

CAPITOLO 2

Sintesi di Film Sottili

2.1 Tecniche di preparazione

I film sottili rivestono grande importanza a causa della richiesta di miniaturizzazione e integrazione dei dispositivi elettronici e vengono utilizzati sempre più in elettronica e optoelettronica. Questi sistemi sono strutture bidimensionali con spessori che vanno dai pochi Ångstrom a pochi micrometri. Come risultato le proprietà di superficie influenzano significativamente le proprietà del materiale. Per questa ragione i film sottili hanno caratteristiche diverse dai materiali policristallini o dai cristalli singoli. Da un punto di vista atomico i film sottili possono avere strutture di cristallo singolo, policristallo o presentarsi come strutture amorfe. Le strutture amorfe sono particolarmente importanti come film protettivi ed emissivi (nei sistemi elettroluminescenti), mentre i film policristallini con un alto grado di orientazione sono utili come materiali magnetici e dielettrici. Film sottili con struttura di cristallo singolo vengono accresciuti su substrati a cristallo singolo come NaCl, MgO, LiF, etc. Quando questi film hanno una orientazione cristallografica coincidente con quella del substrato si parla di crescita epitassiale. Esistono molti metodi per produrre film sottili di diversi materiali e in particolare di ceramici (**Tabella 2.1**). Ogni metodo porta a risultati diversi sia a seconda delle condizioni di temperatura, pressione e materiale di partenza, ma anche e soprattutto in funzione del metodo di preparazione. Di seguito viene effettuata una breve panoramica delle tecniche di preparazione di film sottili con particolare riguardo alle 2 tecniche utilizzate in questo lavoro di tesi: il dip-coating e lo spin-coating.

| Metodi per produrre film sottili | | |
|----------------------------------|-----------------------|---|
| Fase gassosa → | Reazione chimica → | <ul style="list-style-type: none"> ▶ Metodo CVD ▶ Trasporto chimico ▶ Reazione del substrato ▶ Pirolisi a spruzzo |
| | Vaporizzazione fisica | <ul style="list-style-type: none"> ▶ Evaporazione in vuoto ▶ Sputtering ▶ Ion plating ▶ Plasma spray |
| Fase liquida → | | <ul style="list-style-type: none"> ▶ Metodo sol-gel:(dip-coating, spin-coating) ▶ Epitassia da fuso |
| Fase solida → | | <ul style="list-style-type: none"> ▶ Coat-decomposition ▶ Precipitazione |

Tabella 2.1

2.2 Metodi in fase gassosa

2.2.1 Deposizione da vapore chimico

Un composto vaporizzabile viene trasportato da un gas di trasporto in una camera di reazione. Un film sottile si forma su di un substrato ad elevate temperature per reazione chimica del composto. Reattori orizzontali vengono usati per questo scopo (Figura 2.1).

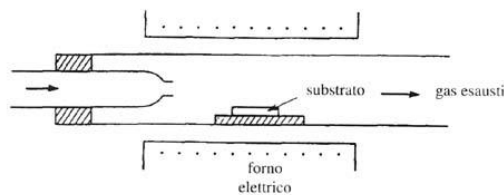


Figura 2.1 Reattore per deposizione da vapore chimico

A seconda del modo di riscaldamento usato si parla di CVD termico, ottico (laser) o a plasma. Quando il materiale di partenza è a base metallorganica si parla di MOCVD (*metal organic CVD*). Se i cristalli sono accresciuti in modo epitassiale da fasci

Capitolo 2 - Tecniche costruttive di Film Sottili

molecolari generati con celle di Knudsen il metodo è detto MBE (*molecular beam epitaxy*). Una lista di reazioni impiegate in tecniche CVD per film sottili è riportata in Tabella.2.2. Si può notare che la maggior parte dei composti vaporizzabili sono alogenuri e idrocarburi.

Esempi di film sottili prodotti con metodo CVD

| | Film sottile | gas grezzi | gas carrier | T di reazione (°C) |
|------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------|
| Ossidi | Al ₂ O ₃ | AlCl ₃ + H ₂ O | Ar + O ₂ | 800-1000 |
| | SiO ₂ | SiCl ₄ + H ₂ O | Ar + O ₂ | 800-1100 |
| | Fe ₂ O ₃ | Fe(CO) ₅ | H ₂ + CO | 100-300 |
| | ZrO ₂ | ZrCl ₄ | H ₂ + CO | 800-1000 |
| | NiFe ₂ O ₄ | NiBr ₂ +FeBr ₂ +H ₂ O | Ar + O ₂ | 750-1100 |
| Nitruri | Si ₃ N ₄ | SiCl ₄ | N ₂ + H ₂ | 1000-1600 |
| | BN | BCl ₃ | N ₂ + H ₂ | 1200-1500 |
| | TiN | TiCl ₄ +NH ₃ | H ₂ | 1100-1700 |
| | AlN | AlCl ₃ | N ₂ + H ₂ | 1200-1600 |
| | ZrN | ZrCl ₄ | N ₂ + H ₂ | 2000-2700 |
| Carburi | SiC | CH ₃ SiCl ₃ | Ar | 1400 |
| | TiC | TiCl ₄ + CH ₃ | H ₂ | 1300-1700 |
| | WC | WCl ₆ + C ₆ H ₅ CH ₃ | H ₂ | 1000-1500 |
| | BeC | BeCl ₃ + C ₆ H ₅ CH ₃ | H ₂ | 1300-1400 |
| | Boruri | AlB | AlCl ₃ + BCl ₃ | H ₂ |
| ZrB ₂ | | ZrCl ₄ + BBr ₃ | H ₂ | 1700-2500 |
| SiB | | SiCl ₄ + BCl ₃ | H ₂ | 1100-1300 |
| TiB ₂ | | TiCl ₄ + BBr ₃ | H ₂ | 1100-1300 |

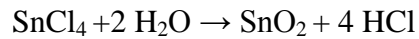
2.2.2 Il metodo della reazione del substrato

I film vengono formati per reazione diretta di un substrato con dei gas. Film sottili di ossidi, nitruri, carburi, etc. vengono formati sulla superficie di metalli. Il metodo è stato applicato industrialmente per la ossidazione del silicio per applicazioni elettroniche, formazione di film protettivi su polveri di ferro per applicazioni

magnetiche e nitrificazione di acciai. A causa delle temperature relativamente basse coinvolte nelle reazioni i film ottenuti in questo modo tendono ad avere una cristallinità piuttosto bassa. Un altro svantaggio del metodo è la tendenza verso una reattività preferenziale dei bordi di grano quando si impiegano substrati policristallini.

2.2.3 Il metodo della pirolisi a spruzzo

Film sottili possono venire prodotti spruzzando soluzioni acquose di composti metallici su substrati come alogenuri mantenuti ad elevata temperatura. Ad esempio, un film trasparente conduttore di SnO₂ sulla superficie del vetro può essere prodotto con la reazione di pirolisi a spruzzo



2.2.4 Il metodo della evaporazione sottovuoto

Il metodo è molto semplice ed è stato usato anche per la deposizione di film sottili di ferriti. Una sostanza con una elevata pressione di vapore viene riscaldata mediante un filamento di tungsteno sino ad evaporazione. La sostanza vaporizzata investe un substrato e forma un film sottile (Figura). Il metodo è particolarmente adatto per formare film sottili di metalli. La deposizione di ossidi e nitruri per questa via richiede temperature molto alte dato che questi composti hanno basse pressioni di vapore. Dato che i composti non sono stabili ad alte T, i film che si formano non sono necessariamente quelli del materiale di partenza.

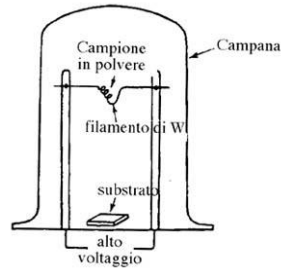


Figura 2.2 Evaporazione sottovuoto

2.2.5 Il metodo di deposizione a spruzzo (sputtering).

Quando una superficie solida viene bombardata con ioni accelerati, dalla superficie vengono emessi ioni, atomi neutri e molecole, oltre a elettroni e radiazione elettromagnetica. Film sottili sono ottenuti catturando gli atomi o le molecole neutre emesse dalla superficie su appositi substrati. Un dispositivo di *sputtering* è illustrato schematicamente in Figura. La camera a vuoto viene evacuata e riempita con 10^{-2} - 10^{-4} torr di Ar gassoso. Un plasma viene generato applicando un alto voltaggio (200-3000 V) tra un bersaglio, un metallo o un disco sinterizzato, e un substrato. Quando il bersaglio viene bombardato da ioni Ar^+ atomi e ioni sono espulsi dal bersaglio e depositati sul substrato vicino. Film sottili di ossidi e nitruri vengono prodotti col metodo dello sputtering reattivo. Oltre all'Ar, nella camera vengono introdotti O_2 o N_2 durante il processo di sputtering. Tra i film sottili prodotti in questo modo ricordiamo AlN, NbN, PtO_2 , TiN, TiO, ed altri.

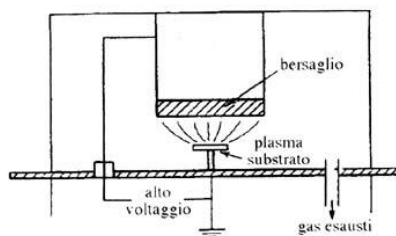


Figura 2.3 Tecnica dello sputtering

2.2.6 Impiantamento ionico (ionic plating)

Il metodo combina aspetti della deposizione in vuoto col metodo di *sputtering*. Specie gassose evaporate con una sorgente di evaporazione sono ionizzate mediante scarica di plasma tra un substrato e la sorgente di evaporazione applicando un alto voltaggio in una camera a vuoto riempita con Ar a bassa pressione. Gli ioni formati vengono così accelerati e depositati sul substrato a formare film sottili. I vantaggi del metodo sono (1) che non è necessario riscaldare i substrati e (2) i film sottili hanno elevata cristallinità a causa della alta reattività degli ioni sul substrato. Con questo metodo è oggi possibile depositare film di ossidi, nitruri e carburi.

2.3 Metodi in fase liquida

Il processo sol-gel costituisce oggi una delle tecniche in fase liquida più studiate ed utilizzate per l'ottenimento di materiali vetrosi e ceramici di alta qualità quali ad esempio i materiali mesoporosi che sono trattati in questo lavoro di tesi. L'interesse è stimolato dall'estrema versatilità di tale metodo che, essendo altamente controllabile presenta numerosi vantaggi, rispetto ai metodi tradizionali.

Tale tecnica si realizza essenzialmente in tre passaggi:

1. Preparazione di soluzioni di adatti precursori
2. Trasformazione del sol e formazione di un gel
3. Trattamento termico del gel per ottenere il materiale desiderato

Esistono tre tecniche di deposizione utilizzate con il metodo sol-gel:

- 1) Metodo a spruzzo (spray).
- 2) Per immersione (dipping).
- 3) Per rotazione (spinning).

Il primo metodo è stato descritto in precedenza. Il dip-coating invece consiste nell'immersione e nell'estrazione del substrato nel sol a velocità costante mentre nello spin coating si deposita sul substrato un eccesso di sol, a causa della forza centrifuga

dovuta dalla rotazione del supporto, il sol tende a ricoprire uniformemente la superficie. Il liquido in eccesso è spinto all'esterno del supporto. Questo metodo permette di ottenere spessori fino a 10 μm . In questo lavoro sono stati depositati film per dip-coating e spin-coating

2.3.1 Deposizione per immersione

Il dip-coating è la più semplice delle tecniche di ricoprimento: il substrato viene immerso in una soluzione e successivamente estratto a velocità costante; viene quindi lasciato ad asciugare e quindi trattato alla temperatura desiderata. Lo spessore del film è funzione della velocità d'estrazione, della viscosità della soluzione e della sua natura.

Per sistemi in regime newtoniano lo spessore del film può essere calcolato attraverso l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0.94 \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} * (\rho * g)^{1/2}}$$

h:spessore

η : viscosità

γ_{LV} = tensione superficiale

ρ :densità

g:accelerazione gravitazionale

v:velocità d'estrazione

Come si vede dall'equazione, alte velocità d'estrazione causano un ispessimento del coating, non permettendo agli strati più esterni di scivolare su quelli sottostanti.

Alti valori di viscosità comportano una maggiore difficoltà di scorrimento tra i piani, quindi un aumento di spessore. La singola deposizione mediante dip-coating consente di avere film di spessore variabile tra i 100 ed i 300 nm.

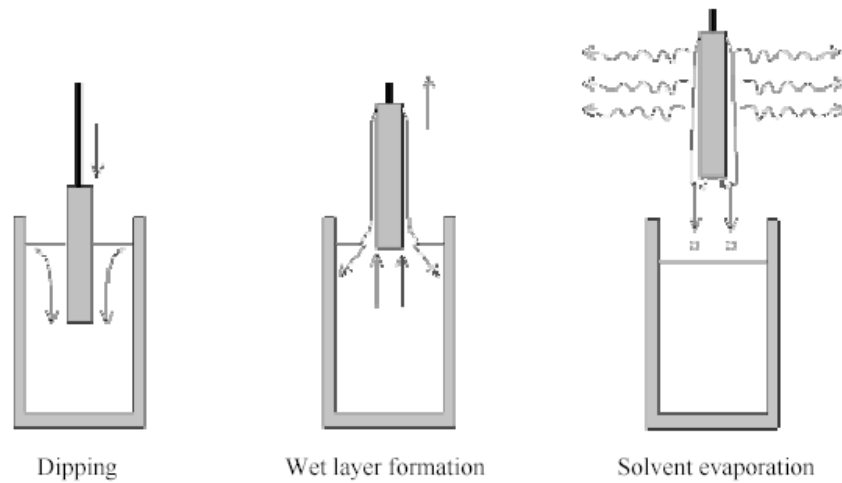


Figura 2.4 Fasi del processo di dip-coating

2.3.2 Deposizione per rotazione (spin-coating)

Fisicamente il processo di spin-coating può essere diviso in quattro step:

- 1) Deposizione del sol sul substrato.
- 2) Aumento velocità di rotazione del substrato e distribuzione soluzione.

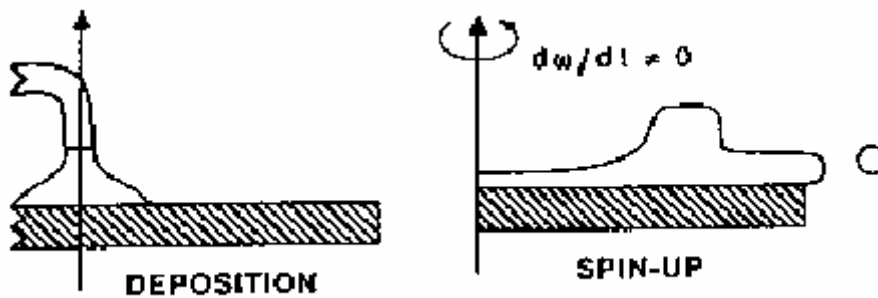


Figura 2.5 Fase 1 e 2 del processo di deposizione mediante spin-coating

- 3) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dalle forze viscoso.
- 4) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dall'evaporazione del solvente.

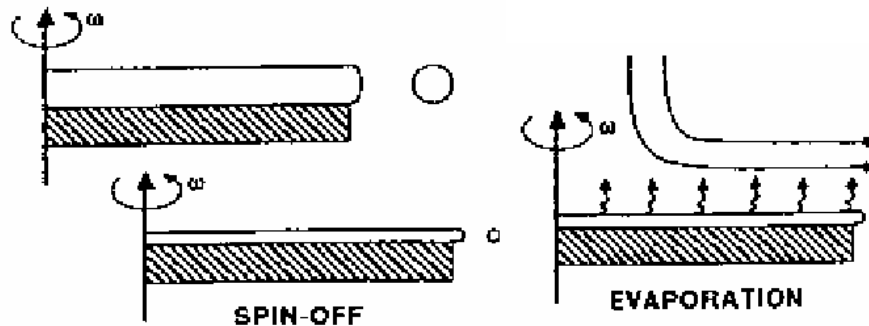


Figura 2.6 Fase 3-4 del processo di deposizione

Il trattamento matematico del sistema impone il bilanciamento tra le forze viscoso e la forza centrifuga; in più è necessario tenere conto che, a causa dell'evaporazione del solvente, la viscosità varia nel tempo.

La formula finale è:

$$h_f = c_0 * \left(\frac{e}{2 * (1 - C_0) * K} \right)^{1/3}$$

h_f : spessore del film

C_0 : concentrazione di solido nella soluzione

e = velocità di evaporazione = $C * \sqrt{\omega}$

$$K = \frac{\rho * \omega^2}{3\eta}$$

In generale h dipende da $\omega^{1/2}$ e da $\eta^{1/3}$ e quindi, per avere film spessi, è conveniente usare soluzioni viscoso e basse velocità di spin; entrambe queste condizioni portano però a film meno omogenei. Dal punto di vista applicativo è fondamentale che la superficie del supporto sia pulita e che la soluzione ricopra tutto il substrato. In molti casi è possibile deporre più strati uno sopra l'altro, purché si esegua il trattamento termico tra uno strato e l'altro. Lo strumento è relativamente semplice, è costituito da un piccolo supporto rotante forato al centro; attraverso questo foro viene fatto il vuoto in modo da tenere il substrato da ricoprire aderente al supporto.

Attraverso due manopole è possibile controllare sia la velocità che la durata della rotazione. Un coperchio garantisce la sicurezza dell'operatore.

2.3.3 Epitassia da sali fusi

Come mostrato in Figura, un campione ceramico in polvere viene fuso su un substrato a cristallo singolo e la sostanza ceramica fusa viene raffreddata gradualmente a formare un film sottile a cristallo singolo cresciuto in modo epitassiale. Film a cristallo singolo di LiNbO_3 sono stati formati su LiTaO_3 con questo metodo.

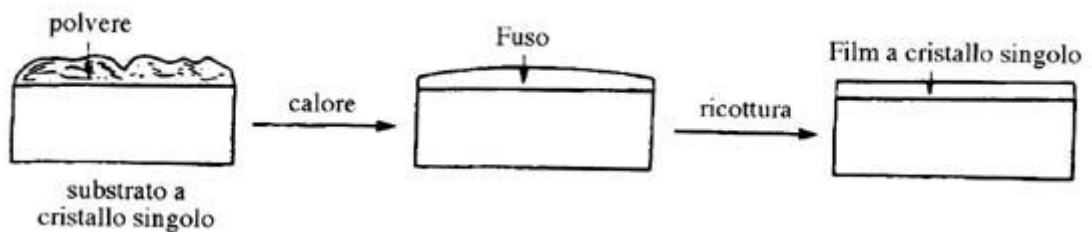


Figura 2.7. Preparazione film a cristallo singolo

2.4 Metodi in fase solida

2.4.1 Decomposizione termica

Un film sottile viene formato mediante decomposizione termica ad alta temperatura di un composto organometallico disciolto in un solvente organico con cui viene rivestito un substrato. Film di ZnO vengono formati da una soluzione in n-butanolo di $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$. Oltre a ZnO , anche film sottili di PbO , VO_2 e altri ossidi complessi inclusi superconduttori e ferriti vengono prodotti con questa tecnica.

Potenza
[μ W]

Capitolo 2 - Tecniche costruttive di Film Sottili
