



Ricerca di Sistema elettrico

# Sperimentazione preliminare della tecnica MetaMode mediante l'utilizzo della sorgente IBAD

A. Antonaia, A. Castaldo, S. Esposito, A. Guglielmo

## SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE DELLA TECNICA METAMODE MEDIANTE L'UTILIZZO DELLA SORGENTE IBAD

A. Antonaia, A. Castaldo, S. Esposito, A. Guglielmo (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Solare Termodinamico

Obiettivo: Sviluppo di strati sottili ceramici e metallici ad alta compattezza e densità

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei, ENEA

*Si ringrazia per la fattiva collaborazione nell'espletamento delle attività sperimentali il Dott. Antonio D'Angelo della ditta Archimede Solar Energy*

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 STATO DELL'ARTE .....	5
2.2 CRITICITÀ DELLA TECNICA METAMODE .....	8
2.3 DEPOSIZIONE DELL'OSSIDO D'ALLUMINIO.....	10
2.4 DEPOSIZIONE DEL NITRURO DI ALLUMINIO.....	15
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	20

## Sommario

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento aveva come obiettivo la realizzazione di ossidi e nitruri d'alluminio di buona qualità ottica mediante la tecnica del MetaMode.

L'attività sperimentale è stata preceduta da una ricerca bibliografica che aveva la finalità di individuare vantaggi e criticità della tecnica proposta per la realizzazione di ossidi e nitruri. La tecnica MetaMode era stata ideata e messa a punto per produrre film di ossido e nitruro di buona qualità ottica, con velocità di deposizione di un ordine di grandezza maggiore di quella possibile con magnetron sputtering reattivo convenzionale, evitando i ben noti problemi di uniformità di deposito e controllo di processo particolarmente critici per deposito reattivo su larga area. Nonostante questi vantaggi, la tecnica MetaMode presentava delle criticità peculiari che ne avevano limitata la diffusione. In particolare, uno degli aspetti più delicati era quello di ottenere un efficace isolamento tra la zona di deposito e la zona di reattiva sufficiente a preservare la superficie del/dei target metallici da processi di ossidazione e/o nitrurazione. Per adattare questa tecnica all'impianto di sputtering ENEA, nato come sistema di deposizione con la tecnica sputtering mediante catodi magnetron, è stato quindi necessario cambiare la filosofia di lavoro della tecnica Metamode, separando temporalmente piuttosto che spazialmente il processo di deposizione da quello di reazione, con un notevole allungamento dei tempi di processo. L'altro aspetto critico della tecnica MetaMode riguarda la sorgente ionica le cui caratteristiche tecniche dovevano essere molto flessibili in modo da garantire ampi margini di variazione del grado di ionizzazione e del livello di energia degli ioni del gas reattivo, e quindi, della reattività del gas stesso nella zona di reazione. La scelta è stata indirizzata verso una sorgente già presente in ENEA che, anche se non era in grado di soddisfare tutti i requisiti desiderati, aveva una buona probabilità di realizzare i materiali d'interesse per questo progetto riducendo al minimo l'investimento economico.

Apportate le necessarie modifiche all'impianto di deposizione, si è partiti con la deposizione degli ossidi d'Alluminio: numerosi test sperimentali sono stati condotti per determinare i parametri del processo di deposizione e del processo di ossidazione mediante i quali realizzare materiali con buona qualità ottica. Un'attenzione particolare è stata dedicata all'individuazione delle condizioni di processo che favorivano la crescita dell'ossido di qualità ottica desiderata nel minor tempo possibile.

L'attività sperimentale è proseguita mettendo a punto il processo di deposizione del nitruro d'Alluminio: in questo caso i margini di manovra che si avevano sulla scelta dei parametri di processo erano piuttosto limitati a causa del basso potere reattivo dell'Azoto rispetto a quello dell'Ossigeno. In pratica, le condizioni di processo per ottenere un materiale con buona qualità ottica sono risultate poco modificabili intorno al punto di lavoro individuato tanto da poter essere considerate univoche.

## 1 Introduzione

L'attività di ricerca descritta in questo documento aveva come obiettivo quello di sviluppare i processi di deposizione di ossidi e nitruri ceramici mediante la tecnica MetaMode. I materiali che si dovevano depositare con questa tecnica erano l'ossido e il nitruro d'Alluminio.

In letteratura sono stati individuati ed analizzati diversi articoli e brevetti che utilizzavano la tecnica dell'ossidazione e/o nitrurazione di sottili strati metallici per depositare materiali ceramici e, nella quasi totalità dei casi esaminati, queste tecniche di deposizione di ossidi e nitruri erano applicate per la produzione industriale. Fra i principali gruppi industriali che adottano questa tecnica, vi erano l'Optical Coating Laboratory Inc. (OCLI) e la Gryphon Products, aziende americane specializzate nella progettazione, realizzazione e vendita di prodotti per applicazione nel settore dell'ottica. In letteratura sono stati trovati anche diversi brevetti di sorgenti a fascio ionico che potenzialmente potevano essere impiegate per nitrurare e/o ossidare film metallici. Generalmente questi brevetti sono stati sviluppati dai dipartimenti di ricerca e sviluppo di alcuni gruppi produttori di sorgenti da vuoto per la deposizione di film sottili, quali la CCR Technology GmbH e la GPI Inc..

L'attività di ricerca bibliografica è stata propedeutica per la definizione di alcuni requisiti che dovevano possedere l'impianto di deposizione e la sorgente ionica affinché risultassero potenzialmente idonei ed efficaci per la deposizione di film ceramici con la tecnica di MetaMode. Una volta stabiliti i principali requisiti dell'impianto di deposizione e della sorgente ionica, il passo successivo è stato quello di verificare se l'impianto di sputtering ENEA e la sorgente ionica acquistata in precedenza per implementare la tecnica IBAD sempre sull'impianto di sputtering ENEA, fossero adatti per realizzare gli ossidi e nitruri d'Alluminio. Definita la procedura d'utilizzo dell'impianto ENEA in modalità MetaMode e stabilita l'idoneità della sorgente, sono stati condotti una serie test sperimentali per individuare le migliori condizioni di deposizione per realizzare film di ossidi e nitruri d'Alluminio di buona qualità ottica.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Stato dell'arte

La ricerca bibliografica sulla tecnica di deposizione MetaMode non è stata particolarmente fruttuosa; dai pochi articoli recuperati, emergeva che tale tecnica era stata ideata e messa a punto per produrre film di ossido e nitruro di buona qualità ottica con velocità di deposizione di un ordine di grandezza maggiore di quella possibile con magnetron sputtering reattivo convenzionale, consentendo di bypassare i ben noti problemi di uniformità di deposito e controllo di processo particolarmente critici per deposito reattivo su larga area.

La tecnica MetaMode è stata applicata dalla OCLI per depositare ad alta velocità ossidi di alluminio; il processo sviluppato dalla OCLI depositava uno strato molto sottile di metallo (5 Å o meno) nella "zona di deposizione" della camera di processo e, successivamente, ossidava questo strato nella "zona di reazione" della stessa camera. Una sorgente ionica forniva agli ioni chimicamente attivi energia sufficiente a penetrare nel sottile strato metallico cresciuto nella zona di deposizione della camera da vuoto; l'ammontare di energia fornito, tuttavia, doveva essere sufficientemente basso da non causare un significativo re-sputtering del film in crescita sul substrato. Secondo gli studi condotti dalla OCLI per depositare strati di allumina, un valore dell'energia degli ioni di ossigeno pari a 20 eV era sufficiente ad ossidare 5 Å di alluminio [1]. Alternando deposizione ed ossidazione del metallo, potevano essere fabbricati sia un singolo strato spesso che strutture multistrato. La tecnica MetaMode implementata dalla OCLI era idonea anche per la deposizione di strati di nitruri, effettuando una nitrurazione in luogo dell'ossidazione del metallo depositato. Per realizzare nella pratica quanto descritto, l'impianto sviluppato dalla OCLI prevedeva una prima zona in cui si depositava un sottile strato metallico per DC sputtering in ambiente di

gas non reattivo (Ar), e una seconda zona detta di reazione in cui, mediante una sorgente ionica a bassa energia alimentata da specie reattive quali O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> (individualmente o come miscela), si trasformava lo strato metallico in stato ceramico. La figura 1 riporta una vista schematica in piano dell'impianto della OCLI. Uno degli aspetti più critici da affrontare nella realizzazione di impianti di deposizione mediante la tecnica MetaMode è l'isolamento tra la zona di deposizione e quella di reazione. A tal proposito la OCLI suggeriva diversi accorgimenti per separare le zone come quello di progettare la camera di processo e il porta-substrati con un'opportuna geometria, di montare schermi deviatori (baffling) sui catodi o in altre zone della camera di processo, di utilizzare sistemi e punti d'immissione del gas non reattivo separati e lontani da quello del gas reattivo ma, soprattutto, di impiegare sistemi di pompaggio differenziale.

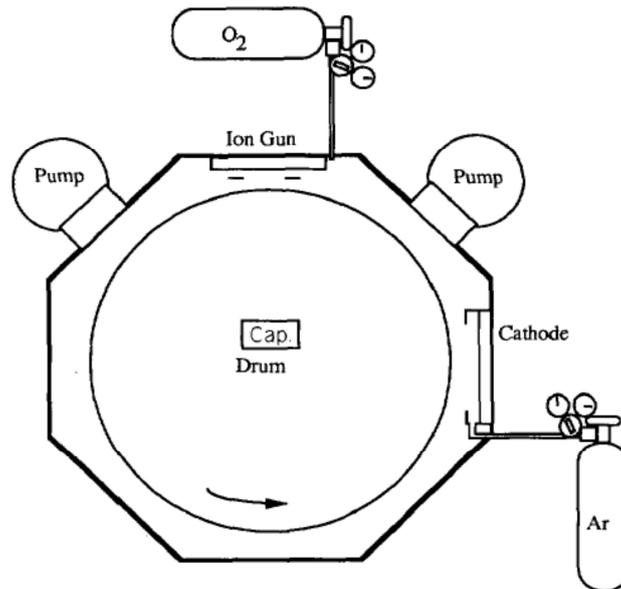


Figura 1. Vista schematica in piano di un sistema MetaMode

E' opportuno sottolineare che di fatto questi accorgimenti potrebbero non risultare sufficienti per ottenere una completa separazione della zona reattiva da quella non reattiva. Nonostante ciò, il processo di deposizione tramite tecnica MetaMode può essere efficacemente condotto purché sia verificata la condizione fondamentale di catodo operante essenzialmente nel modo metallico della curva d'isteresi del processo reattivo (definito come regime nel quale sono estratti dalla superficie del target solo atomi di metallo e la superficie stessa del target risulta essere metallica e quindi non avvelenata), modalità che dà luogo alla più alta velocità di deposizione del metallo e, quindi, del materiale ceramico.

La sorgente a fascio ionico dell'impianto di deposizione era stata progettata direttamente dalla OCLI ed è illustrata in figura 2. In questa sorgente l'anodo era modellato in maniera che le linee di campo elettrico risultassero perpendicolari alle linee del campo magnetico generato dal magnetron. Pertanto, gli elettroni generati nel plasma effettuavano dei percorsi a spirale intorno alle linee del campo magnetico incrementando la produzione di ioni (ioni ossigeno) che, una volta generati, venivano accelerati dall'anodo verso il substrato. Lo ione, una volta impattato il sottile film metallico depositato sul substrato, reagiva con il metallo stesso formando l'ossido.

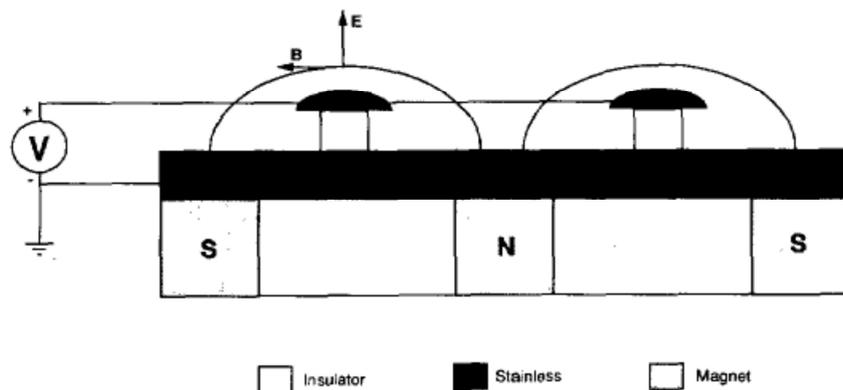


Figura 2. Schema di funzionamento della sorgente impiegata per la deposizione dell'allumina

La OCLI ha registrato una serie di brevetti per depositare su substrati piani e non piani materiale ceramico mediante la tecnica MetaMode [2 e 3]. In figura 3 è illustrato un sistema di deposizione dell'OCLI con tamburo cilindrico rotante su cui sono montati substrati di forma tubolare. Il sistema era progettato in modo da separare efficacemente la zona dello sputtering dalla zona di reazione mediante una serie di accorgimenti quali la forma del porta-substrati, le zone di immissione dei gas nonché la creazione di zone a pompaggio differenziato con un'appropriata disposizione dei sistemi di pompaggio.

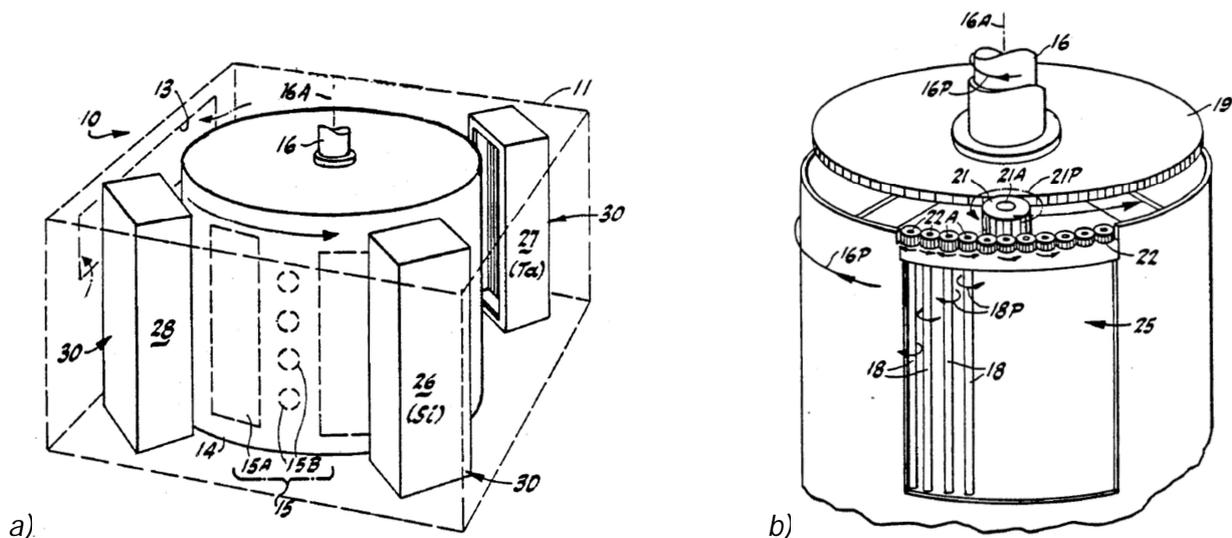


Figura 3. a) Vista schematica semplificata del sistema di deposizione OCLI e b) vista schematica del tamburo su cui sono montati i tubi-substrati.

Un'altra azienda che ha adottato la tecnica della deposizione di strati ceramici mediante l'ossidazione e/o la nitrurazione di sottili strati metallici è la Gryphon Products, un'azienda americana che negli anni '80 era specializzata nella progettazione, realizzazione e vendita di prodotti per applicazioni nel settore dell'ottica. La figura 4 illustra in maniera schematica l'impianto utilizzato da questa ditta per depositare soprattutto ossidi ed, in particolare, ossido di alluminio. Anche quest'impianto prevedeva una zona, detta camera di processo, in cui si depositava mediante un processo di sputtering convenzionale un sottile film metallico e una seconda camera, detta di reazione, dove avveniva la formazione dell'ossido.

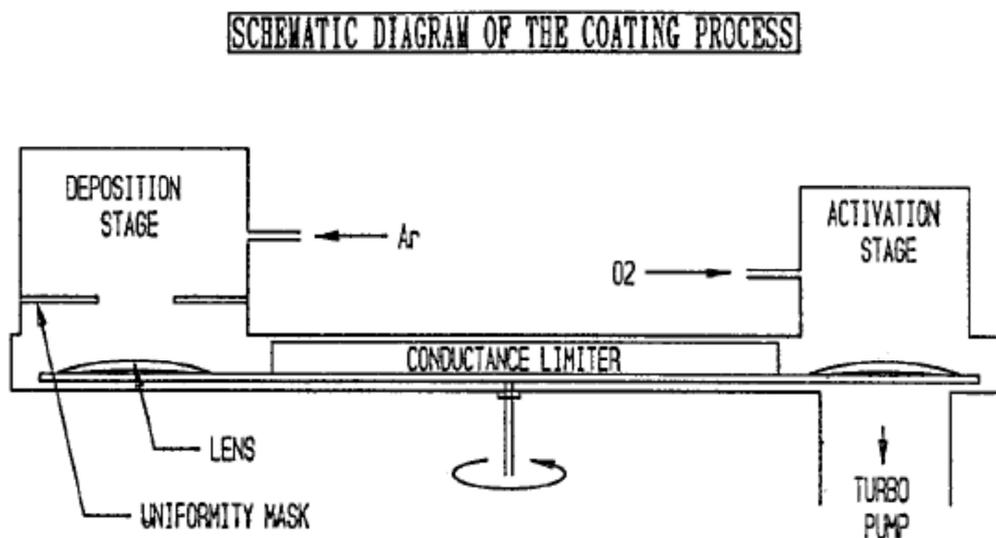


Figura 4. Descrizione schematica dell'impianto della Gryphon Products

Il sistema visto in piano ha forma di un cerchio, dove sono collocate in posizione simmetrica le due camere, quella di processo e quella di reazione. L'isolamento tra le due camere è stato realizzato sia mediante un pompaggio differenziale sia mediante dei limitatori meccanici di conduttanza, in questo modo l'atmosfera chimicamente attiva della camera di reazione non poteva entrare nella zona di sputtering. Anche il porta-substrati era di forma circolare e ruotando consentiva il trasferimento del substrato dalla zona di deposito a quella di reazione, dove avveniva l'interazione con il gas reattivo.

Maggiori dettagli sul sistema sviluppato dalla Gryphon Products possono essere acquisiti dal brevetto che hanno registrato negli Stati Uniti nel Dicembre 1983 [4].

## 2.2 Criticità della tecnica MetaMode

La ricerca bibliografica aveva mostrato che la tecnica di deposizione MetaMode, rispetto ad altre tecniche di sputtering reattivo, poteva essere considerata molto promettente per i seguenti motivi:

1. maggiori velocità di deposizione di rivestimenti a film sottili a base di ossidi e nitruri;
2. possibilità di realizzare materiali con buone qualità ottiche;
3. migliore uniformità di deposito nel caso di applicazioni su larga area.

A fronte di questi vantaggi, la tecnica MetaMode presentava delle criticità peculiari che ne avevano limitata la diffusione. Alcune di queste criticità sono di seguito riportate:

1. l'ottenimento di un efficace isolamento tra la zona di deposito e quella reattiva sufficiente a preservare la superficie del/dei target metallici da processi di ossidazione/nitrurazione (possibili a causa della presenza di ioni ossigeno e/o azoto attivati dalla glow reattiva), ovvero far operare i target nel modo metallico della curva d'isteresi del processo reattivo, modo che risulta ad elevata velocità di deposizione;
2. un sistema di movimentazione in grado di effettuare lo spostamento di precisione ed a varie velocità del substrato nella zona reattiva, nella zona di deposito e tra le due zone;
3. un sistema di alimentazione dei catodi magnetron in grado di garantire plasmi stabili anche a basse potenze erogate in modo da poter depositare strati sufficientemente sottili da ossidare/nitrurare nella zona reattiva;

4. una sorgente ionica dalle caratteristiche tecniche molto flessibili in modo da avere ampi margini di variazione del grado di ionizzazione e del livello di energia degli ioni del gas reattivo, e quindi, della reattività del gas stesso, nella zona di reazione.

L'impianto di sputtering ENEA sul quale si voleva implementare la tecnica di MetaMode nasceva come sistema di deposizione con la tecnica sputtering mediante catodi magnetron, pertanto, presentava delle limitazioni riguardanti soprattutto l'isolamento tra la zona di deposito e quella reattiva che lo rendevano poco adatto a depositare film sottili con la tecnica MetaMode. L'unico modo per usare quest'impianto con la tecnica MetaMode era quello di isolare il processo di deposizione da quello di reazione temporalmente invece che spazialmente. In pratica, il processo di deposizione e quello di reazioni dovevano essere eseguiti in tempi diversi attendendo un tempo sufficiente fra i due processi per svuotare la camera dai gas di processo e per pulire la superficie dei target metallici di cui si voleva depositare l'ossido o il nitrato. Adottando questo escamotage l'isolamento era sicuramente garantito a discapito dei tempi di processo che si allungavano notevolmente.

Per quanto riguarda la seconda criticità della tecnica MetaMode, la meccanica di movimentazione dell'impianto di sputtering ENEA consentiva di avere una buona precisione nel posizionamento del substrato davanti al target metallico ed alla sorgente ionica, e le velocità di traslazione e rotazione del porta-substrati variavano in un ampio intervallo consentendo la deposizione di strati anche molto sottili di metallo; questa condizione era molto importante per depositare con la tecnica MetaMode, prevedendo questa tecnica la deposizione di strati metallici anche di pochi Angstrom da ossidare o nitrare.

La terza criticità riguardava l'alimentazione dei catodi: nel caso in esame l'impianto di sputtering ENEA possedeva un sistema di alimentazione particolarmente flessibile che offriva la possibilità di avere condizioni di plasma stabile anche per basse potenze erogate.

L'ultima criticità riguardava la sorgente ionica che doveva essere scelta in modo da avere precise caratteristiche tecniche, in particolare, l'intensità della corrente del fascio ionico, l'energia degli ioni del fascio e il grado di ionizzazione del gas reattivo, ossigeno e/o azoto, erano i parametri di processo in base ai quali scegliere la sorgente per la tecnica MetaMode. In generale, una sorgente per processo MetaMode doveva essere in grado di fornire buoni livelli di densità di corrente del fascio di ioni del gas reattivo (qualche mA/cm<sup>2</sup>) e valori dell'energia degli ioni sufficientemente alta a penetrare sottili strati metallici, ma non troppo alta da far prevalere il fenomeno dell'erosione rispetto a quello della deposizione. Purtroppo, la ricerca bibliografica aveva evidenziato che le informazioni disponibili sulle condizioni di processo erano molto scarse, le uniche disponibili erano quelle fornite dall'azienda tedesca CCR Technology, che aveva prodotto una serie di ossidi e nitruri operando con sorgenti dalle seguenti caratteristiche tecniche:

1. densità di corrente del fascio ionico: 0.05-1.8 mA/cm<sup>2</sup>
2. energia degli ioni: 10-250 eV
3. grado di dissociazione: fino al 90%

Gli intervalli di variabilità di queste grandezze di processo sono abbastanza ampi per cui, anche sulla base dell'esperienza acquisita negli anni dai ricercatori ENEA su processi di deposizione simili, si era abbastanza confidenti sul fatto che si potevano individuare negli intervalli dati le condizioni ottimali di processo. La sorgente ionica montata sull'impianto di sputtering ENEA era una EH200 della KRI. Questa sorgente era montata in modo che il suo asse di simmetria formasse con la perpendicolare alla superficie del substrato un angolo di 15° (vedi figura 5). In questa configurazione la distanza tra il cannone ionico e il substrato risultava pari a 11 cm. La sorgente EH200 consentiva di far variare l'energia degli ioni tra 25 e 200 eV con una densità di corrente inversamente proporzionale al potenziale di catodo. Nelle condizioni ottimali di funzionamento del cannone ionico ottenute per una pressione in camera di processo di 0.2 µbar, si aveva 1 A di corrente alla massima energia di 200 eV degli ioni. Tenuto conto che la divergenza del fascio ionico era intorno ai 45° e che la distanza tra cannone e substrato era intorno agli 11 cm, la densità di corrente che impattava il substrato rientra sicuramente nell'intervallo precedentemente definito. L'unico parametro che non poteva essere soddisfatto era quello che riguarda il grado di dissociazione; nessuna informazione

veniva fornita a tal proposito dalla casa costruttrice, l'unica cosa sicura era che le sorgenti CCR erano le uniche sul mercato che riuscivano a raggiungere gradi di dissociazione così alti. In conclusione, anche se non potevano essere soddisfatti tutte le caratteristiche tecniche desiderate, era molto alta la probabilità di individuare una modalità di funzionamento della sorgente EH200 che consentisse di produrre i materiali d'interesse per questo progetto. Infine, un aspetto assolutamente da non sottovalutare era che questo tipo di scelta consentiva di limitare al massimo i costi d'implementazione della tecnica MetaMode sull'impianto di sputtering ENEA.

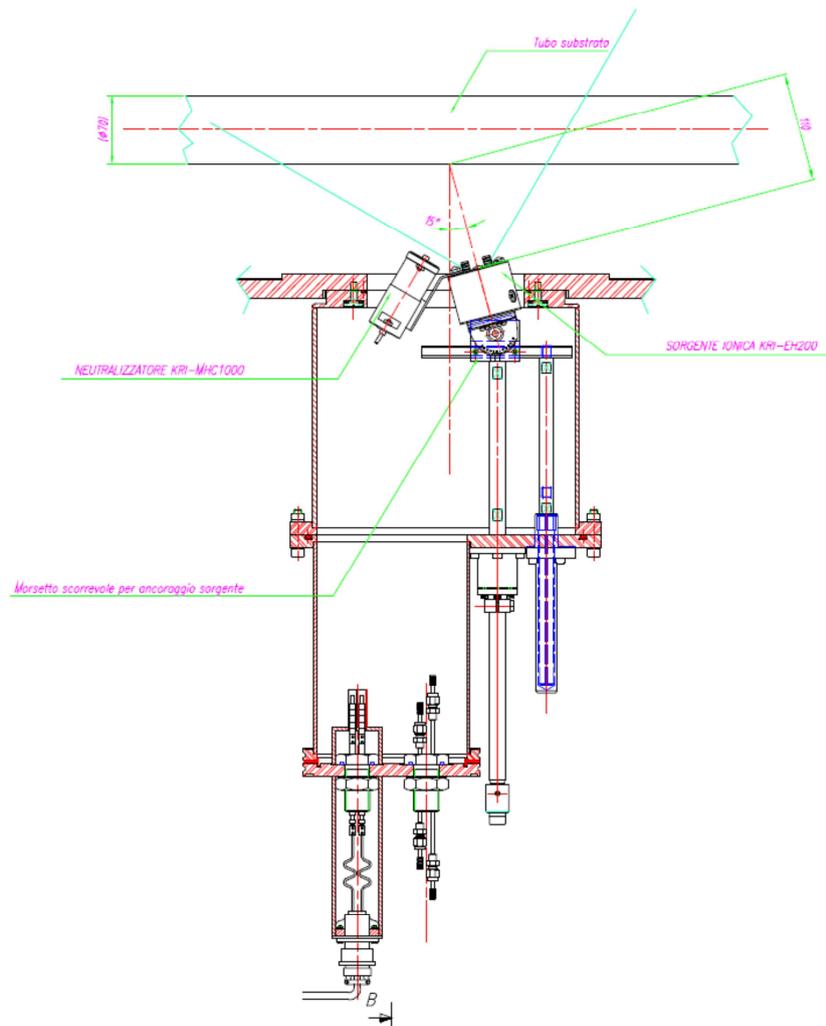


Figura 5. Geometria di montaggio del cannone ionico per la tecnica MetaMode

### 2.3 Deposizione dell'ossido d'Alluminio

L'allumina è stata la prima ceramica depositata con la tecnica MetaMode. Come substrati per i film depositati sono stati usati substrati di vetro trasparenti. Il primo deposito eseguito è stato quello del solo film di Alluminio in modo da stabilire quale fosse lo spessore di Alluminio che bisognava ossidare a ogni ciclo con il cannone ionico. I parametri di processo utilizzati per depositare l'Alluminio sono riportati in tabella 1. In questa tabella sono riportati anche lo spessore e la velocità di deposizione del film d'Alluminio. Il passo successivo è stato quello di alternare un pendolamento davanti al target metallico con i parametri di processo di tabella 1 con un pendolamento davanti al cannone ionico con i parametri di processo di tabella 2. Il processo di deposizione e il processo di ossidazione sono stati ripetuti più volte in modo da

avere uno spessore significativo dell'ossido di Alluminio. Lo spessore e la velocità di deposizione del primo campione realizzato (MAI2O3\_001) sono riportati in tabella 2.

Tabella 1. Parametri di processo utilizzati per realizzare il film d'Alluminio e relativa velocità di deposizione

Campione	Potenza di sputtering (W)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
Al_Q27	1000	10	60	4000	40	700	17.5

Tabella 2. Parametri di processo utilizzati per realizzare il campione MAI2O3\_001 e relativa velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
MAI2O3_001	100	0.2	60	500	20	590	29.5

Il campione MAI2O3\_001 è stato caratterizzato otticamente nell'intervallo spettrale 300-2500 nm mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica, utilizzando per la misura della riflettanza e trasmittanza uno spettrofotometro lambda 900 della Perkin-Elmer equipaggiato con una sfera integratrice di 15 cm di diametro. La figura 6 riporta l'indice di rifrazione e il coefficiente di estinzione di questo campione da cui si evince che l'assorbimento era ancora significativo fino a 900 nm, mentre la caratteristica principale dell'allumina è quella di essere praticamente trasparente nell'intervallo spettrale 300-2500 nm. Il valore molto alto del coefficiente d'estinzione suggeriva di ridurre la velocità di deposizione dell'Alluminio, riduzione ottenuta mediante l'aumento della velocità di traslazione del porta-substrato. Il secondo campione (MAI2O3\_002) è stato quindi depositato con una velocità di traslazione di 6000 mm/min e la velocità di deposizione prevista in questo caso era pari a 11.66  $\text{\AA}/\text{ciclo}$ . Oltre la velocità di traslazione, è stato modificato anche il numero complessivo dei pendolamenti del porta-substrato davanti al target in modo da compensare la riduzione di materiale depositato per ogni pendolamento a causa dell'aumento della velocità di traslazione.

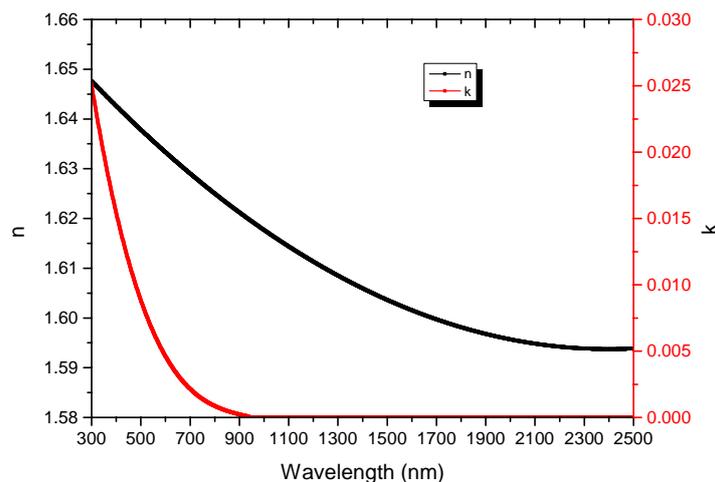


Figura 6. Indice di rifrazione a) e coefficiente d'estinzione b) del film MAI2O3\_001 depositato con la tecnica MetaMode

In tabella 3 sono riportati i parametri utilizzati per ossidare il secondo film d'Alluminio che sono gli stessi utilizzati per ossidare il primo film ed in più sono riportati il numero di cicli, lo spessore finale del film e la velocità di deposizione. Il campione MAI2O3\_002 è stato quindi caratterizzato otticamente e la figura 7 riporta i parametri ottici a confronto con quelli del campione MAI2O3\_001. Come si può vedere il film

realizzato era già un'allumina di buona qualità ottica essendo praticamente nulla l'assorbanza in tutto l'intervallo spettrale. Prima di continuare con l'attività sperimentale è stato depositato un altro campione nelle stesse condizioni del campione MAI2O3\_002 per verificare la ripetibilità del processo. In tabella 3 e in figura 7 sono riportate rispettivamente le velocità di deposizione e gli n e k di questo ultimo campione (MAI2O3\_004). Come si può vedere dalla tabella 3 e dalla figura 7, il processo in questione si contraddistingueva per la buona ripetibilità.

Tabella 3. Parametri di processo utilizzati per realizzare i campioni MAI2O3\_002 e MAI2O3\_004 con le relative velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
MAI2O3_002	100	0.2	60	500	30	477	15.9
MAI2O3_004	100	0.2	60	500	30	484	16.1

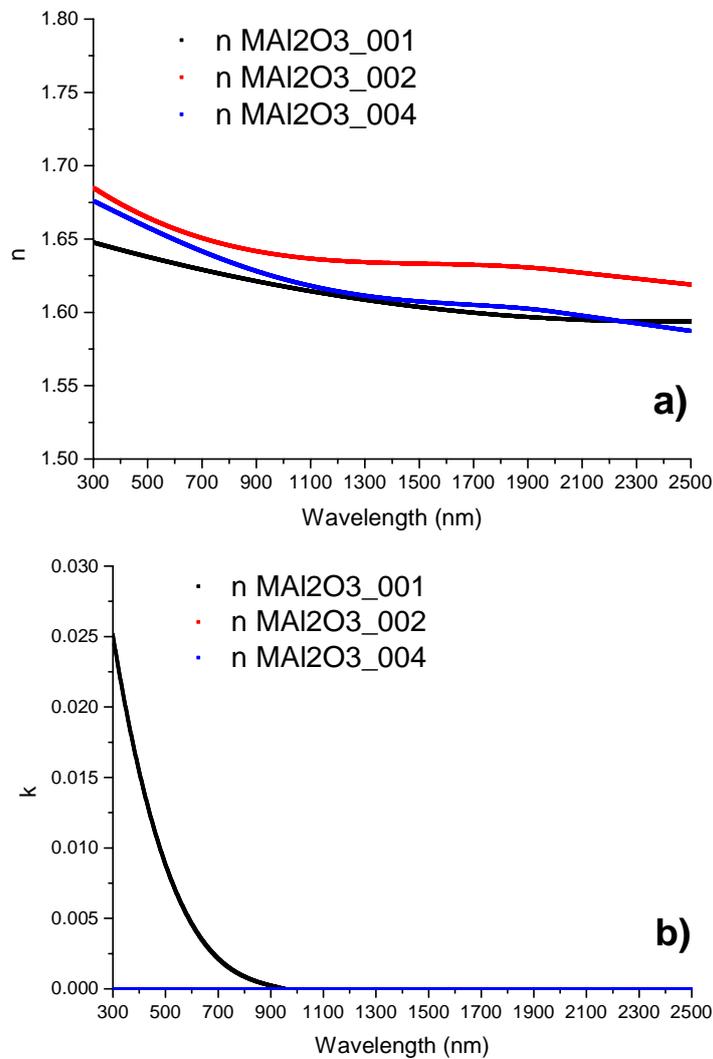


Figura 7. Indice di rifrazione a) e coefficiente d'estinzione b) dei film MAI2O3\_002 e MAI2O3\_004 a confronto con gli n e k del campione MAI2O3\_001

I risultati ottenuti per i campioni MAI2O3\_002 e MAI2O3\_004 potevano essere considerati soddisfacenti per le finalità del progetto, vista anche la buona qualità ottica dei materiali realizzati. L'unico grande limite che presentava il processo messo a punto, era la bassa velocità di ossidazione del materiale che allungava di molto i tempi di deposizione. Si è quindi proseguito con l'attività sperimentale con l'obiettivo di modificare i parametri di processo in modo da avere un processo di ossidazione più veloce: il passo successivo è stato quello di raddoppiare la velocità di traslazione davanti al cannone ionico, lasciando inalterati tutti gli altri parametri di processo utilizzati per realizzare i campioni MAI2O3\_002 e MAI2O3\_004. Il campione MAI2O3\_003 realizzato con i parametri di processo riportati in tabella 4 è stato caratterizzato otticamente e in figura 8 è riportata la stima dei parametri ottici.

Tabella 4. Parametri di processo utilizzati per realizzare i campioni MAI2O3\_003 e MAI2O3\_005 con le relative velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore ( $\text{\AA}$ )	Velocità di deposizione ( $\text{\AA}/\text{ciclo}$ )
MAI2O3_003	100	0.2	60	1000	30	544	18.1
MAI2O3_005	100	0.2	60	1000	30	547	18.2

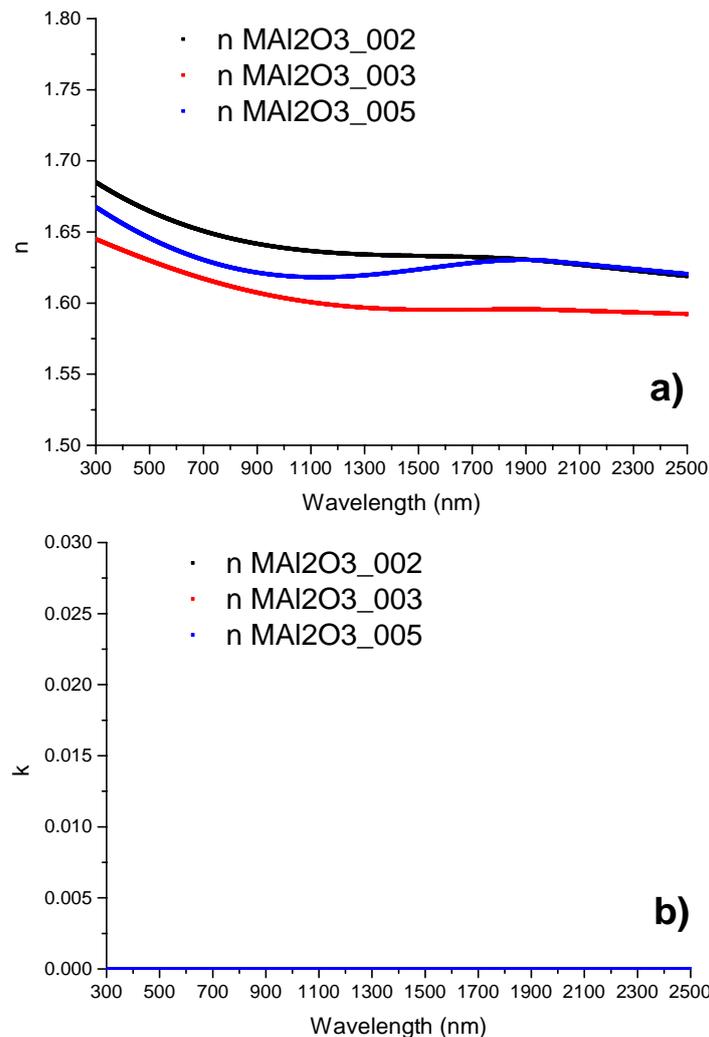


Figura 8. Indice di rifrazione a) e coefficiente d'estinzione b) dei film MAI2O3\_003 e MAI2O3\_005 depositati a velocità di ossidazione 1000 mm/min a confronto con gli n e k dei campioni MAI2O3\_002

Come nel caso di velocità di traslazione davanti al cannone ionico di 500 mm/min anche in questo caso è stato realizzato un altro campione, il campione MAI2O3\_005, per valutare la ripetibilità del processo di deposizione. La figura 8 mostra che il materiale realizzato era ancora di buona qualità ottica e che il processo con cui è stato realizzato era ripetibile. Le velocità di deposizione in tabella 4 confermavano quanto detto in precedenza riguardo l'affidabilità del processo realizzativo ed, inoltre, evidenziano che il processo si era velocizzato, non solo perché era aumentata la velocità davanti al cannone ionico, ma anche perché era aumentata la velocità di deposizione di circa 2 Å a pendolamento.

Procedendo su questa strada è stato ulteriormente dimezzato il tempo di permanenza del porta-substrati davanti al cannone ionico portando la velocità di traslazione da 1000 mm/min a 2000 mm/min. Il primo campione depositato con la nuova velocità, il campione MAI2O3\_006, mostrava un assorbimento non trascurabile come si può vedere dall'andamento del k in figura 9b.

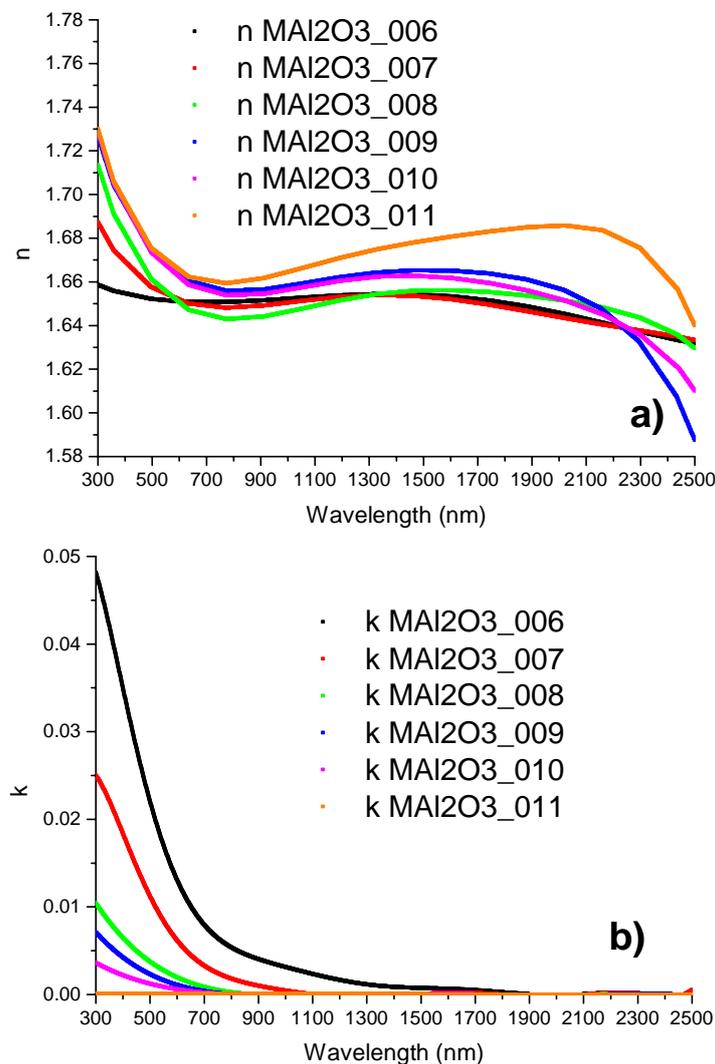


Figura 9. Indice di rifrazione a) e coefficiente d'estinzione b) dei film di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositati con una velocità di traslazione davanti al cannone ionico di 2000 mm/min

Si è proceduto quindi ad alzare il potenziale applicato al cannone ionico a 125 V. Il campione MAI2O3\_007 realizzato in queste nuove condizioni presentava ancora un k troppo alto (vedi figura 9b). Analogamente i campioni realizzati a 150 V (MAI2O3\_008), 175 V (MAI2O3\_009) e 200 V (MAI2O3\_010) mostravano un

assorbimento man mano decrescente ma sempre troppo alto per considerare il materiale di buona qualità ottica (vedi figura 9b).

Infine, il film a 250 V (MAI2O3\_011) mostrava l'assorbimento più basso tra i campioni realizzati, come si può vedere dalla figura 9b, e poteva essere considerato un materiale ceramico di buona qualità ottica. La tabella 5 riporta i parametri di processo dei diversi materiali realizzati con le relative velocità di deposizione.

L'attività sperimentale non è proseguita oltre visto che con una velocità del porta-substrati davanti alla sorgente d'ossidazione pari a 2000 mm/min bisognava utilizzare il cannone quasi alla sua massima potenza. L'ultima considerazione interessante da fare riguarda la riduzione di circa 3.5 Å della velocità di deposizione nel processo a 2000 mm/min rispetto a quello a 1000 mm/min. Questa riduzione non deve trarre in inganno, infatti, a parità di tempo si riescono a fare più cicli davanti al cannone ionico con la velocità di 2000 mm/min.

Tabella 5. Parametri di processo utilizzati per realizzare i campioni con una velocità di traslazione davanti al cannone ionico di 2000 mm/min e relative velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
MAI2O3_006	100	0.2	60	2000	30	565	18.8
MAI2O3_007	125	0.2	60	2000	30	531	17.7
MAI2O3_008	150	0.2	60	2000	30	517	17.2
MAI2O3_009	175	0.2	60	2000	30	480	16.0
MAI2O3_010	200	0.2	60	2000	30	463	15.4
MAI2O3_011	250	0.2	60	2000	30	436	14.5

## 2.4 Deposizione del nitrato di Alluminio

Il secondo materiale ceramico realizzato con la tecnica MetaMode è stato il nitrato d'Alluminio. Anche questo materiale è stato depositato su substrati di vetro trasparenti. Essendo intercorso del tempo tra la messa a punto del processo per la deposizione dell'ossido di Alluminio e quello per la deposizione del nitrato d'Alluminio, è stato di nuovo eseguito un deposito del solo metallo per individuare lo spessore che bisognava nitrare con il cannone ionico a ogni pendolamento. I parametri di processo utilizzati per depositare l'Alluminio sono riportati in tabella 6. In questa tabella sono mostrati anche lo spessore e la velocità di deposizione del film d'Alluminio. Come si può vedere il consumo del target di Alluminio aveva prodotto una sensibile variazione della velocità di deposizione.

Tabella 6. Parametri di processo utilizzati per realizzare il film d'Alluminio e relativa velocità di deposizione

Campione	Potenza di sputtering (W)	Pressione ( $\mu\text{bar}$ )	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
Al_029	1000	10	60	6000	50	449	8.98

La procedura sviluppata per la realizzazione del nitrato consisteva nel far pendolare prima il substrato davanti al target d'Alluminio e successivamente davanti al cannone ionico. Alternando questi due processi più volte nel tempo si realizzavano spessori significativi del nitrato di Alluminio. Il primo campione realizzato è stato il campione MAIN\_004

I parametri di processo utilizzati per nitrare l'Alluminio sono riportati in tabella 7 e il risultato della caratterizzazione ottica eseguita con la tecnica dell'inversione spettrofotometrica è mostrata in figura 10. In questa figura sono riportati anche i parametri ottici di uno dei migliori nitrati di Alluminio realizzati sull'impianto di sputtering ENEA; questo materiale si distingue per il basso coefficiente d'estinzione e può

essere preso come riferimento per l'attività sperimentale di realizzazione dell'AIN con la tecnica MetaMode. Dal confronto tra i parametri di questi materiali si evince che il campione MAIN\_004 era ancora troppo assorbente avendo un k ancora troppo alto. Rispetto al processo con l'Ossigeno si nota subito che, nonostante lo spessore depositato per ogni ciclo è minore e il potenziale del cannone ionico è maggiore, il film risultante presenta un coefficiente di estinzione significativo a dimostrazione del fatto che il potere reattivo dell'Ossigeno è molto maggiore di quello dell'Azoto.

Il tentativo successivo è stato quello di aumentare il potenziale del cannone ionico. In tabella 7 sono riportati i parametri di processo e la relativa velocità di deposizione di questo nuovo campione (MAIN\_005).

Tabella 7. Parametri di processo utilizzati per nitrurare i film d'Alluminio realizzati con una velocità di transizione davanti al target d'Alluminio di 6000 mm/min e relative velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu$ bar)	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
MAIN_004	150	0.2	60	500	40	433	10.8
MAIN_005	200	0.2	60	500	40	369	9.2
MAIN_006	125	0.2	60	500	40	413	10.3

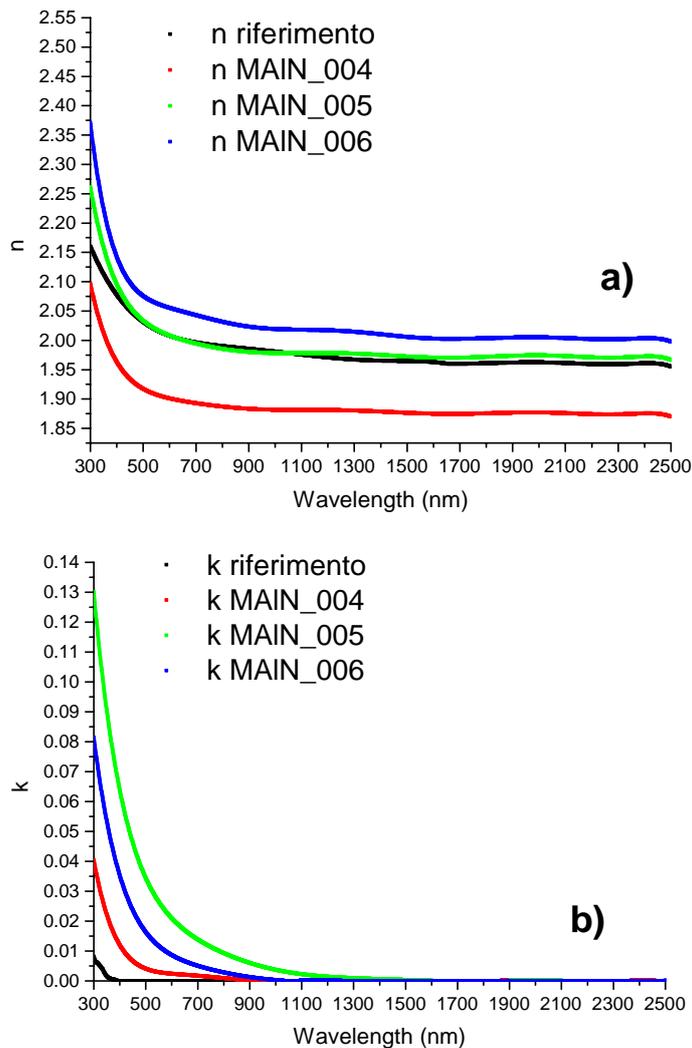


Figura 10. Indice di rifrazione a) e coefficiente di estinzione b) dei film di AIN depositati con una velocità di traslazione davanti al target di Alluminio di 6000 mm/min a confronto con gli n e k del film di AIN di riferimento

L'assorbimento di questo film invece di decrescere tendeva ulteriormente a crescere come si può vedere dalla figura 10. Inoltre, la riduzione consistente dello spessore, che risultava praticamente uguale a quello del solo film metallico dopo 40 pendolamenti, suggeriva che il processo a 200 V era troppo energetico per cui molti ioni Azoto partecipavano alla rimozione e al compattamento del materiale depositato piuttosto che alla sua nitrurazione. Il passo successivo è stato quello di ridurre il potenziale applicato al cannone ionico che è stato abbassato a 125 V, nell'ipotesi in cui anche il campione MAIN\_004 fosse stato realizzato con un processo troppo energetico. In tabella 7 sono riportati i parametri di processo e la relativa velocità di deposizione di questo ultimo campione (MAIN\_006). Anche questo film presentava un coefficiente d'estinzione maggiore di quello del campione MAIN\_004, come si può vedere dalla figura 10, e la causa di quest'innalzamento era da imputare all'energia degli ioni Azoto che in questo caso era troppo bassa per nitrurare completamente il film metallico. Infatti, come si può vedere dalla tabella 7, lo spessore del campione MAIN\_006 era cresciuto rispetto a quello del solo metallo ma era ancora inferiore a quello del campione MAIN\_004. In conclusione, per ottenere il nitruro di Alluminio con il coefficiente d'estinzione più basso bisognava concentrare la sperimentazione nell'intervallo di potenziale del cannone ionico 125 -200 V. Tuttavia, a causa della velocità di deposizione troppo alta del metallo era poco probabile che il miglior nitruro d'Alluminio avesse un coefficiente d'estinzione basso come quello del film di riferimento, pertanto, si è preferito proseguire riducendo la velocità di deposizione del film metallico. L'obiettivo è stato raggiunto aumentando la velocità di traslazione davanti al target metallico che è passata da 6000 mm/min a 8000 mm/min. Con questa nuova velocità di transizione era prevista una velocità di deposizione pari a 6.73 Å/ciclo, pertanto, per compensare la riduzione di spessore dovuta alla maggiore velocità di traslazione, i campioni sono stati realizzati con un numero maggiore di pendolamenti. In tabella 8 è riportata la lista dei campioni realizzati a potenziale del cannone ionico decrescente con le relative velocità di deposizione.

Tabella 8. Parametri di processo utilizzati per nitrurare i film d'Alluminio realizzati con una velocità di transizione davanti al target d'Alluminio di 8000 mm/min e relative velocità di deposizione

Campione	Potenziale del cannone (V)	Pressione ( $\mu$ bar)	Velocità di rotazione (rpm)	Velocità di traslazione (mm/min)	Cicli	Spessore (Å)	Velocità di deposizione (Å/ciclo)
MAIN_007	125	0.2	60	500	50	322	6.4
MAIN_008	100	0.2	60	500	50	354	7.1
MAIN_009	75	0.2	60	500	50	394	7.9
MAIN_010	50	0.2	60	500	50	417	8.3
MAIN_011	25	0.2	60	500	50	382	7.6

Come si può vedere in tabella 8, la velocità di deposizione aumentava al diminuire del potenziale del cannone ionico fino al campione MAIN\_010 per poi decrescere nuovamente con il campione MAIN\_011. Il campione MAIN\_010 era quello con le proprietà ottiche migliori e, infatti, come si può vedere dalla figura 11, il coefficiente d'estinzione si abbassava al diminuire del potenziale del cannone ionico fino a raggiungere il minimo con il campione MAIN\_010. La successiva crescita del coefficiente d'estinzione con il campione MAIN\_011 non è visibile in figura 11 poiché si è preferito mantenere una scala sufficientemente ampia per apprezzare la riduzione del k, piuttosto che, inserire il k del campione MAIN\_011, che avrebbe compresso la scala a causa del suo alto valore. Si è pertanto preferito riportare in un'altra figura, la figura 12, i parametri ottici del campione MAIN\_011. Come si può vedere in figura 12, il campione MAIN\_011 ha un andamento dei parametri ottici molto simile a quello di un materiale composito ceramico-metallico in cui la componente metallica è l'Alluminio e la componente ceramica è il nitruro di Alluminio. In pratica, in questo caso l'energia degli ioni Azoto era troppo bassa per nitrurare tutto il metallo contenuto nel film. Viceversa, com'era accaduto per i campioni realizzati con una velocità di traslazione davanti al target di Alluminio di 6000 mm/min, quando il potenziale applicato al cannone ionico era troppo alto, parte degli ioni, quelli a maggiore energia, non erano coinvolti nel processo di nitrurazione ma partecipavano alla

rimozione e al compattamento del materiale depositato. La percentuale di questi ioni era tanto più alta quanto più alto era il potenziale applicato al cannone ionico, e la conseguenza di questo fenomeno era la realizzazione di un materiale sempre più compatto al crescere del potenziale com'è testimoniato dall'andamento dello spessore depositato e dall'andamento dell'indice di rifrazione. L'ultima considerazione da fare riguarda le proprietà ottiche del campione MAIN\_010: questo campione aveva un indice di rifrazione e un coefficiente d'estinzione molto simili a quelli del materiale di riferimento, pertanto, poteva essere considerato un materiale di buona qualità ottica.

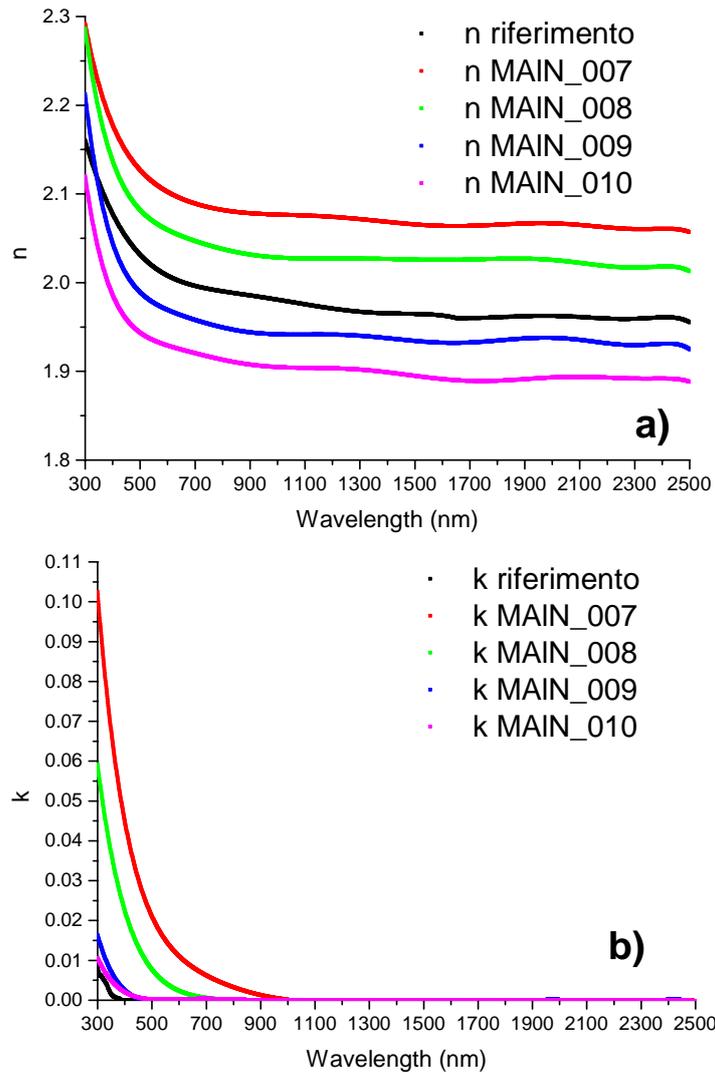


Figura 11. Indice di rifrazione a) e coefficiente di estinzione b) dei film di AlN depositati con una velocità di traslazione davanti al target di Alluminio di 8000 mm/min a confronto con gli  $n$  e  $k$  del film di AlN di riferimento

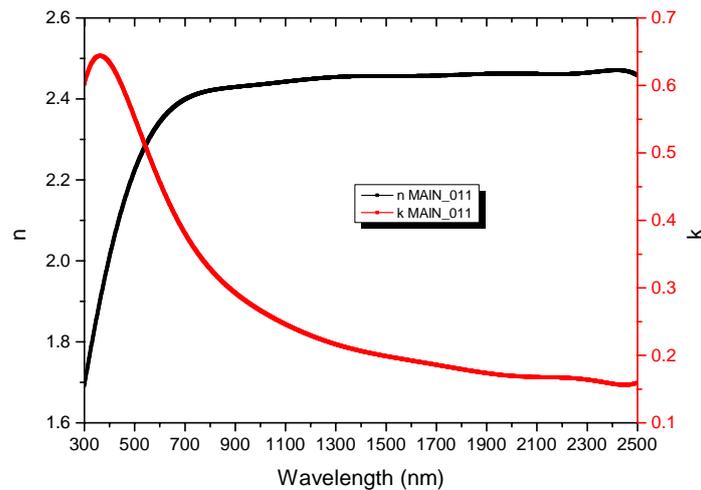


Figura 12. Indice di rifrazione e coefficiente di estinzione del film MAIN\_011

### 3 Conclusioni

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento aveva come obiettivo la realizzazione di ossidi e nitruri d'alluminio di buona qualità ottica mediante la tecnica del MetaMode.

La ricerca bibliografica condotta sulla tecnica MetaMode ha mostrato che questa tecnica era stata ideata e messa a punto per produrre film di ossido e nitruro di buona qualità ottica con velocità di deposizione di un ordine di grandezza maggiore di quella possibile con magnetron sputtering reattivo convenzionale, evitando i ben noti problemi di uniformità di deposito e controllo di processo particolarmente critici per deposito reattivo su larga area. Nonostante questi vantaggi, la tecnica MetaMode presentava delle criticità peculiari che ne avevano limitata la diffusione. In particolare, uno degli aspetti più delicati era quello di ottenere un efficace isolamento tra la zona di deposito e la zona di reattiva sufficiente a preservare la superficie del/dei target metallici da processi di ossidazione e/o nitrurazione. L'impianto di sputtering ENEA era nato come sistema di deposizione con la tecnica sputtering mediante catodi magnetron, pertanto, mal si prestava a soddisfare il requisito sull'isolamento tra la zona di deposito e quella di reazione. Per utilizzare quest'impianto anche con la tecnica MetaMode è stato necessario separare temporalmente piuttosto che spazialmente il processo di deposizione da quello di reazione con un notevole allungamento dei tempi di processo.

L'altro aspetto critico della tecnica MetaMode riguarda la sorgente ionica le cui caratteristiche tecniche dovevano essere molto flessibili in modo da garantire ampi margini di variazione del grado di ionizzazione e del livello di energia degli ioni del gas reattivo, e quindi, della reattività del gas stesso nella zona di reazione. Una sorgente per processo MetaMode doveva essere in grado di fornire buoni livelli di densità di corrente del fascio di ioni del gas reattivo (qualche mA/cm<sup>2</sup>) e valori dell'energia degli ioni sufficientemente alta a penetrare sottili strati metallici, ma non troppo alta da far prevalere il fenomeno dell'erosione rispetto a quello della deposizione. La scelta è stata indirizzata verso una sorgente già presente in ENEA che anche se non era in grado di soddisfare tutte le caratteristiche tecniche desiderate, aveva una buona probabilità di realizzare i materiali d'interesse per questo progetto riducendo al minimo l'investimento economico.

Una volta apportate le necessarie modifiche all'impianto di deposizione, sono stati depositati gli ossidi e i nitruri d'Alluminio. Si è partiti con la deposizione degli ossidi d'Alluminio: numerosi test sperimentali sono stati condotti per determinare i parametri del processo di deposizione e del processo di ossidazione mediante i quali realizzare materiali con buona qualità ottica. Un'attenzione particolare è stata dedicata all'individuazione delle condizioni di processo che favorivano la crescita dell'ossido nel minor tempo possibile. Com'era prevedibile man mano che aumentava la velocità di traslazione davanti al cannone

ionico bisognava aumentare parimenti il potenziale applicato al cannone ionico al fine di preservare la qualità ottica del materiale.

L'attività sperimentale è proseguita mettendo a punto il processo di deposizione del nitruro d'Alluminio: in questo caso i margini di manovra che si avevano sulla scelta dei parametri di processo erano piuttosto limitati a causa del basso potere reattivo dell'Azoto rispetto a quello dell'Ossigeno. In pratica, le condizioni di processo per ottenere un materiale con buona qualità ottica erano poco modificabili intorno al punto di lavoro individuato tanto da poter essere considerate univoche.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] J.P. Lehan, R.B. Sargent and R.E. Klinger, "High-rate aluminum oxide deposition by MetaMode™ reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A* 10(6), Nov/Dec 1992, p. 3401
- [2] M.A. Scobey, R.I. Seddon, J.W. Seeser, R.R. Austin, P.M. LeFebvre and B.W. Manley, "Magnetron sputtering apparatus and process", United States Patent n. 4851095, Jul. 25, 1989
- [3] P.M. LeFebvre, J.W. Seeser, R.I. Seddon, M.A. Scobey and B.W. Manley, "Process for depositing optical films on both planar and non-planar substrates", United States Patent n. 5225057, Jul. 6, 1993
- [4] L.D. Hartsough, "Apparatus and process for sputter deposition of reacted thin films", United States Patent n. 4420385, Dec. 13, 1983
- [5] M. Weiler, "High frequency plasma source", United States Patent n. 6936144 B2, Aug. 30, 2005
- [6] M. Weiler and R. Ockenfels, "High-frequency matching network", United States Patent n. 2005/0001490, Jan. 6, 2005
- [7] J. Madocks, "Closed drift ion source", United States Patent n. 7259378 B2, Aug. 21, 2007
- [8] J. German, K. Hartig, J. Madocks, "Methods and apparatuses for directing an ion beam source", United States Patent n. 2008/0073557, Mar. 27, 2008