



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione di strati sottili metallici adatti alla realizzazione di filtri solari del tipo interferenziale

S. Esposito, A. Antonaia, A. Guglielmo, G. Vitiello

OTTIMIZZAZIONE DI STRATI SOTTILI METALLICI ADATTI ALLA REALIZZAZIONE DI FILTRI SOLARI DEL TIPO INTERFERENZIALE

S. Esposito, A. Antonaia, A. Guglielmo, G. Vitiello (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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	6
2.1 FILM SOTTILE DI AG	6
2.2 FILM SOTTILI DI MO	19
2.3 CATODO MAGNETRON PER PROCESSI DI DEPOSIZIONE DI TIPO “LOW-PRESSURE SPUTTERING”: STUDIO DELLE SOLUZIONI TECNOLOGICHE E SPECIFICHE DELL’ATTREZZATURA.....	31
3 CONCLUSIONI.....	41
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	44

Sommario

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento ha come obiettivo la realizzazione di film metallici molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, da impiegare in filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico in modo da migliorare le prestazioni foto-termiche dei tubi ricevitori di impianti solari termodinamici. In particolare, si richiede l'ottimizzazione e la fabbricazione di film metallici molto sottili aventi parametri ottici molto prossimi a quelli dei corrispettivi metalli in forma bulk, obiettivo molto ambizioso nel campo della tecnologia dei film sottili prodotti con tecniche di deposizione in vuoto.

Il primo metallo depositato in forma di film sottile mediante la tecnica di sputtering è stato l'argento. Il processo di deposizione messo a punto ha permesso di depositare film sottili di Ag di pochi nanometri con proprietà metalliche molto simili a quelle dei film spessi (~120 nm) di Ag. Per ottenere questo risultato si è lavorato principalmente sui parametri del processo di deposizione, quali la pressione, la potenza, la velocità di rotazione e di scansione del substrato. Durante la deposizione dei film sottili di Ag è stata tenuta sotto controllo la temperatura del substrato. Infatti, se il substrato su cui si depositava l'Ag raggiungeva temperature alte, le proprietà metalliche di film sottili si degradavano rapidamente. Questo effetto indesiderato è stato attribuito al meccanismo di crescita dell'argento che risulta influenzato significativamente dalla temperatura del substrato. Infine, si è adottato l'accorgimento di ricoprire il film molto sottile di metallo con un film di AlN in modo da evitare che il film metallico interagisse con l'atmosfera modificando le sue proprietà ottiche. L'attività condotta su film di Ag di diverso spessore aveva, infatti, evidenziato che, quando il film era più spesso di 20 nm, le modifiche superficiali che subiva il film a causa dell'interazione con l'atmosfera erano ancora trascurabili ai fini della stima delle costanti ottiche. Per spessori inferiori a 20 nm l'interazione non era più trascurabile e le proprietà ottiche dei film sottili si degradavano significativamente. Il processo d'interazione del film d'argento con l'atmosfera è fortemente dipendente dalla morfologia superficiale e dalla porosità dei film depositato. Pertanto, anche campioni depositati nello stesso processo presentavano proprietà ottiche diverse a causa del diverso modo di interagire dell'atmosfera con i campioni stessi. Come conseguenza, siccome l'obiettivo della ricerca era di realizzare film di spessore inferiore a 20 nm, i film di argento depositati sono stati sempre ricoperti con un film di AlN.

La messa a punto dei processi di deposizione dei film sottili di argento ha confermato l'interesse verso tecniche "low-pressure sputtering" propriamente dette ($p < 1 \mu\text{bar}$) che necessitano, in primis, di particolari catodi non facilmente reperibili sul mercato. In quest'ambito è stato condotto uno studio delle soluzioni tecnologiche e delle specifiche di un elettrodo magnetron idoneo allo scopo.

Il secondo metallo depositato in forma di film sottile mediante la tecnica di sputtering è stato il molibdeno. Il processo di deposizione messo a punto ha permesso di depositare film sottili pochi nanometri con le proprietà metalliche molto simili a quelle dei film spessi di Mo (~120 nm). Come nel caso della realizzazione dei film sottili d'argento, l'ottimizzazione del processo di deposizione è stata condotta lavorando principalmente sui parametri di deposizione quali la pressione, la potenza, la velocità di rotazione e di scansione del substrato. A differenza dell'argento, si è dimostrato che l'alta temperatura favoriva la crescita di film sottili di molibdeno con buone proprietà metalliche. Viceversa, le proprietà metalliche del film di molibdeno si degradavano quando quest'ultimo era cresciuto su uno strato di AlN. Una serie di accorgimenti sono stati adottati per evitare il degrado delle proprietà metalliche del molibdeno, quali la deposizione sull'AlN di un sottile strato di AlN sub-stechiometrico e l'esecuzione di un processo di plasma ionico sul sottile strato di AlN sub-stechiometrico prima di depositare il film sottile di molibdeno. Anche i film sottili di molibdeno sono stati ricoperti da un film di AlN per una corretta stima dei parametri ottici.

Il lavoro sperimentale descritto in questo rapporto tecnico testimonia che l'ottimizzazione accurata dei parametri di processo e l'impiego di alcuni opportuni accorgimenti tecnologici hanno prodotto risultati eccellenti sia su strati sottili di argento (fino allo spessore limite di 9 nm) sia su strati sottili di molibdeno (fino allo spessore limite di 7 nm).

1 Introduzione

Nell'ottica di una ricerca volta ad ottenere prestazioni sempre più spinte del tubo ricevitore di impianti solari termodinamici, grandi sforzi si stanno compiendo per ottenere un miglioramento dei parametri foto-termici del rivestimento solare. Uno degli approcci più promettenti per conseguire questo importante risultato è rappresentato dall'impiego di rivestimenti solari a base di strati ceramici alternati a strati metallici. In questo tipo di stratificazione grande importanza sull'efficacia foto-termica del rivestimento assume la qualità ottica del film metallico. Infatti, le prestazioni del rivestimento multistrato ceramico-metallico sono fortemente dipendenti dalle proprietà ottiche del primo strato metallico incontrato dalla radiazione solare. Questo strato è generalmente molto sottile e deve possedere delle proprietà ottiche ben definite. Per ottenere un ottimo filtro interferenziale si ha bisogno di un metallo con una bassa riflettanza nella zona del visibile (VIS) e un'alta riflettanza nella zona dell'infrarosso (IR). Queste proprietà ottiche, anche se facilmente riscontrabili nei metalli di transizione, non sono conservate da questi metalli quando sono realizzati in forma di film sottile. In particolare, i film metallici sottili mostrano valori spettrali del coefficiente d'estinzione più bassi di quelli del materiale di bulk, e questo discostamento nella regione dell'IR è la causa principale del deterioramento delle prestazioni ottiche del rivestimento solare multistrato. Sotto il primo strato metallico, si possono poi inserire strati sottili ad alta riflettanza che possono in ogni caso aiutare ad alzare la riflettanza del filtro interferometrico nella regione dell'IR.

L'attività sperimentale descritta in questo documento ha come obiettivo quello di realizzare film molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, dal comportamento metallico idonei per l'impiego in strutture multistrato ceramico-metallico. In particolare, come primo strato metallico del filtro interferenziale sono stati sviluppati processi di deposizione per realizzare film sottili di molibdeno, mentre come strati ad alta riflettanza da depositare sotto il primo strato di molibdeno si è pensato di utilizzare l'argento che è tra i metalli noti quello con la più alta riflettanza nell'intervallo spettrale che va dal visibile all'infrarosso.

La tecnica sperimentata per depositare film sottili metallici è stata la tecnica del magnetron sputtering. Partendo dal presupposto che la tecnica principe utilizzata in ENEA per la fabbricazione dei rivestimenti solari spettralmente selettivi è la tecnica magnetron sputtering, e che questa tecnica si è dimostrata particolarmente adatta ad essere scalabile su impianti industriali di produzione, è sembrato piuttosto scontato sviluppare i processi di deposizione di film sottili su un impianto di sputtering. L'impianto di sputtering presente nel Centro Ricerche ENEA di Portici e utilizzato per questo progetto si è dimostrato particolarmente adatto a questo scopo offrendo la possibilità di implementare processi di deposizione ad alta energia e di movimentare il tubo-substrato con velocità di traslazione e rotazione tali da soddisfare i requisiti su uniformità in spessore e in proprietà ottiche dei film depositati.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questa sezione è descritta in dettaglio l'attività svolta per realizzare film sottili di argento e molibdeno da utilizzare nei filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico. Nel primo paragrafo è descritta l'attività che ha permesso di realizzare film sottili di argento di pochi nanometri con proprietà metalliche confrontabili con quelle dei film d'argento spessi. Analogamente nel secondo paragrafo è descritta l'attività condotta per realizzare film sottili di molibdeno dallo spessore di pochi nanometri con proprietà metalliche simili a quelle dei film di molibdeno spessi.

I risultati della campagna sperimentale condotta, in particolare sull'argento, hanno confermato che per determinati materiali la densificazione di un film metallico molto sottile può essere favorita operando a pressioni di sputtering decisamente più basse rispetto a quelle comunemente impiegate. Sulla base di questa considerazione, è stato effettuato uno studio (riportato nel terzo paragrafo) delle soluzioni tecnologiche e delle specifiche di un catodo magnetron per processi di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" idoneo per essere installato ed efficacemente esercito sull'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA impiegato per le attività di Progetto.

2.1 Film sottile di Ag

L'attività di ricerca e sviluppo di film sottili di argento è partita dalla deposizione di un film spesso d'argento da utilizzare come materiale di riferimento per confrontare le proprietà ottiche dei successivi film sottili d'argento realizzati. In tabella 1 sono riportati i parametri di deposizione utilizzati per depositare il film spesso di argento. I campioni sono stati depositati mediante la tecnica DC magnetron sputtering e la dimensione in pollici del target d'argento utilizzato era pari a 15x5. Tutti i campioni realizzati in questa fase sono stati depositati su substrati trasparenti di vetro.

Tabella 1. Parametri di processo per la realizzazione di un film spesso di argento

Sigla	Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	Velocità traslazione (mm/min)	Velocità rotazione (giri/min)	Numero oscillazioni
Ag014	200	3	2000	2000	30	5

In figura 1 è riportata la riflettanza di questo film nell'intervallo spettrale 250-2500 nm, misurata mediante lo spettrofotometro della Perkin-Elmer Lambda 950 equipaggiato con l'accessorio IV particolarmente adatto per la misura di campioni ad alta riflettanza. Il valore della riflettanza di questo film è superiore al 98.5% già a partire da 1000 nm a dimostrazione della buona qualità del materiale realizzato.

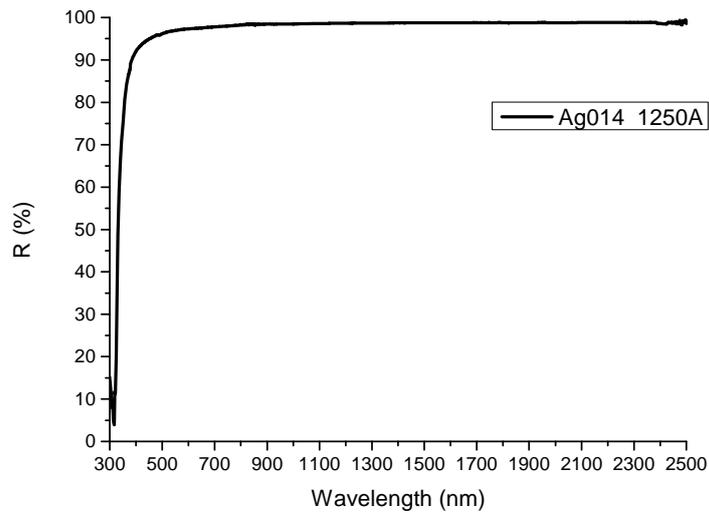


Figura 1. Riflettanza del film spesso di Ag

Lo spessore di questo film è stato misurato con il profilometro meccanico Tencor P-7, ed è risultato pari a 125 nm. La misura della trasmittanza è stata invece effettuata sempre nell'intervallo spettrale 250-2500 nm con lo spettrofotometro della Perkin-Elmer Lambda 900 equipaggiato con una sfera d'integrazione di 15 cm. L'andamento della trasmittanza non è riportato essendo lo spessore del campione tale da non far passare la radiazione spettrale nell'intervallo d'interesse. L'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione di questo film sono stati stimati mediante la tecnica ellissometrica utilizzando l'ellissometro spettroscopico VASE della Woollam. Questo strumento è stato utilizzato per stimare i parametri ottici del film spesso di argento nell'intervallo spettrale 300-2500 nm. In figura 2 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film spesso d'argento.

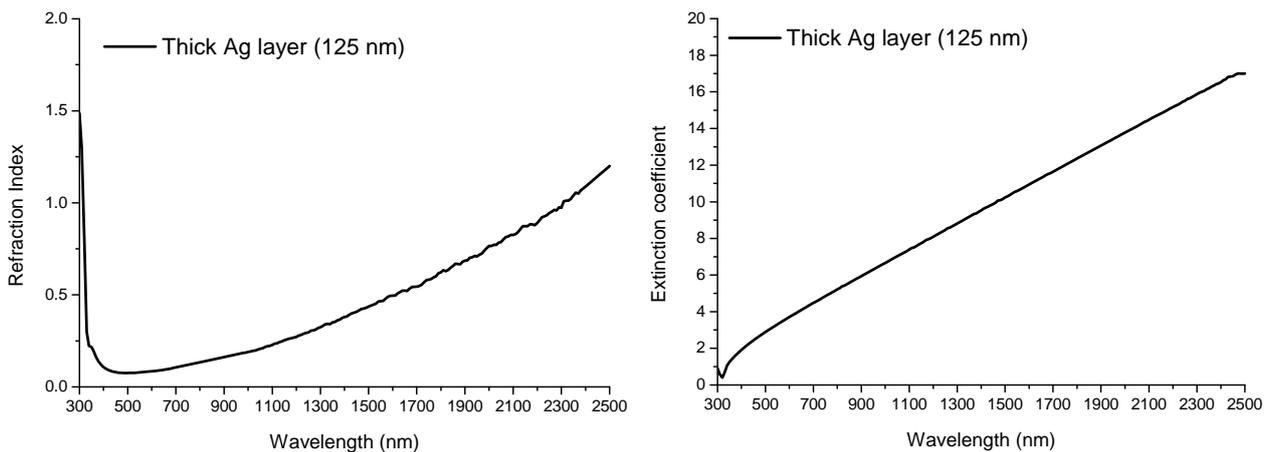


Figura 2. Indice di rifrazione e coefficiente d'estinzione del film di Ag spesso

La figura 3 riporta il confronto tra la riflettanza del campione di Ag spesso misurata con lo spettrofotometro Lambda 950 e la riflettanza calcolata con il software di simulazione ottica Macleod utilizzando la stima dei parametri ottici effettuata con l'ellissometro VASE. Il buon accordo tra le curve dimostra la correttezza della stima fatta dei parametri ottici mediante la tecnica ellissometrica.

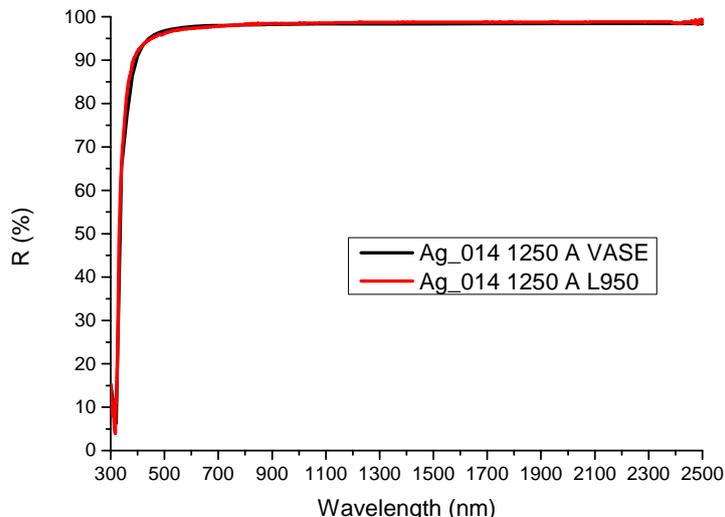


Figura 3. Confronto tra la riflettanza spettrofotometrica e quella ellissometrica del film spesso d’argento

Una volta definite le proprietà ottiche del materiale di riferimento sono stati depositati una serie di film sottili di argento a spessori decrescenti. Tra i film d’argento depositati con spessore pari a circa 20 nm, il migliore è risultato l’Ag_023. In tabella 2 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare l’Ag_023.

Tabella 2. Parametri di processo per la realizzazione del film d’argento Ag_023

Sigla	Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μbar)	Potenza (Watt)	Velocità traslazione (mm/min)	Velocità rotazione (giri/min)	Numero oscillazioni
Ag023	50	1	800	2000	30	2

Come si può vedere dalla tabella, solo abbassando la pressione del processo di deposizione a 1 μbar si è riusciti ad ottenere l’argento in forma molto sottile con ottime proprietà metalliche. In pratica, si è dovuto ricorrere a processi di deposizione molto energetici, basti pensare che la tensione applicata al catodo in questo caso è risultata pari a 570 V, un valore molto alto rispetto ai valori tipici dei processi di sputtering in DC. Con questo valore della tensione, il valore della corrente è risultato molto basso (1.41 A) e, quindi, si sono potuti depositare film sottili di argento senza dover stressare eccessivamente la meccanica dell’impianto utilizzando velocità di scansione del substrato troppo alte. Come si può vedere dalla tabella 2, le velocità scelte sono state uguali a quelle utilizzate per depositare il campione spesso Ag_014.

In figura 4 è riportata la riflettanza sperimentale dei due campioni Ag_023 realizzati nello stesso processo collocando i vetri in posizioni simmetriche rispetto alla circonferenza del tubo porta-substrati. In questo modo si è potuto verificare l’uniformità in spessore e in proprietà ottiche del deposito lungo la circonferenza del tubo. In figura 4 è riportata anche la riflettanza simulata di un film sottile d’argento di spessore 225 Å, calcolata utilizzando i parametri ottici del campione Ag_014.

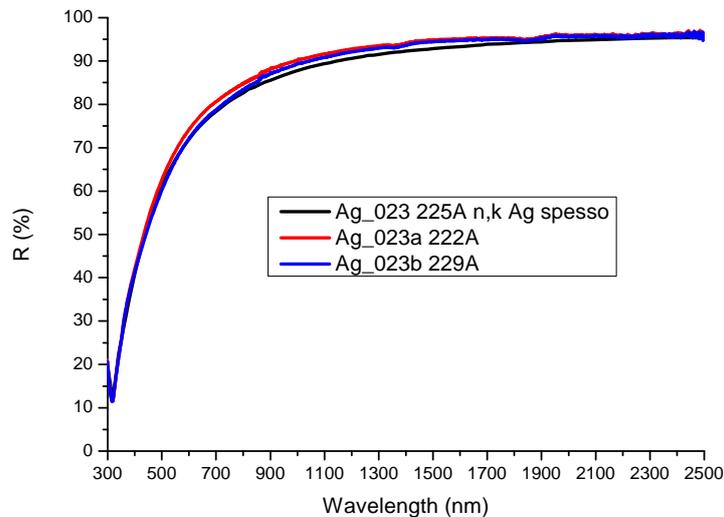


Figura 4. Confronto tra le riflettanze del campione Ag_023 e la riflettanza simulata di un film d'argento di spessore 225 A calcolata con gli n e k del campione Ag_014

Come si può vedere dalla figura 4, le prestazioni ottiche dei campioni Ag_023 sono molto simili a quelle del campione Ag_014 a dimostrazione della bontà del materiale realizzato.

Il passo successivo è stato quello di ridurre ulteriormente lo spessore dei film d'argento. Tra i film d'argento depositati con spessore pari a circa 10 nm, il migliore è risultato l'Ag_025. In tabella 3 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare l'Ag_025.

Tabella 3. Parametri di processo per la realizzazione del film d'argento Ag_025

Sigla	Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	Velocità traslazione (mm/min)	Velocità rotazione (giri/min)	Numero oscillazioni
Ag025	50	1	800	2000	40	1

I parametri di deposizione sono risultati simili a quelli utilizzati per i campioni Ag_023 con la differenza che si è dovuto incrementare la velocità di rotazione del porta-substrati per uniformare spessore e proprietà ottiche del campioni in posizioni simmetriche rispetto al porta-substrati. In figura 5 è riportata la riflettanza dei due campioni Ag_025 a confronto con la riflettanza simulata di un film sottile d'argento di spessore 128 A, calcolata utilizzando i parametri ottici del campione Ag_014.

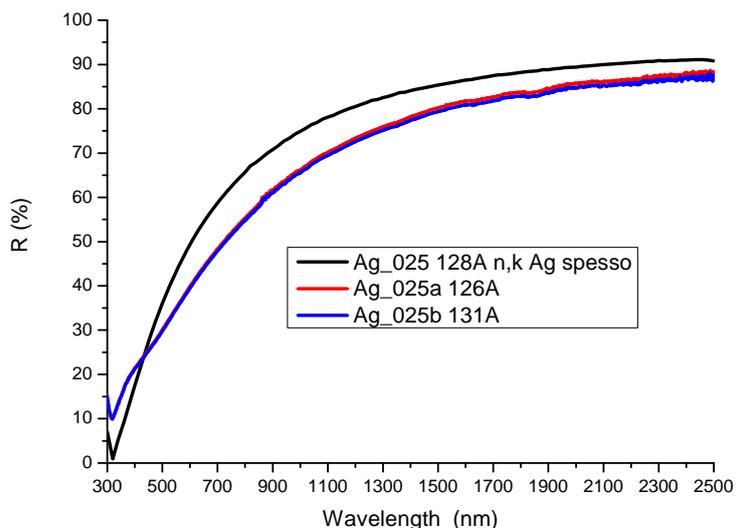


Figura 5. Confronto tra le riflettanze del campione Ag_025 e la riflettanza simulata di un film d’argento di spessore 128 A calcolata con gli n e k del campione Ag_014

Come si può vedere dalla figura 5, le prestazioni ottiche dei campioni Ag_025 sono inferiori a quelle del campione Ag_014 a dimostrazione del degrado delle proprietà ottiche del materiale realizzato.

Il motivo di questo degrado può essere imputato al processo di deposizione o all’interazione del film sottile di metallo con l’atmosfera ricca di ossigeno e vapore acqueo che poteva aver modificato le proprietà metalliche del film depositato.

Per valutare se fosse significativa l’interferenza tra il metallo e l’atmosfera si è deciso di ricoprire il film sottile d’argento con un film di nitruro di alluminio.

Il film di AlN è stato depositato con la tecnica del dual-magnetron sputtering reattivo in media frequenza (MF) in condizione di completo avvelenamento del target di alluminio. Le dimensioni in pollici dei due target d’alluminio del dual-magnetron erano pari a 15×2. In tabella 4 i parametri di processo utilizzati per depositare il nitruro di alluminio. Lo spessore del film misurato al profilometro meccanico è risultato pari a 43.4 nm.

Tabella 4. Parametri di processo per la realizzazione del film di AlN

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione (μbar)	Potenza (Watt)	V _{traslazione} (mm/min)	V _{rotazione} (giri/min)	Numero oscillazioni
AlN	200	60	10	3000	3000	60	60

I parametri ottici del film di AlN sono stati stimati mediante la tecnica ellissometrica: in figura 6 sono riportati l’indice di rifrazione e il coefficiente d’estinzione del materiale in questione.

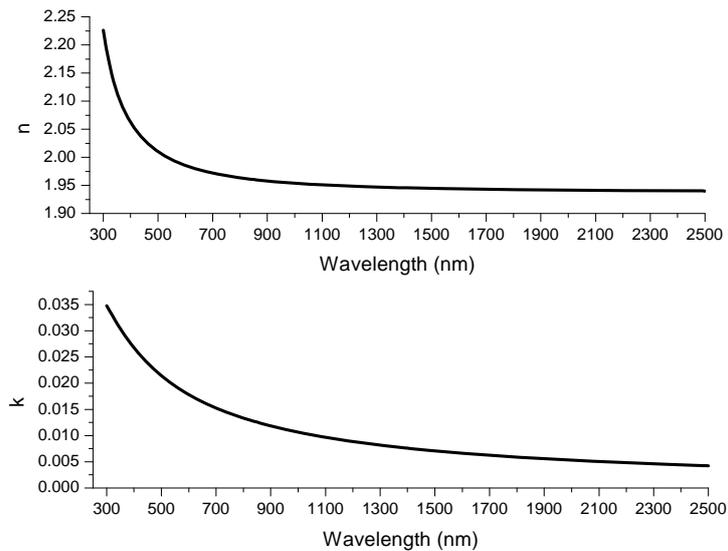


Figura 6. Indice di rifrazione e coefficiente d'estinzione del nitrato di alluminio

Il passo successivo è stato quello di depositare uno strato sottile di Ag ricoprendolo con l'AlN. Nella tabella 5 sono riportati i parametri di processo utilizzati per realizzare la struttura a doppio strato con le migliori proprietà metalliche del film sottile d'Ag. In questo caso sono stati sistemati 4 substrati di vetro in posizioni equidistanti lungo la circonferenza del tubo per verificare l'uniformità dello spessore e delle proprietà ottiche dei campioni depositati. Il processo in questione è stato identificato dalla sigla AgAlN_02.

Tabella 5. Parametri di processo per la realizzazione della struttura AgAlN_02

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	$V_{traslazione}$ (mm/min)	$V_{rotazione}$ (giri/min)	Numero oscillazioni
Ag	50	-	1	800	2000	30	1
AlN	200	60	10	3000	3000	60	60

Gli spessori dei 4 campioni sono stati misurati con il profilometro meccanico e sono riportati in tabella 6. In figura 7 sono invece riportate la riflettanze e le trasmittanze spettrofotometriche dei 4 campioni realizzati. Dall'analisi della tabella 6 e delle curve in figura 7 risulta evidente l'uniformità di spessore e delle proprietà ottiche dei 4 campioni realizzati. Sono stati quindi stimati mediante la tecnica ellissometrica i parametri ottici e gli spessori degli strati che compongono il solo campione AgAlN_02a.

Tabella 6. Spessori dei 4 campioni AgAlN_02

Sigla	Spessore (nm)
AgAlN_02 a	54.3
AgAlN_02 b	54.1
AgAlN_02 c	54.6
AgAlN_02 d	54.5

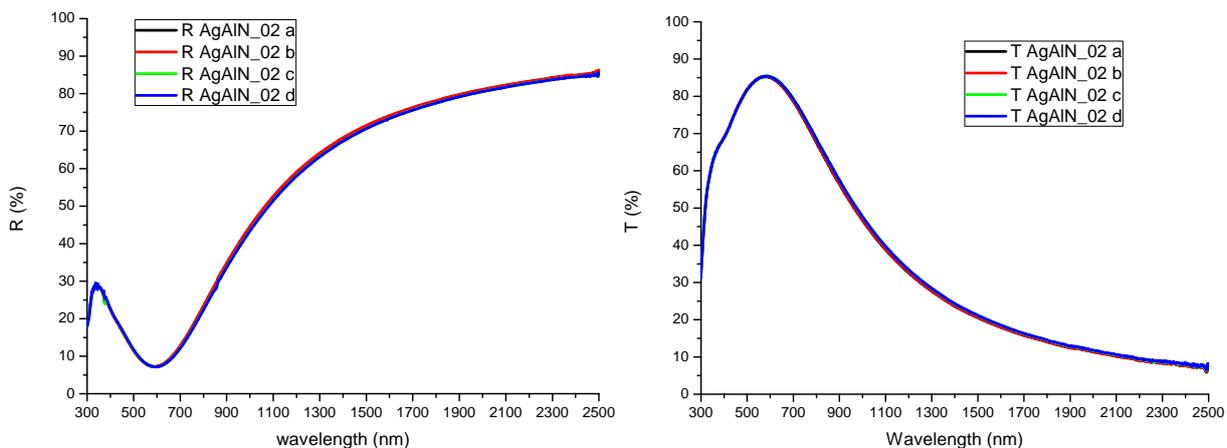


Figura 7. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni realizzati con il processo AgAIN_02

In figura 8 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film sottile d'argento della struttura AgAIN_02 a confronto con i parametri ottici del film spesso di Ag. Invece, la figura 9 riporta il confronto tra la riflettanza e la trasmittanza della struttura AgAIN_02 misurate con la tecnica spettrofotometrica e la riflettanza e la trasmittanza della stessa struttura calcolate utilizzando la stima dei parametri ottici effettuata con la tecnica ellissometrica.

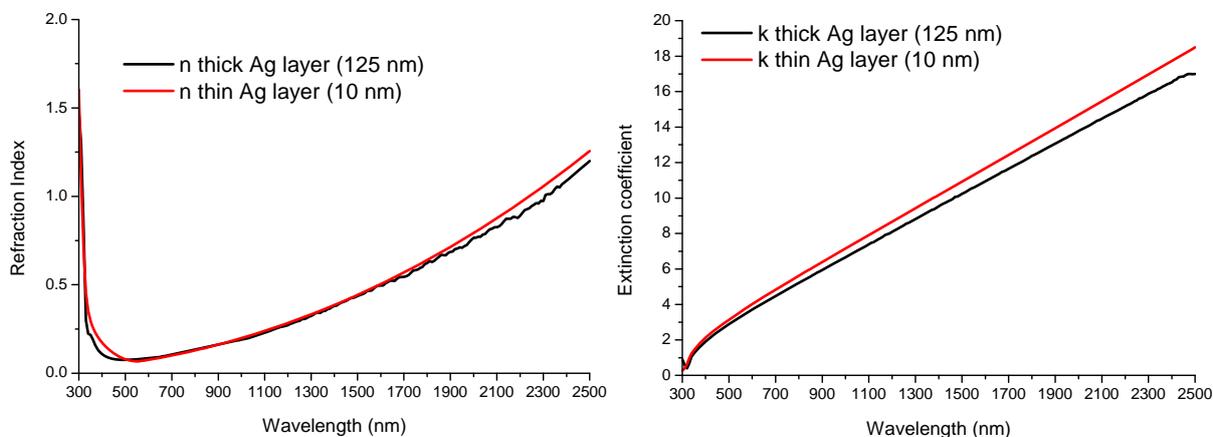


Figura 8. Parametri ottici a confronto dell'Ag della struttura AgAIN_02 e dell'Ag del campione Ag_014

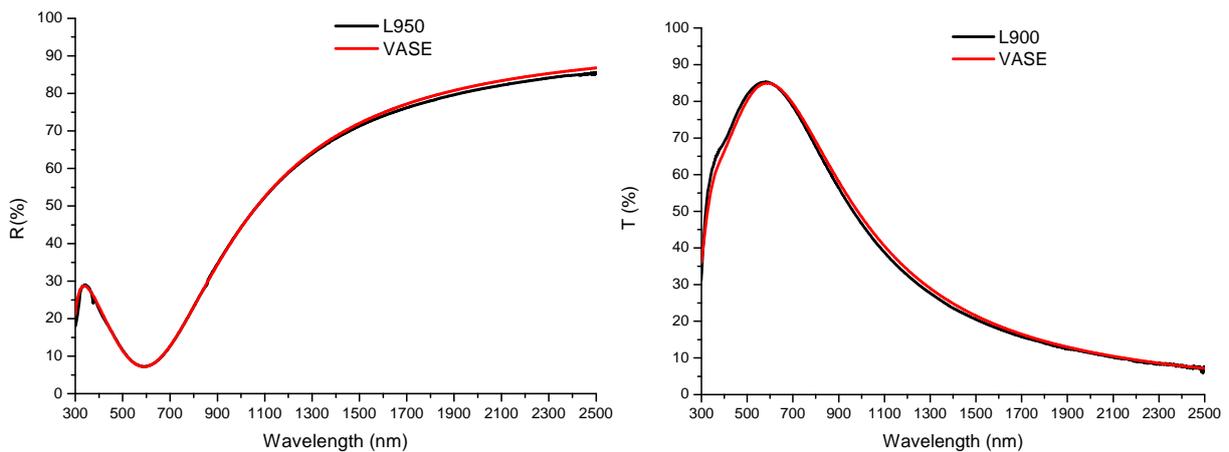


Figura 9. Riflettanza e trasmittanza della struttura AgAIN_02 misurate con la tecnica spettrofotometrica e con la tecnica ellissometrica

Il confronto mostrato in figura 9 evidenzia l'accuratezza della tecnica ellissometrica nello stimare i parametri ottici e gli spessori dei diversi materiali che compongono la struttura AgAIN_02. La stima dello spessore del film d'argento è risultata pari a 10 nm mentre lo spessore stimato dell'AIN è risultato pari a 43.7 nm per uno spessore complessivo della struttura multistrato di 53.7 nm, 0.6 nm più piccolo dello spessore misurato con il profilometro meccanico; questa piccola differenza è un'ulteriore conferma della bontà della stima effettuata.

Il risultato ottenuto evidenzia come il film sottile di argento abbia delle proprietà metalliche eccellenti se confrontate con quelle del film spesso di Ag. A conferma ulteriore della bontà dei risultati ottenuti, è stata calcolata la riflettanza e la trasmittanza di una struttura composta da un film d'argento di spessore 10 nm su un substrato di vetro di spessore 1.1 mm utilizzando in un caso gli n e k del film d'argento sottile della struttura AgAIN_02 e nell'altro gli n e k del film spesso d'argento del campione Ag_014. In figura 10 è riportato il risultato della simulazione. Come si può vedere il film sottile presenta addirittura una riflettanza maggiore in tutto l'intervallo spettrale d'analisi.

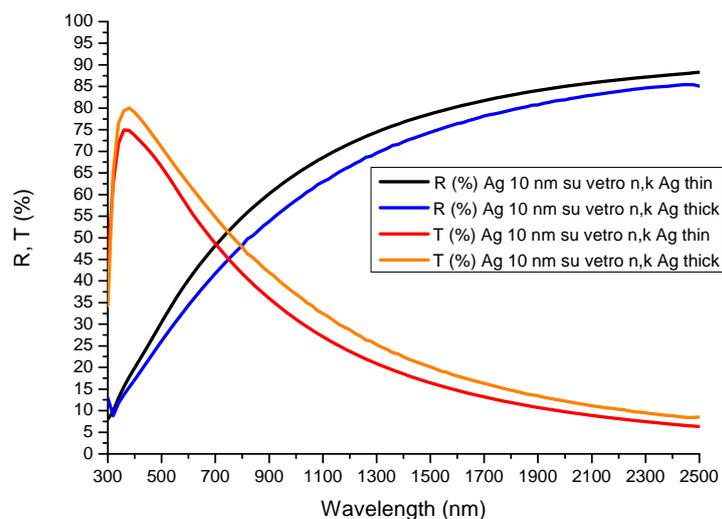


Figura 10. Riflettanza e trasmittanza di un film di 10 nm di Ag su un substrato di vetro calcolate con gli n e k del film d'argento della struttura AgAIN_02 e con gli n e k del campione Ag_014

Il risultato ottenuto dimostra chiaramente che il problema non stava nei parametri del processo di deposizione ma nell'interazione del campione metallico con l'atmosfera. Bisogna tener presente che durante il processo di deposizione gli atomi del materiale da depositare si spostano nello spazio con una determinata energia cinetica. Con la deposizione del materiale sul substrato si verificano in successione fenomeni di aggregazione di atomi in isole, crescita e coalescenza di isole, sviluppo di una struttura continua, crescita dello spessore. Questo meccanismo di crescita tipico dei metalli dà luogo alla formazione di film continui a spessore uniforme caratterizzati dalla presenza di zone di vuoto residue tra le isole. Pertanto, le proprietà ottiche del film sottile depositato possono essere alterate anche a deposizione conclusa. Infatti, a causa della struttura ad isole, il film depositato può risultare poroso per cui non appena viene a contatto con l'atmosfera, ossigeno e particelle di vapore acqueo o altri vapori penetrano nel film degradandone le proprietà metalliche. Generalmente, lo spessore di penetrazione di queste particelle è costante e dipende solo dal livello di porosità del materiale. Pertanto, più il film è sottile maggiore è in proporzione la zona interessata dall'interazione con l'atmosfera e maggiore sarà la degradazione apportata da questa zona alle proprietà metalliche del film. In questo modo è possibile spiegare il diverso comportamento dei film sottili depositati al variare del loro spessore.

L'attività di ricerca è proseguita depositando uno strato di Ag di spessore ancora più sottile di 10 nm. Questo nuovo campione è stato realizzato raddoppiando la velocità di traslazione del porta-substrati in modo che lo spessore finale del film d'Ag fosse intorno ai 5 nm. Il campione in questione è stato identificato con la sigla AgAIN_03 e in tabella 7 sono riportati i parametri di processo utilizzati per realizzarlo. Anche in questo caso sono stati sistemati 4 substrati di vetro lungo la circonferenza del tubo per verificare l'uniformità dello spessore e delle proprietà ottiche dei campioni depositati.

Tabella 7. Parametri di processo per la realizzazione della struttura AgAIN_03

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	V _{traslazione} (mm/min)	V _{rotazione} (giri/min)	Numero oscillazioni
Ag	50	-	1	800	4000	30	1
AIN	200	60	10	3000	3000	60	60

Gli spessori dei 4 campioni sono stati misurati con il profilometro meccanico e sono riportati in tabella 8. In figura 11 sono invece riportate la riflettanze e le trasmittanze spettrofotometriche dei 4 campioni realizzati. I dati in tabella 8 e l'andamento delle curve in figura 11 consentono di considerare ancora uniformi in spessore e in proprietà ottiche i 4 campioni realizzati.

Tabella 8. Spessori dei 4 campioni AgAIN_03

Sigla	Spessore (nm)
AgAIN_03 a	51.8
AgAIN_03 b	51.2
AgAIN_03 c	52.3
AgAIN_03 d	51.5

Tuttavia, il crollo della riflettanza evidenzia il comportamento non più metallico del film sottile d'argento. E' molto probabile che durante la deposizione dell'argento non si sia ancora raggiunta la formazione di una struttura continua per cui, la successiva deposizione di AIN, sia andata a riempire i vuoti lasciati dalla

deposizione dell'argento. Il risultato finale è uno strato di materiale composito del tipo Ag-AIN i cui parametri ottici sono molto diversi da quelli dell'argento. A conferma di quanto detto è stata condotta l'analisi ellissometrica per stimare i parametri ottici e gli spessori degli strati che compongono la struttura AgAIN_03a.

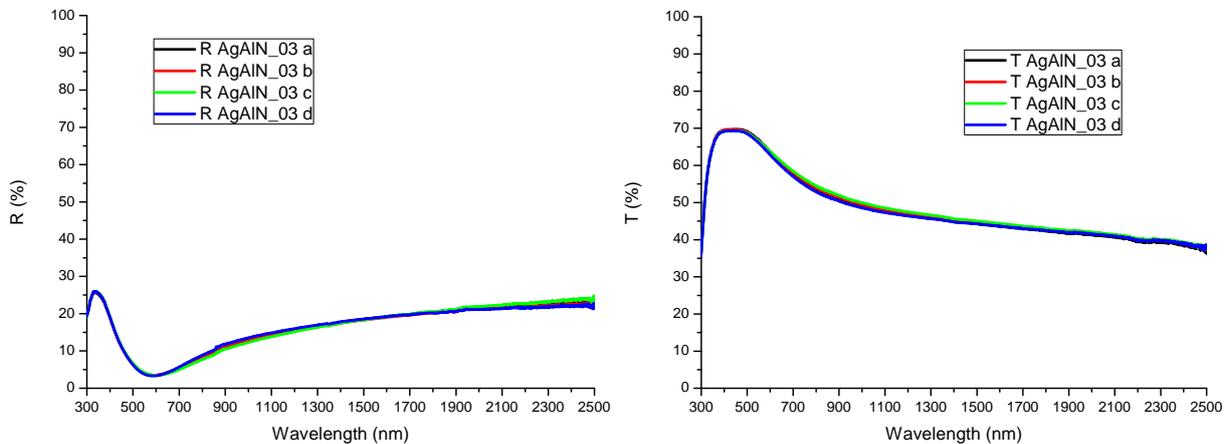


Figura 11. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni realizzati con il processo AgAIN_03

In figura 12 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film sottile a prevalente contenuto d'argento della struttura AgAIN_03 a confronto con i parametri ottici del film sottile d'argento della struttura AgAIN_02 e i parametri ottici del film spesso di Ag. Invece, la figura 13 riporta il confronto tra la riflettanza e la trasmittanza della struttura AgAIN_03 misurate con la tecnica spettrofotometrica e la riflettanza e la trasmittanza della stessa struttura calcolate in base alla stima dei parametri ottici effettuata con la tecnica ellissometrica.

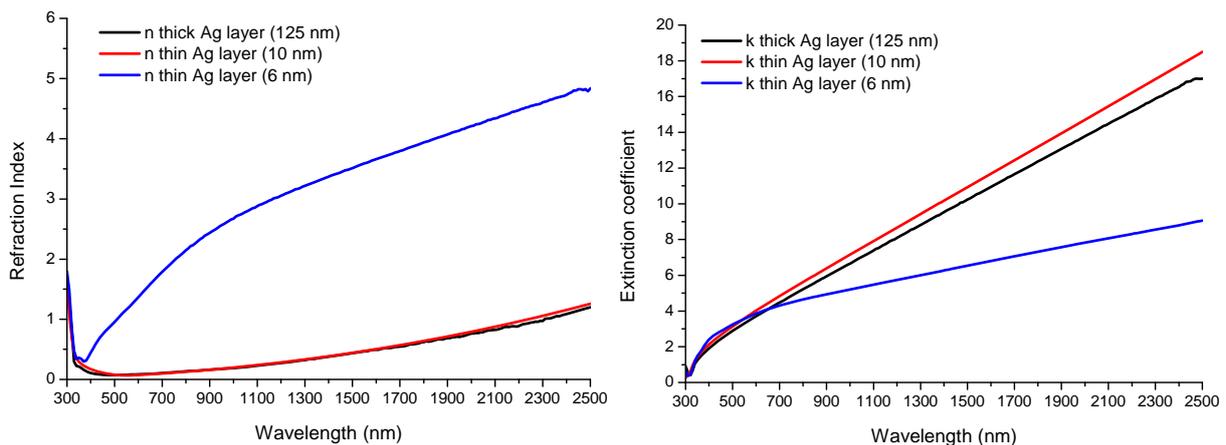


Figura 12. Parametri ottici a confronto dell'Ag della struttura AgAIN_03, dell'Ag della struttura AgAIN_02 e dell'Ag del campione Ag_014

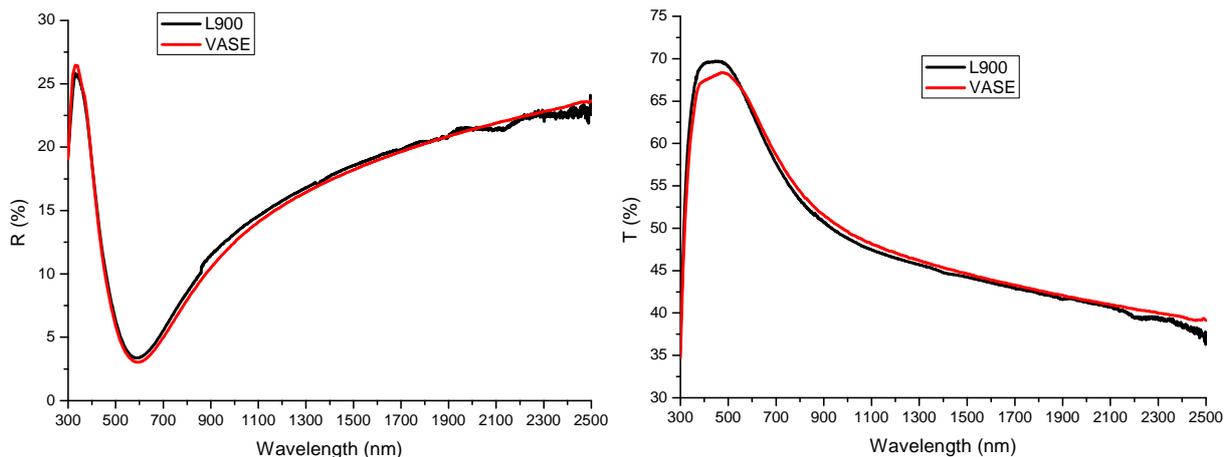


Figura 13. Riflettanza e trasmittanza della struttura AgAIN_03 misurate con la tecnica spettrofotometrica e con la tecnica ellissometrica

Il confronto mostrato in figura 13 evidenzia che la stima dei parametri ottici e degli spessori dei diversi materiali che compongono la struttura AgAIN_03 è ancora sufficientemente accurata. La stima dello spessore del film d’argento è risultata pari a 6 nm mentre lo spessore stimato dell’AIN è risultato pari a 43.7 nm per uno spessore complessivo della struttura multistrato di 49.7 nm, 2.1 nm più piccolo dello spessore misurato con il profilometro meccanico. La differenza negli spessori dimostra come non è facile stimare gli spessori di una struttura in cui le interfacce tra i film non sono perfettamente definite.

Il risultato ottenuto evidenzia come il film sottile a prevalente contenuto di argento del campione AgAIN_03 ha proprietà metalliche molto scadenti e non è assolutamente utilizzabile per realizzare filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico.

Il passo successivo è stato quello di depositare un film sottile di Ag di spessore atteso pari a 9 nm. Questo campione è stato realizzato aumentando la velocità di traslazione del porta-substrati che è passata da 2000 mm/min a 2500 mm/min. Il film di argento è stato ricoperto con uno strato di AIN di spessore 43.4 nm. Le analisi condotte con la tecnica spettrofotometrica e la tecnica ellissometrica hanno mostrato un degrado poco significativo dei parametri ottici di questo campione rispetto a quelli del campione AgAIN_02.

L’attività di ricerca condotta sui film sottili d’argento è stata conclusa verificando che le proprietà ottiche dei film sottili di argento non si modificassero una volta depositati all’interno di una struttura interferometrica multistrato. La struttura multistrato realizzata era composta da Ag, AIN e SiO₂ secondo il progetto ottico riportato in tabella 9.

Tabella 9. Progetto ottico della struttura multistrato composta da Ag, AIN e SiO₂

Materiale	Spessore (nm)
SiO ₂	26
AIN	26
Ag	10
AIN	86
Ag	10
AIN	35
Substrato	vetro

Quest'attività doveva consentire di valutare come cresceva l'Ag su un film di AlN e se le proprietà ottiche del film sottile di argento fossero modificate dalla presenza di azoto residuo in camera di deposizione e dalla temperatura del substrato. Infine, è stato depositato anche uno strato di SiO₂ a chiudere la struttura visto che l'SiO₂ è il materiale generalmente usato come interfaccia finale nei filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico. La prima struttura depositata è stata l'SM_01. Questa struttura è stata realizzata senza alcun tempo di attesa tra un processo di deposizione e il successivo, e collocando 4 substrati di vetro lungo la circonferenza del tubo porta-substrati. In figura 14 sono riportate le riflettanze e le trasmittanze dei 4 campioni realizzati a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico.

Come si può vedere in figura 14, i 4 campioni non sono uguali e sono diversi dal progetto ottico. Il processo di deposizione è stato ripetuto inserendo delle pause prima di depositare lo strato sottile di Ag in modo da favorire lo svuotamento della camera di processo dall'azoto residuo e il raffreddamento del substrato. Il secondo campione è stato realizzando facendo delle pause di 3 minuti prima di depositare l'Ag. Le riflettanze e le trasmittanze di questo campione, identificato dalla sigla SM_02, sono riportate in figura 15 sempre a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico.

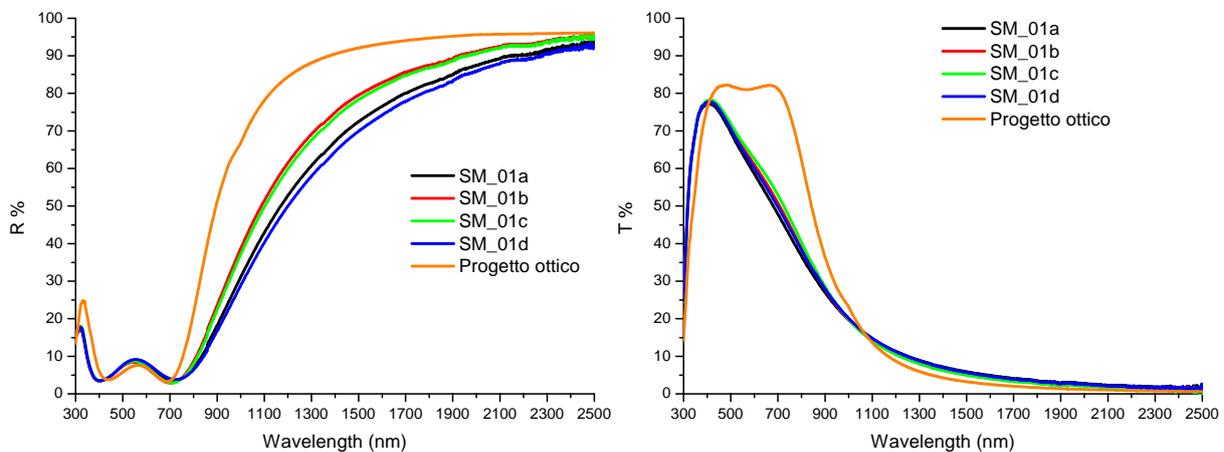


Figura 14. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni della struttura SM_01 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico

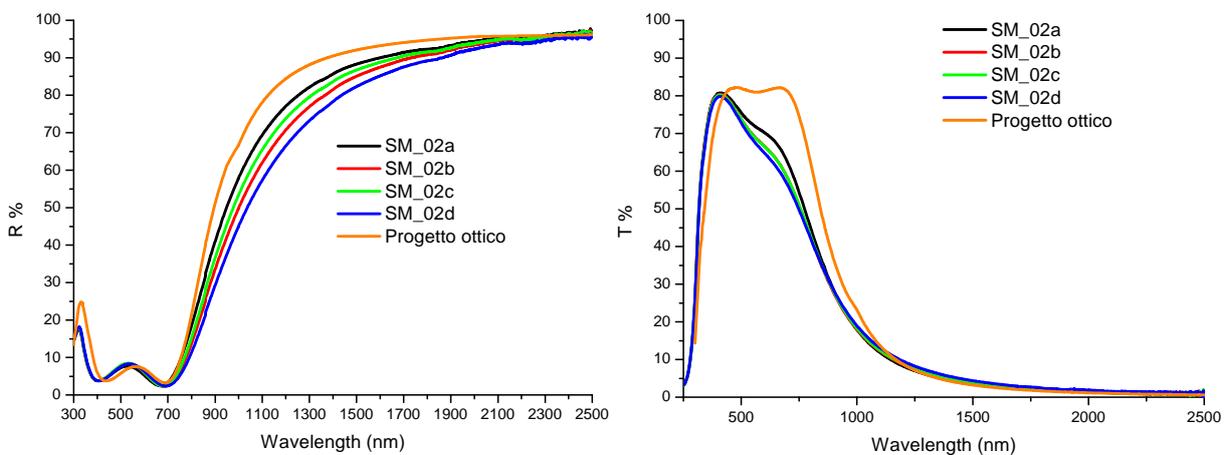


Figura 15. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni della struttura SM_02 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico

I 3 minuti di attesa migliorano le cose ma si è ancora nella situazione di una struttura dal comportamento ottico non univoco e diverso da quello del progetto ottico. A questo punto si è deciso di aumentare significativamente i tempi di attesa. Il primo strato d'argento è stato depositato dopo 15 minuti di attesa mentre il secondo strato è stato depositato dopo 30 minuti di attesa. In figura 16 sono mostrate le riflettanze e le trasmittanze di questo campione, identificato dalla sigla SM_03, a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico.

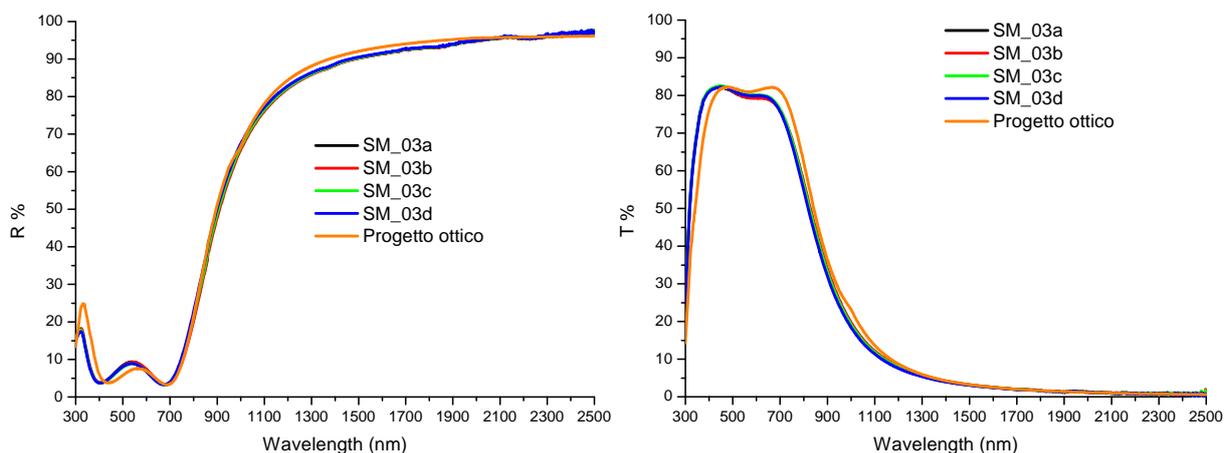


Figura 16. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni della struttura SM_03 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico

La situazione è notevolmente migliorata, infatti, i 4 campioni hanno lo stesso comportamento ottico e la differenza dal progetto ottico è praticamente trascurabile.

Per capire quale sia la causa principale del degrado delle prestazioni ottiche della struttura multistrato interferenziale si è passati a depositare solo i primi 3 strati della struttura senza tempi d'attesa. In tabella 10 è riportata lo schema della struttura realizzata. La pressione in camera di processo alla fine della deposizione dell'AlN era pari a 1.6×10^{-6} mbar per poi passare a 1.0×10^{-6} mbar nel tempo tecnico impiegato dall'impianto per far partire la deposizione dello strato di Ag.

Tabella 10. Struttura formata dai soli tre primi strati del progetto ottico

Materiale	Spessore (nm)
AlN	86
Ag	10
AlN	35
Substrato	Vetro

In figura 17 sono mostrate le riflettanze e le trasmittanze di questo campione, identificato dalla sigla AlNAgAlN_02, a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico. Come si può osservare dalla figura 17 vi è una buona sovrapposizione tra le curve per cui si può affermare che l'azoto residuo in camera non svolge un ruolo determinante nel degradare le prestazioni della struttura multistrato in accordo con quanto riportato in letteratura sulla buona resistenza alla nitrurazione dell'argento [1]. Pertanto, la causa principale del degrado doveva essere la temperatura del substrato che cresceva molto quando si arrivava a depositare il secondo strato di argento. L'ultimo accorgimento da seguire è quindi quello di

evitare di depositare il film sottile d'argento su substrati particolarmente caldi, in quanto, la temperatura alta del substrato favorisce la crescita di pochi grani cristallini di grandi dimensioni, ritardando la coalescenza dei grani stessi e, quindi, la formazione di una struttura continua di spessore uniforme. In pratica, è molto probabile che durante la deposizione dell'argento non si sia ancora raggiunta la formazione di una struttura continua di spessore uniforme per cui, durante la deposizione dell'AlN, si ha la formazione di uno strato d'interfaccia di spessore non trascurabile del tipo Ag-AlN che degrada le prestazioni ottiche del filtro interferometrico multistrato ceramico-metallico. Viceversa a bassa temperatura, la crescita avviene attraverso la formazione di grani cristallini molto numerosi e di piccole dimensioni e questa modalità di crescita favorisce la coalescenza dei grani cristallini e, quindi, la formazione di strutture continue di spessori uniformi minori rispetto a quelle realizzabili in presenza di substrati caldi.

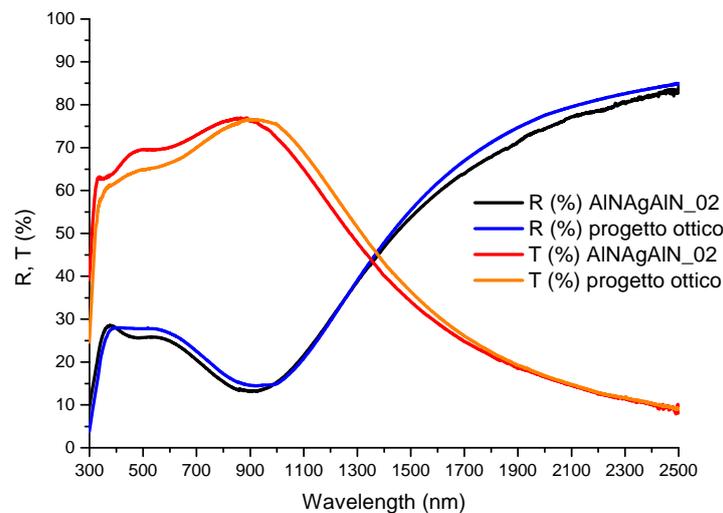


Figura 17. Riflettanza e trasmittanza del campione AlNAgAlN_02 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza del progetto ottico

2.2 Film sottili di Mo

L'attività di ricerca e sviluppo di film sottili di molibdeno è partita dalla deposizione di un film spesso di molibdeno da utilizzare come materiale di riferimento per confrontare le proprietà ottiche dei successivi film sottili di molibdeno realizzati. In tabella 11 sono riportati i parametri di deposizione utilizzati per depositare il film spesso di molibdeno. I campioni sono stati depositati mediante la tecnica DC magnetron sputtering e la dimensione in pollici del target di molibdeno utilizzato era pari a 15×2. Tutti i campioni realizzati in questa fase sono stati depositati su substrati trasparenti di vetro.

Tabella 11. Parametri di processo per la realizzazione di un film spesso di molibdeno

Sigla	Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	Velocità traslazione (mm/min)	Velocità rotazione (giri/min)	Numero oscillazioni
Mo_014	100	2	2000	2000	15	20

In figura 18 è riportata la riflettanza di questo film nell'intervallo spettrale 250-2500 nm, misurata mediante lo spettrofotometro Lambda 950. La riflettanza di questo film raggiunge il valore di 90.8 % a 2500 nm a dimostrazione della buona qualità del materiale realizzato.

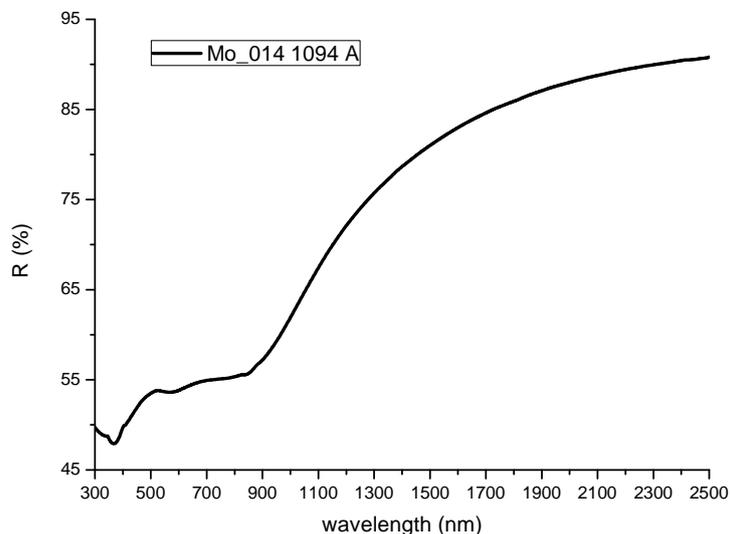


Figura 18. Riflettanza del film spesso di Mo

Lo spessore di questo film è stato misurato con il profilometro meccanico, ed è risultato pari a 109.4 nm. La misura della trasmittanza è stata invece effettuata sempre nell'intervallo spettrale 250-2500 nm con lo spettrofotometro Lambda 900. L'andamento della trasmittanza non è riportato essendo lo spessore del campione tale da non far passare la radiazione spettrale nell'intervallo d'interesse. L'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione di questo film sono stati stimati mediante la tecnica ellissometrica nell'intervallo spettrale 300-2500 nm. In figura 19 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film spesso di molibdeno.

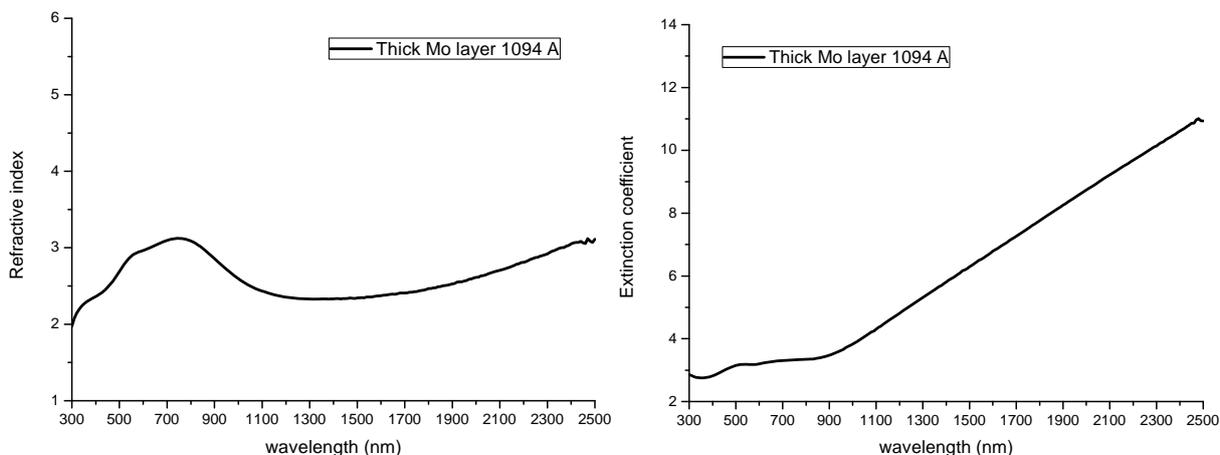


Figura 19. Indice di rifrazione e coefficiente d'estinzione del film di Mo spesso

La figura 20 riporta il confronto tra la riflettanza del campione di Mo spesso misurata con lo spettrofotometro Lambda 950 e la riflettanza calcolata con il software di simulazione ottica Macleod

utilizzando la stima dei parametri ottici effettuata con l'ellissometro VASE. Il buon accordo tra le curve dimostra la correttezza della stima fatta dei parametri ottici mediante la tecnica ellissometrica.

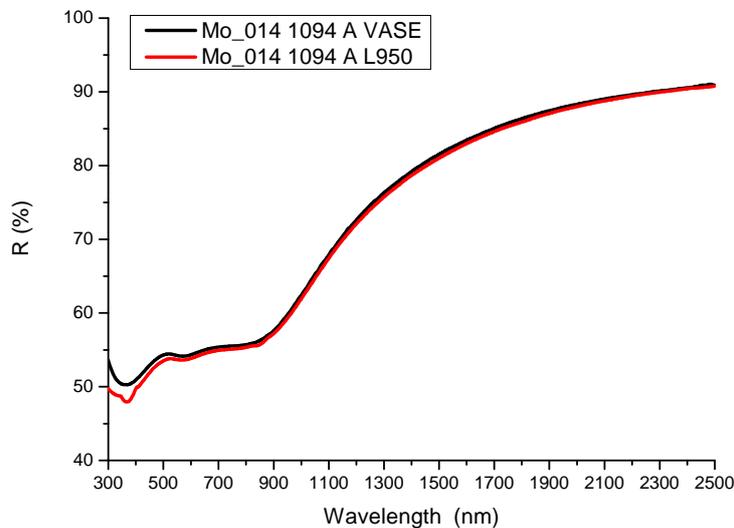


Figura 20. Confronto tra la riflettanza spettrofotometrica e quella ellissometrica del film spesso di molibdeno

Una volta definite le proprietà ottiche del materiale di riferimento sono stati depositati una serie di film sottili di molibdeno a spessori decrescenti. Sulla base dell'esperienza fatta durante la deposizione dei film sottili di argento, i film sottili di molibdeno sono stati sempre ricoperti da uno strato di AlN.

Bisogna sottolineare che, a differenza dell'argento, il molibdeno in forma di film sottile cresce con proprietà metalliche migliori quando il substrato è caldo. Pertanto, i processi di deposizione dei film sottili di molibdeno sono stati sempre preceduti da un processo di plasma elettronico ad alta energia che risulta molto efficiente nel riscaldare i substrati di vetro. Nella tabella 12 sono riportati i parametri del plasma elettronico.

Nella tabella 13 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare la struttura a doppio strato con uno film sottile di Molibdeno di spessore stimato pari a circa 15 nm con le migliori proprietà metalliche. In questo caso sono stati sistemati 4 substrati di vetro in posizioni equidistanti lungo la circonferenza del tubo per verificare l'uniformità dello spessore e delle proprietà ottiche dei campioni depositati. Il processo in questione è stato identificato con la sigla MoAIN_08.

Tabella 12. Parametri di processo del plasma elettronico

Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μ bar)	Corrente (mA)	Velocità rotazione (giri/min)	Tempo (min)
200	15	3000	60	10

Tabella 13. Parametri di processo per la realizzazione della struttura MoAIN_08

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	$V_{traslazione}$ (mm/min)	$V_{rotazione}$ (giri/min)	Numero oscillazioni
Mo	100	-	2	2000	2000	60	2
AlN	200	90	10	3000	3000	60	40

Dall'analisi della tabella risulta innanzitutto che il molibdeno non necessita di processi ad alta energia per avere un buon comportamento metallico anzi i processi realizzati a più bassa pressione peggioravano le proprietà metalliche del film. In questo caso, i processi sono stati realizzati con una pressione in camera di processo di 2 μ bar e con una tensione applicata al catodo pari a 360 V, un valore che classifica il processo come processo a media energia.

La seconda cosa che si può osservare è che sono cambiati i parametri del processo di deposizione del nitrato di alluminio. Le cause di questo cambio sono due: in primo luogo i target di alluminio si erano consumati per cui è stato necessario sostituirli e, inoltre, i nuovi target sono stati montati su un catodo dual-magnetron in posizione diversa nella camera di processo. Con i nuovi target di alluminio è aumentata la velocità di deposizione dell'AlN, comportamento tipico dei target la cui velocità di deposizione diminuisce all'aumentare del loro consumo. Nel caso in esame con 40 passaggi davanti ai target di alluminio sono stati depositati circa 54.3 nm di AlN. Nonostante siano cambiate le condizioni di deposizione, i parametri ottici del nuovo AlN erano molto simili a quelli dell'AlN utilizzato per l'attività sull'Ag.

Gli spessori dei 4 campioni MoAlN_08 sono stati misurati con il profilometro meccanico e sono riportati in tabella 14. In figura 21 sono invece riportate la riflettanze e le trasmittanze spettrofotometriche dei 4 campioni realizzati. Dall'analisi della tabella 14 e delle curve in figura 21 risulta evidente l'uniformità di spessore e delle proprietà ottiche dei 4 campioni realizzati. Sono stati quindi stimati mediante la tecnica ellissometrica i parametri ottici e gli spessori degli strati che compongono il solo campione MoAlN_08a. La stima dello spessore del film di molibdeno è risultata pari a 13 nm.

Tabella 14. Spessori dei 4 campioni MoAlN_08

Sigla	Spessore (nm)
MoAlN_08 a	67.9
MoAlN_08 b	68.4
MoAlN_08 c	68.6
MoAlN_08 d	68.2

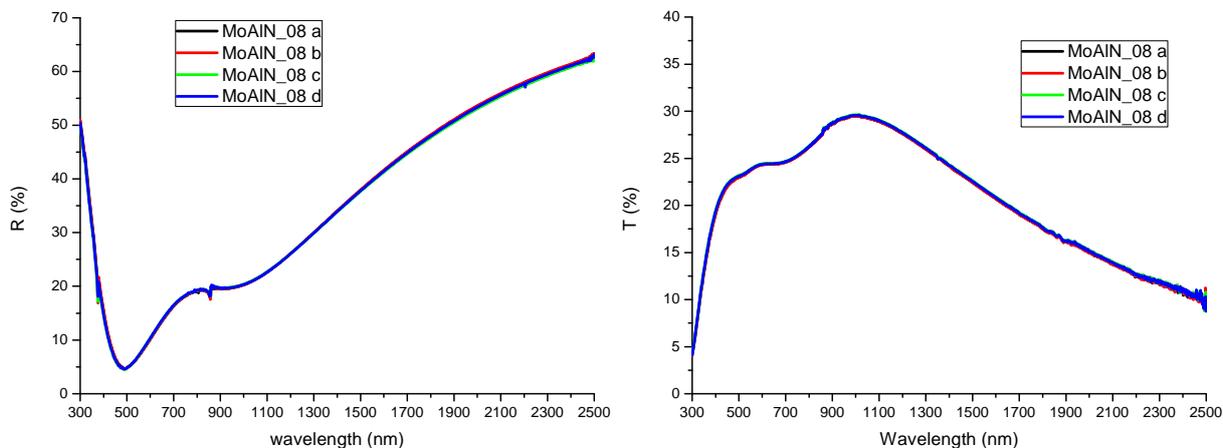


Figura 21. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni realizzati con il processo MoAlN_08

In figura 22 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film sottile di molibdeno della struttura MoAlN_08 a confronto con i parametri ottici del film spesso di Mo. Invece, la figura 23

riporta il confronto tra la riflettanza e la trasmittanza della struttura MoAlN_08 misurate con la tecnica spettrofotometrica e la riflettanza e la trasmittanza della stessa struttura calcolate in base alla stima dei parametri ottici effettuata con la tecnica ellissometrica.

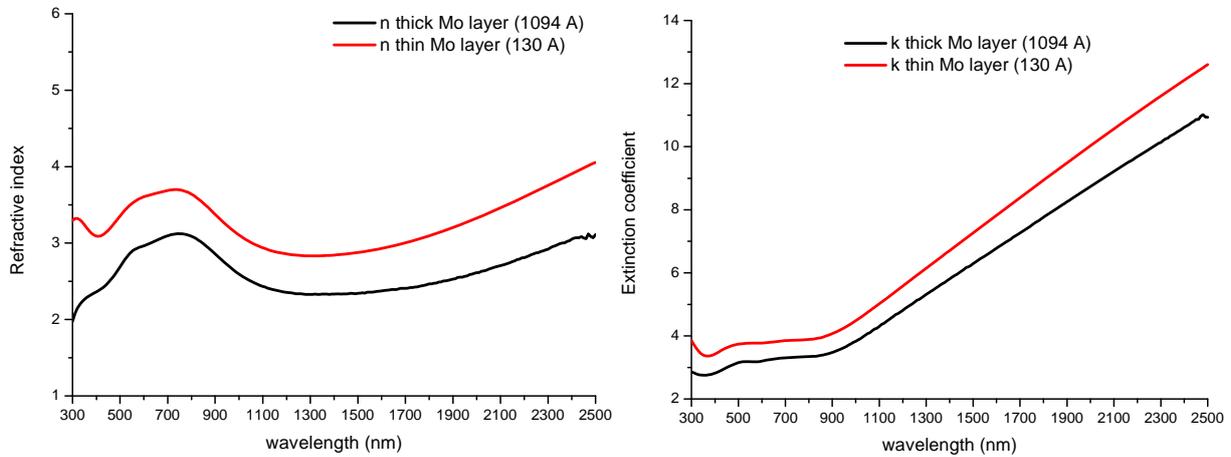


Figura 22. Parametri ottici a confronto del Mo della struttura MoAlN_08 e del Mo del campione Mo_014

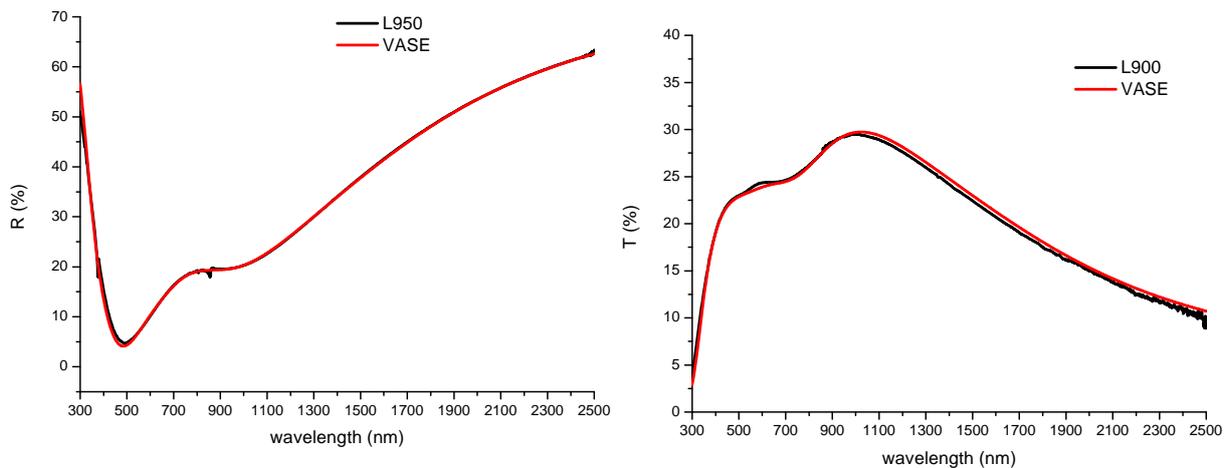


Figura 23. Riflettanza e trasmittanza della struttura MoAlN_08 misurate con la tecnica spettrofotometrica e con la tecnica ellissometrica

Il confronto mostrato in figura 23 evidenzia l'accuratezza della tecnica ellissometrica nello stimare i parametri ottici e gli spessori dei diversi materiali che compongono la struttura MoAlN_08. Il risultato ottenuto evidenzia come il film sottile di molibdeno abbia delle proprietà metalliche molto buone se confrontate con quelle del film spesso di Mo. A conferma ulteriore della bontà dei risultati ottenuti, è stata calcolata la riflettanza e la trasmittanza di una struttura composta da un film di molibdeno di spessore 120 nm su un substrato di vetro di spessore 1.1 mm utilizzando in un caso gli n e k del film di molibdeno del campione MoAlN_08 e nell'altro gli n e k del film di molibdeno del campione Mo_014. In figura 24 è riportato il risultato della simulazione. Come si può vedere dalla figura, la riflettanza del film con gli n e k del film di molibdeno del campione MoAlN_08 ha una riflettanza maggiore nella zona del visibile rispetto a quella calcolata con gli n e k del film di molibdeno del campione Mo_014, tuttavia l'aumento è così contenuto da rendere il materiale ancora adatto per essere utilizzato nei filtri interferenziali multistrato

ceramico-metallico. Invece, nel vicino infrarosso il comportamento della riflettanza dei due campioni è molto simile.

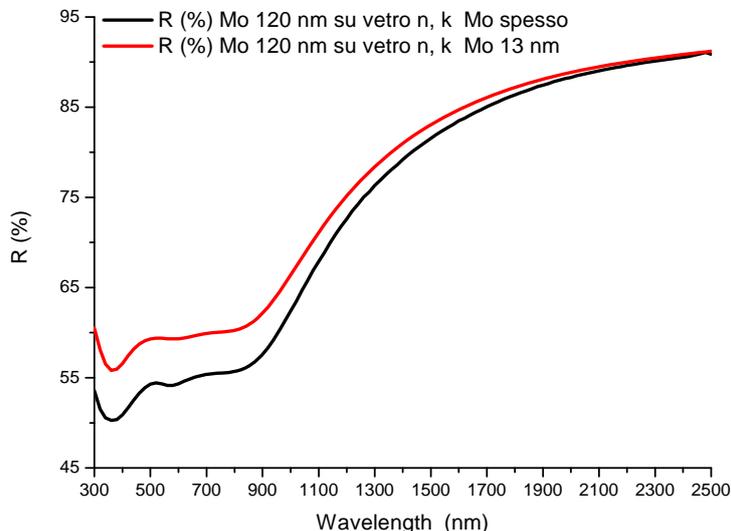


Figura 24. Riflettanze di un film di 120 nm di Mo su un substrato di vetro calcolate con gli n e k del film di Mo della struttura MoAlN_08 e con gli n e k del campione Mo_014

Il passo successivo è stato quello di depositare uno strato di Mo di spessore ancora più sottile ricoprendolo sempre con l'AlN. L'idea era di provare a dimezzare lo spessore del film di molibdeno. Nella tabella 15 sono riportati i parametri di processo utilizzati per realizzare questa struttura a doppio strato con le migliori proprietà metalliche del film sottile di Mo. Anche in questo caso sono stati sistemati 4 substrati di vetro lungo la circonferenza del tubo per verificare l'uniformità dello spessore e delle proprietà ottiche dei campioni depositati. Il processo in questione è stato identificato con la sigla MoAlN_11. Ricordiamo che il processo di deposizione di questa struttura è stato sempre preceduto da un plasma elettronico i cui parametri di processo sono riportati in tabella 12. Come si può vedere dalla tabella, è stato necessario aumentare ulteriormente la velocità di rotazione del tubo porta-substrati per uniformare lo spessore dei campioni lungo la circonferenza del tubo. In questo caso, gli spessori dei 4 campioni misurati con il profilometro meccanico sono riportati in tabella 16.

Tabella 15. Parametri di processo per la realizzazione della struttura MoAlN_11

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	$V_{traslazione}$ (mm/min)	$V_{rotazione}$ (giri/min)	Numero oscillazioni
Mo	100	-	2	2000	2000	90	1
AlN	200	90	10	3000	3000	60	40

Tabella 16. Spessori dei 4 campioni MoAlN_11

Sigla	Spessore (nm)
MoAlN_11 a	61.4
MoAlN_11 b	62.5
MoAlN_11 c	61.4
MoAlN_11 d	61.9

In figura 25 sono invece riportate la riflettanze e le trasmittanze spettrofotometriche dei 4 campioni realizzati. I dati in tabella 16 e l'andamento delle curve in figura 25 consentono di considerare ancora uniformi in spessore e in proprietà ottiche i 4 campioni realizzati. Sono stati quindi stimati mediante la tecnica ellissometrica i parametri ottici e gli spessori degli strati che compongono il solo campione MoAIN_11a. La stima dello spessore di questo film di molibdeno è risultata pari a 7 nm.

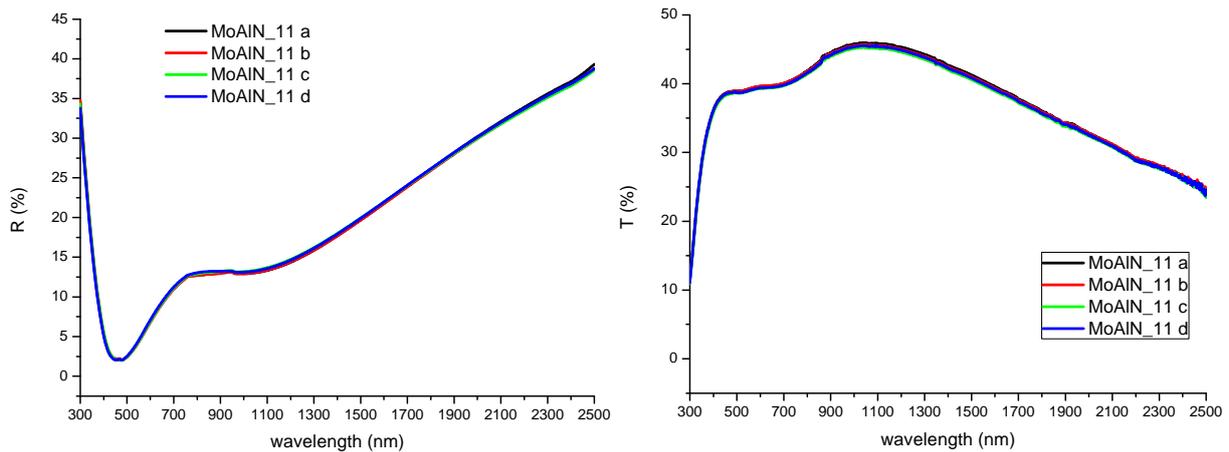


Figura 25. Riflettanza e trasmittanza dei 4 campioni realizzati con il processo MoAIN_11

In figura 26 sono riportati l'indice di rifrazione e il coefficiente d'estinzione del film sottile di molibdeno della struttura MoAIN_11 a confronto con i parametri ottici del film sottile di molibdeno della struttura MoAIN_08 e del film di molibdeno del campione Mo_014. Invece, la figura 27 riporta il confronto tra la riflettanza e la trasmittanza della struttura MoAIN_11 misurate con la tecnica spettrofotometrica e la riflettanza e la trasmittanza della stessa struttura calcolate in base alla stima dei parametri ottici effettuata con la tecnica ellissometrica.

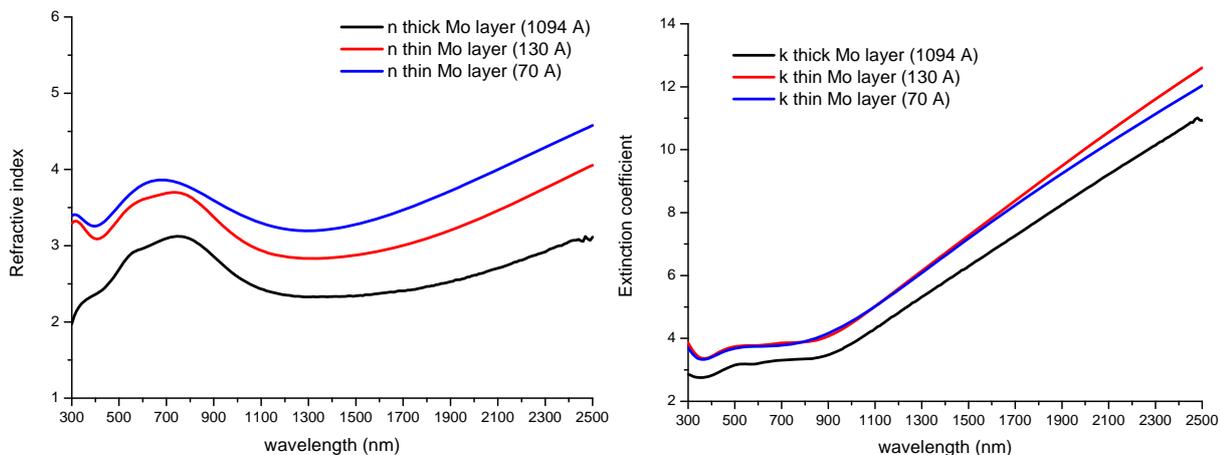


Figura 26. Parametri ottici a confronto del Mo della struttura MoAIN_11, del Mo della struttura MoAIN_08 e del Mo del campione Mo_014

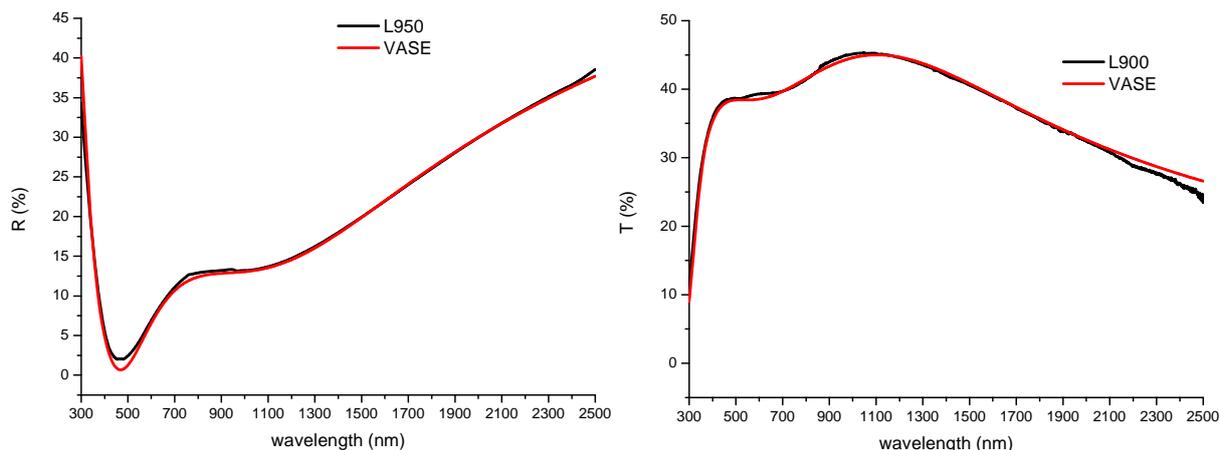


Figura 27. Riflettanza e trasmittanza della struttura MoAIN_11 misurate con la tecnica spettrofotometrica e con la tecnica ellissometrica

Il confronto mostrato in figura 27 evidenzia l’accuratezza della tecnica ellissometrica nello stimare i parametri ottici e gli spessori dei diversi materiali che compongono la struttura MoAIN_11. Il risultato ottenuto mostra come il film sottile di molibdeno conservava delle buone proprietà metalliche se confrontate con quelle del film di Mo del campione MoAIN_08 e del film di Mo spesso del campione Mo_014. Tuttavia, assottigliando il film di molibdeno c’è un leggero peggioramento delle sue proprietà metalliche. A conferma di quanto detto, in figura 28 sono riportate le riflettanze simulate di un film di molibdeno spesso (120 nm) su un substrato di vetro di spessore 1.1 mm calcolate con gli n e k del film di molibdeno del campione MoAIN_11, con gli n e k del film di molibdeno del campione MoAIN_08 e con gli n e k del film di molibdeno del campione Mo_014. Il confronto delle riflettanze mostra un leggero abbassamento della riflettanza simulata nella regione del vicino infrarosso utilizzando gli n e k del film di Mo del campione MoAIN_011.

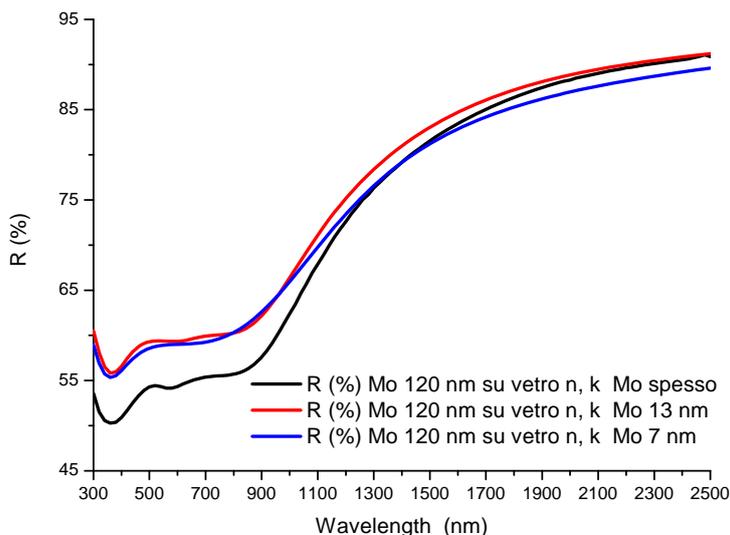


Figura 28. Riflettanze di un film di 120 nm di Mo su un substrato di vetro calcolate con gli n e k del film di Mo della struttura MoAIN_11, con gli n e k del film di Mo della struttura MoAIN_08 e con gli n e k del campione Mo_014

Gli ulteriori tentativi condotti per ridurre lo spessore del film di molibdeno hanno mostrato un degrado significativo delle proprietà metalliche dei film che non risultavano più utilizzabili per realizzare filtri interferometrici multistrato ceramico-metallico.

L'attività condotta sui film sottili di molibdeno è proseguita verificando che le proprietà ottiche dei film sottili di molibdeno non si modificassero una volta depositati all'interno di una struttura interferometrica multistrato ceramico-metallico. A differenza del caso dell'argento, quest'attività doveva consentire essenzialmente di valutare come cresceva il molibdeno su un film di AlN. Infatti, il riscaldamento del substrato era fatto ad hoc prima di depositare ogni strato sottile di molibdeno mediante un plasma elettronico molto energetico. Inoltre, il processo non poteva risentire della presenza di azoto residuo in camera poiché il tempo impiegato per effettuare il plasma elettronico era sufficiente a garantire un livello di vuoto molto spinto in camera di processo.

Visto che bisognava valutare solo come cresceva il Mo sull'AlN, una struttura molto semplice è stata realizzata. Questa struttura era composta da uno strato di Mo tra due strati uguali di AlN. in tabella 17 è mostrato il progetto ottico.

Tabella 17. Struttura multistrato di Mo e AlN realizzata

Materiale	Spessore (nm)
AlN	54.3
Mo	13
AlN	54.3
Substrato	vetro

La prima struttura, identificata dalla sigla AlNMoAlN_01, è stata realizzata depositando sul substrato di vetro lo strato di AlN sul quale è stato poi effettuato il plasma elettronico. In successione, sono stati poi depositati gli altri due strati di Mo e AlN. In figura 29 sono riportate la riflettanza e la trasmittanza spettrofotometriche a confronto con la riflettanza e la trasmittanza simulate della stessa struttura calcolate utilizzando gli n e k del film di molibdeno di spessore 13 nm e gli n e k del nitruro di alluminio di spessore 54.3 nm del campione MoAlN_08. La riflettanza e la trasmittanza calcolate con questi n e k possono essere considerate come le curve di riferimento a cui devono tendere quelle sperimentali spettrofotometriche affinché il film sottile di molibdeno abbia un buon comportamento metallico.

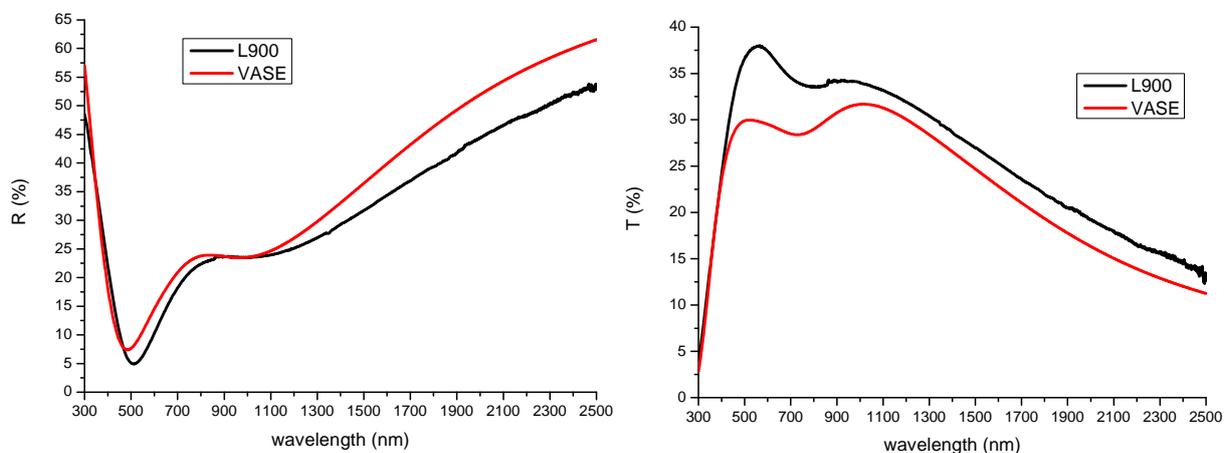


Figura 29. Riflettanza e trasmittanza spettrofotometriche della struttura AlNMoAlN_01 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza di riferimento

Come si può osservare, in questa figura vi è un significativo degrado della riflettanza nel vicino IR che passa da un valore atteso di 61.6 % a 2500 nm ad un a valore reale del 52.6% alla stessa lunghezza d’onda. Poiché il molibdeno non è resistente come l’argento alla nitrurazione, la prima causa del degrado poteva essere l’eccesso di azoto all’interfaccia tra la ceramica e il metallo. Per ridurre quest’eccesso di azoto, si è pensato di depositare l’AIN mediante un processo di sputtering reattivo a media frequenza in transizione cioè utilizzando la quantità minima di azoto necessaria per realizzare il nitrato di alluminio nella sua forma stechiometrica. In tabella 18 sono riportati i parametri per depositare uno strato di AIN di spessore 54 nm nella sua forma stechiometrica.

Tabella 18. Parametri di processo per realizzare un film di AIN stechiometrico

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Intensità riga spettrale dell’azoto(%)	Pressione (μbar)	Potenza (Watt)	V _{traslazione} (mm/min)	V _{rotazione} (giri/min)	Numero oscillazioni
AIN	200	25.20	10	3000	1000	60	6

Il processo in questione è stato realizzato utilizzando un Plasma Emission Monitoring (PEM) che controllava il processo di deposizione facendo in modo che la riga spettrale di emissione dell’azoto avesse un’intensità costante pari al 25.2% di quella massima (flusso d’azoto pari a 100 sccm) per tutta la durata del processo. In queste nuove condizioni è stato realizzato il secondo campione identificato dalla sigla AINMoAIN_02. Questo campione è stato realizzato facendo sempre un plasma elettronico dopo aver depositato lo strato di AIN in forma stechiometrica. In figura 30 è riportata la riflettanza e la trasmittanza di questo campione insieme a quelle del campione AINMoAIN_01 e a quelle di riferimento.

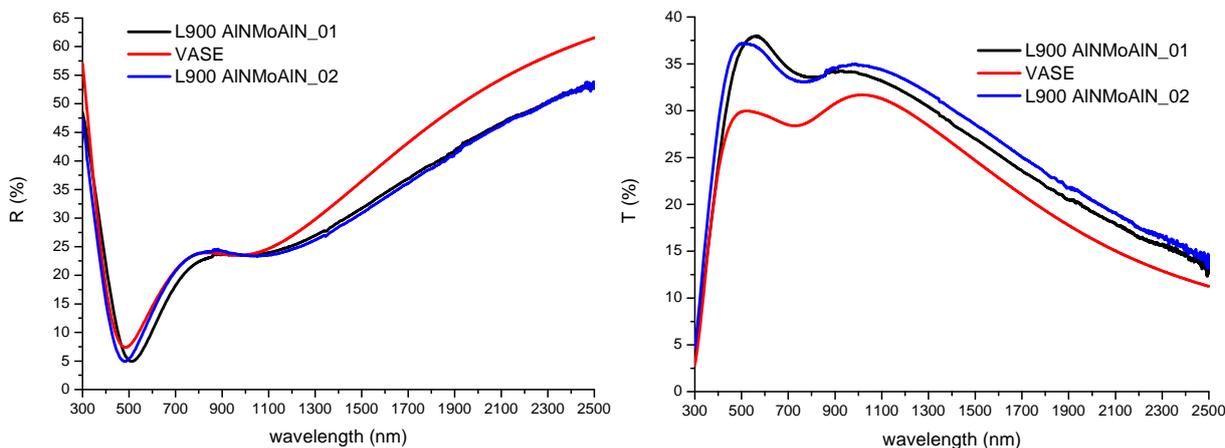


Figura 30. Riflettanza e trasmittanza spettrofotometriche della struttura AINMoAIN_02 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza della struttura AINMoAIN_01 e la riflettanza e la trasmittanza di riferimento

Come si può vedere dalla figura, nessun significativo miglioramento della riflettanza si è avuto nel vicino IR. Il passo successivo è stato quello di ricoprire lo strato di AIN con uno strato molto sottile di AIN del tipo Al_xN_y con x>y. In pratica, si è depositato uno strato molto sottile di AIN sub-stechoiometrico in modo da ridurre ulteriormente la presenza di azoto all’interfaccia tra la ceramica e il metallo. Lo strato sottile che ha dato il miglior risultato è quello realizzato con un’intensità della riga spettrale dell’azoto pari al 12.83%. Diminuendo l’intensità della riga spettrale da 25.20% a 12.83 % si è avuto un continuo miglioramento della

riflettanza a 2500 nm. Tutte le successive riduzioni dell'intensità della riga spettrale dell'azoto non hanno dato miglioramenti significativi della riflettanza. Dopo lo strato di adattamento è stato fatto un plasma elettronico per riscaldare l'interfaccia su cui depositare il film sottile di molibdeno. In tabella 19 sono riportati i parametri di processo per realizzare la struttura multistrato di Mo e AlN con lo strato di adattamento di AlN. La struttura in questione è stata identificata con la sigla AlNMoAlN_05.

Tabella 19. Parametri di processo per realizzare la struttura AlNMoAlN_05

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Intensità riga spettrale dell'azoto(%)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	V _{traslazione} (mm/min)	V _{rotazione} (giri/min)	Numero oscillazioni
AlN	200	25.20	10	3000	1000	60	6
AlN	200	12.83	10	3000	3000	60	1
Mo	100	-	2	2000	2000	60	2
AlN	200	25.20	10	3000	1000	60	6

In figura 31 è riportata la riflettanza e la trasmittanza della struttura AlMoAlN_05 a confronto con quelle di riferimento. Come si può vedere c'è stato un miglioramento della riflettanza nel vicino IR rispetto ai casi precedenti con una trasmittanza che nella stessa regione si mantiene sempre maggiore di quella del riferimento. Il miglioramento della riflettanza è quantificabile mediante il valore a 2500 nm che è passato da 52.6 a 58.2%.

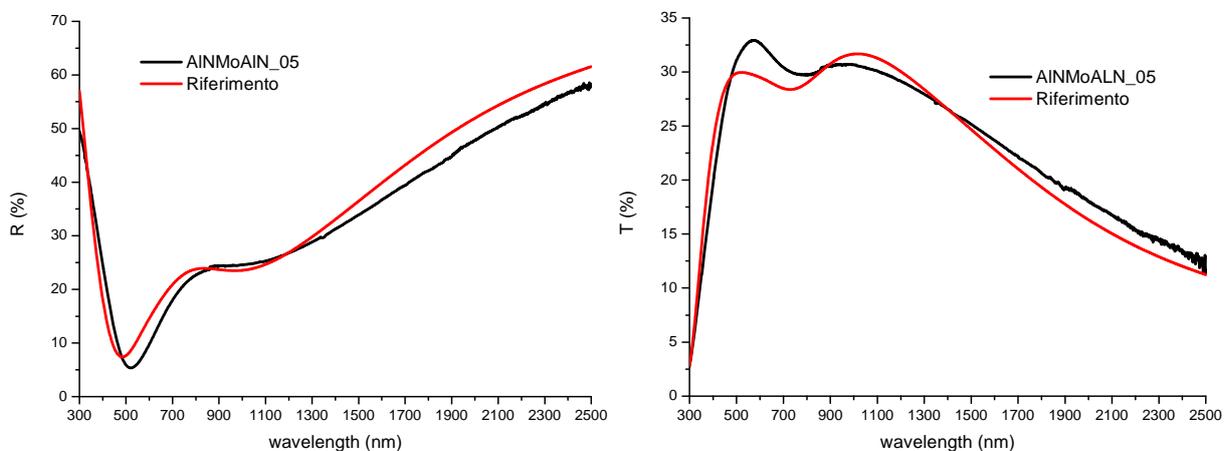


Figura 31. Riflettanza e trasmittanza spettrofotometriche della struttura AlMoAlN_05 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza di riferimento

L'ultimo accorgimento per migliorare ulteriormente le proprietà metalliche del film di molibdeno di spessore 13 nm è stato quello di fare il plasma ionico dopo aver depositato lo strato di adattamento e prima di fare il plasma elettronico. L'idea era di rimuovere quanti più atomi di azoto possibile dall'interfaccia su cui depositare lo strato sottile di molibdeno. In verità, bisogna anche dire che tutti gli accorgimenti adottati fino a questo punto determinano anche una modifica strutturale dello strato su cui depositare il molibdeno che poteva contribuire a migliorare le proprietà metalliche del film stesso.

In tabella 20 sono riportati i parametri di processo del plasma ionico. La struttura realizzata con il plasma ionico è stata identificata con la sigla l'AlNMoAlN_08. In figura 32 è riportata la riflettanza e la trasmittanza della struttura AlMoAlN_08 a confronto con quelle di riferimento. Come si può vedere c'è stato un ulteriore miglioramento della riflettanza nel vicino IR che sembra crescere in funzione della lunghezza d'onda meglio

rispetto a quella di riferimento. In pratica, sembrerebbe che le proprietà metalliche del molibdeno siano addirittura migliori rispetto a quella del riferimento. Il miglioramento della riflettanza è quantificabile mediante il valore a 2500 nm che è passato da 58.2% a 62.4%, 0.8% in più rispetto a quello di riferimento. La trasmittanza di questo campione conferma il buon risultato ottenuto, infatti, essa è sempre maggiore di quella di riferimento ad eccezione dell'intervallo 300-500 nm dove la trasmittanza di riferimento è maggiore di quella del campione AINMoAIN_05 e dell'intervallo 2200-2500 nm dove le trasmittanze sono praticamente uguali.

Tabella 20. Parametri di processo del plasma ionico

Flusso di Argon (sccm)	Pressione (μ bar)	tensione (V)	Velocità rotazione (giri/min)	Tempo (min)
200	15	3000	20	10

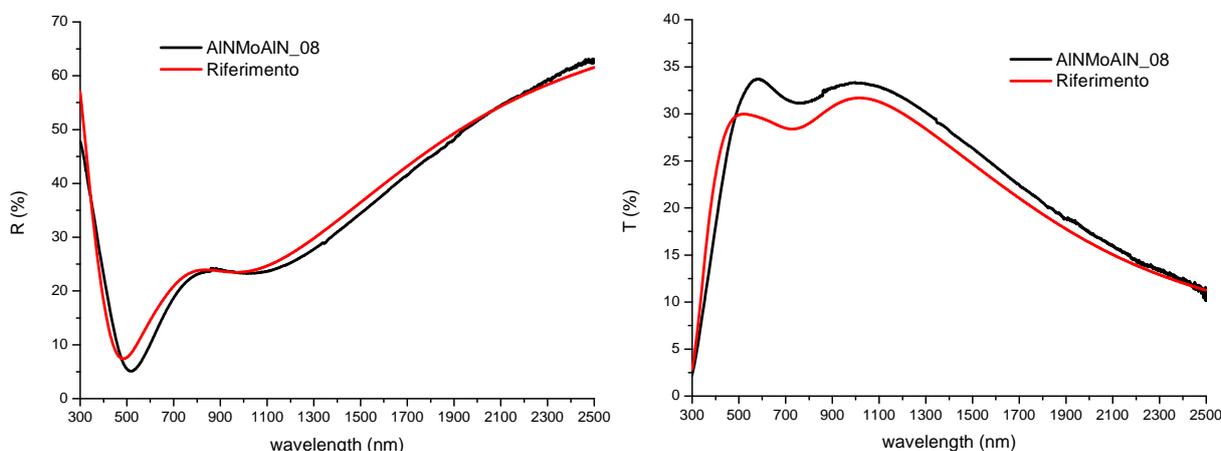


Figura 32. Riflettanza e trasmittanza spettrofotometriche della struttura AINMoAIN_08 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza di riferimento

Prima di terminare l'attività sperimentale sui film sottili di molibdeno è stato realizzato anche il campione con il film di molibdeno di spessore 7 nm. La struttura in questione è stata identificata con la sigla AINMoAIN_09. In tabella 21 sono riportati i parametri di processo utilizzati per realizzare questa struttura. Logicamente, prima di depositare lo strato sottile di molibdeno, è stato effettuato un plasma ionico e di seguito un plasma elettronico con i parametri di processo riportati rispettivamente in tabella 20 e in tabella 12.

Tabella 21. Parametri di processo per realizzare la struttura AINMoAIN_09

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Intensità riga spettrale dell'azoto(%)	Pressione (μ bar)	Potenza (Watt)	$V_{traslazione}$ (mm/min)	$V_{rotazione}$ (giri/min)	Numero oscillazioni
AIN	200	25.20	10	3000	1000	60	6
AIN	200	12.83	10	3000	3000	60	1
Mo	100	-	2	2000	2000	90	1
AIN	200	25.20	10	3000	1000	60	6

In figura 33 sono riportate la riflettanza e la trasmittanza spettrofotometriche del campione AINMoAIN_09 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza simulate della stessa struttura calcolate utilizzando gli n e k del film di molibdeno di spessore 7 nm e gli n e k del nitruro di alluminio di spessore 54.3 nm del campione MoAIN_11. Anche in questo caso la riflettanza e la trasmittanza calcolate con questi n e k possono essere considerate come le curve di riferimento a cui devono tendere quelle sperimentali spettrofotometriche affinché il film sottile di molibdeno abbia un buon comportamento metallico.

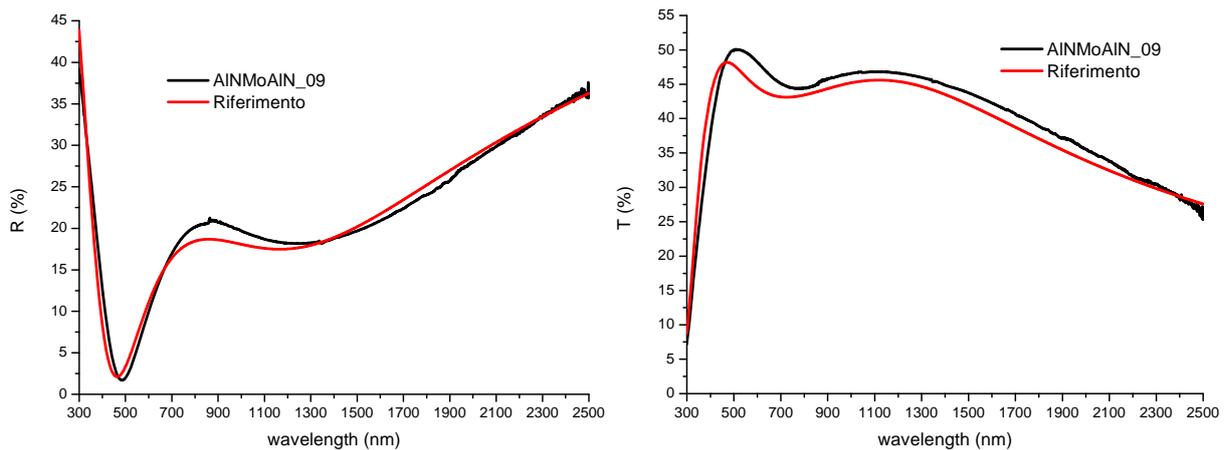


Figura 33. Riflettanza e trasmittanza spettrofotometriche della struttura AINMoAIN_09 a confronto con la riflettanza e la trasmittanza di riferimento

Come si può vedere dalla figura 33, gli andamenti della riflettanza e della trasmittanza confermano la bontà del comportamento metallico dello strato di molibdeno di spessore 7 nm che sembra avere proprietà metalliche addirittura migliori di quelle del campione MoAIN_11.

2.3 Catodo magnetron per processi di deposizione di tipo “low-pressure sputtering”: studio delle soluzioni tecnologiche e specifiche dell’attrezzatura

Come già ricordato in altra parte del presente rapporto tecnico, nei filtri interferenziali a multi-stratificazione dielettrico-metallo per la realizzazione di coating selettivi solari, grande importanza sull’efficacia della selettività spettrale va ad assumere la qualità morfo-strutturale e, conseguentemente, ottica dei singoli strati sottili metallici. Molto si è lavorato nelle prime due annualità del Piano Triennale 2012-2014 sull’obiettivo di densificare lo strato metallico depositato mediante tecnica di sputtering. Le deposizioni sono state effettuate principalmente adoperando l’impianto prototipale di sputtering dell’ENEA che era stato dotato, nell’ambito del PAR 2012 dell’Accordo di Programma MSE/ENEA, di una sorgente ionica idonea per processi di deposizione di tipo IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Il lungo lavoro sistematico condotto sul Tungsteno nell’ambito della seconda annualità di Progetto (PAR 2013) ha dato risultati inferiori alle aspettative. Constatato sperimentalmente che la fase nucleativa di crescita del Tungsteno mal si presta ad incrementi sostanziali della “surface mobility” degli “adatoms” e sempre volendo perseguire l’obiettivo di migliorare le proprietà metalliche di film molto sottili di metallo, nel corso dell’annualità di Progetto corrente (PAR 2014), come illustrato nei paragrafi precedenti, è stata messa a punto una procedura per fabbricare per sputtering strati molto sottili di metalli a peso atomico più basso

del Tungsteno. Le condizioni di deposizione che si ritenevano promettenti ai nostri scopi si basavano su studi di letteratura e sono state confermate da un'opportuna campagna sperimentale; nella fattispecie, le risultanze emerse sulla deposizione dell'Argento (uno fra i metalli più difficili da crescere in forma di film sottile) hanno confermato che per determinati materiali la densificazione di un film metallico molto sottile (pochi nm di spessore) può essere fortemente favorita operando a pressioni di sputtering decisamente più basse rispetto a quelle comunemente impiegate ($p > 2 \mu\text{bar}$). Questa opzione del processo di deposizione a bassa pressione, pur presentandosi molto interessante, trovava un limite tecnologico negli attuali catodi magnetron installati sull'impianto di deposizione ENEA, catodi progettati e realizzati per operare stabilmente a pressioni di processo medio-alte (tra 2 e 15 μbar ed oltre) e tipiche di processi di sputtering magnetron "convenzionali"; la "ricetta" di deposizione messa a punto per fabbricare film sottili di Argento prevedeva opportuni accorgimenti per ridurre la pressione di deposizione ad 1 μbar (di fatto si è riusciti, in particolare, a far operare un catodo Standard Mag dell'impianto in dotazione "fuori range"): i film di Argento prodotti mostravano delle eccellenti proprietà metalliche.

Dato l'esito positivo della sperimentazione, risultava di assoluto interesse esplorare la possibilità di sperimentare tecniche di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" propriamente dette ($p < 1 \mu\text{bar}$) che abbisognano, in primis, di particolari catodi non facilmente reperibili sul mercato. Con questo scopo è stato effettuato uno studio della letteratura tecnica e scientifica inerente le soluzioni tecnologiche efficaci per la conduzione di processi di sputtering a bassa pressione; questo studio è alla base della stesura delle specifiche tecniche dell'attrezzatura costituita da un catodo magnetron di tipo speciale idoneo per processi di deposizione di tipo low-pressure sputtering (con particolare riferimento a processi efficaci per la fabbricazione di sottili strati metallici ad alta compattezza e bassa difettosità) e customizzato per l'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA. Riportiamo di seguito quanto emerso dallo studio effettuato.

Riuscire a diminuire la pressione di sputtering al di sotto dei 2 μbar , e meglio ancora al di sotto di 1 μbar , mantenendo densità di potenza di alimentazione del catodo sufficientemente elevata, influenza fortemente le condizioni fisiche sotto le quali i film sottili si formano (fase nucleativa) e crescono; di conseguenza, ciò rende possibile produrre film con nuove proprietà fisiche. Fondamentalmente, il motivo di tale potenzialità dello sputtering "low-pressure" è da ricercarsi nel fatto che a pressioni inferiori a circa 1 μbar la deposizione per sputtering è un processo con limitato numero di collisioni fra le particelle in plasma dal momento che a pressioni sufficientemente basse il libero cammino medio delle particelle è considerabilmente maggiore delle dimensioni caratteristiche del sistema di sputtering (es. distanza target-substrato); ciò implica, fra l'altro, che l'azione delle particelle neutre veloci inizia ad assumere un ruolo importante sulla modalità di crescita del film.

Premesso ciò, chiariamo che qualora si voglia condurre una deposizione per sputtering a "bassa pressione" ci sono problematiche nella fisica del processo che esigono l'implementazione di opportune e specifiche soluzioni tecniche. Il principale problema dello sputtering a bassa pressione è eliminare o, almeno, limitare le perdite di particelle cariche dalla glow-discharge ovvero sostenere la scarica di sputtering. Ciò può essere realizzato incrementando il confinamento del plasma e/o attraverso una ionizzazione addizionale dell'atmosfera di lavoro (gas di sputtering, materiale del target "in plasma") [2].

Il confinamento del plasma può essere controllato dalla forma del campo magnetico nel sistema di deposizione. Il punto cruciale diventa una generazione evoluta e specializzata di catodi magnetron per sputtering a bassa pressione e l'architettura del sistema di sputtering con particolare riferimento alla posizione degli elettrodi. Il modo più efficiente per diminuire la pressione di sputtering è evitare che le linee del campo magnetico vadano oltre i bordi del target installato sul catodo magnetron (vedere parte sinistra di figura 34); ciò può essere fatto ottimizzando la distribuzione del campo magnetico sulla superficie del target installato sul magnetron. La soluzione tecnologica che realizza, di fatto, quanto sopra è costituita dai catodi "Unbalanced Magnetron", in particolare di tipo "low-pressure"; il campo magnetico ottimizzato (prodotto, a seconda del costruttore, con magneti permanenti o elettromagneti o una loro combinazione) consente di operare, almeno in linea di principio, a livelli di pressione ben al di sotto di 1 μbar e quindi nel campo dei $10^{-1} \mu\text{bar}$ mantenendo alte correnti di scarica [2].

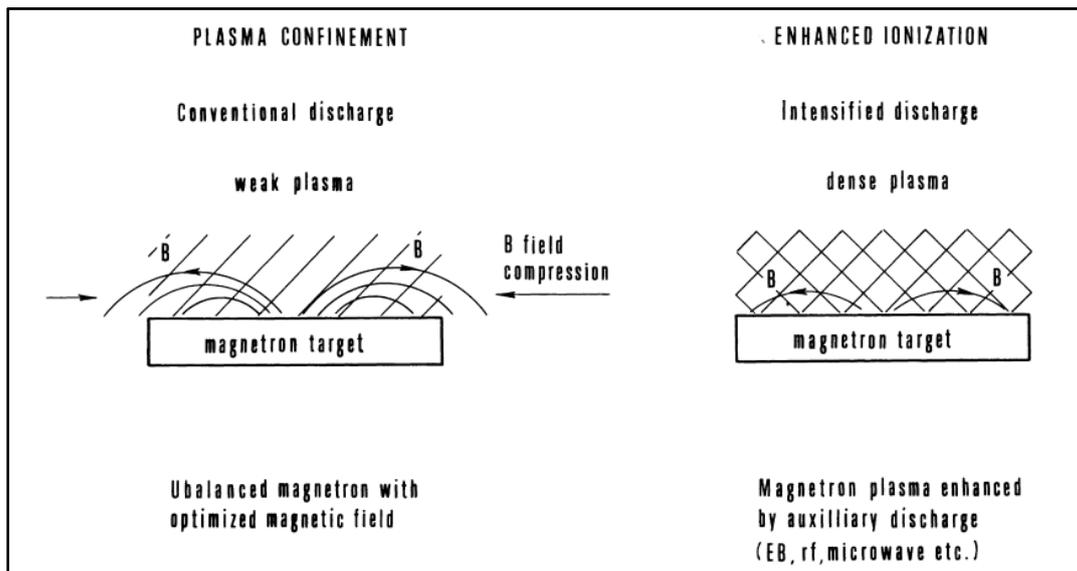


Figura 34. Principi base per la generazione di scariche per sputtering a bassa pressione [2]

I catodi "Unbalanced Magnetron" (UM) si differenziano dai catodi "Conventional Magnetron" (CM), altresì definibili "Balanced Magnetron", perché nei primi i magneti disposti sul perimetro esterno del catodo sono rafforzati rispetto al polo centrale. Questa costruzione comporta che non tutte le linee di campo si chiudono fra il polo centrale del magnetron e quello più esterno, ma alcune sono dirette verso il substrato e, di conseguenza, alcuni elettroni secondari emessi dalla superficie del target possono seguire queste linee di campo. Da ciò deriva che il plasma non è più fortemente confinato nella regione del target, ma può anche "fluire" verso il substrato. Quindi la corrente ionica può essere estratta dal plasma senza essere costretti ad adottare accorgimenti tecnologici quali la polarizzazione mediante alimentazione esterna ("bias") del substrato. Di fatto, quando si adopera un catodo UM è possibile generare una corrente ionica sul substrato approssimativamente di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella di un catodo CM: oltre a fornire un alto flusso di atomi del coating (rispetto ad una comune sorgente di sputtering) un Magnetron Unbalanced agisce anche come una sorgente ionica molto efficace; per di più la corrente ionica drenata al substrato è direttamente proporzionale alla corrente del target e, come risultato, ciò comporta che, a differenza di altri processi di tipo ion-planting, il rapporto ioni/atomi che impattano sul substrato rimane costante all'incrementare del deposition rate [3]. Un confronto schematico fra il confinamento del plasma che si osserva in diversi "arrangiamenti" dei poli di un catodo magnetron è riportato nella figura 35: il design di un catodo UM fin qui discusso è definito in letteratura di "Tipo-2"; il caso opposto di UM è il "Tipo-1", in cui è il polo centrale del magnetron ad essere rafforzato rispetto a quello esterno. Nel caso di UM di Tipo-1, le linee di campo non si chiudono su se stesse e sono dirette verso le pareti della camera di deposizione con la conseguenza che la densità del plasma nella regione del substrato è bassa; ciò determina che questa configurazione non è comunemente usata poiché la corrente ionica al substrato è bassa [3]; inoltre per processi "low-pressure sputtering" risulta chiaro che gli UM di Tipo-1 si presentano come meno efficaci di quelli di Tipo-2.

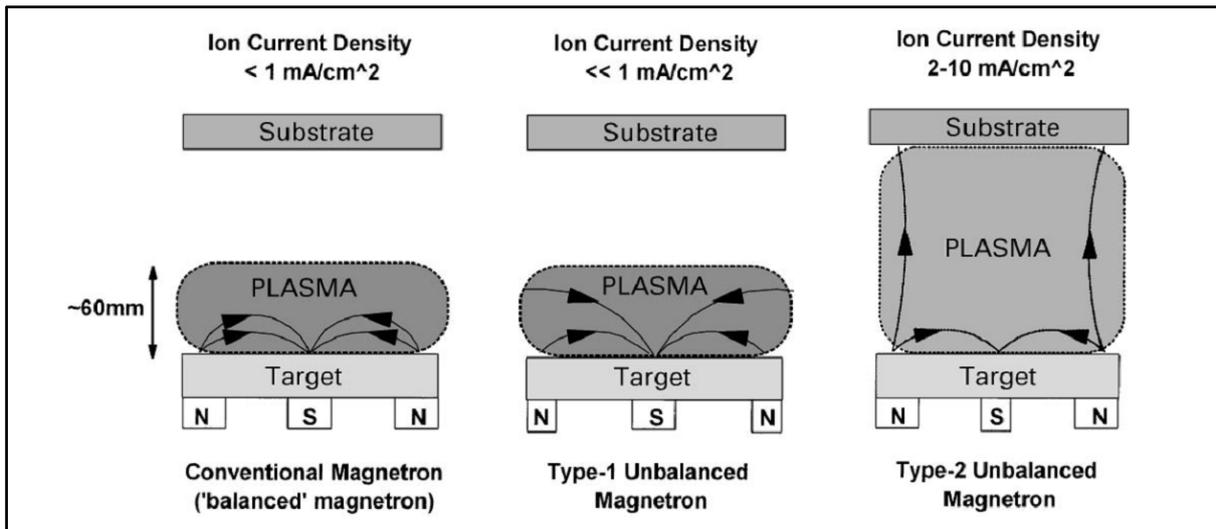


Figura 35. Rappresentazione schematica del confinamento del plasma che si osserva in magnetron convenzionali ed "Unbalanced" [3]

E' evidente che le differenze di design e costruttive fra un catodo CM ed un catodo UM sono, tutto sommato, piuttosto limitate. A fronte di ciò, vogliamo sottolineare di seguito come le differenze di prestazioni fra CM e UM siano davvero importanti, in particolare per l'applicazione di nostro interesse ovvero la fabbricazione di strati metallici sottili a bassa difettosità ed alta compattezza. Come detto, in un CM il plasma è fortemente confinato nella regione del target; tipicamente la zona di plasma denso si estende a circa 60 mm di fronte alla superficie del target. I film in crescita su un substrato posizionato all'interno di questa zona saranno soggetti oltre alla "condensazione" degli atomi sputterati dal target anche al simultaneo bombardamento ionico: quest'ultimo può fortemente influenzare la struttura e le proprietà del film in crescita. I substrati posizionati al di fuori di questa regione, tuttavia, si troveranno in un'area in cui il plasma ha una bassa densità; il bombardamento ionico sarà limitato e, in particolare a pressioni non sufficientemente basse, l'energia dei pochi ioni impattanti sarà esigua; di conseguenza la corrente ionica al substrato (tipicamente $< 1 \text{ mA/cm}^2$) risulta generalmente insufficiente a modificare la struttura del film. L'energia degli ioni che bombardano il film in crescita può essere incrementata aumentando il bias (tensione di polarizzazione) negativo applicato al substrato; tuttavia ciò può portare a maggiore difettosità e stress nei film prodotti, con peggioramento delle proprietà macroscopiche dei film stessi. In questo risiede la difficoltà di depositare film molto densi, compatti ed a bassa difettosità adoperando magnetron convenzionali. Per fabbricare mediante tecnica di sputtering film ad alta densità senza introdurre eccessivi stress intrinseci, un alto flusso di ioni ($> 2 \text{ mA/cm}^2$) di relativamente bassa energia ($< 100 \text{ eV}$) è in genere preferibile: da quanto detto sopra è chiaro che siamo nelle condizioni operative garantite dall'utilizzo dei Magnetron Unbalanced (in particolare di Tipo-2) [3].

Dal punto di vista in esame, si sottolinea che l'impianto prototipale di sputtering su cui l'ENEA sta sviluppando i filtri solari a tecnologia interferenziale presenta una distanza target/substrato intorno a 85 mm: è ovvio che i limiti dei CM installati sull'impianto ai fini della fabbricazione degli strati sottili metallici ad alta compattezza e densità ricadono esattamente nella casistica reperita in letteratura e che pertanto l'adozione di un catodo UM, presumibilmente di Tipo-2, potrebbe essere risolutiva per l'azione combinata del bombardamento ionico e delle più basse pressioni di sputtering potenzialmente raggiungibili.

Il confinamento del plasma di un sistema magnetron sputtering è controllato oltre che dalla forma delle linee del campo magnetico, anche dall'intensità del campo al di sopra della superficie del target: catodi con magneti rafforzati (catodi magnetron "High Strength", ovvero catodi ad alta intensità del campo magnetico B) favoriscono la ionizzazione delle specie presenti in plasma con produzione di un sufficiente numero di

elettroni secondari indispensabili per sostenere e stabilizzare la scarica dello sputtering anche in condizioni di bassa pressione.

La figura 36 mostra chiaramente come le due soluzioni tecnologiche fin qui descritte, vale a dire catodi magnetron sbilanciati ed a campo magnetico incrementato, si presentino come potenzialmente idonee per abbassare la pressione di estinzione (p_{ex}) della scarica di un sistema di sputtering: la pressione di sputtering di un CM, che è a campo magnetico bilanciato, diminuisce all'incrementare dell'intensità di campo magnetico B fino ad un certo limite che può essere superato mediante un confinamento del plasma ottenibile con la tecnologia UM; i catodi UM hanno un valore minimo di pressione di estinzione fissato dalla distribuzione ottimale delle linee di campo magnetico sulla superficie del target. In teoria, catodi con racetrack di lunghezza maggiore (dimensioni del target/catodo maggiori) consentono di ottenere un ulteriore abbassamento della pressione di sputtering (in figura: target di diametro pari a 100 mm cfr target di diametro 200 mm) [2]. Tuttavia, per un determinato apparato di deposizione le flange per l'installazione delle sorgenti di sputtering hanno una geometria fissata e modificabile solo entro certi limiti e, pertanto, l'implementazione di catodi di dimensioni maggiori è difficilmente praticabile. Ciò vale anche per l'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA che si vuole far lavorare in condizioni "low-pressure": la dimensione massima dei target non può andare oltre 5"x15" circa e quindi per abbassare la pressione minima di sputtering non è da mettere in conto la possibilità di disporre di un racetrack di dimensioni maggiori.

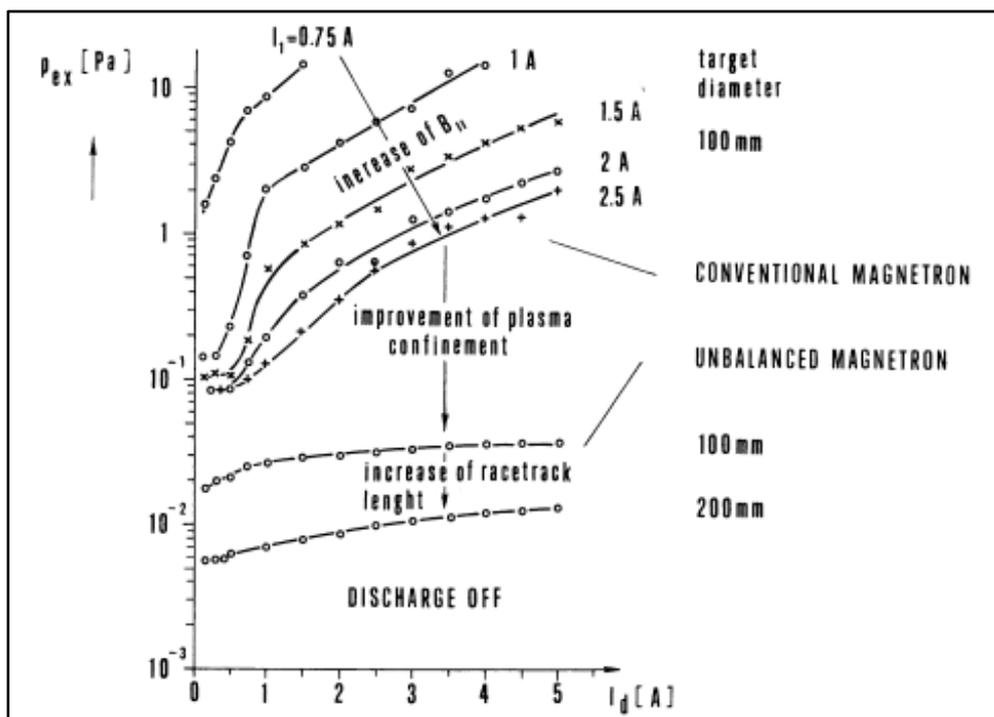


Figura 36. Effetto dell'intensità e della forma del campo magnetico e della lunghezza del racetrack del magnetron sulla pressione di estinzione di una scarica di sputtering [2]

Per scendere al di sotto della pressione minima di estinzione consentita dall'adozione di un catodo UM opportunamente progettato e realizzato con campo magnetico rafforzato o per abbassare la pressione di estinzione di un catodo CM si può intervenire con sistemi, esterni al magnetron, che forniscano un surplus di ionizzazione del gas di sputtering ("Enhanced Ionization", vedere parte destra di figura 34). In genere si sfrutta una scarica ausiliaria che ha l'effetto di intensificare/densificare e stabilizzare il plasma del magnetron; le soluzioni tecnologiche con cui viene prodotta sono varie: a) hot cathode electron emission;

b) hollow cathode electron source (HCES); c) RF plasma coil; d) microwave plasma [2]. In particolare si sottolinea che il sistema HCES (figura 37) viene adoperato come sorgente di elettroni secondari per il plasma del magnetron, la cui scarica potrà innescarsi e sostenersi, per mezzo di questi, alle basse pressioni. Questi sistemi, finalizzati alla deposizione in condizioni di bassa pressione, risultano in genere più efficaci dal punto di vista del compattamento dei materiali se associati alla polarizzazione del substrato (“bias”); si tenga conto, ad ogni modo, dei problemi cui si accennava in precedenza che potenzialmente possono emergere quando lavora con substrato polarizzato.

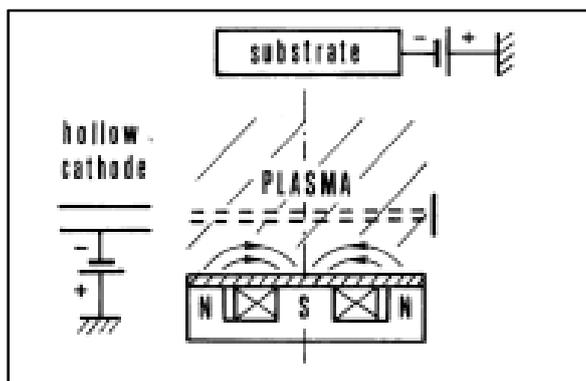


Figura 37. Schema di un sistema HCES (hollow cathode electron source) [2]

Un ulteriore espediente tecnologico per diminuire la pressione di estinzione di un plasma di sputtering è l'adozione di target con superficie scanalata (“grooved target”); l'azione delle scanalature è duplice: i) la superficie scanalata consente di controllare la distribuzione del campo magnetico (e quindi la caratteristica I-V della scarica); ii) le scanalature, sotto determinate condizioni, operano come una serie di hollow cathode e la scarica al loro interno incrementa la scarica dello sputtering mediante la generazione ed adduzione nel plasma principale di nuove particelle [2]. Target “grooved” non sempre sono facilmente realizzabili; a titolo di esempio, fra i materiali di nostro interesse, scanalature su un target di Argento possono essere sicuramente ottenute con lavorazioni alle macchine utensili (con spreco del costoso materiale); per il Tungsteno ed il Molibdeno questa strada non è praticabile: fori e scanalature potrebbero essere ottenuti, con tutta probabilità, per “water jet” o “laser cutting”; un'alternativa potrebbe essere la fabbricazione di un target già scanalato all'atto della colata o della sinterizzazione mediante l'uso di stampi di geometria opportuna; il problema è che tutti questi metodi si presentano costosi e, qualora l'esito della sperimentazione si rivelasse promettente, di interesse industriale tutto da verificare. Per tale motivo, sull'impianto di sputtering ENEA non si vuole implementare una soluzione tecnologica che si basi sull'uso di “grooved target”, riservandoci l'adozione di tale soluzione solo come opzione di riserva.

Vogliamo qui sottolineare che dagli studi effettuati si reputa fondamentale, ai fini dello sviluppo e messa a punto di un efficace processo “low-pressure sputtering” per la produzione dei materiali d'interesse per le attività progettuali future dell'ENEA, dotarsi, in primo luogo, di un catodo speciale che preveda gli accorgimenti tecnologici che sembrano più promettenti (Magnetron Unbalanced e/o con campo B rafforzato) e customizzato per l'installazione sull'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA adoperato fin dalla prima annualità di Progetto (PAR 2012). All'occorrenza, per un ulteriore miglioramento dei risultati ottenuti con lo sputtering a bassa pressione, si potrebbe adottare la strategia dell'Enhanced Ionization adoperando come fonte di elettroni secondari l'HCES della sorgente Kaufman & Robinson mod. EH200/MHC1000 di cui è stato dotato l'impianto ENEA nell'ambito del PAR 2012 dell'Accordo di Programma per la conduzione di processi IBAD. Chiaramente sarà possibile testare anche la tecnica “IBAD + sputtering” in un range di pressione di lavoro inferiore a quello che finora è stato possibile indagare, in

modo da poter adoperare il cannone ionico per IBAD nelle sue condizioni di funzionamento ottimali (bassa pressione, massima energia).

La ricerca di mercato, espletata in parallelo allo studio della letteratura scientifica e tecnica sull'argomento, ha confermato che l'"architettura" Unbalanced Magnetron, in particolare di Tipo-2, e/o l'adozione di un array magnetico a campo B particolarmente rafforzato rappresentano, almeno in linea di principio, le soluzioni tecnologiche più efficaci e versatili per consentire ad un catodo per sputtering di sostenere la scarica a pressioni molto basse ed effettuare processi di deposizione di film metallici con efficace compattamento dei materiali fabbricati. Tuttavia ci è stato evidenziato come l'effettiva efficacia nell'azione di compattamento dei materiali in fase di nucleazione e crescita ed il valore minimo di pressione di processo raggiungibile (con correnti sufficientemente elevate per una scarica e, dunque un plasma, stabile e ad alta densità) sono fortemente condizionati dal design del sistema di sputtering su cui si vuole installare il magnetron; inoltre la pressione operativa minima possibile non è indifferente allo specifico materiale di cui è costituito il target. Per quanto concerne il secondo aspetto, a titolo di esempio, la pressione di estinzione del Titanio è maggiore rispetto a quella dell'Argento e del Rame [2]. Con riferimento, invece, al design della camera di deposizione, il funzionamento stabile dell'apparato di sputtering in condizione di pressioni operative molto basse dipende dal throughput del sistema di pompaggio (capacità di espellere alti flussi di gas), dall'idoneità dei mass flow controller (MFC, flussimetri del gas) nell'operare nel regime desiderato con sufficiente accuratezza, dalla geometria della campana da vuoto; inoltre il posizionamento reciproco del magnetron, della bocca di aspirazione del sistema di pompaggio HV e del vacuum gauge determina la pressione misurata che, fra l'altro, può essere anche abbastanza diversa da quella effettiva sulla superficie del target (che, in linea teorica, sarebbe quella d'interesse). L'influenza del design della camera di deposizione è mitigata se il sistema di distribuzione del gas di sputtering è integrato nel catodo o se sono previsti opportuni deflettori sull'anodo (schermo Dark Space Shield): lo scopo è immettere l'Argon localmente direttamente sulla superficie del target; in questo caso il consumo di gas sarà inferiore e la pressione misurata (ad una certa distanza dal catodo) sarà inferiore rispetto a quella locale sul target poiché non è necessario portare l'intera camera alla pressione di sputtering; inoltre ciò permette l'uso di un sistema di pompaggio meno "potente" e costoso, produce pressione uniforme su tutta la superficie del target, anche in sistemi con gradienti di pressione significative nella camera di processo e, in combinazione con un efficiente confinamento degli elettroni mediante opportuno design dell'array magnetico del catodo, consente in linea di principio il funzionamento stabile del sistema di deposizione a pressioni nel campo dei 10^{-4} mbar associato ad un basso "sputtering rate" (che può rappresentare un vantaggio qualora si vogliono fabbricare stratificazioni a film ultrasottili).

Da quanto detto si evince chiaramente che una stessa sorgente magnetron (UM e/o ad alta intensità di campo B) potrebbe presentare differenti limiti minimi di pressione operativa a seconda del materiale del target (ovvero del film che si vuole depositare) e/o del design dell'impianto di sputtering su cui è installata; queste considerazioni risultano ancora più critiche nel caso del sistema di sputtering dell'ENEA che si vuole attrezzare con il catodo speciale in quanto trattasi di un impianto prototipale realizzato, in unico esemplare, su preliminare ENEA.

Tenuto conto di quanto esposto, si riportano di seguito le specifiche che riteniamo necessarie per l'attrezzatura costituita dal catodo magnetron di tipo speciale (comprensivo di componenti, parti e materiali accessori) per processi di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" di sottili strati metallici ad alta compattezza e bassa difettosità, customizzato per l'installazione ed il corretto esercizio sull'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA.

- Descrizione dell'attrezzatura: catodo magnetron per processi di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" customizzato per l'installazione ed utilizzo su un impianto prototipale di sputtering dell'ENEA

- Pressione minima di processo (con plasma stabile): < 0,8 μ bar; preferibilmente < 0,5 μ bar

- Gas di sputtering: Argon 6.0
- Immissione gas: sistema di distribuzione gas interno al catodo oppure attraverso l'anodo (Dark Space Shield)
- Materiali da realizzare: metalli (Ag, W, Mo, Nb, etc) in forma di film molto sottili (anche < 10 nm) ad alta compattezza e bassa difettosità
- Power supply: DC: Advanced Energy – Pinnacle 10 kW
oppure
DC-Pulsed: Advanced Energy – Pinnacle Plus 5 kW
- Geometria catodo: tipo planare, rettangolare
- Dark Space Shield (Anodo): installato direttamente sul catodo (per preciso controllo della distanza target/schermo e, quindi, garanzia di ottenimento di un corretto "dark space")
- Tipologia del target: planare, non grooved, con/senza backing plate in funzione del materiale e su indicazione del fornitore del catodo, eventuale backing plate in rame e bonding all'Indio (salvo diversa e motivata indicazione del fornitore)
- Dimensioni minime del target: larghezza = 50 mm; lunghezza 250 mm; spessore = secondo indicazione del fornitore (tenuta in conto anche la pressione dell'acqua di raffreddamento dell'elettrodo)
- Montaggio target su catodo: preferibilmente "lato vuoto", ovvero si dovrebbero prevedere soluzioni atte a consentire un agevole cambio target senza disinstallare tutto il catodo
- Montaggio catodo: verticale
- Tenuta da vuoto: da realizzarsi con O-ring; non deve essere peggiorativa del vuoto base della camera di processo dell'impianto di sputtering che risulta $p_{base} \leq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar; si specifica che il "leak test rate" della camera di deposizione dell'impianto ha un valore di soglia pari a $5,00 \cdot 10^{-4}$ mbar*l/s (volume della camera pari a circa 1,3 m³)
- Flangia d'installazione: flangia rettangolare con design "stile" MRC/KDF 643 (vedere la figura 38 costituita dal disegno di uno dei due portelli "portacatodi" con 3 alloggiamenti rettangolari per gli elettrodi); per effettuare l'installazione e tener conto dei vincoli geometrici e dimensionali di seguito specificati, oltre che per limitare l'entità della customizzazione ed il costo dell'implementazione del catodo, si ritiene accettabile l'utilizzo di un'interflangia impianto/catodo progettata e realizzata ad hoc

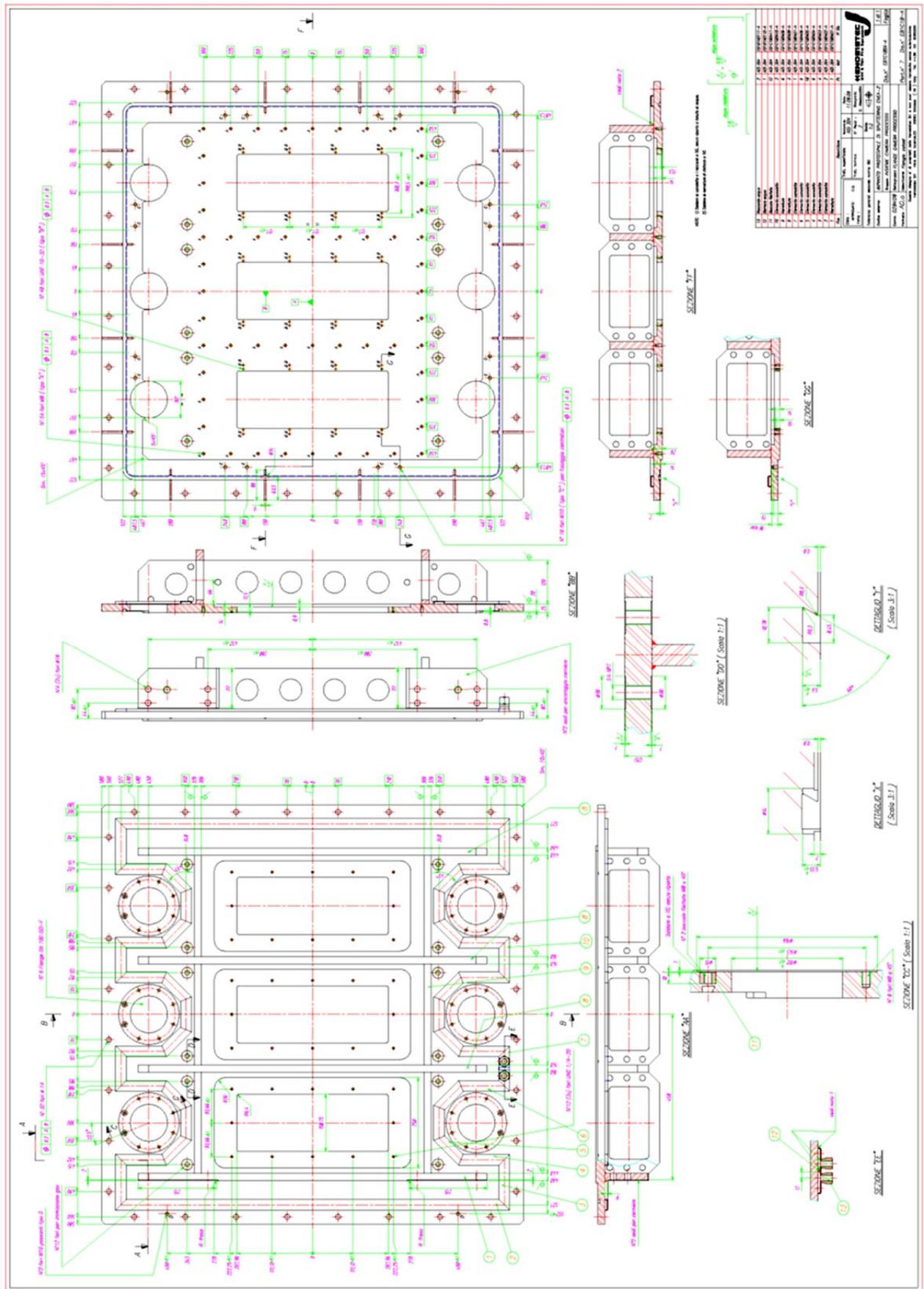


Figura 38. Portello dell'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA con N° 3 flange d'installazione per catodi

- Tipologia di magnetron: array magnetico ad alta intensità di campo B (> 800 Gauss) e/o Unbalanced Magnetron; preferibile avere la possibilità di variare la configurazione dei magneti per sperimentare almeno un paio di set-up di campo magnetico
- Uniformità di deposito: $\pm 7\%$ dalla mezzeria del catodo ad una distanza target/substrato compresa fra 80 e 90 mm
- Distanza target/substrato: non si vuole variare di molto il valore attuale pari a circa 85 mm; accettabile una distanza nell'intervallo 75-95 mm
- Altri vincoli geometrici: corretto funzionamento degli shutter dell'impianto

Riguardo gli ultimi due aspetti, sottolineiamo che la distanza di sputtering e la presenza degli shutter impongono alcuni limiti sulle dimensioni e geometria del catodo (distanza flangia di fissaggio del catodo sul portello/superficie target).

3 Conclusioni

L'attività di ricerca e sviluppo descritta in questo documento aveva come obiettivo quello di realizzare film metallici molto sottili, dell'ordine di qualche nanometro, da impiegare in filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico in modo da migliorare le prestazioni foto-termiche dei tubi ricevitori di impianti solari termodinamici.

Il primo metallo depositato in forma di film molto sottile è stato l'argento. A causa della sua alta riflettanza, l'argento non può essere utilizzato come primo strato metallico dei filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico ma può essere utilizzato come strato sottile più interno al filtro interferenziale per aiutare ad alzare la riflettanza nella regione dell'IR.

La stima corretta dei parametri ottici dei film sottili di argento ha richiesto la copertura di questi film con uno strato di AlN in modo da evitare che l'ossigeno e l'acqua o altri vapori presenti nell'atmosfera penetrassero nel film degradandone il comportamento metallico.

La realizzazione di film metallici d'argento in forma sottile con proprietà metalliche simili a quelle dei film spessi è stata ottenuta lavorando principalmente sui parametri del processo di deposizione, quali la pressione, la potenza, la velocità di rotazione e di scansione del substrato. In particolare, si è osservato che l'argento per crescere in forma di film sottile con buone proprietà metalliche necessitava di processi di deposizione molto energetici. Il modo migliore per avere processi energetici era di intervenire sulla pressione di deposizione che doveva essere la più bassa possibile. Con l'impianto in dotazione si è riusciti ad abbassare la pressione ad $1 \mu\text{bar}$ e ad alzare la tensione di catodo fino a 570 V ottenendo un film sottile d'argento di spessore 10 nm con proprietà metalliche addirittura migliori di quelle di un film spesso d'argento.

Il tentativo di dimezzare lo spessore del film sottile d'argento non ha dato buoni risultati, infatti, con molta probabilità, in questo caso non si era ancora raggiunta la formazione di una struttura continua per cui la successiva deposizione di AlN andava a riempire i vuoti lasciati dalla deposizione dell'argento. Il risultato finale erano strati di materiale composito del tipo Ag-AlN i cui parametri ottici erano molto diversi da quelli dell'argento.

L'ultimo film sottile di Ag è stato depositato con uno spessore atteso di 9 nm. Questo film ha mostrato ancora delle eccellenti proprietà metalliche.

L'attività di ricerca ha anche mostrato che la temperatura del substrato è un parametro molto importante da controllare durante la deposizione dell'argento in forma di film sottile. Si è osservato che all'aumentare della temperatura il film sottile tendeva a peggiorare le sue proprietà metalliche. Questo perché la temperatura alta del substrato favoriva la crescita di pochi grani cristallini di grandi dimensioni, ritardando la coalescenza dei grani stessi e, quindi, la formazione di una struttura continua di spessore uniforme. In pratica, è molto probabile che, durante la deposizione dell'argento, non si era ancora raggiunta la formazione di una struttura continua di spessore uniforme per cui, la successiva deposizione dell'AlN dava luogo alla formazione di uno strato d'interfaccia di spessore non trascurabile del tipo Ag-AlN che degradava le prestazioni ottiche del filtro interferometrico multistrato ceramico-metallico. Viceversa a bassa temperatura, la crescita avveniva attraverso la formazione di grani cristallini molto numerosi e di piccole dimensioni, e questa modalità di crescita favoriva la coalescenza dei grani cristallini e, quindi, la formazione di strutture continue di spessori uniformi minori rispetto a quelle realizzabili nel caso di substrati caldi.

I risultati della campagna sperimentale condotta sull'argento hanno confermato che, per determinati materiali, la densificazione di un film metallico molto sottile può essere favorita operando a pressioni di sputtering decisamente più basse rispetto a quelle comunemente impiegate. Risultava, pertanto, di assoluto interesse (anche nell'ottica di ulteriori sviluppi sulla suddetta tematica nel successivo Piano Triennale 2015-2017 della RSE) esplorare la possibilità di sperimentare tecniche di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" propriamente dette ($p < 1 \mu\text{bar}$) che abbisognano, in primis, di particolari catodi non facilmente reperibili sul mercato. Con questo scopo è stato effettuato uno studio della letteratura tecnica e scientifica inerente le soluzioni tecnologiche efficaci per la conduzione di processi di sputtering a bassa pressione.

E' emerso che le soluzioni disponibili per conduzione di processi del tipo "low-pressure sputtering" si basano, fondamentalmente, su un più efficace confinamento del plasma e/o su una ionizzazione addizionale del gas di sputtering ("Enhanced Ionization").

Il confinamento del plasma può essere controllato ottimizzando la distribuzione del campo magnetico sulla superficie del target installato sul magnetron; la soluzione tecnologica che realizza efficacemente quanto sopra è costituita dai catodi "Unbalanced Magnetron di Tipo 2" nei quali i magneti disposti sul perimetro esterno del catodo sono rafforzati rispetto al polo centrale: questa costruzione del magnetron consente di operare a livelli di pressione ben al di sotto di 1 μ bar mantenendo alte correnti di scarica. Il confinamento del plasma di un sistema magnetron sputtering può essere controllato, oltre che dalla forma delle linee del campo magnetico, anche dall'intensità del campo B al di sopra della superficie del target: catodi con magneti rafforzati (magnetron "High Strength") favoriscono la ionizzazione delle specie presenti in plasma con produzione di un sufficiente numero di elettroni secondari indispensabili per sostenere e stabilizzare la scarica dello sputtering anche in condizioni di bassa pressione.

Per diminuire la pressione minima di estinzione di un plasma di sputtering si può intervenire con sistemi, esterni al magnetron, che forniscano un surplus di ionizzazione del gas di sputtering tramite una scarica ausiliaria che ha l'effetto di intensificare/densificare e stabilizzare il plasma del magnetron; fra le soluzioni tecnologiche con cui viene realizzata la strategia dell'Enhanced Ionization vi è l'utilizzo di un cannone elettronico di tipo HCES (hollow cathode electron source) come fonte di elettroni secondari.

Sulla base dello studio che ha consentito di individuare le soluzioni tecnologiche sinteticamente riportate, si è provveduto alla stesura delle specifiche di massima di un catodo magnetron per processi di deposizione di tipo "low-pressure sputtering" idoneo per essere installato ed efficacemente esercito sull'impianto prototipale di sputtering dell'ENEA impiegato per le attività di Progetto.

La campagna sperimentale è proseguita con la deposizione di un secondo metallo in forma di film molto sottile: trattasi del molibdeno. Il molibdeno potenzialmente potrebbe essere un buon metallo per la realizzazione dei filtri interferenziali multistrato ceramico-metallico poiché ha una buona riflettanza nell'infrarosso, ma allo stesso tempo ha una riflettanza non eccessivamente alta nel visibile e nel vicino IR favorendo così l'assorbimento della radiazione solare in quest'intervallo spettrale.

Sulla base dell'esperienza fatta con i film sottili di argento, anche la stima dei parametri ottici dei film sottili di molibdeno è stata fatta ricoprendo questi film con uno strato di AlN in modo da evitare che l'ossigeno e l'acqua o altri vapori presenti nell'atmosfera penetrassero nel film degradandone il comportamento metallico.

La realizzazione di film sottili metallici di molibdeno ha richiesto un lavoro approfondito di sperimentazione per la messa a punto dei parametri di processo. In primo luogo si è visto che, a differenza dell'argento, il molibdeno migliorava le proprietà ottiche quando veniva depositato su un substrato caldo. Pertanto, ogni qualvolta bisognava depositare il molibdeno in forma di film sottile, la struttura sottostante veniva sottoposta a un plasma elettronico molto energetico. Si è inoltre osservato che i film sottili di molibdeno non necessitavano per crescere di processi di deposizione molto energetici anzi, all'aumentare dell'energia, le proprietà metalliche del molibdeno peggioravano. In pratica, si è dimostrato che processi di media energia erano sufficienti per realizzare film sottili di molibdeno con buone proprietà metalliche. Questi processi sono stati condotti alla pressione di 2 μ bar e con una tensione applicata al catodo di 360 V. Due film a differenti spessori sono stati depositati, il primo di spessore 13 nm il secondo di spessore 7 nm, ed entrambi hanno mostrato buone proprietà metalliche.

Il tentativo di ridurre ulteriormente lo spessore del film sottile di molibdeno non ha dato buoni risultati, infatti, con molta probabilità, nel caso di spessori più sottili di 7 nm non si era ancora raggiunta la formazione di una struttura continua per cui la successiva deposizione di AlN andava a riempire i vuoti lasciati dalla deposizione del molibdeno. Il risultato finale erano strati di materiale composito del tipo Mo-AlN i cui parametri ottici erano molto diversi da quelli del molibdeno.

L'attività sperimentale ha anche mostrato che le proprietà metalliche dei film sottili di molibdeno si degradavano una volta che questi film venivano depositati sullo strato ceramico di AlN. Si è ipotizzato che la degradazione fosse dovuta all'interazione degli atomi di molibdeno con gli atomi di azoto dello strato ceramico di AlN. In pratica, essendo il molibdeno molto meno resistente alla nitrurazione dell'argento,

L'eccesso di azoto all'interfaccia tra la ceramica e il metallo poteva causare il degrado delle proprietà metalliche dei film sottili di molibdeno. Per ridurre l'eccesso di azoto all'interfaccia, è stato innanzitutto depositato l'AlN nella sua forma stechiometrica. Questo primo accorgimento non ha dato i risultati sperati, per cui si è abbassato ulteriormente il contenuto d'azoto all'interfaccia depositando sullo strato di AlN stechiometrico uno strato molto sottile di AlN sub-stechiometrico, cioè povero di azoto. Quest'accorgimento ha contribuito a migliorare le proprietà metalliche dei film sottili di molibdeno. Facendo seguire alla deposizione dello strato di AlN sub-stechiometrico un plasma ionico molto energetico dello stesso strato, si sono ottenute le migliori proprietà metalliche dei film sottili di molibdeno, addirittura migliori di quelle dei film di molibdeno direttamente depositati sul substrato di vetro. E' ipotizzabile che il plasma ionico fosse capace di impoverire ulteriormente l'interfaccia tra la ceramica e il metallo di atomo di azoto. In verità, bisogna anche dire che tutti gli accorgimenti adottati per migliorare le proprietà metalliche dei film sottili di molibdeno determinavano anche una modifica strutturale dello strato su cui depositare il molibdeno che poteva contribuire a migliorare le proprietà metalliche del film stesso.

Si può affermare che i risultati ottenuti sono molto interessanti per il buon comportamento metallico dei materiali realizzati in forma di film sottili. Si può anzi asserire che i materiali depositati hanno eccellenti proprietà metalliche se paragonate con quelle degli omologhi materiali spessi ottenibili mediante processi di sputtering convenzionali.

In conclusione, partendo dal principio fisico-ottico che la chiave di volta per perseguire con successo la realizzazione di filtri solari interferenziali a strati alternati di materiali metallici e ceramici consiste nella fabbricazione di film metallici molto sottili aventi parametri ottici molto prossimi a quelli dei corrispettivi metalli in forma bulk, tutta l'enorme mole di lavoro sperimentale descritto in questo rapporto tecnico testimonia che l'ottimizzazione accurata dei parametri di processo, accoppiata ad alcuni opportuni accorgimenti tecnologici, ha prodotto risultati eccellenti sia su strati sottili di argento (fino allo spessore limite di 9 nm) sia su strati sottili di molibdeno (fino allo spessore limite di 7 nm). Le soluzioni tecnologiche ideate e sperimentate rappresentano sia una "conditio sine qua non" per l'ottenimento di efficaci filtri solari interferenziali sia la base da cui partire per la realizzazione di altre tipologie di filtri interferenziali (ad esempio, vetri basso-emissivi per finestratura) di grande interesse commerciale.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Jiří Bulíř, Michal Novotný, Ján Lančok, Ladislav Fekete, Jan Drahokoupil, Jindřich Musil, “Nucleation of ultrathin silver layer by magnetron sputtering in Ar/N₂ plasma”, *Surf. Coat. Technol.* 228, (2013), 586-590
- [2] J. Musil, “Low-pressure magnetron sputtering”, *Vacuum* 50 (1998), 363-372
- [3] P. J. Kelly, R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, *Vacuum* 56 (2000), 159-172