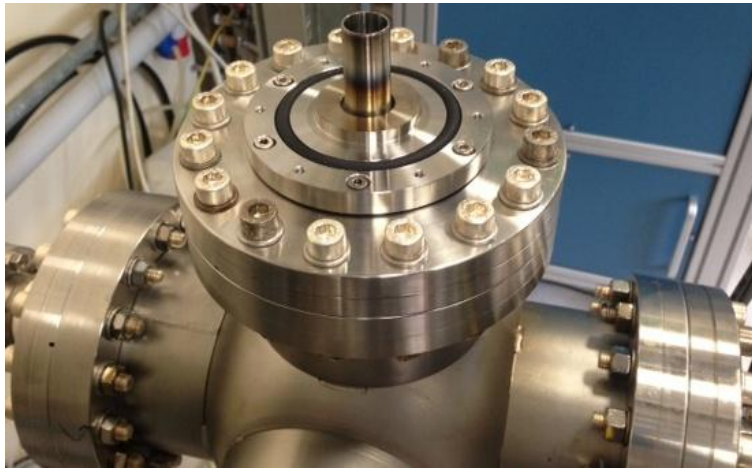


Figura 3.2 Immagine della croce e della base della camera da vuoto

Dall'immagine si può notare il tubo centrale attraverso cui viene evacuata la camera di processo e la flangia connessa ad esso, utilizzata come base di appoggio per il supporto del substrato. A questa viene connessa tramite o-ring in Viton la camera da vuoto; inoltre, dalla sezione del Rendering *3D*, si può vedere il

catodo colorato in arancione con le wings (rosse) da 15 mm, inserito all'interno del substrato (rosa) con relativo supporto (grigio).

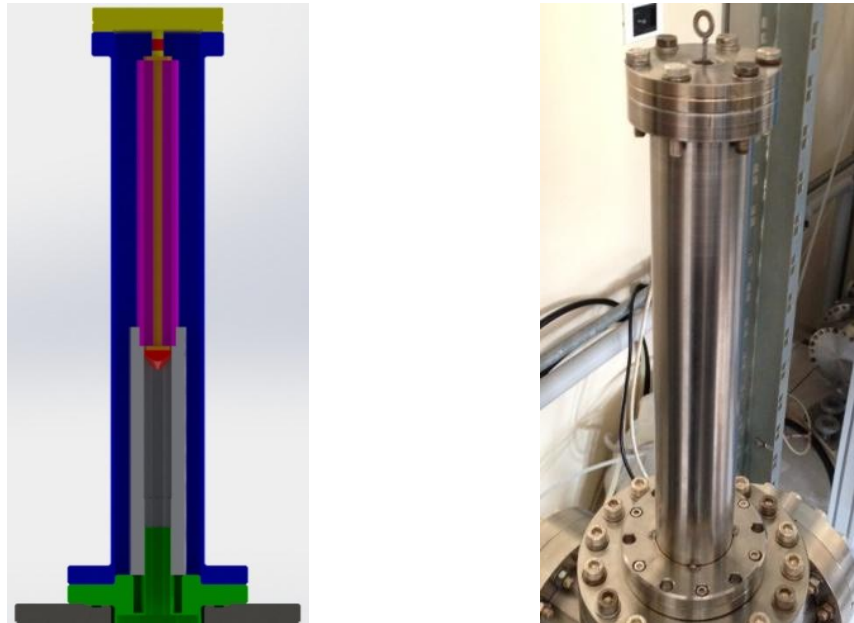


Figura 3.3 Rendering in sezione dei componenti del sistema ed immagine della camera da vuoto

3.2.1 Le modifiche apportate

Data l'inadeguatezza delle precedenti bobine, è stata precedentemente progettata e realizzata una nuova bobina⁵. Per un suo utilizzo però si è reso necessario modificare alcuni componenti, per permetterne un utilizzo ottimale. Si è realizzato perciò un nuovo supporto per la provetta avente maggior lunghezza e forato al centro, per permettere un corretto afflusso di gas di processo. Inoltre è stata realizzata una nuova camera di processo avente una lunghezza maggiore, in modo tale da poter ospitare il nuovo supporto assieme al resto dei componenti (vedi Figura 3.4).

Per poter alimentare la nuova bobina sono stati installati due alimentatori da 80V-15A ciascuno, collegati in serie per sfruttare appieno le capacità della bobina. Per quanto riguarda il catodo invece è stato sostituito l'alimentatore precedente (1KV-2A) con uno nuovo avente caratteristiche diverse, in particolare con un ignition voltage maggiore (2KV-1A). Infine dato il peso e l'ingombro della bobina è stato necessario spostare il sistema per non raggiungere il fine corsa del carroponete che sorregge la bobina durante il processo.

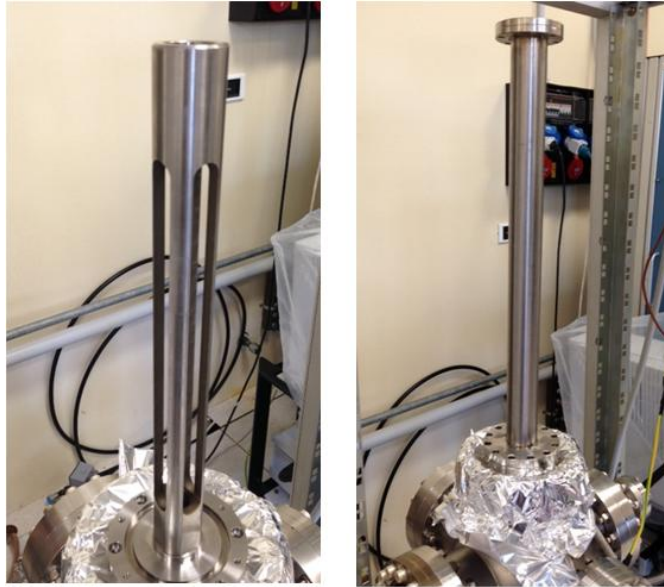


Figura 3.4 A sinistra il nuovo supporto per la provetta ed a destra la nuova camera di processo

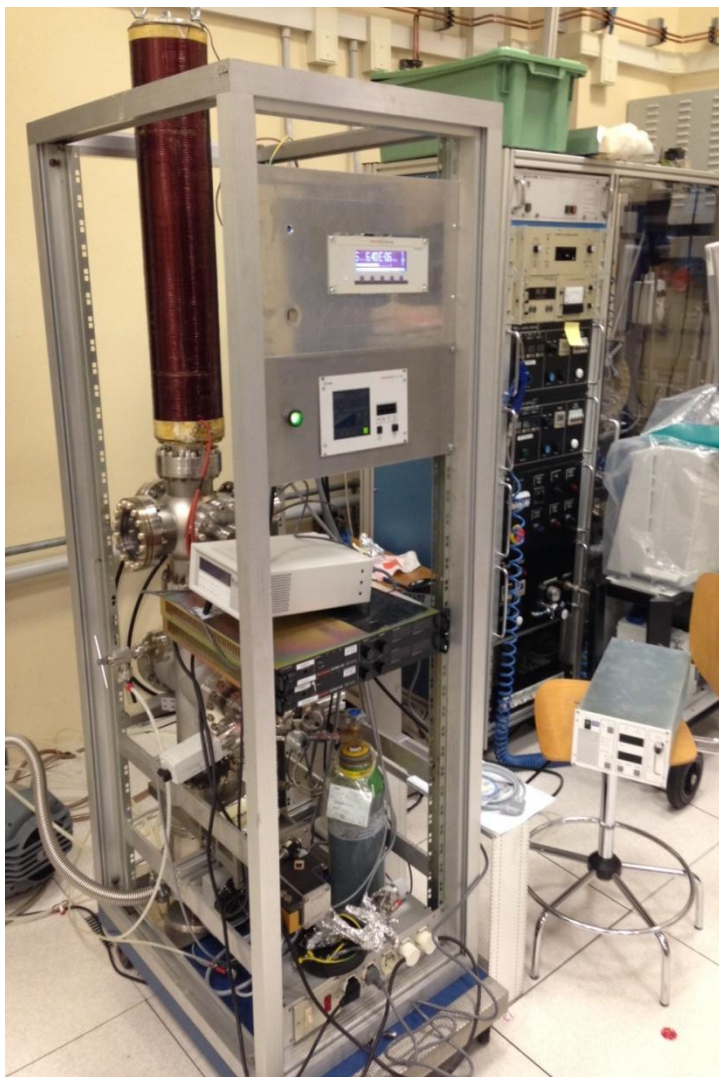


Figura 3.5 Fotografia del sistema con i nuovi componenti e le modifiche apportate

3.3 La curva di caratterizzazione della nuova bobina

La nuova bobina appena costruita presenta un diametro interno pari a 7.5 cm ed una lunghezza pari a $l = 75\text{ cm}$ e dovrebbe permettere un miglior confinamento del campo magnetico rispetto a quelle utilizzate nel lavoro precedente⁵, dovrebbe permettere di lavorare per tempi molto maggiori senza dover interrompere il processo per surriscaldamento dato il sovradimensionamento ed inoltre garantire una miglior uniformità in termini di spessore del ricoprimento.

Si è proceduto testando la bobina per capire, in funzione della corrente applicata, il valore di campo magnetico. Quindi si è testato il funzionamento nel tempo, perché queste sono state costruite con un filo di rame avente sezione pari a 4 mm^2 , considerando l'aumento di temperatura che le varie spire interne subiscono. Dalle prove effettuate, si è visto che in condizioni di lavoro la bobina non presenta un surriscaldamento notevole ed è quindi in grado di lavorare per tempi prolungati continuamente. Le caratterizzazioni sono state effettuate con un Gaussmetro modello 425 dell'azienda Lakeshore, avente range $350\text{ mG} - 350\text{ KG}$:

Essendo la provetta magnetica, si è caratterizzata la bobina inserendo la sonda all'interno per monitorare l'intensità del campo magnetico, con e senza provetta.

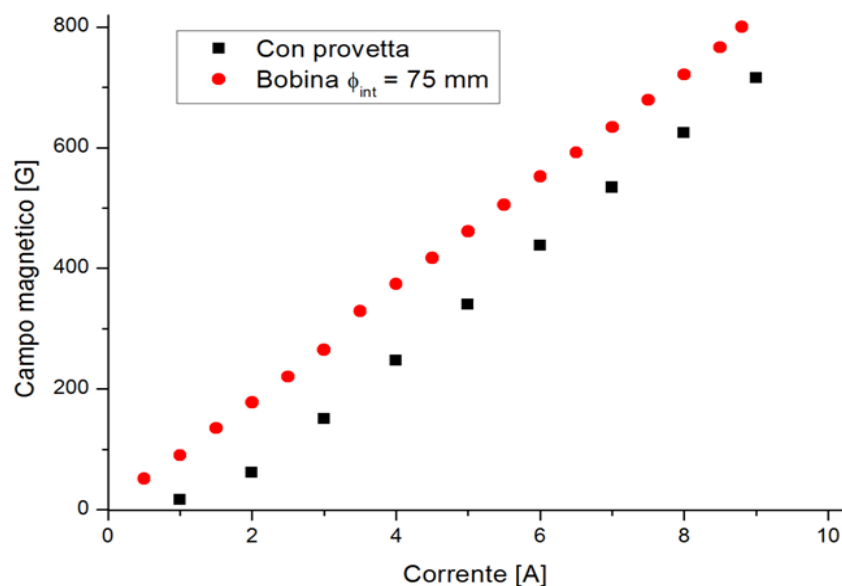


Figura 3.6 Curve di caratterizzazione della bobina

Da letteratura²¹ si è visto che, normalmente, per sputtering si utilizzano campi magnetici tra i 100 e 200 Gauss, perciò questi valori sono stati presi come riferimento iniziale, anche se, a seconda delle dimensioni del sistema, delle pressioni in gioco e del substrato magnetico, questo parametro può subire forti variazioni per ottimizzare e uniformare la deposizione.

3.4 Il primo test

Dopo aver verificato il corretto funzionamento di tutti i componenti del sistema, si è passati all'attuazione del primo test vero e proprio di deposizione. Il catodo utilizzato è il medesimo del lavoro precedente, ovvero una barra tonda di diametro pari a 5 mm di Niobio. Con questa configurazione sono state realizzate quattro deposizioni, variando di volta in volta il materiale substrato su cui depositare ed i parametri di processo in funzione del materiale.

Prova	1	2	3	4
Materiale substrato	Tubo di Alluminio	Tubo di Rame	Provetta in Acciaio	Provetta in Acciaio

Tabella 3.1 Prove di deposizione di Niobio su diversi substrati

I parametri di processo utilizzati sono esposti nella tabella seguente:

Prova	P_{base} [mbar]	P_{lavoro} [mbar]	I_{catodo} [A]	V_{catodo} [V]	t_{lavoro} [min]	I_{coil} [A]	B_{coil} [G]	V_{coil} [V]
1	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	418	18	6	552	55.6
1	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2	350	14	6	552	55.2
2	$4 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.4	507	15	8	721	600
3	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.3	460	20	8.5	766	500
4	$5 \cdot 10^{-7}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	0.5	460	4.5	14	1273	136.6
4	$5 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.0	380	4	14	1273	136.6
4	$5 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	1.0	360	6.5	5	461	45.4

Tabella 3.2 Parametri di processo utilizzati per le deposizioni sui vari substrati

Come si può notare nella prima prova di deposizione di Niobio, ovvero su substrato di Alluminio, si è scelto di effettuare due step interrompendo la deposizione vista la bassa temperatura di fusione del substrato, in quanto il sistema così configurato non presenta alcun tipo di raffreddamento per i vari componenti all'interno della camera di processo. Inoltre i vari parametri, quali ad esempio corrente al catodo e corrente alla bobina sono stati modificati per ottenere differenti riscontri utili, mentre per la quarta prova si è scelto di effettuare la deposizione in tre step successivi.



Figura 3.7 *Deposizione di Niobio su tubo di Alluminio*

Visivamente si può chiaramente notare la deposizione di Niobio all'interno del tubo di Alluminio, il quale presenta bordi di taglio ben definiti, in quanto è stato tagliato prima della deposizione tramite elettroerosione e successivamente tenuto in contatto per la deposizione tramite filo di Niobio.



Figura 3.8 *Deposizione di Niobio su tubo di Rame*

Per quanto riguarda il substrato di Rame, è chiaro vista la differenza di colore tra i due elementi, che la deposizione è avvenuta con successo. A differenza del tubo di Alluminio però si è scelto di tagliare il tubo dopo di aver effettuato il processo e come si può vedere dai bordi non ben rifiniti il tubo è stato tagliato tramite sega meccanica.



Figura 3.9 Deposizione di Niobio su provetta di Acciaio

La terza prova corrisponde anche alla prima deposizione effettuata all'interno della provetta. In questo caso vista la colorazione simile la deposizione non risulta molto evidente, inoltre come si può vedere dall'immagine dopo il taglio avvenuto tramite sega meccanica la provetta presentava in una determinata zona interna un alone di colore scuro.

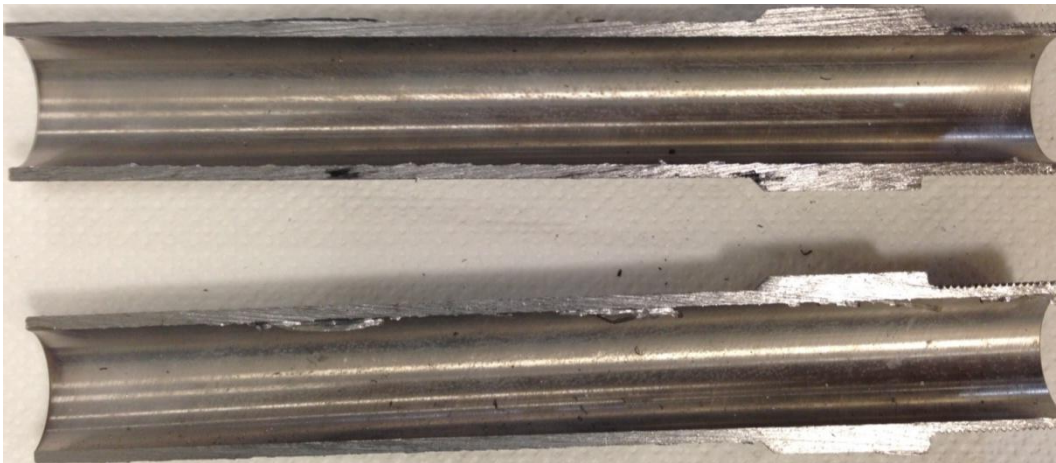


Figura 3.10 Deposizione di Niobio su provetta di Acciaio

Sempre tramite sega meccanica è stata tagliata la provetta e similmente alla prova precedente anche qui risulta difficile affermare che la deposizione sia avvenuta con successo. Tuttavia all'interno non vi è la banda scura riscontrata precedentemente.

3.4.1 L'analisi delle provette tramite Spettroscopia EDX

Con il termine spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. La strumentazione presente in laboratorio è costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX. Il principio di funzionamento si basa su di un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, che viene portato oltre i 1000 °C per riscaldamento elettrico, fungendo da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0.3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione e successivamente collimato verso il piatto contenente il campione da esaminare. Questo avviene in vuoto, a circa 10^{-5} mbar, per aumentare il libero cammino medio degli elettroni ed evitare fenomeni di diffusione a causa di interazioni aria-elettrone.

Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, è a dispersione di energia (EDS) e sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. È rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192 °C tramite azoto liquido caricato dall'operatore.

L'analisi EDX sfrutta l'emissione di raggi X di una determinata lunghezza d'onda. Essendo di natura elettromagnetica, i raggi X obbediscono con buona approssimazione alla legge di Lambert-Beer. Questa è una metodica non distruttiva e molto veloce che permette di analizzare campioni solidi che abbiano le seguenti caratteristiche:

- stabilità nelle condizioni operative di bassa pressione e bombardamento elettronico. Sostanze contenenti fasi volatili devono essere opportunamente pretrattate;
- il campione deve essere un conduttore elettrico: è possibile renderlo tale effettuando uno sputtering di oro sulla superficie oppure con carbonio.

Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. Con l'ausilio di opportuno software è anche possibile un approccio quantitativo sulla base della legge di Lambert-Beer. La SEM-EDX è poi uno strumento fondamentale, nell'ambito della scienza dei materiali, per la caratterizzazione quali-quantitativa delle leghe metalliche e per la determinazione della purezza dei metalli¹⁷.

Si è scelto quindi di analizzare le provette dopo il processo di sputtering tramite questo tipo di analisi allo scopo di ottenere informazioni chiare sulla presenza o meno di Niobio in superficie e per avere un'indicazione quantitativa della superficie del campione. I risultati ottenuti, esposti in appendice A (vedi A.1, A.2, A.3 e A.4), contengono le informazioni ottenute dall'analisi SEM-EDX ed in particolare si è potuto accertare che le due provette in Acciaio contengono chiaramente un ricoprimento di Niobio in superficie.

3.5 La deposizione di Cu e Nb su provette

Viste le difficoltà nel riscontrare visivamente la deposizione di Niobio sulle provette in Acciaio ed il tempo che viene impiegato per analizzare tramite EDX le provette si è deciso di effettuare una deposizione preliminare di Rame antecedente a quella in Niobio, in modo tale da ottenere un rapido e chiaro riscontro visivo. Per fare ciò è stato utilizzato un ulteriore sistema da vuoto, presente in laboratorio, avente come sorgente un magnetron planare da 10" con target in Rame. Va però detto che l'adesione cambia da materiale a materiale ed in funzione della rugosità, ma questo al momento viene messo in secondo piano in quanto vi è un possibile problema di disuniformità in una certa zona della provetta, caratterizzata dall'aver un maggiore spessore e quindi con un'influenza sulle linee di campo magnetico generate dalla bobina diversa rispetto alle altre zone del substrato. Nella figura seguente vi è il sistema da sputtering utilizzato per la deposizione di Rame (a), la provetta appoggiata sul supporto all'interno della camera (b) ed infine la stessa dopo aver subito il processo di sputtering (c) e quindi completamente ricoperta da un film di Rame.

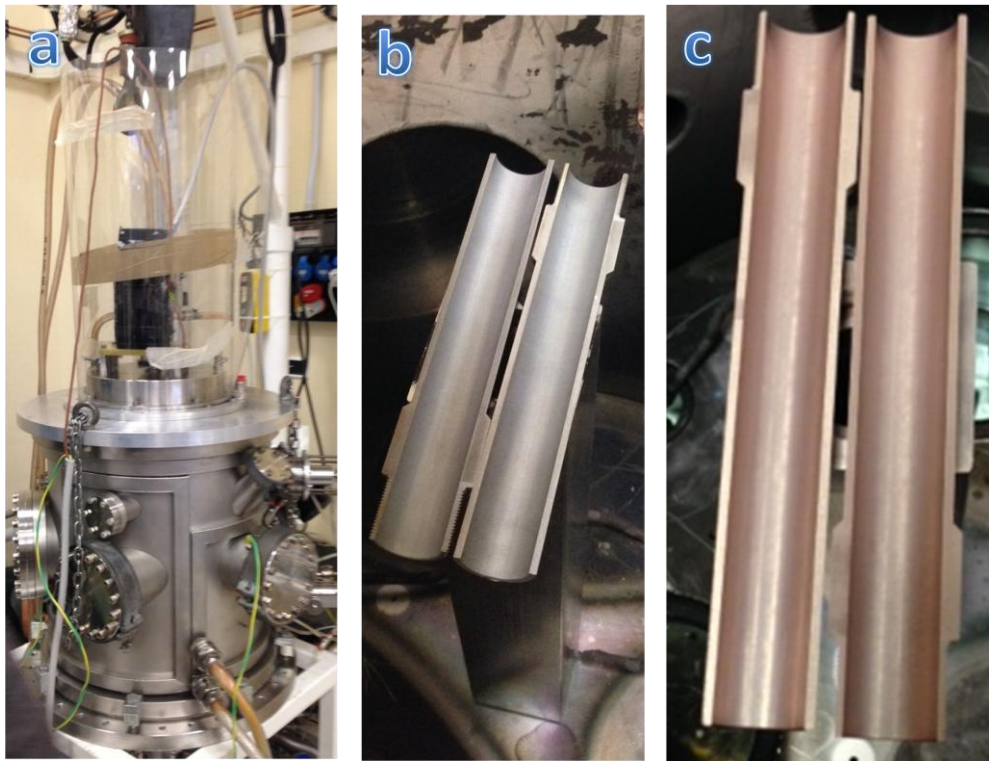


Figura 3.11 Deposizione di rame su provetta di Acciaio

I parametri di processo utilizzati per la deposizione sono i seguenti:

P	P	V	I	t
Vuoto	processo	Catodo	Catodo	deposizione
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[min]
$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	420	1.0	4

Tabella 3.3 Parametri di processo utilizzati per la deposizione di Rame

Con questo metodo sono state realizzate due provette, entrambe precedentemente tagliate per elettroerosione(cfr. 3.1). La prima deposizione è stata effettuata scegliendo come parametri quelli che sono sembrati migliori dalle prove precedentemente effettuate. Questi sono qui di seguito esposti:

P	P	V	I	B	V	I	t
Vuoto	processo	Bobina	Bobina	Bobina	Catodo	Catodo	deposizione
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[G]	[V]	[A]	[min]
$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-2}$	74.3	8	624	320	0.5	30

Tabella 3.4 Parametri di processo utilizzati per la deposizione di Niobio

Dopo aver atteso il raffreddamento del sistema per evitare una delaminazione del ricoprimento depositato, si è proceduto con la consueta apertura della camera per verificare il risultato. Dall'immagine seguente si può notare come sia ancora presente l'alone scuro sulla stessa zona della provetta. Inoltre nella metà in alto vi è anche una riga bianca lasciata dallo sfregamento dell'isolatre di BN al momento dell'apertura.

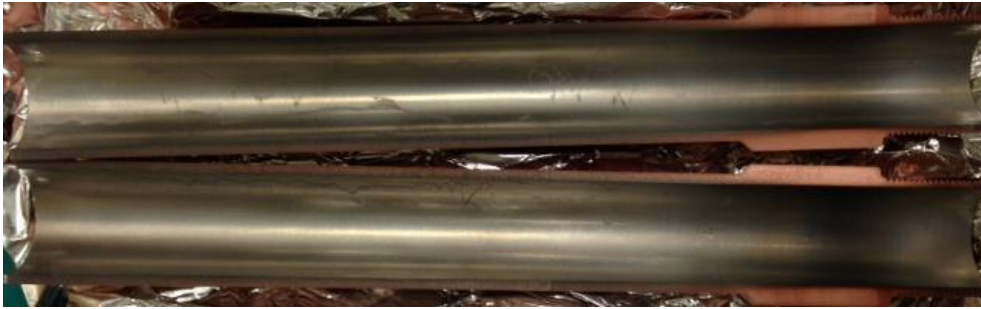


Figura 3.12 Deposizione di Niobio su provetta di Acciaio rivestita in Rame

Visti risultati, per la seconda provetta rivestita di Rame si è deciso di effettuare nuovamente una deposizione di Niobio mantenendo gli stessi parametri a meno del tempo di deposizione, fissato a 2 minuti. In questo modo sarà possibile valutare visivamente se l'alone è dovuto ad un possibile riscaldamento localizzato o ad un deposition rate nettamente inferiore, a seconda che vi sia o meno deposizione in quell'esatta zona.

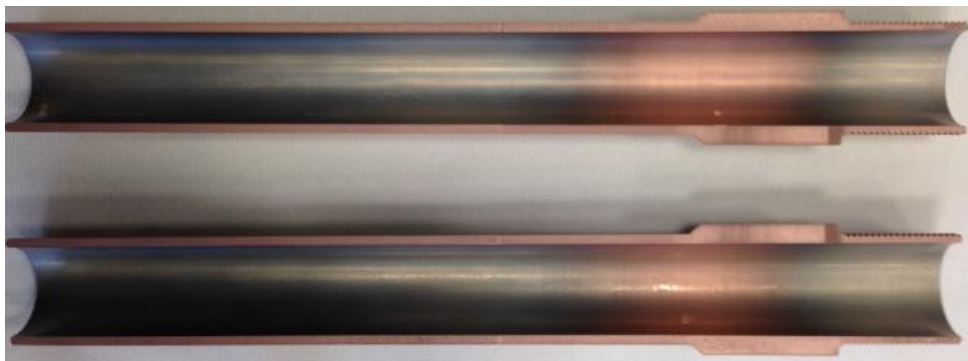


Figura 3.13 Deposizione da 2 minuti di Niobio su provetta di Acciaio rivestita in Rame

Dall'analisi visiva dell'immagine precedente traspare un chiaro problema in quella specifica zona. Data la non presenza di Niobio si può scartare il problema dovuto ad un gradiente di temperatura. L'intento sarà quindi di capire se

il problema è di tipo magnetico come sembra o se vi possano essere alcuni problemi al catodo della sorgente da sputtering in quella zona.

3.5.1 La deposizione su tubo di rame

Come prova chiarificatrice del problema riscontrato si è deciso di effettuare una deposizione di Niobio all'interno di un tubo di Rame, avente di dimensioni ridotte e comparabili alla provetta di Acciaio. Il Rame, elemento diamagnetico, presenta notevoli differenze in termini di campo magnetico rispetto alle provette ferromagnetiche, di conseguenza una deposizione completa all'interno del tubo significherebbe problema magnetico, altrimenti sarà la sorgente stessa. I parametri utilizzati per questa deposizione sono elencati nella tabella seguente:

P	P	V	I	V	I	t
Vuoto	processo	Bobina	Bobina	Catodo	Catodo	deposizione
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[V]	[A]	[min]
$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$	94.2	10	400	0.5	6

Tabella 3.5 Parametri di processo utilizzati per la deposizione su tubo di Rame

Come si può osservare dall'immagine seguente il tubo di Rame è completamente depositato lungo tutta la lunghezza, a conferma del problema di tipo magnetico accennato precedentemente.

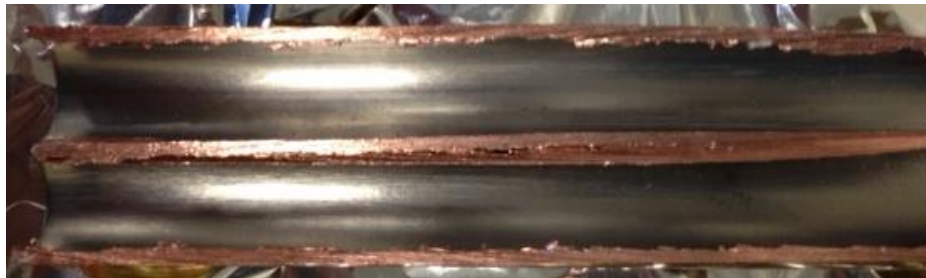


Figura 3.14 Deposizione da 2 minuti di Niobio su provetta di Acciaio rivestita in Rame

3.6 La progettazione del nuovo supporto

Durante i test precedenti si sono riscontrati alcuni problemi, tra i quali vibrazioni delle provette, non corretto centraggio lungo l'asse tra catodo e provetta, presenza di flakes metallici con conseguenti corto circuiti casuali e difficoltà create dall'isolatore ceramico in BN, come sfregamento con le provette al momento dell'estrazione e continue metallizzazioni. Si è deciso perciò di progettare un nuovo supporto in grado di sorreggere provetta e catodo solidalmente, permettendo così di eliminare completamente il Nitruro di Boro. Questo è stato disegnato tramite software SolidWorks® e si è pensato di realizzarlo in acciaio AISI 316L, lega a basso tenore di Carbonio. L'insieme si basa su tre differenti pezzi filettati, in modo tale da poterli connettere l'un l'altro. Un primo pezzo verrà saldato ad una flangia CF35 e sarà la chiusura della camera di processo, la componente centrale invece conterrà perfettamente a misura la provetta in Acciaio ed infine una ghiera zigrinata fungerà da tappo ad avvitamento.

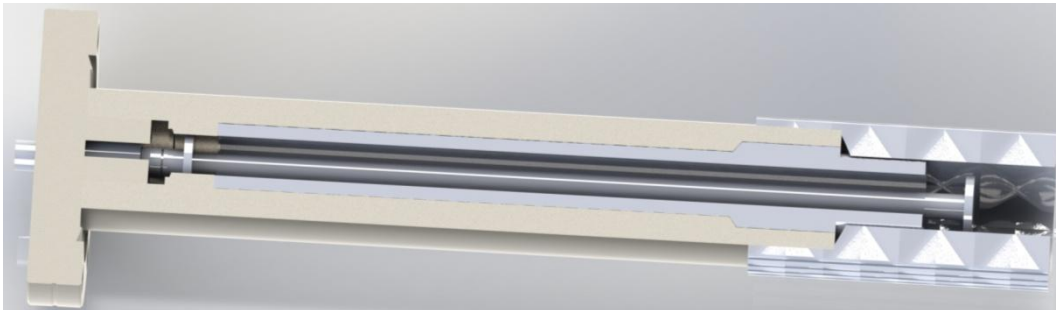


Figura 3.2 *Rendering 3D in sezione del nuovo supporto progettato*



Figura 3.3 *Fotografia del nuovo supporto montato*

In figura precedente vi è il pezzo realizzato composto dai vari componenti e pronto per essere inserito all'interno della camera di processo.

3.7 La camicia magnetica

Il nuovo supporto apporta dei cospicui miglioramenti al processo, tuttavia non influisce sul problema magnetico riscontrato nelle prove precedenti, corrispondente ad una banda scura in una zona della provetta. Di conseguenza si è deciso di realizzare una camicia esterna alla provetta costituita dallo stesso materiale allo scopo di uniformare diametro interno ed esterno assialmente lungo tutta la lunghezza. Come si può vedere dall'immagine seguente la camicia è stata realizzata in due pezzi differenti, i quali vanno inseriti (1) così a formare un unico tubo di diametro maggiore (2) rispetto al precedente.



Figura 3.4 Foto relativa alla camicia magnetica

3.7.1 I test

Si è proceduto quindi all'effettuazione di vari test utilizzando il catodo di Niobio e modificando di volta in volta uno o più parametri mantenendo costanti gli altri, in modo tale da poter confrontare i risultati ed essere certi di avere ottenuto un miglioramento ai fini dei nostri scopi o se la modifica non apporta migliorie rilevanti. Per tutte le immagini relative alle analisi SEM si rimanda all'appendice B.

3.7.1.1 Il primo test

Il primo test è consistito nell'effettuare una deposizione inserendo il nuovo supporto modificato con la camicia magnetica al suo interno. Successivamente la provetta è stata tagliata in quattro parti tramite elettroerosione ed analizzata al SEM. Si è deciso di trattare le due metà ottenute utilizzando due metodi diversi,

ovvero lappando una metà ed effettuando un etching chimico sull'altra. Questi passaggi sono essenziali, in quanto per poter visualizzare al microscopio elettronico a scansione (SEM) lo spessore del film depositato è necessario avere una visualizzazione chiara all'interfaccia. Qui sotto una parte di provetta lappata che è stata scansionata, di maggiore interesse dati i problemi riscontrati con le prove precedenti.



Figura 3.18 Parte di provetta lappata ed analizzata tramite SEM

Alla seconda metà invece è stato effettuato un trattamento di etching chimico. La ricetta utilizzata è la seguente: 5 minuti in acido acetico(25g/l), acido solforico(0.1g/l) e perossido d'idrogeno (13g/l). Già dopo questo si è riscontrato un problema di delaminazione del film nella parte finale del campione. Per questo, verranno effettuati altri test allo scopo di comprendere e risolvere l'eventuale problema.



Figura 3.5 Provetta dopo etching chimico ed analizzata tramite SEM

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spessore	2.4	5.4	4.9	8.0						
	3.5									
[μm]								2.7	1.7	0.7
	4.8	4.9	5.5	3.3	3.7	10.0	9.5	2.3	1.8	0.9
				3.2	3.2	9.6	8.7	2.4	1.3	0.7

Tabella 3.6 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.1 e B.2)

I parametri utilizzati per questo primo test sono gli stessi che sono stati poi utilizzati per i test seguenti, di conseguenza verranno qui riportati e se vi saranno modifiche a questi in un successivo test verrà riportata solamente la modifica effettuata.

P	P	V	I	t	V	I	B
Vuoto	processo	Catodo	Catodo	deposizione	Bobina	Bobina	Bobina
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[min]	[V]	[A]	[G]
$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	370	0.5	20	98	10	940

Tabella 3.7 Parametri di processo utilizzati per il primo test ed i successivi

Dopo aver aperto il sistema successivamente alla deposizione effettuata, ci si è accorti che osservando il catodo in dettaglio vi è una zona (prossima alla wing superiore) parzialmente non erosa. Questo fatto è comune anche se con effetto minore per la tecnica da noi utilizzata, perciò va compreso se vi siano degli ulteriori effetti dovuti al campo magnetico o ad un flusso minore di Argon in questa zona. Per questo motivo, sono stati effettuati due ulteriori test, rispettivamente sostituendo le wings con altre più spesse (problema magnetico) e/o creando dei fori nella parte superiore per il flusso di gas.

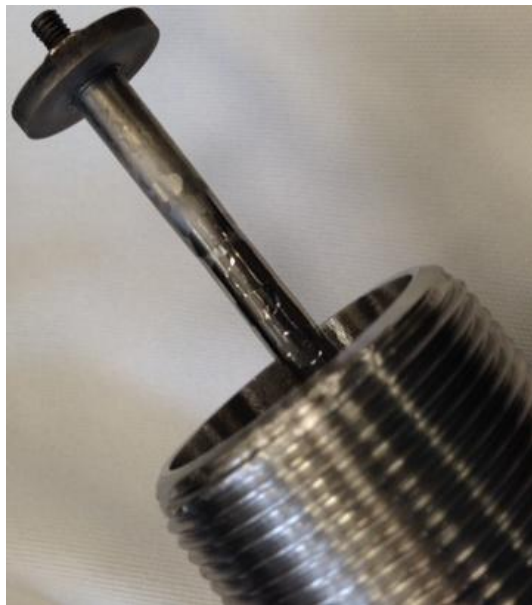


Figura 3.20 Estremità inferiore del catodo non completamente erosa

3.7.1.2 I fori per il flusso del gas di processo

Allo scopo di comprendere se vi siano degli effetti negativi dovuti ad un non omogeneo flusso di Argon è stato effettuato un test creando dei fori nella parte esterna superiore della camicia per consentire un miglior flusso di gas.

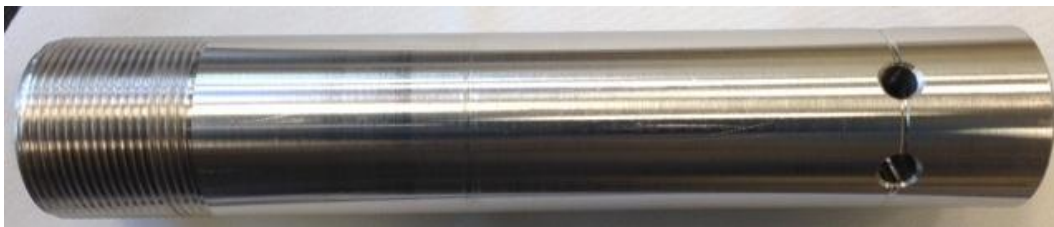


Figura 3.21 Camicia magnetica esterna con fori per gas Argon

I parametri di processo utilizzati sono gli stessi dei test precedenti, per poter confrontare il ricoprimento depositato. Si è proceduto quindi alla deposizione utilizzando il catodo di Niobio e successivamente la provetta è stata tagliata in quattro parti tramite elettroerosione. Si è deciso di trattare una metà effettuando lo stesso etching chimico del test precedente e tramite SEM la provetta è stata quindi scansionata.



Figura 3.22 Provetta dopo etching chimico ed analizzata tramite SEM

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8
Spessore	7.1	6.9	2.1	5.0			1.1	
[μm]	6.5	7.2	2.1	4.8	4.4	2.0	1.4	1.2
				4.9				

Tabella 3.8 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.3)

3.7.1.3 Le wings in Acciaio

Allo scopo di comprendere invece se vi siano degli effetti negativi dovuti ad una configurazione non ideale del post magnetron, in termini di campi magnetici in zone prossime alle wings, si è deciso di effettuare un test utilizzando come wings due cilindri in acciaio 316L spessi 10mm.



Figura 3.23 Foto relativa al catodo con le wings maggiorate in Acciaio

I parametri di processo utilizzati per il test sono circa gli stessi delle prove precedenti, per poter confrontare il film depositato. L'unica differenza consiste nel tempo di deposizione, dimezzato per evitare una possibile fusione dei cilindri in acciaio. Si è proceduto quindi alla deposizione utilizzando il catodo di Niobio e successivamente la provetta è stata tagliata in quattro parti tramite elettroerosione ed analizzata al SEM.



Figura 3.24 Provetta numerata ed analizzata tramite SEM

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8
Spessore	3.1	2.6	1.0	2.5	1.7	1.3	1.1	1.6
[μm]	3.3	2.6	1.0	2.5	1.9	1.1	1.2	1.1
					2.6	1.0		2.1

Tabella 3.9 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.4)

Utilizzando le wings più spesse si è ottenuto un aumento di uniformità del film depositato. Tuttavia la parte superiore presenta ancora delaminazione ed uno spessore inferiore rispetto alle altre posizioni.

3.7.1.4 La deposizione a step

Il problema di delaminazione discusso precedentemente potrebbe essere dovuto ad un gradiente di temperatura interna, in quanto il post magnetron lavora in regime di emissione termoionica, quindi senza raffreddamento. Per questo motivo verrà effettuato un quarto test con questa configurazione ma depositando in 10 steps da 1 minuto ciascuno, alternati a pause da 60 minuti per raffreddare. Con questa metodica si eviterà quindi il regime termoionico e potrebbe depositarsi uno spessore di film inferiore, ma verrà fatto uno studio di spessore al SEM per verificare l'uniformità ottenuta.



Figura 3.25 Provetta numerata ed analizzata tramite SEM

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spessore [μm]	3.0	3.8	3.3	2.0	2.4	2.8	1.0	/	0.6	/

Tabella 3.10 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.5)

3.7.1.5 Il test con target e wings multipli

Si è deciso di realizzare un multi post magnetron utilizzando catodi di Niobio aventi lunghezza pari a circa 25 mm e varie wings intermedie sempre dello stesso materiale. È stato quindi effettuato un quinto test utilizzando i medesimi parametri delle prove precedenti, per poter poi confrontare i risultati ottenuti dall'analisi al SEM.



Figura 3.26 Foto dei 7 target di lunghezza ridotta

Come si evince dai risultati esposti nella tabella seguente, il test ha dato esiti estremamente negativi, in quanto la configurazione ha funzionato perfettamente solo in una determinata zona (numero 3), offuscando le altre.

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spessore	0.7	0.5			1.4		1.8	1.6	1.1	0.5
[μm]	1.3	0.5	13.2	1.8	1.4	1.1	1.5	1.2	1.1	0.7
	0.6	0.5	12.7	1.8	1.7	1.1	1.4			
	0.5	0.5			1.3					

Tabella 3.11 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.6)

3.7.1.6 Il test su substrato di Alluminio

Si è deciso di effettuare una deposizione utilizzando gli stessi parametri delle prove precedenti, sempre per avere un immediato riscontro, utilizzando un substrato in alluminio di dimensioni equivalenti e quindi non ferromagnetico. Ovviamente i parametri in questo caso non sono ottimizzati per il tipo di substrato, soprattutto visto l'elevato campo magnetico applicato. Tuttavia questo sesto test serve per capire se vi siano problemi relativi all'utilizzo della camicia magnetica o se semplicemente la configurazione utilizzata non permette di raggiungere un'uniformità ottimale lungo tutta la lunghezza della superficie del substrato. Infine, il campione di Alluminio è stato analizzato al SEM.



Figura 3.27 Tubo di alluminio utilizzato come substrato ed analizzato al SEM

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spessore [μm]	2.9	2.7	2.6	2.0	1.9	3.4	1.9	1.6	1.5	1.8

Tabella 3.12 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.7)

3.7.2 Le considerazioni

Dopo aver effettuato i vari test ci si è soffermati sull'analizzare e comparare i risultati ottenuti. Allo scopo di avere una chiara comprensione visiva, i vari test verranno numerati da 1 a 6 secondo la tabella seguente:

Deposition Rate [nm/min]		Posizione									
Test	Riferimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3.7.1.1	148	270	-	245	400	-	-	-	-	-
1b		240	245	275	163	173	490	455	123	80	38
2	3.7.1.2	340	-	353	105	245	220	-	100	125	60
3	3.7.1.3	320	-	260	100	250	207	113	-	115	160
4	3.7.1.4	300	380	330	200	240	280	100	-	60	-
5	3.7.1.5	39	25	673	90	73	55	78	140	55	30
6	3.7.1.6	145	135	130	100	95	170	95	80	75	90

Tabella 3.13 Comparazione spessori ottenuti nei vari test in termini di deposition rate

Data la mole dei dati presenti in tabella si è scelto di plottare i risultati ottenuti tramite grafici realizzati con il software di elaborazione dati OriginLab®.

Di seguito verranno esposti tre grafici comparativi:

1. grafico comprensivo dei risultati di tutti i test;
2. grafico che mette in evidenza un certo andamento lungo il substrato;
3. grafico relativo a campione ferromagnetico contro paramagnetico.

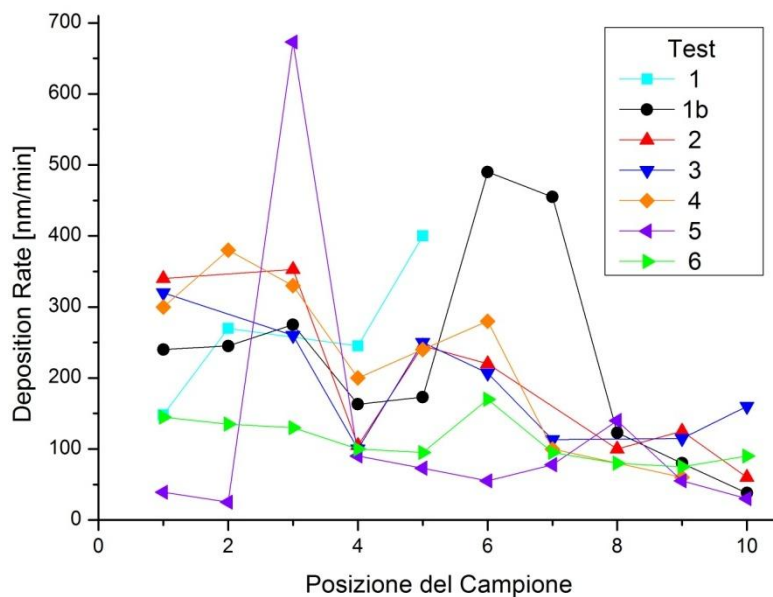


Figura 3.28 Grafico complessivo dei risultati di tutti i test

Il grafico rappresentante tutti i test fa chiaramente notare che la deposizione del ricoprimento effettuata con questa configurazione non risulta omogenea in nessun caso. La maggior parte dei test mette in risalto un deposition rate maggiore circa al centro della provetta (posizione 6). Tuttavia il test numero 5, relativo alla deposizione effettuata con i catodi multipli, è fuorviante e comunque differisce notevolmente dagli altri test in quanto in realtà è una configurazione totalmente diversa. Per questo motivo nel seguente grafico vengono esposti i valori ottenuti dai test completamente confrontabili:

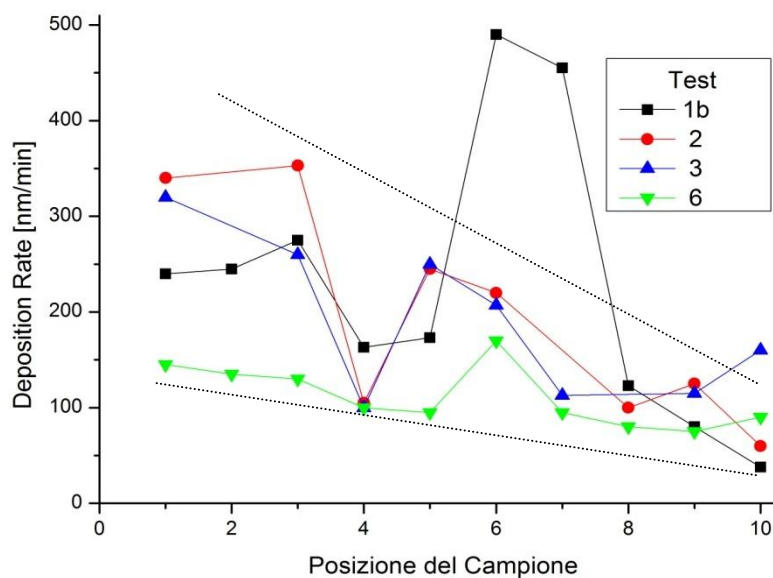


Figura 3.29 Grafico dei test completamente comparabili

Nel grafico sono stati inseriti quindi i test aventi gli stessi parametri di processo, i quali differiscono solamente per un fattore. Il secondo rispetto al primo presenta i fori per il gas di processo, il terzo le wings spesse in Acciaio mentre il sesto test è stato eseguito sul substrato di Alluminio. Come si evince dal grafico e messo in evidenza dalle due linee nere tratteggiate, l'insieme delle deposizioni mostra un chiaro andamento per quanto riguarda il deposition rate. Dalla parte posteriore, punto in cui arriva il gas di processo, vi è il deposition rate massimo; successivamente, a meno del test 1b, vi è una tendenza al decremento. Purtroppo però i test effettuati non hanno permesso di capire con certezza quale sia la reale causa di questo comportamento.

Infine si è scelto di inserire un ulteriore grafico, riportante solamente due test, uno effettuato su substrato ferromagnetico e l'altro su paramagnetico. I materiali ferromagnetici sono tradizionalmente considerati "magnetici": questi materiali sono infatti gli unici che possono mantenere la loro magnetizzazione e diventare di fatto calamite. I materiali paramagnetici invece, come l'alluminio, sono debolmente attratti da un magnete: questo effetto è di centinaia di migliaia di volte più debole che nei materiali ferromagnetici e si può rilevare solo mediante strumenti molto sensibili¹⁷.

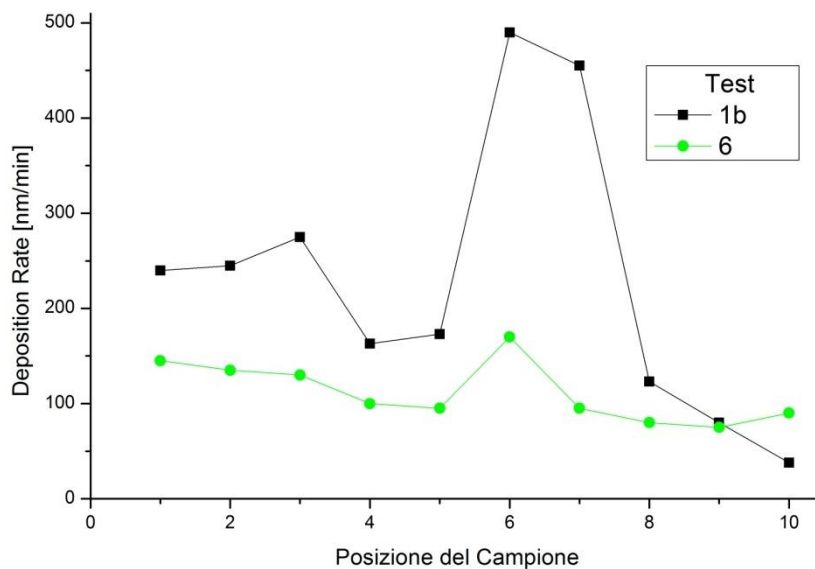


Figura 3.30 Grafico relativo a campione ferromagnetico contro paramagnetico

Il grafico fa trasparire alcune differenze: innanzitutto si può notare che il deposition rate è nettamente maggiore nel test con substrato ferromagnetico.

Tuttavia, questo è probabilmente un risultato fittizio, in quanto per la deposizione su Alluminio sono stati utilizzati i parametri di processo ottimizzati per una deposizione su materiale ferromagnetico, in modo tale da poter confrontare. Questo però potrebbe aver inficiato il processo, in quanto l'intensità di campo magnetico nettamente superiore di 5 volte rispetto ai valori standard in letteratura¹³, potrebbe aver confinato eccessivamente gli elettroni liberi durante il processo. Il dato più interessante che traspare, però, riguarda l'omogeneità lungo la lunghezza del substrato. Mentre per la deposizione su substrato ferromagnetico la disomogeneità è prevalente, per la deposizione su Alluminio i risultati sono decisamente migliori, segno dell'influenza negativa del materiale ferromagnetico sulle linee di campo magnetico della bobina.

3.8 La configurazione con i magneti interni

Visti i risultati ottenuti con i vari test in configurazione post magnetron e bobina esterna, si è scelto di procedere modificando la configurazione. Questa consiste nell'utilizzare un post magnetron avente catodo di dimensioni ridotte, il quale può essere inserito all'interno della provetta, perciò fornito di magneti al neodimio in NdFeB (neodimio-ferro-boro) e di conseguenza non necessita l'utilizzo della bobina esterna. Questo sistema presenta un'importante peculiarità, ovvero che se si otterranno buoni risultati in termini di deposition rate ed uniformità, sarà sufficiente moltiplicarlo lungo tutta la lunghezza della provetta per ottenere una deposizione ottimale. Il sistema è così costituito:

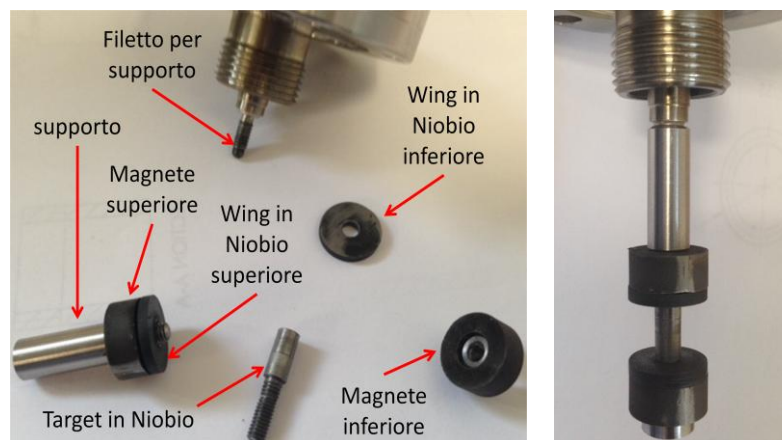


Figura 3.61 Fotografia del post magnetron smontato ed assemblato

3.8.1 L'isolamento elettrico in BN

Il sistema così costruito però necessita di due isolatori in Nitruro di Boro, in quanto essendo la provetta magnetica, nel momento dell'inserimento del sistema i magneti attrarranno la provetta ed essendo questi a potenziale negativo rispetto alla provetta che è a massa, genereranno un corto circuito. Questo materiale è un ottimo isolante elettrico ed è inoltre adatto al nostro utilizzo, in quanto presenta una temperatura di fusione prossima ai 3000 °C, fondamentale per l'utilizzo su di un sistema non raffreddato. Nella parte a dell'immagine seguente, si possono notare i due dischetti in Nitruro di Boro inseriti nel sistema:

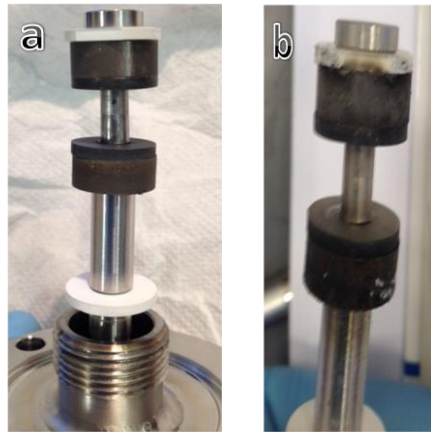


Figura 3.72 *Fotografia del post magnetron con gli isolatori ceramici*

Tuttavia la prima prova effettuata non ha dato esiti positivi, in quanto vi sono stati alcuni archi come si può notare nell'immagine di destra (b). Sono stati quindi realizzati degli isolatori aventi differente geometria, in modo tale da evitare possibili contatti elettrici.

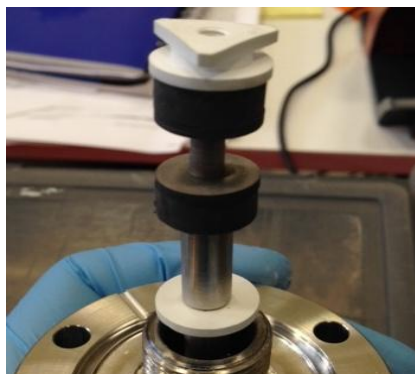


Figura 3.33 *Fotografia del sistema con i nuovi isolatori elettrici*

Il test effettuato con i nuovi isolatori ceramici ha presentato due problemi:

- accensione di plasma sul supporto (zona non desiderata);
- superamento punto di Curie dei magneti (smagnetizzandoli).

Per questo motivo è stato poi realizzato un nuovo sistema di prova avente circuito di raffreddamento per i magneti, costruito in Rame ed Acciaio ed inoltre privo di isolatori ceramici al suo interno.

3.8.2 I test con il nuovo sistema

È stato realizzato un nuovo sistema di prova avente un circuito di raffreddamento centrale tramite acqua per i magneti in NdFeB, essendo questi di forma toroidale. Questo presenta un allungamento nella parte inferiore, al fine di poter ottenere un perfetto centraggio ed isolamento elettrico del catodo, il quale viene ottenuto inserendo assieme al supporto con camicia magnetica per la provetta, un sistema di quarzi all'interno della ghiera appositamente modificata.

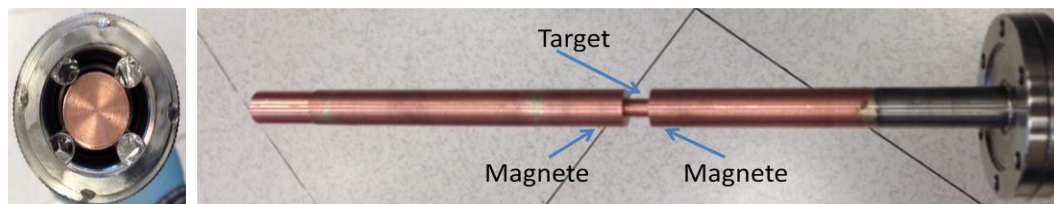


Figura 3.8 Nuovo sistema in Rame con componenti all'interno

Dopo aver effettuato un primo test, il target si presentava pressoché identico. Durante la prova si è visto plasma tramite il led del power supply solamente per pochi secondi, mentre vi erano archi a tutte le pressioni sondate, mentre in corrispondenza dei magneti vi era una colorazione differente.

Allo scopo di comprendere se il sistema così costituito non funzioni per via della provetta ferromagnetica o di un eventuale errore concettuale e/o di assemblaggio, si è deciso di effettuare alcune prove. La prima è consistita nell'introdurre un tubo di alluminio di diametro interno comparabile a quello della provetta, fino all'estremità del primo magnete. Questo tubo dovrebbe agire da massa e quindi permettere al magnetron di funzionare nella zona scoperta. Qui di

seguito viene riportata l'immagine acquisita durante il processo, dove si può vedere sulla destra un anello costituente il tubo di Alluminio inserito.

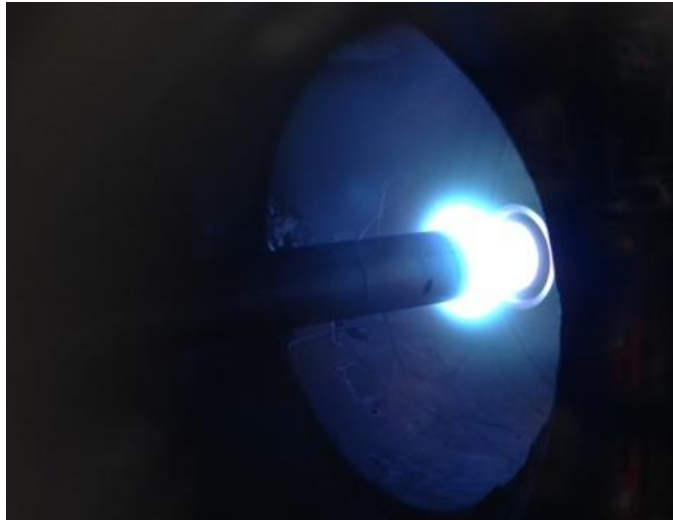


Figura 3.9 Fotografia del processo di sputtering con il sistema di Rame

Anche se difficilmente visibile con il sensore della fotocamera, il test visivo ci ha dato conferma di quanto ipotizzato, ovvero che il magnetron tra i magneti funziona visto che si accende ed inoltre vi è un anello di plasma più intenso in prossimità del magnete scoperto, in quanto questo è libero in termini di spazio ma anche in termini di linee di campo dato che non vi è presenza di alcun traferro. A conferma di ciò, dopo la fine del processo il sistema è stato riportato alle condizioni normali e si è visionato il post magnetron. Come si può vedere dall'immagine seguente, vi è stato un utilizzo del materiale target nella zona di interesse ed inoltre in quella adiacente al magnete.



Figura 3.10 Erosione del catodo nelle zone del magnete scoperto e del target

Allo scopo di confermare quanto verificato si è deciso di inserire un tubo di alluminio di lunghezza tale da coprire il post magnetron ed entrambi i magneti. Questa prova è di fondamentale importanza per capire se il sistema così realizzato

sia in grado di funzionare con un campione paramagnetico o se effettivamente non funzioni per possibili errori concettuali, visto che quelli di assemblaggio sono stati più volte verificati. È stata quindi effettuata una deposizione avente durata di 15 minuti utilizzando i soliti parametri iniziali di prova. Infine, è stato tagliato il campione in alluminio e i risultati ottenuti sono chiaramente visibili nell'immagine seguente:

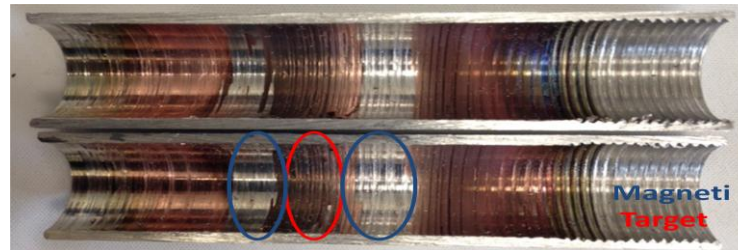


Figura 3.11 Substrato di Alluminio depositato all'interno

Il sistema così realizzato è in grado di lavorare con campioni paramagnetici, in quanto la zona dove è presente il target è chiaramente depositata. Inoltre il magnetron aveva un'efficienza di ionizzazione accettabile già a pressioni di 10^{-3} mbar. Tuttavia, per confronto, si è deciso di lavorare a pressioni maggiori e questo probabilmente ha permesso che lo spazio nella zona prossima ai magneti privi di traferro fosse sufficiente per avere plasma, in quanto è la zona con maggiore intensità in termini di linee di campo. Infine, sono state effettuate alcune simulazioni per confermare quanto riscontrato, utilizzando il software FEMM, in condizioni di "open boundary". Da sinistra a destra rispettivamente: **A**- magneti in NdFeB, catodo in Cu, tubo in Al; **B**- tubo ferromagnetico.

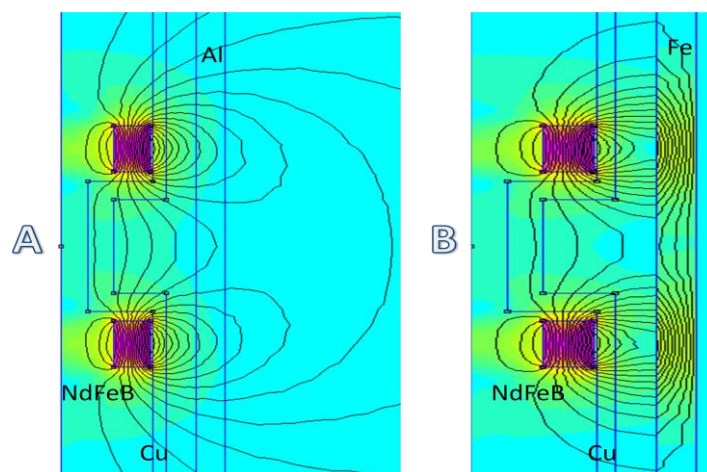


Figura 3.12 Simulazioni FEMM

Capitolo 4

La configurazione

Plasma-based sputter Ion Plating

In questo capitolo verrà descritta la parte sperimentale relativa ad una nuova configurazione realizzata modificando appositamente quella precedente, allo scopo di ottenere risultati migliori per questo lavoro di tesi. Questa è stata realizzata tenendo in considerazione i vari problemi che si erano riscontrati utilizzando il post magnetron cilindrico. Verranno analizzati in dettaglio le caratteristiche della sorgente costruita, i vari parametri per ottimizzarla e le prove di deposizione effettuate.

4.1 L'ion plating

Visti i risultati non ottimali ottenuto con la tecnica Post Magnetron, si è deciso di sondare una possibile alternativa che risulti ideale ai nostri scopi. Il problema maggiore riscontrato precedentemente consisteva nell'avere il substrato ferromagnetico, il quale inficiava il corretto utilizzo della bobina e dei magneti permanenti. A conseguenza di ciò, si è ricercata una tecnica che fosse in grado di depositare ricoprimenti spessi, ben adesi e densi, non utilizzando sorgenti magnetiche. La configurazione più promettente sembra essere l'ion plating, discusso in dettaglio precedentemente (cfr 2.7.4). In particolare si è scelta come prova una delle due versioni più comuni di questo processo, detta "plasma-based ion plating", dove tipicamente un substrato polarizzato negativamente è in contatto con un plasma e bombardato da ioni positivi i quali vengono accelerati dal plasma e arrivano in superficie con uno spettro di energie. Il substrato può essere posizionato nella regione di generazione del plasma o in una posizione remota al di fuori della regione attiva di plasma.

Le peculiarità di questa tecnica sono le seguenti¹⁸:

- sputter cleaning del substrato;
- aumento dell'energia delle particelle condensanti e del bombardamento ionico durante la crescita del film, con conseguente aumento di vita della fase adatomo;
- deposizione su substrati a temperatura ambiente;
- deposizione in condizioni di vuoto sporco;
- pulizia del substrato e deposizione nello stesso ciclo di vuoto;
- velocità di deposizione superiore in processi reattivi;
- ricoprimenti con spessori prossimi ai 100 μm senza delaminazioni;
- film depositati con maggiore densità e compattezza.

Poiché gli elettroni hanno una mobilità molto elevata se comparata agli ioni positivi, risulta impossibile generare un'elevata polarizzazione positiva su una superficie a contatto con un plasma. Il potenziale negativo tra il plasma ed una superficie può essere aumentato applicando, tramite generatore esterno, un

potenziale negativo alla superficie. Questo potenziale applicato può essere imposto sotto forma di una corrente continua costante (DC), DC pulsata, corrente alternata (AC) o potenziale in radiofrequenza (RF). La polarizzazione applicata può accelerare ioni positivi verso la superficie con energie molto elevate. Inoltre un bias RF può essere sovrapposto al potenziale DC continuo al fine di stabilire un plasma relativamente distante dal catodo; questo è particolarmente utile durante il processo di Ion Plating e nella deposizione reattiva per sputtering, in cui il plasma viene utilizzato per attivare le specie reattive e fornire ioni durante il contemporaneo bombardamento mentre il ricoprimento è in crescita. Durante la deposizione plasma-based sputter, una polarizzazione negativa può essere applicata deliberatamente al substrato in modo da avere un concomitante bombardamento di particelle energetiche. Inoltre, il substrato può assumere uno stato di self-bias rispetto al plasma e questo può dare luogo a bombardamenti continui durante la deposizione¹⁶.

4.2 Il substrato polarizzato in RF

La tensione di polarizzazione a radiofrequenza gioca un importante ruolo sulle proprietà del rivestimento, quali crescita della struttura di tipo colonnare, nonché aumento di rugosità e durezza. Inoltre, una bassa tensione di polarizzazione potrebbe intensamente ridurre la densità dei difetti del rivestimento senza comprometterne troppo le proprietà ed il bombardamento di ioni indotto può anche tradursi in una modifica significativa della morfologia del ricoprimento¹⁹.

Si è deciso quindi di effettuare un primo test applicando al substrato una tensione di polarizzazione in radiofrequenza (13,56 MHz). La configurazione utilizzata presenta pressoché gli stessi componenti utilizzati durante i test con il post magnetron, a meno di bobina e magneti. Di conseguenza, si è deciso di riutilizzare il catodo in Niobio, il supporto con camicia magnetica e la flangia con isolatore ceramico, spostando il tutto in una porzione laterale del sistema e non più verticale. Visto l'uso del bias in RF però, è stato necessario aggiungere un doppio isolamento, al fine di poter ottenere il catodo da un power supply in DC, la provetta alimentata in RF ed il resto dei componenti del sistema a massa. Per

questo, oltre all'isolatore ceramico si è provveduto ad effettuarne uno ulteriore, utilizzando un anello di PVC assieme ad un o-ring in Vyton ed a delle viti di serraggio in Teflon (PTFE), come si può vedere dall'immagine sottostante.

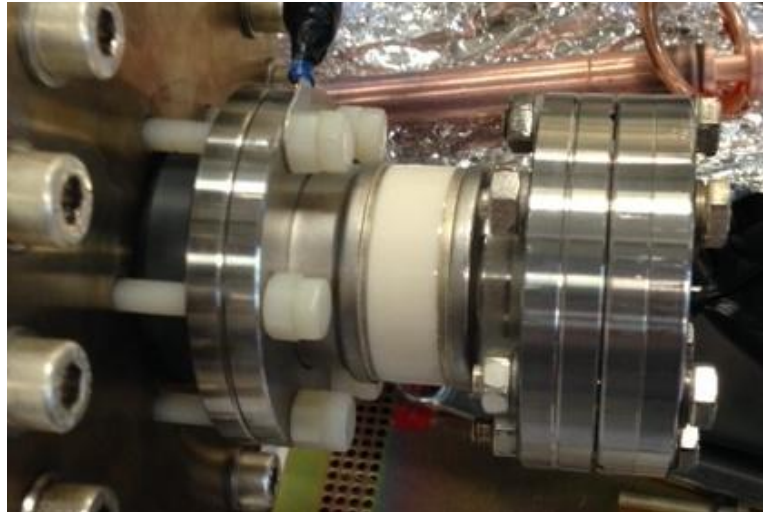


Figura 4.1 Foto relativa al doppio isolamento effettuato

La nuova configurazione è stata inizialmente testata, come si può vedere nella figura seguente; tuttavia vi sono stati alcuni problemi per quanto riguarda l'isolamento relativo alla radiofrequenza, visto il sistema provvisorio, per cui per ragioni di sicurezza è stato necessario interrompere il processo.

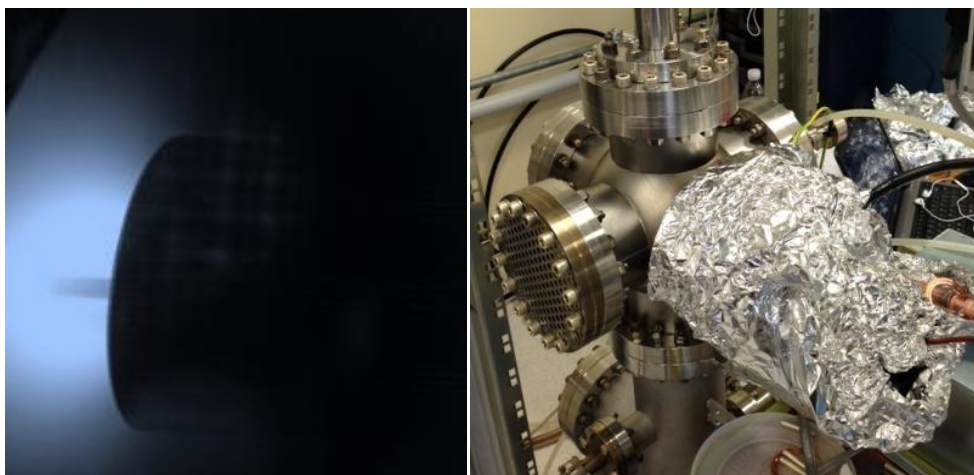


Figura 4.2 A sinistra il processo di Ion Plating, a destra lo schermo provvisorio

Come si evince dall'immagine soprastante, lo schermo provvisorio realizzato con un foglio di Alluminio si è rilevato del tutto inefficiente ed efficace,

per cui i test sono stati interrotti visto che si è monitorato un chiaro effetto antenna. Inoltre, quando viene impiegata una polarizzazione del substrato in RF utilizzato assieme ad un alimentatore DC, vi dovrebbe essere un elemento elettronico, denominato choke, inserito nella linea DC per impedire all'RF di entrare nel power supply in DC. In elettronica un choke è un induttore utilizzato per bloccare la corrente alternata avente alta frequenza (RF) in un circuito elettrico, consentendo alla frequenza inferiore o alla corrente continua di passare. La sua bassa resistenza elettrica consente poca perdita di potenza, ma può limitare la quantità di corrente alternata che passa attraverso di essa a causa della sua reattanza¹⁷.

4.2.1 L'analisi del campione

Si è deciso di analizzare comunque la provetta utilizzata per i primi test. Questa quindi è stata prima tagliata tramite elettroerosione e successivamente analizzata tramite strumentazione SEM-EDX. La combinazione di queste due differenti tecniche di analisi permette di ottenere un riscontro visivo (SEM), ma anche un'analisi quali/quantitativa in composizione della superficie del campione analizzato (EDX). Questo è possibile in quanto il SEM sfrutta l'emissione di elettroni secondari dalla superficie del campione per poi convertirli in impulsi elettrici e di conseguenza in immagini, mentre l'EDX sfrutta l'emissione di raggi X emessi dal campione a seguito dell'interazione con il fascio primario di elettroni¹⁷.

Come si può vedere dall'immagine seguente, il ricoprimento appare di un insolito colore scuro, quindi molto probabilmente ossidato. Se così fosse potrebbe esser dovuto alla chiusura in Teflon o ad un non adeguato pompaggio.



Figura 4.3 Provetta analizzata dopo i test, con substrato in RF

Dai risultati ottenuti mediante l'analisi al microscopio, presenti in dettaglio in appendice A (vedi Figura A.5), si è potuto confermare quanto ipotizzato in precedenza. Si riesce a distinguere chiaramente un picco molto intenso dell'ossigeno, che permette di scartare l'ipotesi relativa ad un pompaggio non ottimale, ma che mette in risalto una chiusura non corretta relativa al PVC, la quale dovrà essere sostituita. Inoltre il riscontro è risultato positivo anche in termini di deposizione, essendoci chiaramente anche un picco molto pronunciato di Niobio, materiale usato come target per il test.

4.3 Il substrato polarizzato in DC

La polarizzazione del substrato in DC, ottenuta applicando una piccola tensione negativa al substrato (50 - 200V), permette di rimuovere i contaminanti fisisorbiti come ad esempio l'ossigeno, inoltre l'aumento dell'energia di superficie fa sì che gli atomi aumentino la diffusione, con conseguente aumento di adesione, nucleazione e crescita con struttura cristallina del ricoprimento.

Successivamente è stato deciso quindi di modificare il bias, passando da RF a DC. Non essendoci gli stessi problemi in questo caso in termini di sicurezza, è stato effettuato un primo test preliminare utilizzando gli stessi componenti della prova in radiofrequenza.

4.3.1 La deposizione di Niobio

Come detto precedentemente, si è deciso di effettuare una prima deposizione di Niobio alimentando il substrato in corrente continua tramite un apposito power supply. I parametri di processo impiegati per il test sono i seguenti:

P	P	V	I	t	V
Vuoto	processo	Catodo	Catodo	deposizione	Bias
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[min]	[V]
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-1}$	700	0.2	10	150

Tabella 4.1 Parametri di processo utilizzati per il primo test con substrato in DC

Come per le prove precedenti, la provetta dopo il processo è stata tagliata e successivamente analizzata tramite SEM-EDX (vedi Figura A.6).



Figura 4.4 Provetta analizzata dopo i test, con substrato in DC

Si può notare come nella parte prossima alla chiusura in PVC vi sia una colorazione scura del ricoprimento, anche se in quantità inferiore rispetto alle prove precedenti, dovuta alla presenza di ossigeno, come riscontrato dai picchi nell'analisi EDX (vedi Figura A.6). Tramite SEM invece, sono state effettuate le misurazioni di spessore depositato; tuttavia alcuni punti non sono presenti, a causa di problemi tecnici allo strumento di analisi.

Posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spessore			4.0	4.6						
[μm]	2.1	3.7	4.8	2.8	3.8	-	-	-	-	2.1
	1.9	2.5	3.9	3.9						

Tabella 4.2 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.8)

Vista la presenza di ossigeno nel ricoprimento ottenuto dalle prove precedenti, si è deciso di eliminare il PVC e gli o-ring in Vyton inserendo un altro isolatore ceramico avente un diametro tale da permettere il passaggio del supporto per la provetta.

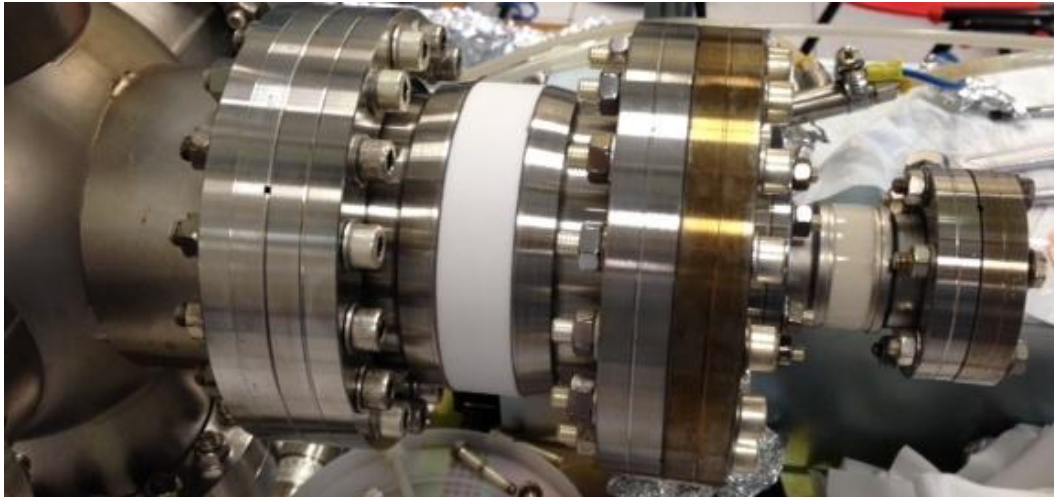


Figura 4.5 Fotografia del sistema con i due isolatori metallo/ceramici installati

Per un corretto funzionamento è stato inoltre inserito un riferimento a massa, costituito da un'asta filettata agganciata all'estremità opposta della camera da vuoto. Questo passaggio è di fatto necessario, in quanto essendo il sistema in configurazione cilindrica, il resto dei componenti a massa risultano troppo lontani fisicamente per essere sentiti dagli elettroni, di conseguenza questi andranno ad impattare comunque nel substrato. Difatti, anche se a potenziale negativo, il substrato risulta comunque positivo rispetto al catodo all'interno del sistema e funge quindi da anodo, a meno che non vi sia inserito un componente a massa.

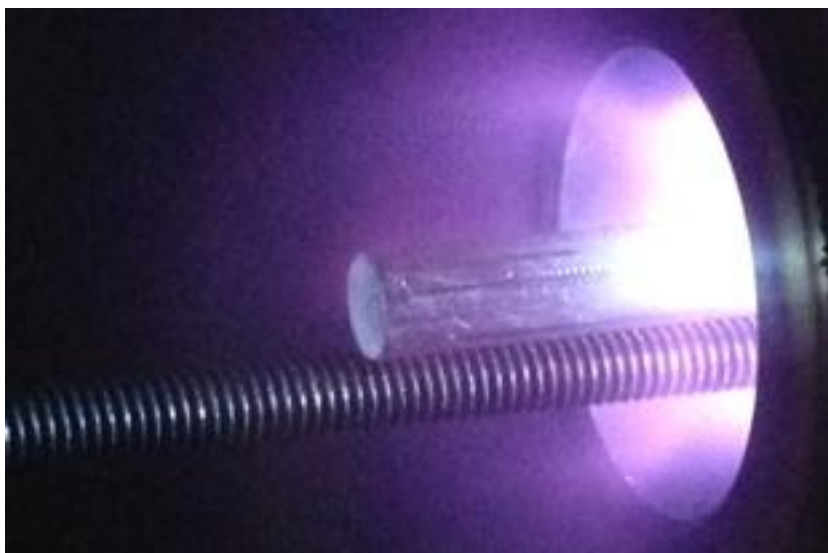


Figura 4.6 Dettaglio del sistema in cui si può osservare durante il processo: asta di riferimento a massa, estremità del catodo e parte finale del supporto con inserita la provetta al suo interno

Successivamente è stato effettuato un altro test con i nuovi componenti inseriti ed avendo una stima del deposition rate grazie al SEM, è stato scelto un tempo totale di processo pari a 40 minuti, allo scopo di ottenere un ricoprimento di circa 5 μm . Inoltre verrà verificato se il problema riguardante la presenza di ossigeno in camera è stato risolto con il nuovo isolatore.



Figura 4.7 Dettaglio della provetta dopo la deposizione

Tuttavia dopo aver riaperto il sistema ed estratto la provetta dal supporto si è notato un alone (vedi Figura 4.7), dovuto chiaramente all'asta utilizzata come riferimento a massa. Questo è probabilmente accaduto in quanto l'asta era già stata precedentemente accorciata, ma nel reinserirla l'angolo rispetto alla provetta è cambiato; questa era quindi di una lunghezza tale da lavorare anche come maschera per circa un centimetro all'interno della provetta e di conseguenza verrà nuovamente accorciata.

Per quanto riguarda l'ossigeno invece, il problema è stato completamente risolto grazie all'utilizzo dell'isolatore ceramico, come si può osservare in dettaglio dagli spettri EDX (vedi Figura A.7).

Successivamente al taglio del riferimento si è deciso di effettuare un'altra deposizione con l'obiettivo di ottenere uno spessore doppio a quello dell'ultima prova. Inoltre il processo è stato eseguito in due step di tempo pari a metà del totale (80 minuti), in modo tale da lasciar raffreddare il catodo di Niobio.

In alcune fasi del processo però si è visualizzato dall'oblò frontale un secondo plasma, di intensa colorazione viola. Lo si può notare nell'immagine seguente a sinistra, a differenza di quella a destra dove vi è solamente quello di colorazione prossima al blu, tipica dello sputtering in Argon con catodo di Niobio.

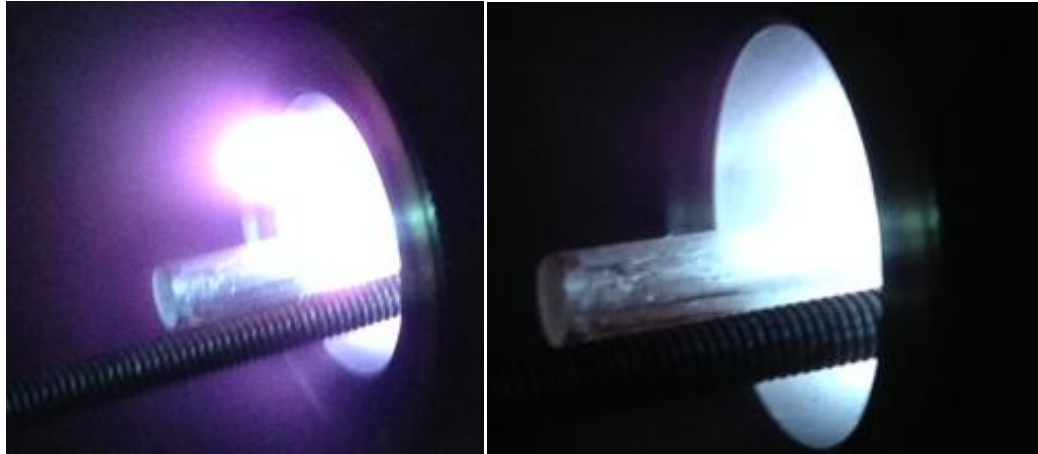


Figura 4.8 Dettaglio delle colorazioni durante la deposizione

A causa dell'anomalia riscontrata, si è deciso di tagliare nuovamente la provetta ed analizzarla tramite SEM. Il ricoprimento depositato è stato quindi misurato in più punti, ottenendo uno spessore di circa 8 μm .

Infine, per il Niobio, è stata effettuata una deposizione, sempre con metodologia step. Sono stati scelti 3 step da 100 minuti ciascuno, allo scopo di ottenere un ricoprimento avente spessore totale pari a 30 μm da poter analizzare in seguito tramite SEM. I parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

P	P	V	I	t	V
Vuoto	processo	Catodo	Catodo	deposizione	Bias
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[min]	[V]
				300	
$1 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$	200	0.2	On/off	150
				100-60	

Tabella 4.3 Parametri di processo utilizzati per il test con substrato in DC

Si può notare che il problema della presenza di ossigeno è completamente risolto anche dalla pressione preliminare raggiunta in camera, minore di circa due ordini di grandezza rispetto alle prove precedenti.

Si è deciso poi di analizzare i campioni diversamente, tagliando la provetta tramite elettroerosione ma ortogonalmente rispetto al suo asse principale, in vari pezzi. Questi verranno poi inglobati tramite apposito strumento e successivamente analizzati al SEM.



Figura 4.9 Dettaglio della provetta tagliata tramite elettroerosione

I vari pezzi sono stati inglobati tramite un apposito strumento, tramite l'utilizzo di specifiche polveri ad una pressione di 200 Bar ed a temperatura pari a 180 °C. Questo passaggio di per sé costituisce già un primo test severo riguardo all'adesione del ricoprimento, viste le pressioni in gioco. Successivamente le parti sono state sottoposte ad un trattamento di etching su una superficie per ottenere un'interfaccia con bassa rugosità.



Figura 4.10 Parti della provetta inglobate e trattate chimicamente

I campioni quindi, dopo essere stati trattati per ottenere un'interfaccia adatta alla visione tramite microscopio, sono stati analizzati al SEM, osservando in dettaglio le varie interfacce presenti e monitorando gli spessori;

Posizione	1	2	3	4	5	6	7
Spessore [μm]						9.5	29.7
						30.9	35.9
	-	48.7	36.4	-	-	20.1	29.7
						6.7	

Tabella 4.4 Spessori ottenuti dall'analisi al SEM (vedi Figura B.9)

Dall'analisi, visibile in dettaglio nell'appendice B (vedi Figura B.9), si può notare che solamente il primo dei tre step presenta un'adesione tale da consentire al ricoprimento di rimanere ben adeso, mentre per i due step successivi vi sono alcune zone dove il ricoprimento si è completamente delaminato.

4.3.2 La deposizione di Grafite

É stato effettuato un test successivo utilizzando un catodo in Grafite, inserendo come substrato un tubo in Alluminio avente dimensioni confrontabili con la provetta. La barra tonda presente in laboratorio presentava una lunghezza adatta a ricoprire il tubo, ma non sufficiente per essere collegata alla flangia CF35 di supporto; di conseguenza sono state lavorate due barre tonde in Niobio allo scopo di utilizzarle come prolunghie.



Figura 4.11 Parti della provetta inglobate e trattate chimicamente

Per la prima prova di deposizione con catodo in Grafite, sono stati utilizzati i seguenti parametri:

P	P	V	I	t	V
Vuoto	processo	Catodo	Catodo	deposizione	Bias
[mbar]	[mbar]	[V]	[A]	[min]	[V]
$6 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$	430	0.4	20	150

Tabella 4.5 Parametri di processo utilizzati con substrato in DC e catodo in Grafite

Durante la deposizione sono state osservate alcune colorazioni differenti del plasma:

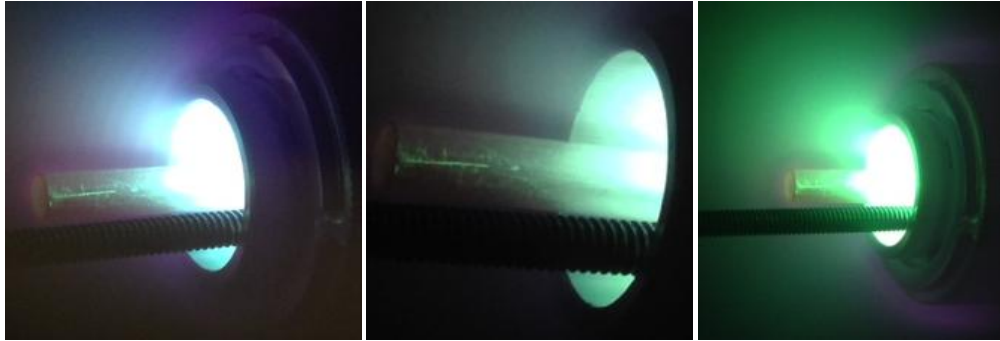


Figura 4.12 Colorazioni di plasma osservate durante la deposizione

Successivamente il tubo di Alluminio utilizzato come substrato per il test di deposizione è stato tagliato tramite elettroerosione ed analizzato al SEM:



Figura 4.13 Tubo di Alluminio con visibile ricoprimento di Grafite

Purtroppo tramite microscopio elettronico non si è riusciti ad analizzare in dettaglio il ricoprimento, ma solamente ad accertarne la presenza, già visibile ad occhio nudo.

4.4 Le modifiche al sistema da vuoto

Il sistema da vuoto così costruito funziona, ma non è ottimizzato per questa configurazione, in quanto sono stati riutilizzati molti dei componenti della configurazione precedente. In particolare, il processo di Ion Plating nel nostro caso lavora a pressioni decisamente maggiori (un ordine di grandezza) rispetto al Post Magnetron, con la conseguenza che la pompa turbomolecolare non riesce a funzionare, perdendo continuamente giri. Per i test effettuati con i substrati

polarizzati in Dc ed RF, con catodi in Niobio e Grafite, si è reso necessario un suo spegnimento durante i processi, costringendoci a lavorare utilizzando solamente la pompa primaria a secco. Inoltre al momento la sorgente è installata in una posizione laterale, con il riferimento a massa connesso all'estremità opposta. Queste condizioni però portano a perdere il perfetto parallelismo e centraggio del catodo rispetto alla provetta, per via della forza di gravità; oltre a ciò il fatto di lavorare orizzontalmente porta a possibili impurezze che si depositano sulla porzione di superficie del substrato posta in basso.

Si è deciso perciò, di ridurre l'efficienza di pompaggio per permettere alla pompa turbomolecolare di lavorare anche durante il processo e di trasferire i componenti della sorgente in posizione verticale. Per quanto riguarda il pompaggio, dopo aver rimosso la croce con il sistema di deposizione, si è inserita una valvola di gate intermedia che verrà lasciata aperta per il vuoto preliminare, ma chiusa prima e durante il processo.

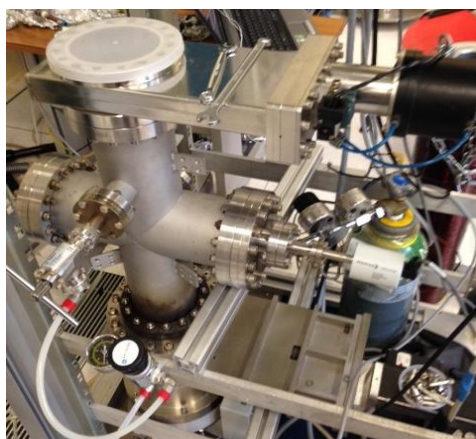


Figura 4.14 Foto relativa alla gate CF100 intermedia inserita per ridurre il pompaggio

Successivamente è stata reinserita la croce CF100 che supporterà il sistema in posizione verticale, spostato il vacuometro Full-Range, installandolo in una zona successiva alla nuova Gate, in modo tale da monitorare la pressione durante il processo. Infine, è stata inserita una valvola All Metal per regolare il flusso di pompaggio che passerà attraverso un Bellow CF35, componente che servirà per strozzare la conduttanza e quindi la velocità di pompaggio della pompa turbomolecolare.



Figura 4.15 Bellow di collegamento per ridurre la conduttanza

Per quanto riguarda invece lo spostamento in verticale, dopo aver installato alcuni componenti del sistema, si è collocato in posizione posteriore l'asta di riferimento posta a massa, alloggiandola in una CF 100; nel lato superiore, quindi in configurazione verticale, è stato inserito il sistema costituito da catodo, provetta, supporto ed isolatori. Frontalmente poi, è stata installata una transizione CF 100-CF 35 a T, dove sono stati connessi la shut-off del gas di processo e la valvola di sicurezza. Nel lato sinistro infine, come si può osservare nell'immagine seguente, è stato inserito l'oblò con la griglia di sicurezza.

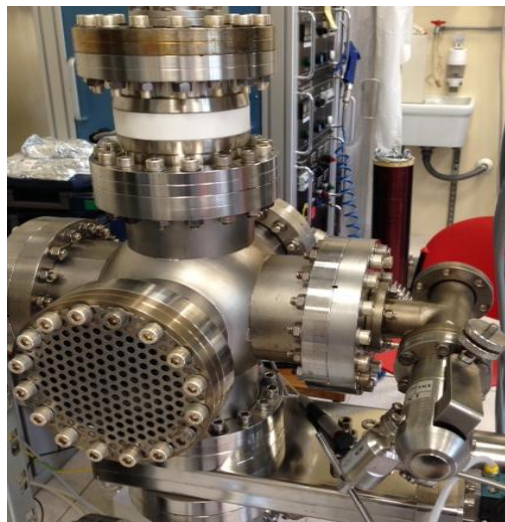


Figura 4.16 Bellow di collegamento per ridurre la conduttanza

TERZA PARTE

*Progettazione e realizzazione del
sistema multicamera*

Capitolo 5

Il Sistema Multicamera

In questo capitolo verrà trattata la parte relativa alla progettazione ed alla realizzazione di un nuovo sistema da vuoto multicamera. In particolare, verranno esplicitati i motivi per cui si è reso necessario un nuovo sistema e le migliorie che questo apporta in termini di spazio, bilanciamento ed al processo di deposizione, rispetto al sistema attuale visto nei capitoli precedenti.

5.1 Le motivazioni

Il sistema da vuoto attuale, visto nei capitoli precedenti, presenta alcune limitazioni per l'utilizzo mediante le tecniche di deposizione viste nei capitoli precedenti. A tal scopo, si è deciso di progettare e successivamente realizzare un nuovo sistema da vuoto atto a migliorare le caratteristiche del precedente.

I limiti del sistema attuale per i nostri scopi sono i seguenti:

- disponibilità di una sola camera da vuoto, con conseguenti lunghi tempi di attesa pre e post processo;
- posizionamento difficoltoso della bobina, il quale porta ad un non perfetto parallelismo ed inoltre ad un'occupazione del carroponte del laboratorio per tutta la durata del processo;
- non completa trasportabilità, quindi un limite per l'allacciamento a differenti gas di processo presenti nel laboratorio;
- pompa primaria sottodimensionata e secondaria sovradimensionata, con conseguente parziale inutilizzo della pompa turbomolecolare (secondaria) durante il processo di Ion Plating.

Per questi motivi, si è reso necessario lo studio e la progettazione di un nuovo sistema da vuoto che fosse in grado di ovviare ai problemi sopracitati e di essere quindi ottimale ai nostri scopi.

I punti di partenza su cui ci si è basati per la progettazione del nuovo sistema sono i seguenti:

1. inserimento nel sistema di numero 2 camere da vuoto;
2. sistema di centraggio e bilanciamento per eventuali bobine;
3. piano di appoggio del sistema completamente trasportabile;
4. dimensionamento pompe corretto.

5.2 La scelta del progetto

La progettazione del sistema si basa su un'operazione di refurbishing di parti di sistemi da vuoto già esistenti ma oramai dismessi. Una volta compresi i componenti principali da utilizzare come base per il nuovo sistema sono stati effettuati tre differenti progetti, tramite utilizzo del software SolidWorks®:

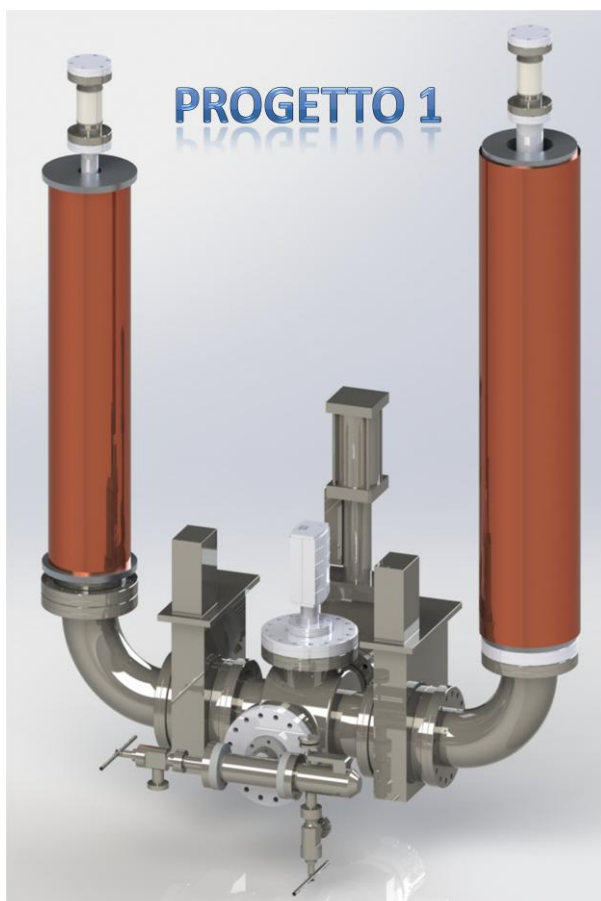


Figura 5.1 Rendering del progetto numero 1 del nuovo sistema da vuoto

Il primo progetto ha come base una croce CF100 a 5 vie, posta in posizione centrale e agente come fulcro del sistema per tutti gli altri collegamenti. Il sistema di pompaggio è stato inserito lungo il piano posteriore, costituito da una pompa primaria a secco di tipo TriScroll da 300 l/min e da una pompa secondaria di tipo turbomolecolare avente portata pari a 60 l/s. Il controllo del gas e del venting, tramite apposite valvole, è stato in posizione frontale in comune per le 2 camere, mentre un vacuometro di tipo Full-Range è stato posto nell'apertura superiore. La valvola gate CF100 primaria, ovvero per l'apertura e chiusura con il

sistema di pompaggio, è stata posta in posizione posteriore, mentre vi sono due valvole gate CF100 poste lateralmente per le due camere di processo in vuoto. Ipoteticamente sono state disegnate due bobine tra quelle disponibili in laboratorio, allo scopo di valutare gli ingombri ed i collegamenti. Si è deciso quindi di connettere le camere al sistema tramite due curve a 90° CF 100.

Questo primo progetto però presenta oltre che al normale ingombro laterale per l'alloggiamento delle camere, anche un ingombro posteriore dovuto al gruppo di pompaggio.

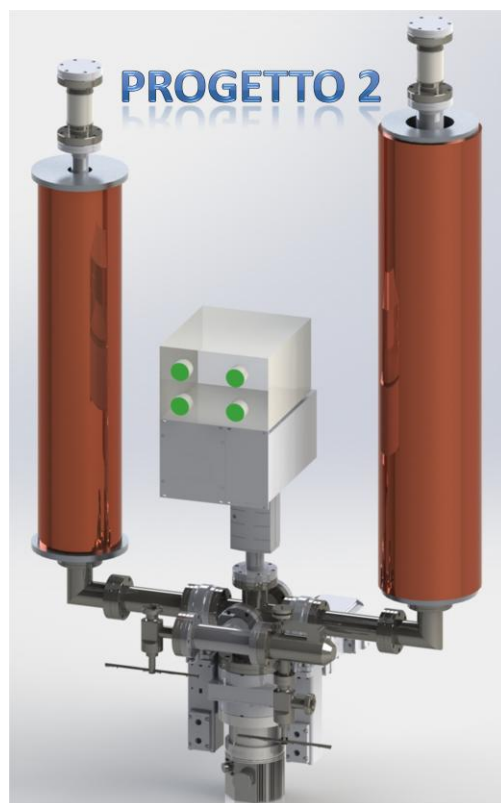


Figura 5.2 Rendering del progetto numero 2 del nuovo sistema da vuoto

A differenza del progetto precedente, si è scelto di connettere il gruppo di pompaggio in posizione inferiore, allo scopo di diminuire l'ingombro posteriore a scapito di un'altezza maggiore. Questo perché in laboratorio è comunque migliore sviluppare il sistema in altezza che in larghezza, in termini di spazio occupato. Inoltre, la sostanziale differenza sta nelle varie connessioni di collegamento tra un componente e l'altro, tutte di tipo CF35 e di conseguenza con minor ingombro, come ad esempio la croce centrale a 6 vie e le due curve di connessione con le camere di processo. Tuttavia, questo guadagno comprometterebbe la conduttanza

del sistema visti i diametri notevolmente ridotti, per questo non sembra essere la soluzione ottimale.



Figura 5.3 *Rendering del progetto numero 3 del nuovo sistema da vuoto*

Questo progetto coniuga i vantaggi dei primi due progetti, in termini di conduttanza ed ingombro posteriore. A differenza del primo progetto, la croce a 5 vie è ruotata di 90° in modo tale da permettere la connessione con il gruppo di pompaggio in posizione inferiore, mentre rispetto al secondo progetto le connessioni sono CF100 e quindi non comportano uno strozzamento del pompaggio. Per tali motivi si è scelto il sistema più semplice strutturalmente ed ottimale in termini di spazio e prestazioni, ovvero questo terzo ed ultimo progetto.

Dopo aver scelto il progetto si è passati alla progettazione del piano di appoggio della struttura, costituito da due semipiani di PVC aventi un foro centrale della dimensione della croce centrale del sistema. Il piano viene poi connesso ad alcuni profilati presenti in officina, i quali sono posti in posizioni

strategiche ed in grado di sorreggere tranquillamente il peso del sistema. Questi vengono poi connessi ad un totale di quattro ruote completamente rotanti poste agli angoli della struttura, in modo tale da poter muovere e trasportare il sistema completo a piacimento. Infine, il diametro dei profilati è stato scelto allo scopo di ottenere un'altezza totale del sistema pari a circa 1.50-1.60 metri, per poter modificare, installare o smontare agevolmente i componenti delle camere di processo. Per quanto riguarda le bobine, sono stati disegnati due tubi incavati di acciaio, i quali fungono da centratori per le bobine stesse e sono in grado anche di sorreggere vari possibili componenti da installare nelle camere di processo.

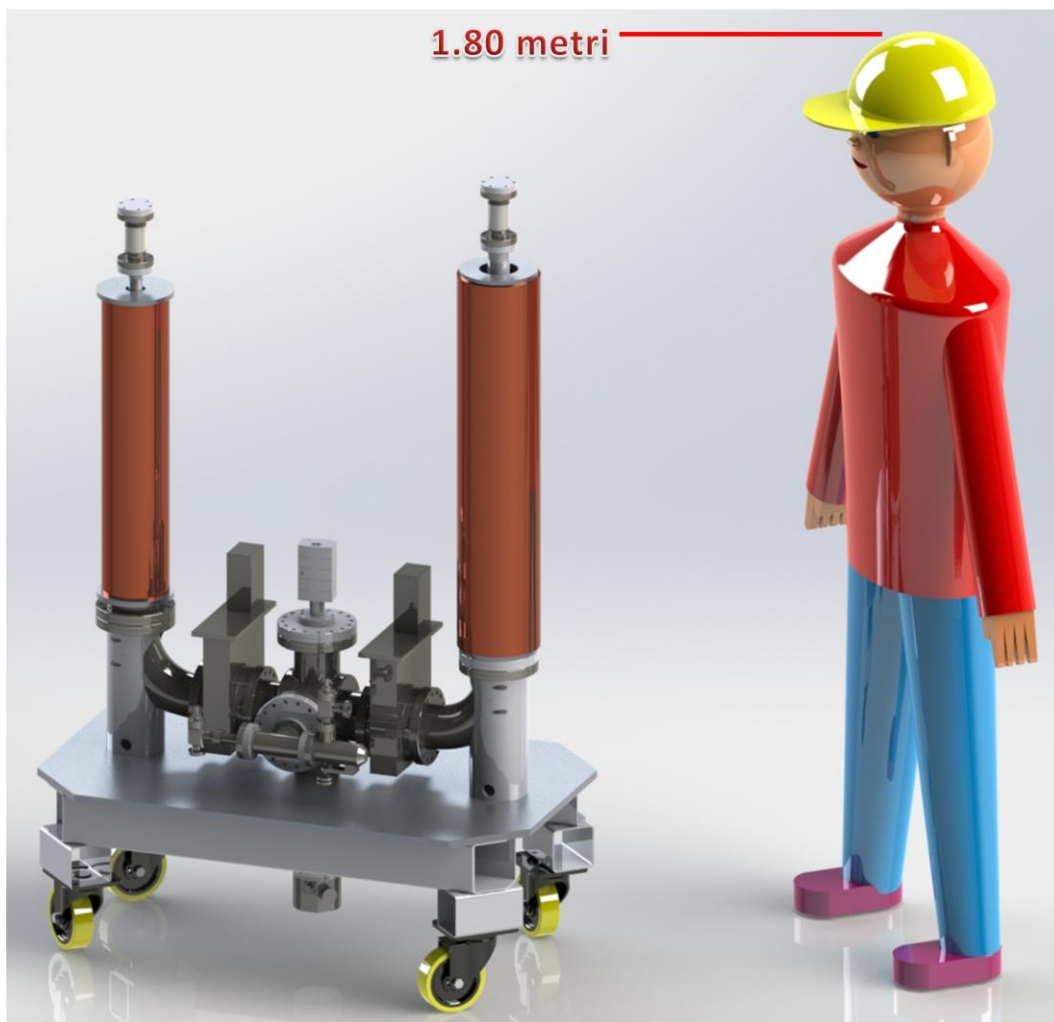


Figura 5.4 *Rendering del sistema con supporto e umanoide per valutazione delle dimensioni*

5.3 La progettazione del quadro comandi

Dopo aver ultimato il progetto del sistema si è passati alla progettazione del quadro comandi. Questo deve essere in grado di contenere:

- il pannello di controllo della pompa turbomolecolare;
- il pannello dual Gauge per monitorare la pressione in camera;
- i pulsanti di controllo delle 3 valvole gate e l'accensione/spegnimento della pompa primaria.

Si è deciso perciò di disegnare, sempre tramite software SolidWorks®, una scatola in Alluminio costituita da un pannello frontale forato in grado di alloggiare i vari componenti, il quale viene connesso ad un pannello fisso posteriore tramite quattro profili sempre di Alluminio. Sul pannello posteriore verrà poi fissata una barra di tipo Omega per alloggiare i componenti elettrici necessari. Infine è stata disegnata una camicia laterale per chiudere la scatola.

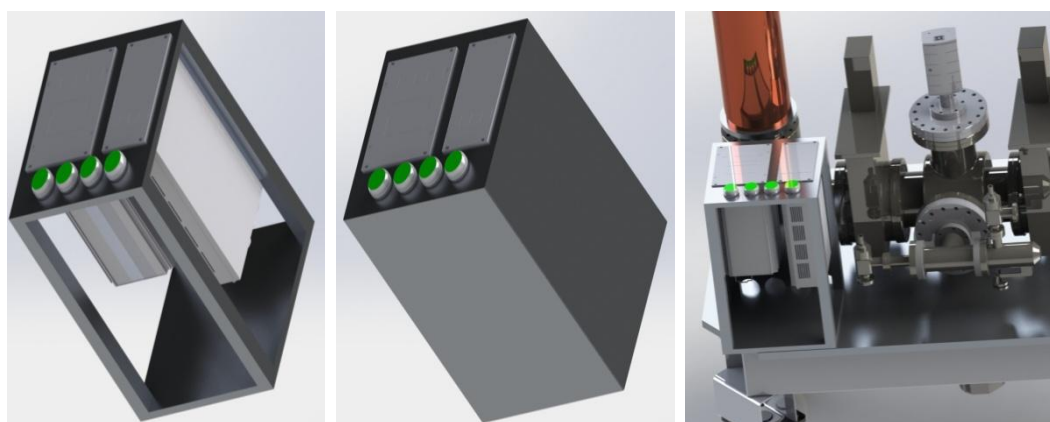


Figura 5.5 *Rendering 3D del quadro comandi: a) scatola aperta
b) scatola chiusa
c) quadro posizionato nella struttura*

5.4 La realizzazione ed il primo test

La realizzazione del sistema si è basata inizialmente sulla costruzione in officina dei semipiani di appoggio e dei relativi profilati avvitati alle ruote rotanti. A questi è stata poi appoggiata la croce CF100 a 5 vie che è la parte centrale nonché il fulcro di tutte le connessioni del sistema. Successivamente, sono stati collegati tutti i vari componenti necessari al funzionamento descritti precedentemente. Sono state quindi effettuate le connessioni relative al gruppo di pompaggio con controller e connesso l'aria compressa alle 2 valvole gate CF100 del sistema.

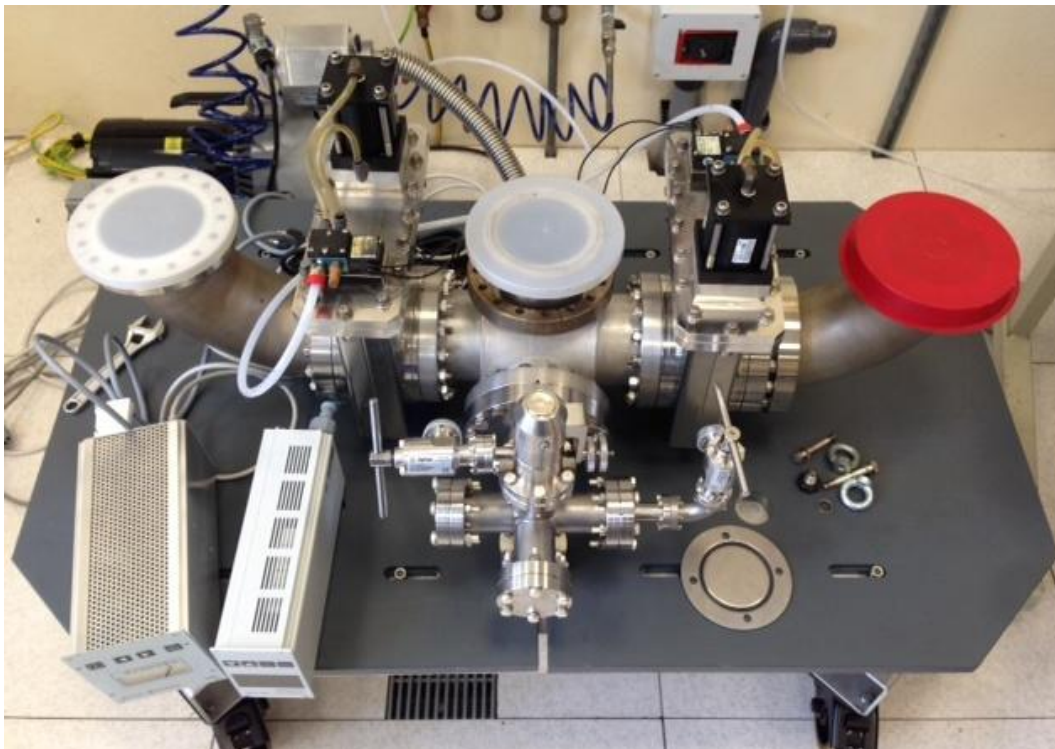


Figura 5.6 Piano di appoggio e componenti principali del sistema multicamera

A questo punto si è passati alla realizzazione del quadro comandi: nell'immagine seguente a sinistra si possono vedere alcuni dei collegamenti effettuati come in particolare l'interruzione della fase tramite i pulsanti di tipo normalmente circuito aperto e l'installazione della barra Omega con relè inserito, mentre nell'immagine a destra si può notare la scatola chiusa dalla camicia laterale con i pulsanti ed i controller per la pompa primaria e per le valvole gate del sistema.



Figura 5.7 Foto relative alla realizzazione del quadro comandi del sistema

Si è proceduto poi ad effettuare le connessioni del quadro comandi con i vari componenti ed al completamento del circuito di aria per le varie valvole Gate. Sono stati realizzati i sostegni per le due curve i quali permettono di sostenere eventuali camere da vuoto future, ma anche di impedire movimentazioni del sistema e di registrarne l'inclinazione grazie alle due ghiera apposite.

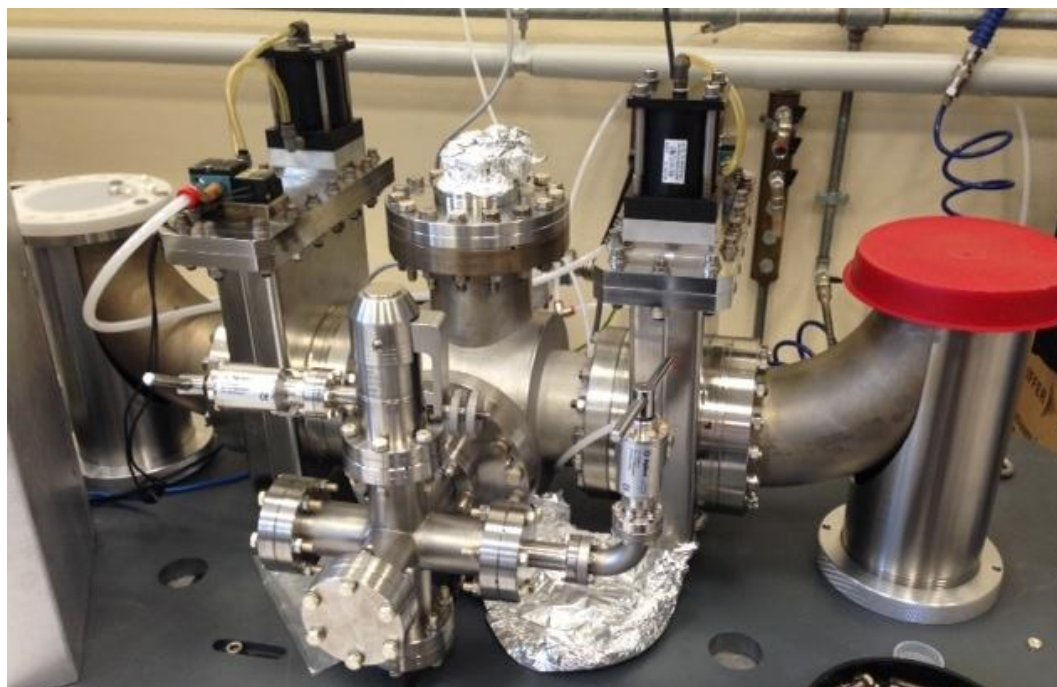


Figura 5.8 Fotografia relativa all'installazione dei sostegni per le curve con le ghiera

Dopo aver installato il vacuometro di tipo Full-range, costituito da Pirani e Bayard-Alpert, sono state chiuse tutte le flange della camera centrale per effettuare un primo test di tenuta del vuoto.

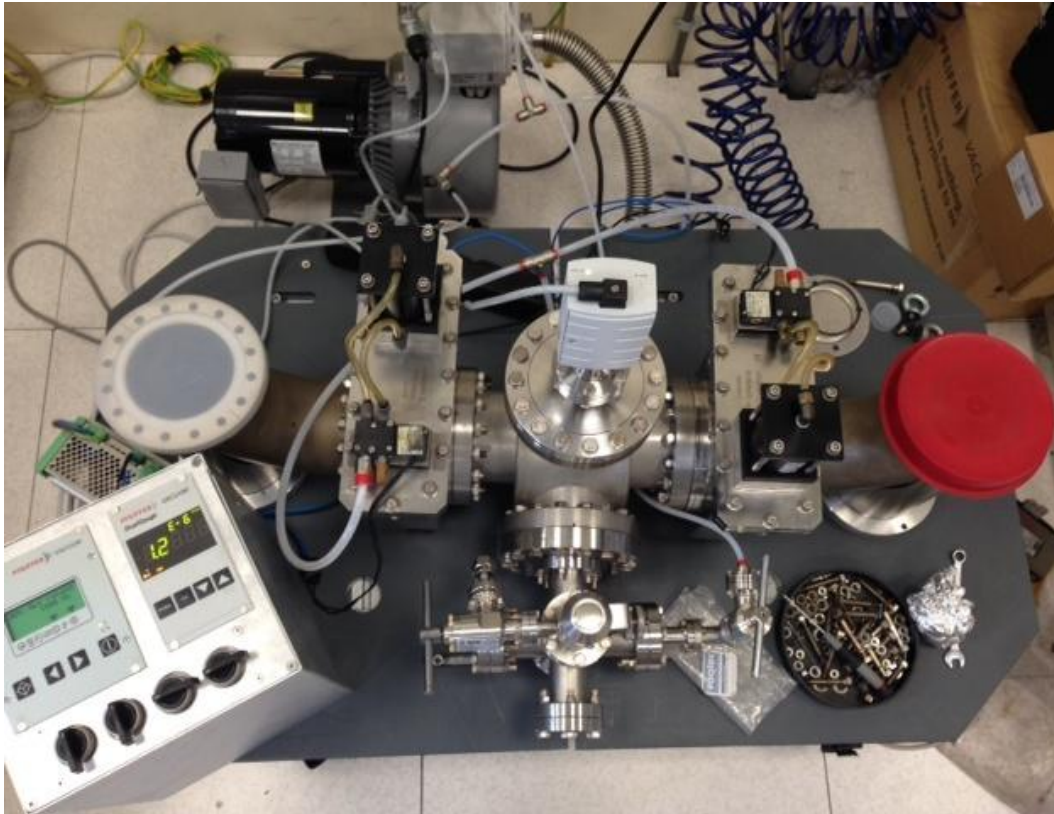


Figura 5.9 *Primo test di vuoto effettuato con il nuovo sistema*

Dall'immagine precedente si può notare che in posizione posteriore al quadro comandi vi è una scatola verde, ovvero un trasformatore 24V-220V, in quanto le due gate CF100 erano munite di elettrovalvole a 24V e quindi necessitavano di tale componente aggiuntivo.

Il primo test, dopo alcuni piccoli inconvenienti risolti, ha dato esito positivo in quanto il vuoto raggiunto dopo alcune ore di pompaggio era prossimo a 10^{-7} mbar, pressione preliminare più che sufficiente per effettuare il processo di deposizione, anche perché per raggiungere vuoti più spinti si rende necessario un sistema di fasce riscaldanti per effettuare il cosiddetto baking allo scopo di far degassare le superfici, limite principale per la pressione conseguibile in un sistema da Ultra Alto Vuoto (UHV).

Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi sono stati studiati due diversi approcci per depositare i ricoprimenti protettivi di Niobio e Grafite per ottenere spessori $\geq 5 \mu m$, su canne tubolari ferromagnetiche aventi dimensioni date dall'azienda.

1. Configurazione Post Magnetron;
2. Plasma-based Sputter Ion Plating.

La configurazione Post Magnetron ha presentato parecchi problemi e la maggior parte di essi sono stati risolti. Tuttavia alcuni aspetti basilari della tecnica, quali ad esempio l'utilizzo di una sorgente di campo magnetico, in conflitto con il substrato ferromagnetico, è stato più volte affrontato e con differenti approcci, ma le modifiche apportate al sistema non lo hanno mai risolto completamente.

I risultati migliori sono stati ottenuti con la seconda configurazione utilizzata, dove in particolare per la deposizione di Niobio, si è ottenuto un ricoprimento uniforme in termini di spessore e ben adeso al substrato, anche se non con tutti gli strati depositati. Per quanto riguarda la Grafite invece si è riusciti ad effettuare la deposizione, tuttavia i parametri di processo ancora non sono ottimizzati per questo materiale.

Gli sviluppi futuri riguarderanno la tecnica sembrata più promettente ai nostri scopi, ovvero la Plasma-based Sputter Ion Plating con substrato polarizzato negativamente in corrente continua (DC). Le ultime modifiche effettuate al sistema da vuoto utilizzato durante il Master, dovrebbero portare significativi miglioramenti in termini di purezza del ricoprimento ottenuto, in quanto sarà possibile utilizzare anche la pompa turbomolecolare durante il processo. Inoltre, per quanto riguarda il sistema, nel Capitolo 5 si è visto in dettaglio la progettazione e realizzazione di un nuovo macchinario, il quale oltre che ad essere multicamera e quindi adatto per effettuare i test in un arco di tempo complessivo

minore, presenta un corretto dimensionamento del gruppo di pompaggio; di conseguenza sarà adatto ad essere utilizzato in configurazione Ion Plating.

Per quanto riguarda la deposizione, in primis bisognerà valutare se e quanto effettivamente lo spostamento verticale della sorgente gioverà in termini di uniformità del ricoprimento. Successivamente, il passaggio da effettuare sarà quello di trovare la pressione del gas di processo con cui minimizzare lo stress, per poi comprendere come realizzare un numero maggiore strati senza che il ricoprimento si sfaldi. Infine, una volta ottenuti i parametri di processo ottimali per i due materiali utilizzati come test, sarà possibile procedere allo studio di altri materiali, come ad esempio le superleghe a base Nichel, molto più promettenti per quest'applicazione.

Appendici

Analisi SEM-EDX

Analisi SEM

Appendice A

Vengono qui riportate le immagini e gli spettri ottenuti tramite SEM-EDX.

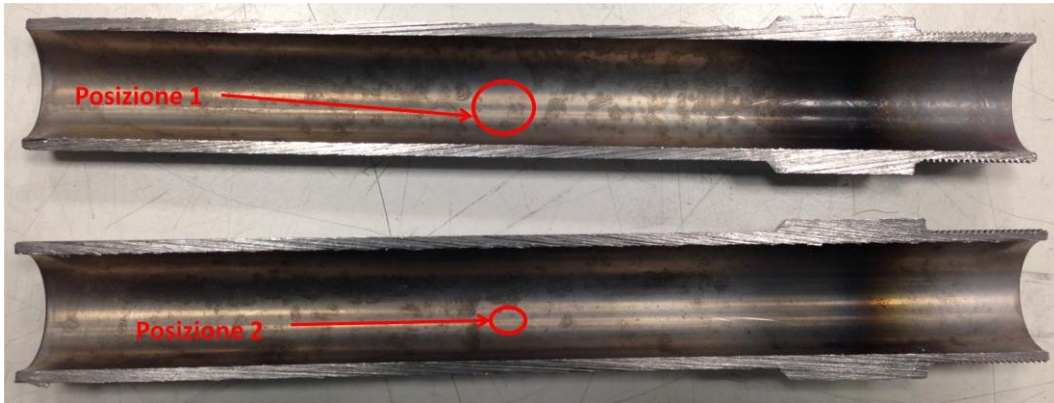


Figura A.1 Prova numero 3 (c.f.r. 3.4)

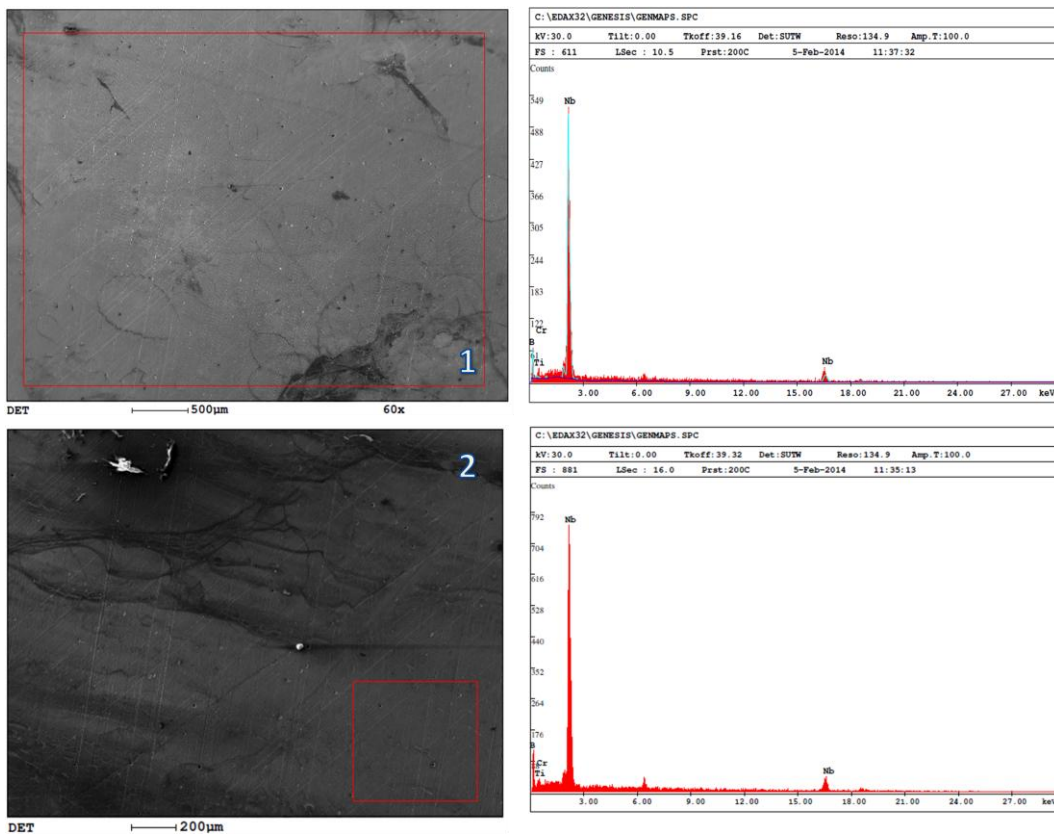


Figura A.2 Immagini SEM e spettro EDX delle due posizioni analizzate

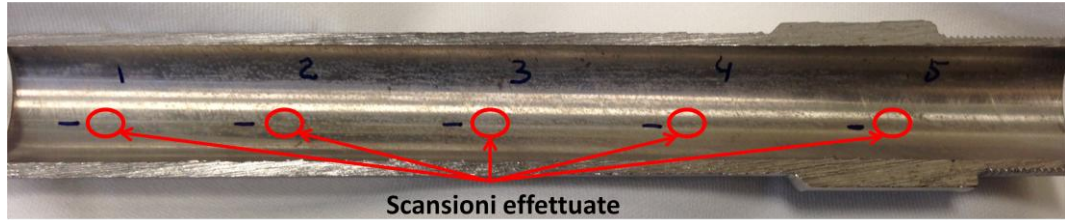


Figura A.3 Prova numero 3 (c.f.r. 3.4)

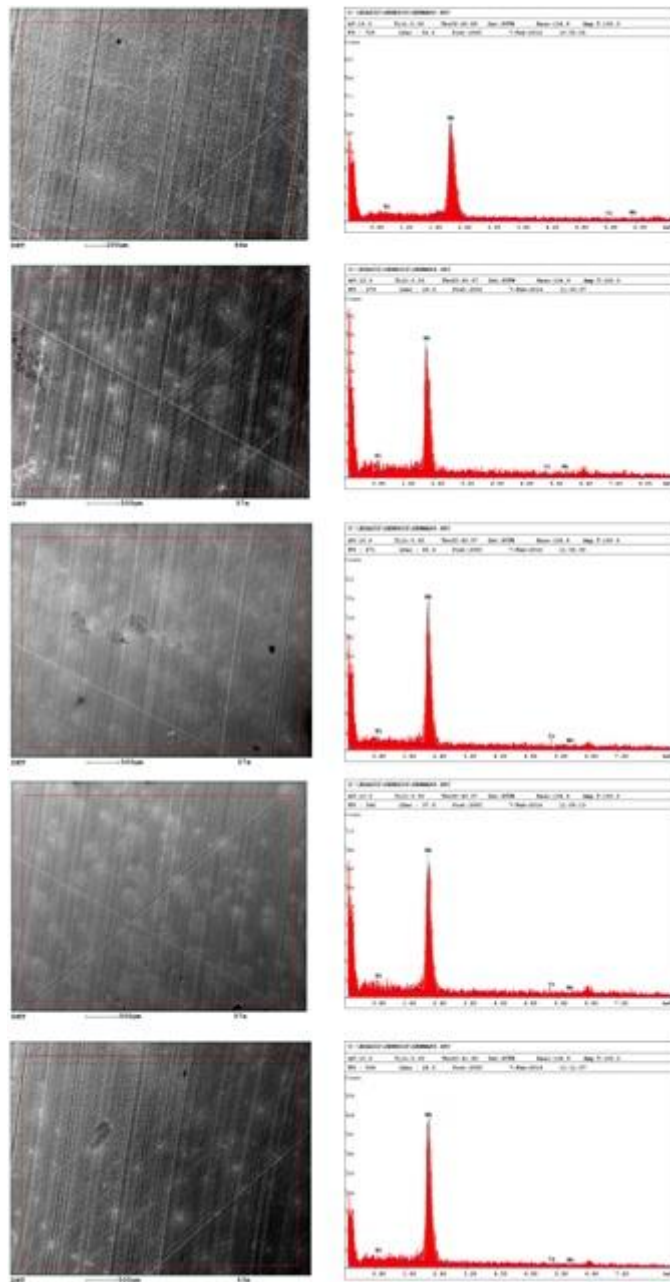


Figura A.4 Immagini SEM e spettro EDX delle cinque posizioni analizzate

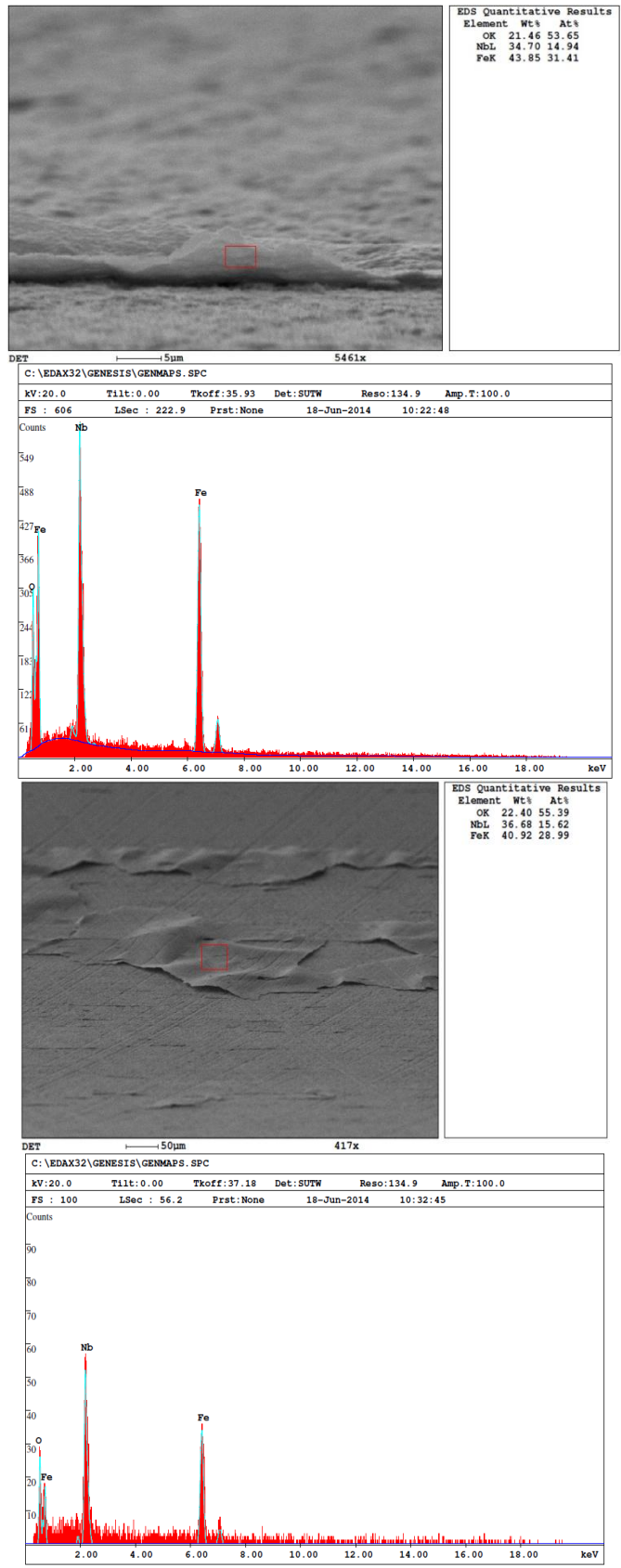


Figura A.5 Immagini SEM e spettri EDX con substrato in RF (cfr 4.2.1)

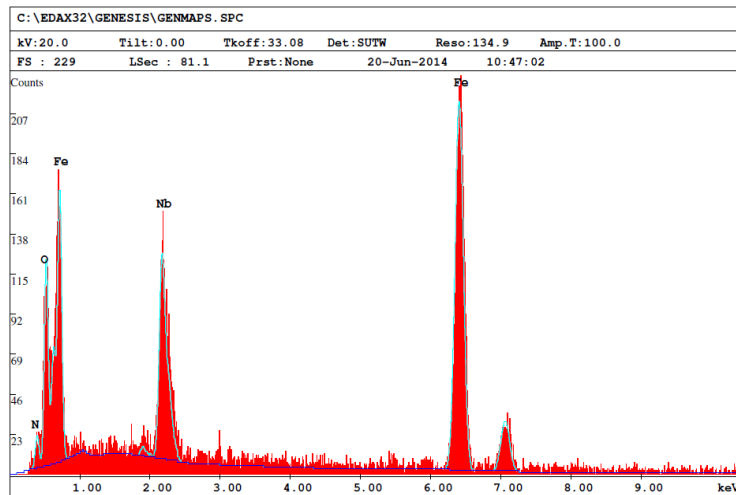


Figura A.6 Spettro EDX con substrato in DC (cfr 4.3.1)

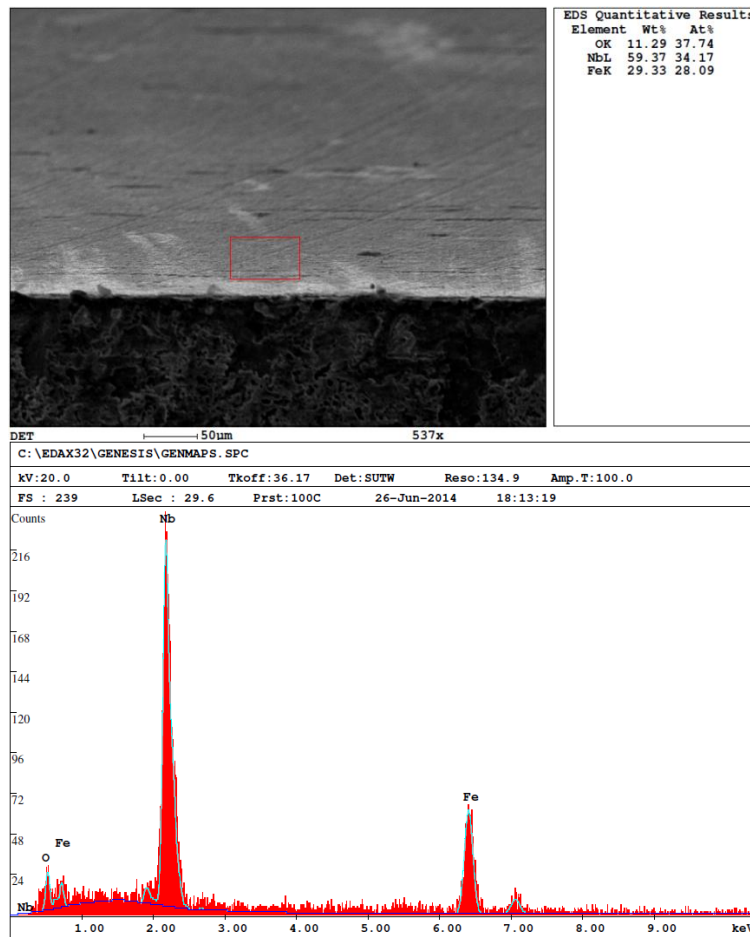


Figura A.7 Immagine SEM e spettro EDX con substrato in DC (cfr 4.3.1)

Appendice B

Qui di seguito vengono riportate le immagini ottenute dall'analisi tramite microscopio elettronico a scansione (SEM).

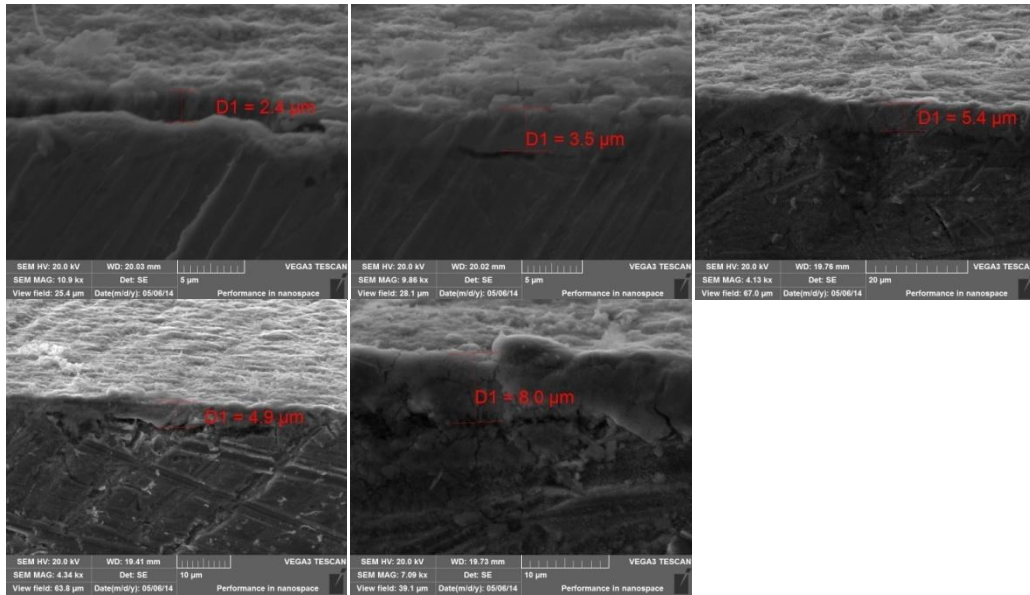
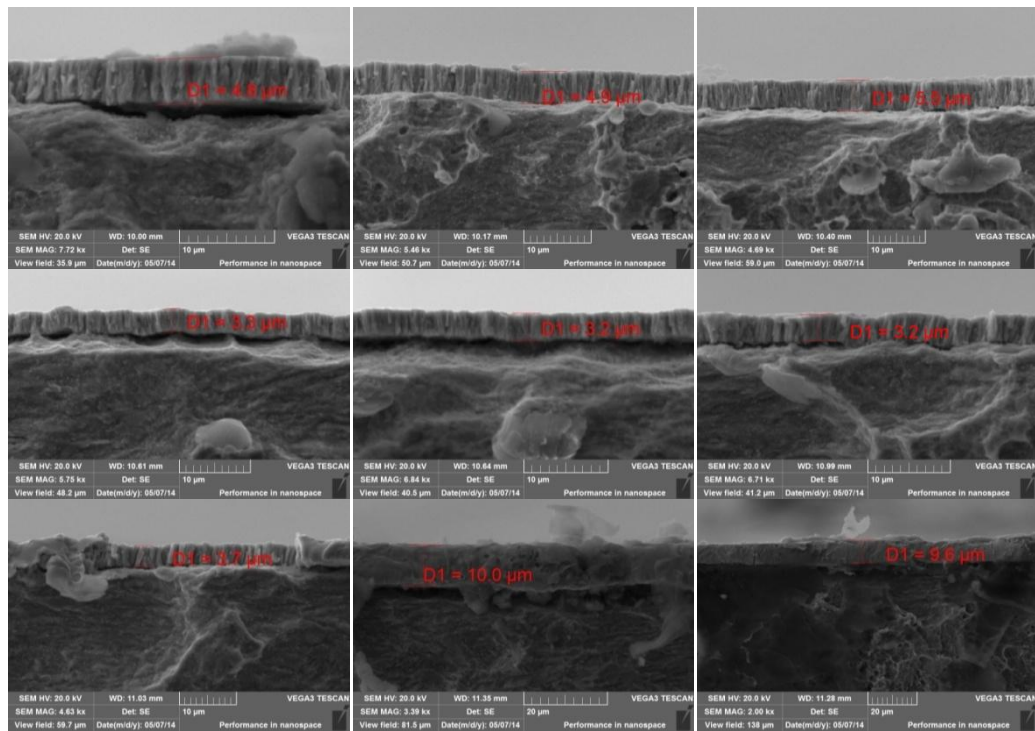


Figura B.1 campione lappato primo test (cfr 3.7.1.1)



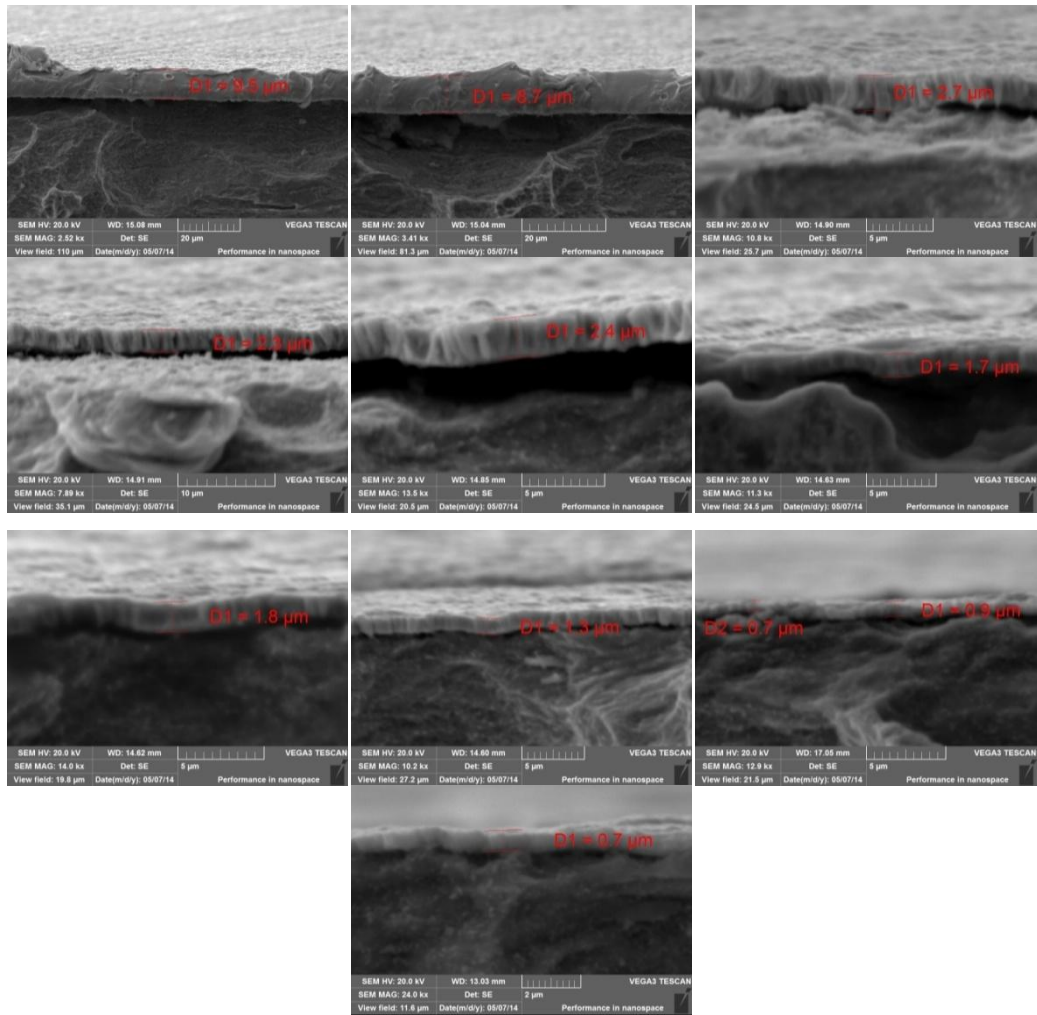


Figura B.2 *campione dopo etching primo test (cfr 3.7.1.1)*

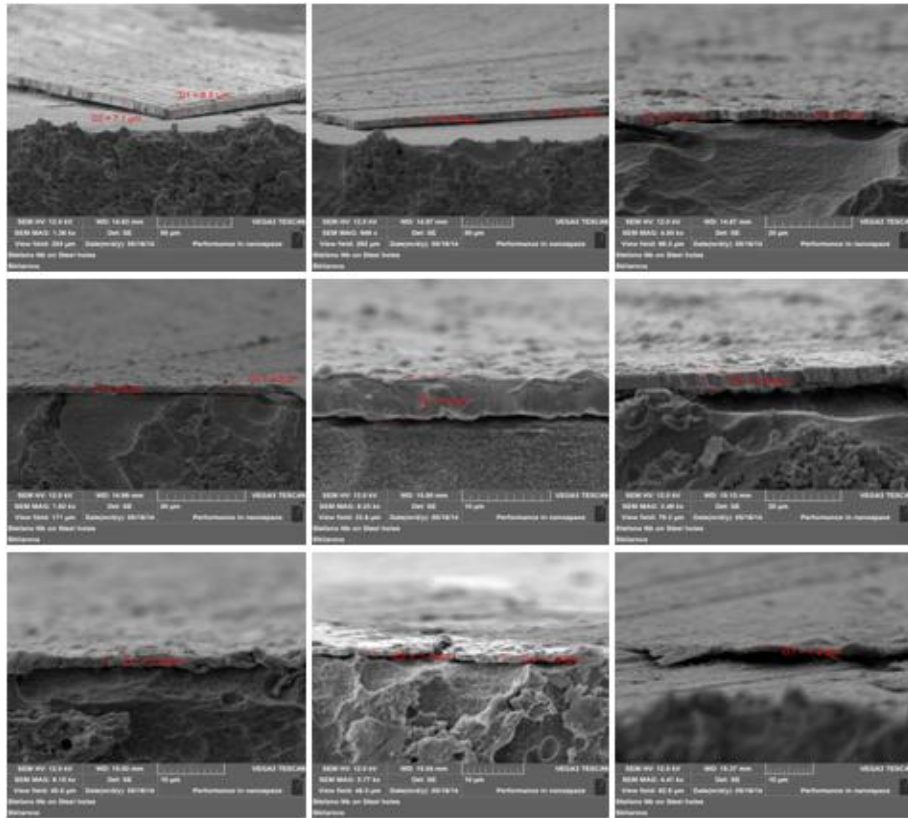


Figura B.3 Immagini SEM secondo test (cfr. 3.7.1.2)

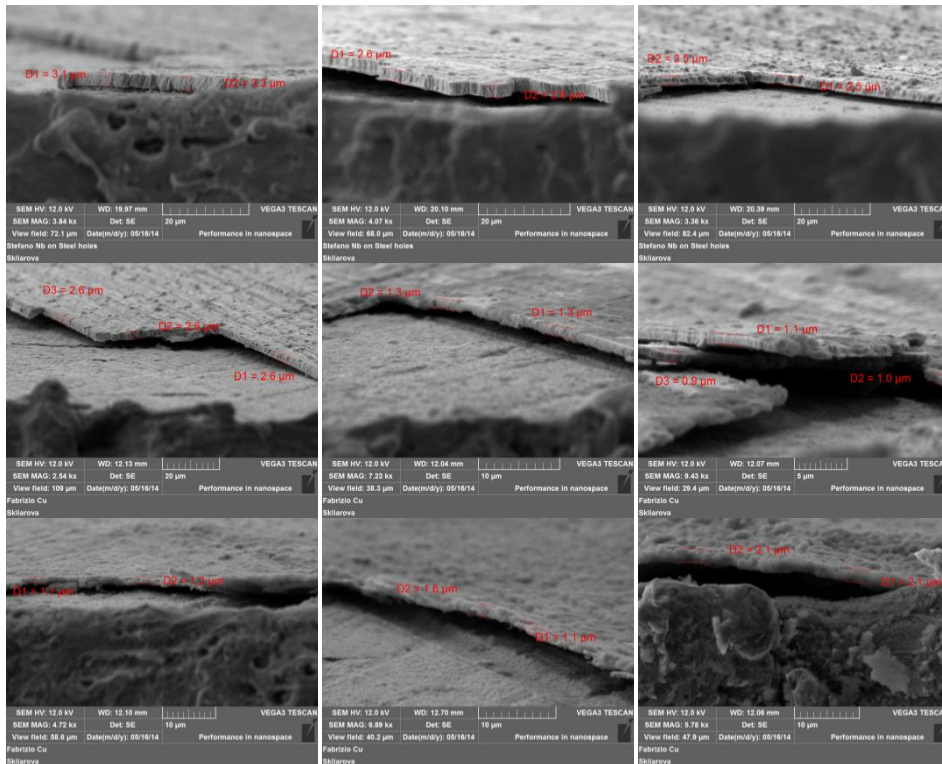


Figura B.4 Immagini SEM terzo test (cfr. 3.7.1.3)

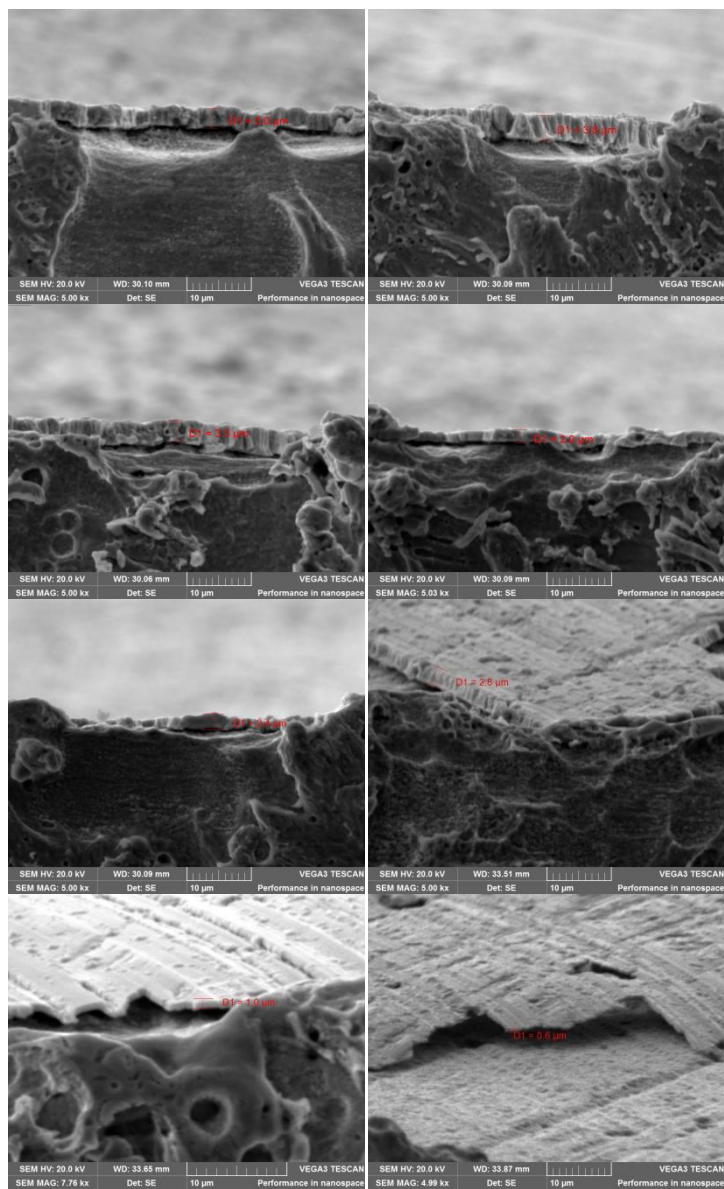


Figura B.5 Immagini SEM quarto test (cfr. 3.7.1.4)

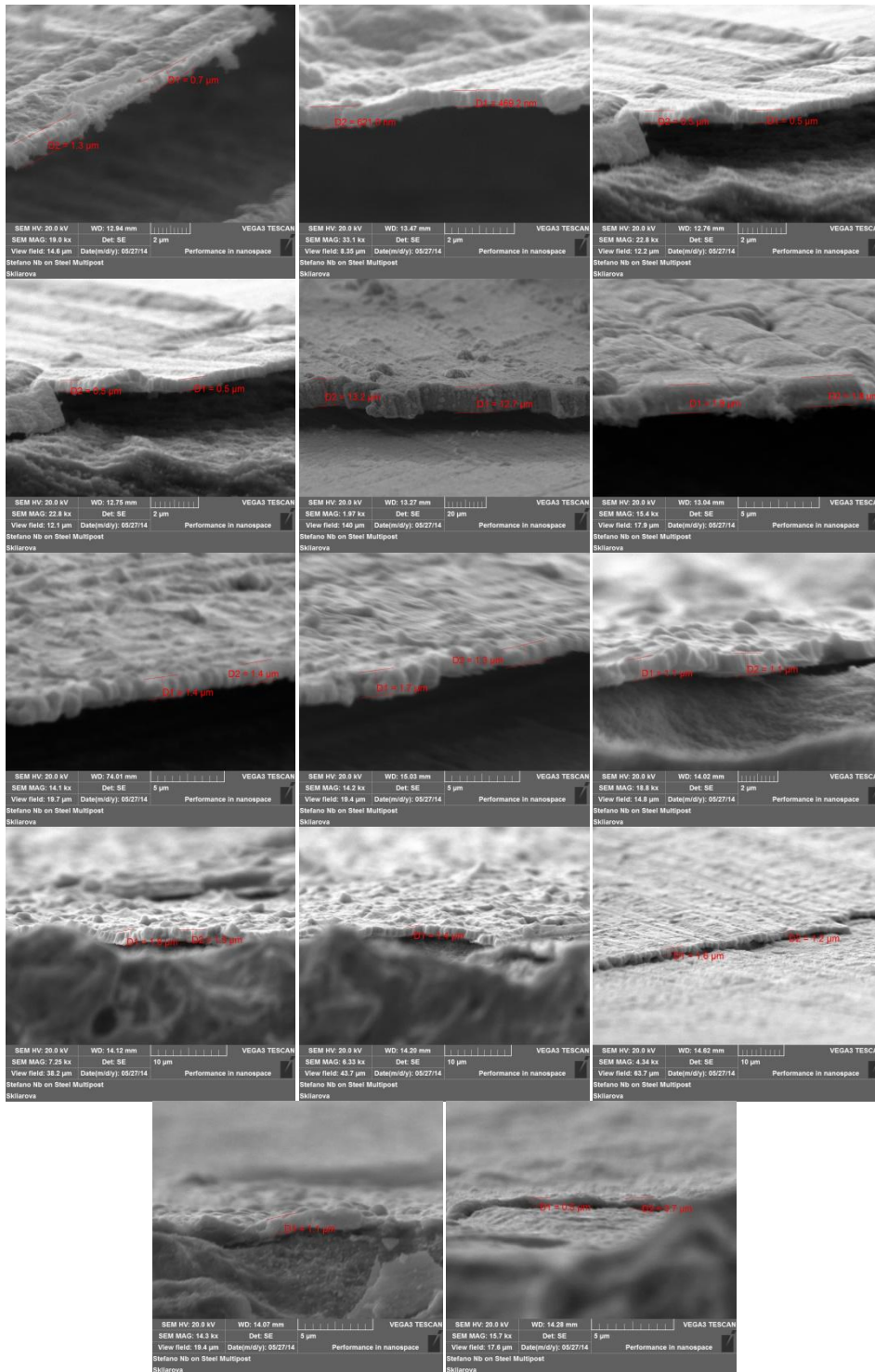


Figura B.6 Immagini SEM quinto test (cfr. 3.7.1.5)

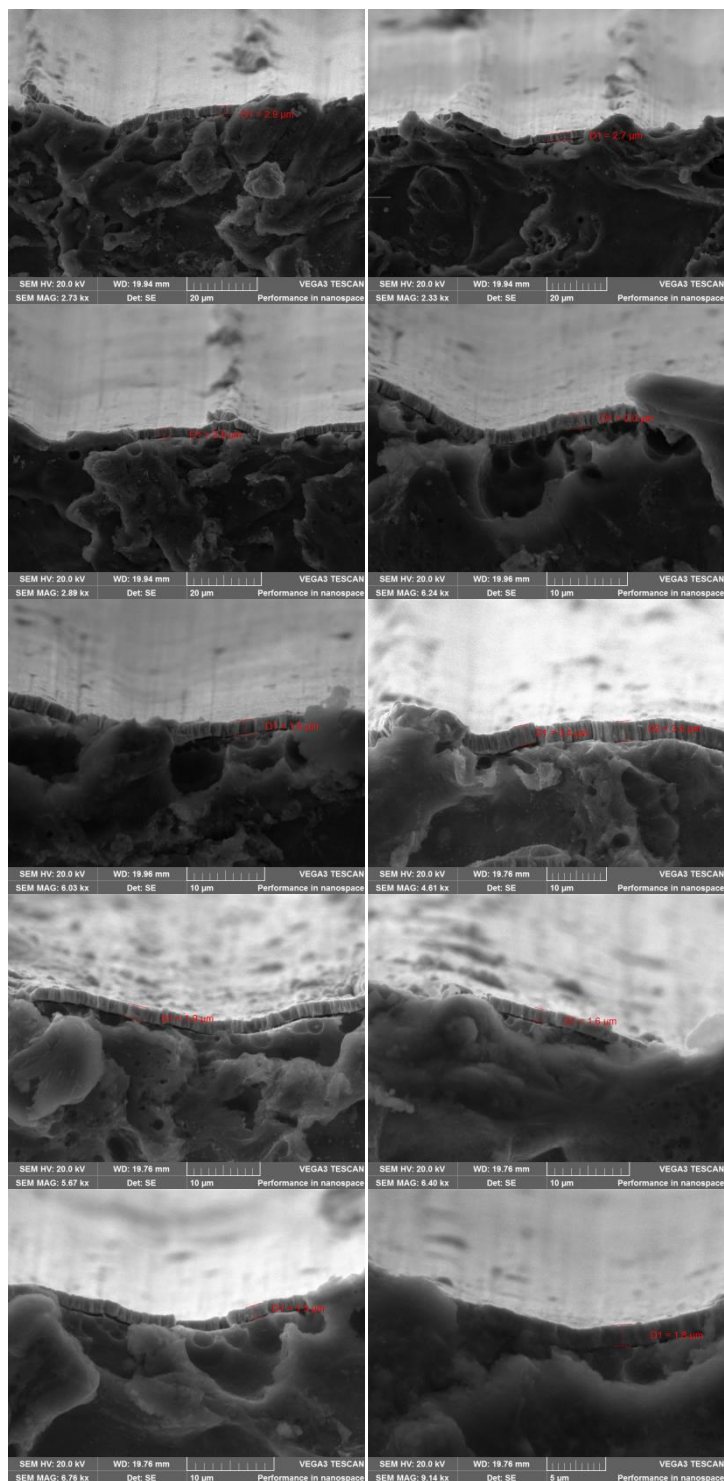


Figura B.7 Immagini SEM sesto test (cfr. 3.7.1.6)

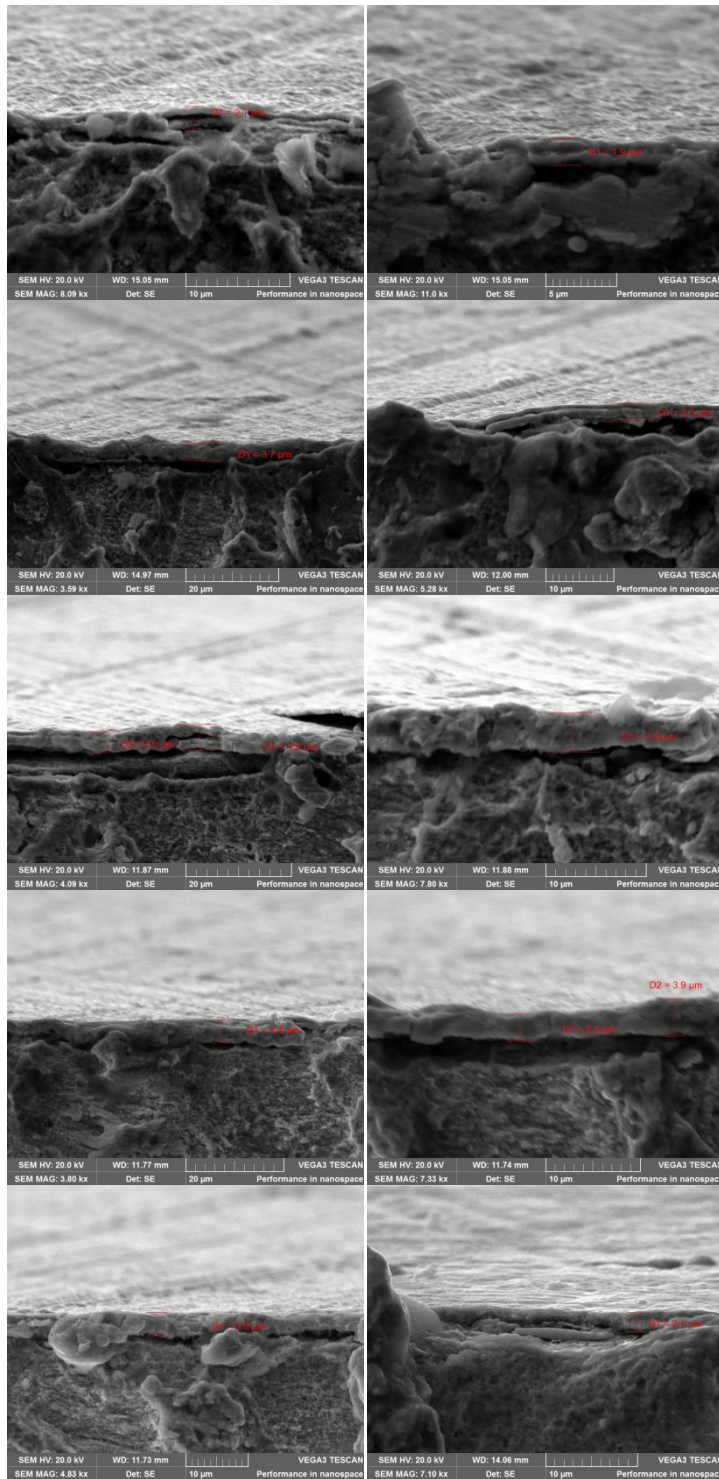


Figura B.8 Immagini SEM settimo test (cfr 4.3.1)

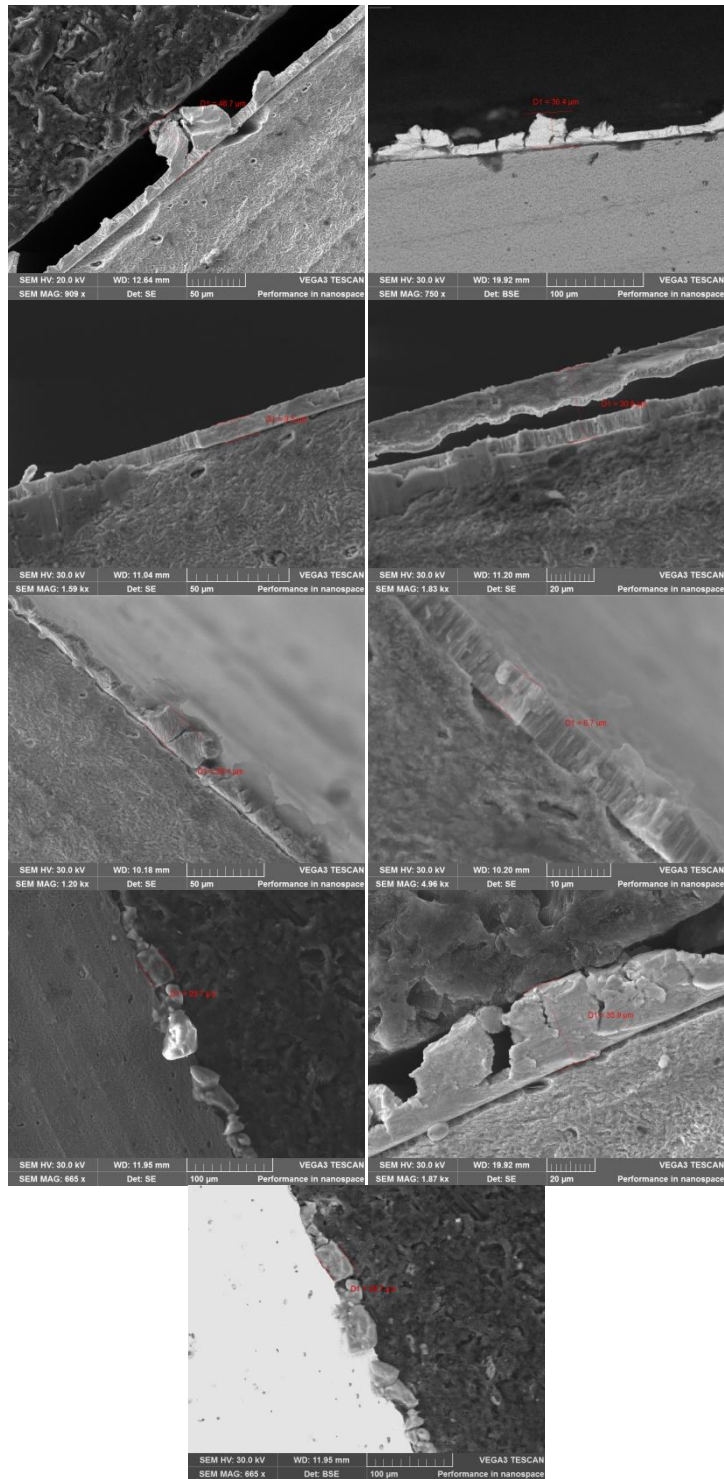


Figura B.9 Immagini SEM settimo test (cfr 4.3.1)

Riferimenti bibliografici

¹ Chirkov, D. V. (2009-2010) Master Thesis in Surface Treatments for Industrial Applications. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.

² *National Institute of Standards and Technology*, www.nist.gov/.

³ Thornton, J.A. (1990) *Handbook of plasma processing technology*, Westwood eds, Noyes Publications.

⁴ Menegatti, P. (2005-2006) Tesi di Master in Trattamenti di Superficie per l'Industria. INFN-Laboratori Nazionali di Legnaro, Università di Padova.

⁵ Rappo, S. (2013-2014) Tesi di Laurea Magistrale, Scienze MM.FF.NN. Università di Padova.

⁶ Gottfried, K.; Wehner, G.; Anderson, S. (1970) *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill book company.

⁷ Ferrario, B. (1999) *Introduzione alla tecnologia del vuoto, II ed.*, Patron Editore Bologna.

⁸ Benvenuti, C.; Calatroni, S.; Darriulat, P.; Peck, M.A.; Valente, A.M. *Physica* 2001, 351, 421-428.

⁹ Heim, G.; Kay, E.; *J. Vac. Sci. Technol.*; 1978, 15, 2.

¹⁰ Pira, C. (2006-2007) Tesi di Laurea Specialistica, Scienze MM.FF.NN. Università di Padova.

¹¹ Thornton, J.A.; Penfold, A.S. (1978) *Cylindrical Magnetron Sputtering*, Academic. Press, New York.

¹² Penfold, A.S. (1995) *Handbook of thin film process technology*, Bristol: IOP Publishing Ltd.

¹³ Martin, J. (1997) *Handbook of thin film process technology*, Noyes ed.

¹⁴ Frigo, A. (2004-2005) Tesi di Laurea, Scienze MM.FF.NN. Università di Padova.

¹⁵ Thornton, J.A. *J. Vac. Sci. Technol.* 1978, 15(2).

¹⁶ Mattox, D.M. (2010) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier.

¹⁷ www.wikipedia.org/

¹⁸ Misiano, C. (2013) *Thin film depositions: the Ion Plating technique*, Frascati.

¹⁹ Kovac, J.; Stock, H.R.; Zoch, H.W. *Jsemat* 2012, 2, 115-119.