

## Processi di Deposizione in Vuoto

Processi di deposizione in vuoto, attrezzature e applicazioni.

In vuoto, la pressione dei gas è minore della pressione atmosferica. Un plasma è un ambiente gassoso dove ci sono abbastanza ioni ed elettroni per avere una apprezzabile conduttività elettrica. La deposizione in vuoto è la deposizione di un film o rivestimento in ambiente di vuoto (o bassa pressione). Solitamente, il termine è applicato a processi che depositano atomi o molecole una alla volta, come in processi PVD (physical vapor deposition) o LPCVD (low-pressure chemical vapor deposition). Può anche essere applicato ad altri processi di deposizione come LPPS (low-pressure plasma spraying).

Nei trattamenti di deposizione, il vuoto aumenta il "libero cammino medio collisionale" degli atomi e degli ioni ad alta energia e aiuta a riportare la contaminazione gassosa entro limiti accettabili. Quando si crea un plasma in vuoto, la pressione del gas gioca un ruolo importante nell'entalpia, nella densità delle particelle cariche e non e nella distribuzione energetica delle particelle nel plasma. Un plasma in un "buon vuoto" fornisce una ricca sorgente di ioni e elettroni che dovrebbero essere accelerati alle alte energie in un campo elettrico.

In trattamenti PVD, questi ioni ad alta energia possono essere usati per polverizzare una superficie come una sorgente per depositare materiale e/o bombardare un film cresciuto per modificare le proprietà del film. Gli effetti del bombardamento ionico possono anche essere trovati in LPCVD. Il plasma può anche essere usato per attivare gas e vapori reattivi in processi di deposizione e frammentare precursori nel PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition).

### I PROCESSI PVD

I processi PVD sono atomistici dove i materiali vaporizzati da una sorgente solida o liquida sono trasportati come vapore attraverso un ambiente in vuoto o in gas a bassa pressione o in plasma. Quando scontrano le parti condensano.

Il materiale vaporizzato può essere un elemento, una lega o una miscela. Alcuni processi PVD possono venire usati per depositare film o materiali miscelati (reactive deposition) mediante la reazione di materiali depositati con il gas nell'ambiente di deposizione (e.g., TiN) o con un co-deposizione di materiale come TiC o una combinazione dei due. Solitamente, i processi PVD sono usati per depositare film con spessori da pochi nanometri a un centinaio di nanometri; possono anche essere usati per formare rivestimenti multistrato, depositi sottili e strutture non collegate.



## **EVAPORAZIONE IN VUOTO**

L'evaporazione in vuoto (inclusa la sublimazione) è un processo PVD dove i materiali dalla sorgente di evaporazione termica raggiungono il substrato senza collisioni con le molecole del gas nello spazio fra la sorgente e il substrato; la traiettoria dei materiali vaporizzati è in linea di visione. Solitamente l'evaporazione in vuoto ha luogo in una scala di pressione del gas fra  $10^{-5}$  e  $10^{-9}$  torr, in funzione del livello di contaminazione che si può tollerare nel film depositato. Per ottenere una velocità di deposizione apprezzabile, il materiale vaporizzato deve raggiungere una temperatura dove la sua pressione di vapore sia 10mtorr o più alta. Le sorgenti di deposizione tipiche sono filamenti riscaldati, navicelle o crogiuoli (per temperature di vaporizzazioni inferiori ai  $1.500^{\circ}\text{C}$ ) o fasci di elettroni ad alta energia che sono focalizzati e polverizzati sulla superficie del materiale (a qualsiasi temperatura).

### **Vantaggi dell'evaporazione in vuoto:**

- Film ad alta purezza possono venir depositati da materiale/sorgente ad alta purezza.
- Il materiale/sorgente evaporato può essere un solido di ogni forma e purezza.
- L'evaporazione può essere selettiva ed attraverso l'uso di maschere si può definire l'area di rivestimento, prevenendo deposizioni dove non desiderato.
- Il monitoraggio della velocità di deposizione è relativamente facile.
- E' il processo PVD più semplice.

### **Svantaggi dell'evaporazione in vuoto:**

- Varie composizioni di miscele e leghe possono essere depositate con difficoltà.
- La linea di visione e le sorgenti ad area limitata, in rivestimenti superficiali poveri e su superfici complesse, risultano difficili, a meno che ci non vi siano sistemi idonei di movimento dei substrati.
- Poche variabili di processo sono disponibili per controlli di proprietà dei film.
- Alti carichi di calore radianti possono esistere nei sistemi di deposizione.
- Camere da vuoto di grande volume sono generalmente richieste per tenere una distanza apprezzabile fra la sorgente di calore e il substrato.
- L'evaporazione in vuoto viene usata per formare rivestimenti per interferenze ottiche usando materiali ad alto e basso indice di rifrazione, rivestimenti a specchio, rivestimenti decorativi, film barriera alla permeazione su materiali flessibili da imballaggio, film conduttivi elettricamente e rivestimenti protettivi alla corrosione. Quando depositiamo metalli, l'evaporazione in vuoto viene genericamente chiamata metallizzazione in vuoto.



## **DEPOSIZIONE SPUTTERING**

La deposizione a polverizzazione catodica è la deposizione di particelle vaporizzate da una superficie (target) con processo fisico di polverizzazione. La polverizzazione fisica è un processo non-termico di vaporizzazione dove gli atomi superficiali sono espulsi fisicamente con trasferimento di momento da un bombardamento energetico di particelle che sono di solito ioni gassosi accelerati da un plasma o una cannone ionico. Questo processo PVD viene spesso chiamato sputtering.

La deposizione a polverizzazione può essere fatta in vuoto o in gas a bassa pressione (<5 mtorr) dove le particelle sputterate non soffrono di collisioni in fase gas nello spazio fra il target e il substrato. Può anche essere fatta a più alte pressioni di gas (5-15 mTorr) dove le particelle energetiche che vengono sputterate o riflesse dal target vengono termalizzate da collisioni in fase gas prima che loro raggiungano il substrato.

Le sorgenti sputtering più comuni sono magnetron planari dove il plasma è confinato magneticamente vicino alla superficie del target e gli ioni sono accelerati dal plasma verso la superficie del target. In una configurazione a magnetron non bilanciata, il campo magnetico è configurato per permettere agli elettroni di scappare e di formare un plasma distante dal target. La velocità di sputtering ottenibile nello sputtering a magnetron permette la deposizione reattiva di film di miscele sempre che al target di sputtering non sia permesso reagire con i gas reattivo per formare un miscela di velocità a basso sputtering (inquinamento del target).

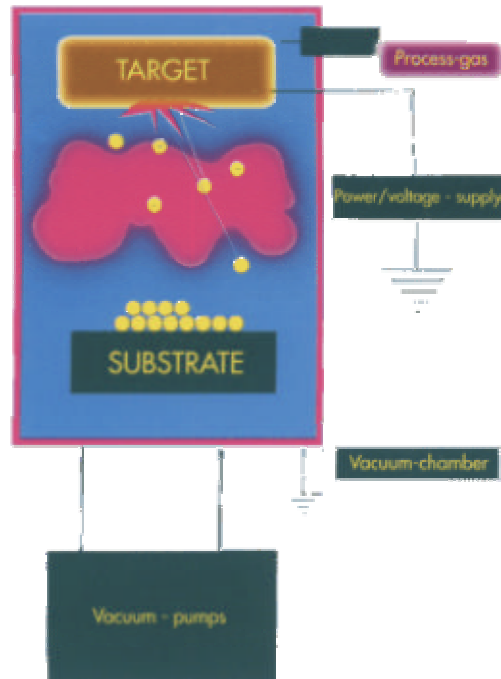
### **Vantaggi della deposizione a polverizzazione**

- Elementi, leghe e miscele possono essere polverizzate e depositate.
- Il target di sputtering fornisce una stabile sorgente di vaporizzazione a vita lunga.
- In alcune configurazioni, la sorgente di sputtering può essere una forma definita come una linea, un cerchio o un cilindro.
- In alcune configurazioni, la deposizione reattiva può essere facilmente realizzata usando specie gassose reattive che vengono attivate nel plasma.
- C'è un basso calore radiante nel processo di deposizione.
- La sorgente e il substrato possono essere posizionati vicino.
- La camera di deposizione per sputtering può avere un volume piccolo.

### **Svantaggi della deposizione a polverizzazione**

- Le velocità di sputtering sono basse comparate a quelle che possono essere ottenute in evaporazione termica.
- In molte configurazioni, la distribuzione del flusso di deposizione non è uniforme; si ricorre a movimenti definiti del substrato per ottenere film di spessore uniforme.
- La maggior parte dell'energia incidente sul target diventa calore, che deve essere rimosso.
- In alcuni casi, i contaminanti gassosi sono attivati nel plasma, creando contaminazione del film, maggiormente che nell'evaporazione in vuoto.
- In deposizioni a polverizzazione reattive, la composizione del gas deve essere accuratamente controllata per prevenire l'avvelenamento del target.
- 

La deposizione sputtering è largamente usata per depositare metallizzazione di film sottili su materiali conduttori, rivestimenti su vetro architettonico, rivestimenti riflettenti su polimeri, film magnetici per veicoli di memoria, film conduttivi elettricamente trasparenti su vetro e reti flessibili, lubrificanti di film a secco, rivestimenti resistenti su attrezzi e rivestimenti decorativi.



Sistema sputtering

### **DEPOSIZIONE AD ARCO DI VAPORE**

In deposizioni ad arco di vapore, la sorgente di vapore è un anodo o un catodo a un basso voltaggio: la vaporizzazione è permessa da un arco elettrico ad alta corrente in un buon vuoto o bassa pressione gassosa tra i due. La configurazione solita è l'arco catodico dove l'evaporazione è da un arco in movimento su una superficie catodica solida ( materiale evaporante).

In configurazione ad arco anodico, l'arco viene usato per sciogliere il materiale sorgente che è contenuto in un crogiolo. Il materiale evaporato viene ionizzato quando passa attraverso l'arco per formare ioni carichi del materiale di film. Nel processo di vaporizzazione ad arco, materiali macroscopici ardenti (macros o drops) possono venir formati e depositati sul substrato. Per evitare questi problemi, viene usato un tubo al plasma per curvare le particelle cariche fuori dalla linea di visione della sorgente, e le macros depositano sulle pareti del tubo.

#### **Vantaggi della deposizione ad arco**

- Tutti i materiali conduttivi elettricamente possono essere evaporati.
- Il plasma ad arco ionizza il materiale vaporizzato così come il gas reattivo usato in deposizione reattiva.
- Ioni del materiale del film possono essere accelerati ad alta energia prima di essere depositati.
- C'è un piccolo calore radiante (deposizione ad arco catodico)
- Gas reattivi sono attivati nel plasma per assistere il processo di deposizione reattiva.

#### **Svantaggi della deposizione ad arco**

- Solamente materiali conduttivi elettricamente possono essere vaporizzati.
- I globuli ardenti (macros) rilasciati dall'elettrodo possono essere depositati nel film, provocando noduli sulla superficie.

## **RIVESTIMENTO IONICO**

Il rivestimento ionico usa bombardamenti di particelle energetiche simultaneamente o periodicamente del film depositante per modificare e controllare la composizione e le proprietà del film depositato e per migliorare la copertura e l'adesione di superficie. Il materiale depositato potrebbe essere vaporizzato dall'evaporazione, sputtering, erosione ad arco o altre sorgenti di vaporizzazione. Può essere ottenuto anche dalla decomposizione delle specie di precursori a vapore chimico.

Le particelle energetiche usate per i bombardamenti sono solitamente ioni di un gas inerte o reattivo dei materiali depositati (ioni di film). Il rivestimento ionico può essere fatto in un ambiente plasma dove ioni per bombardamenti vengono estratti dal plasma, o possono essere fatti in un ambiente di vuoto dove ioni per bombardamenti vengono formati in una separata pistola ionica. La configurazione ultima di rivestimento ionico è spesso chiamata deposizione assistita da raggio ionico (IBAD).

### **Vantaggi del rivestimento ionico:**

- L'energia significativa può essere introdotta nella superficie del film depositato dal bombardamento di particelle energetiche.
- Impaccare atomicamente vicino la superficie del film cresciuto può essere densificato da bombardamento ionico continuo (atomic peening).
- La copertura superficiale può essere migliorata dalla vaporizzazione in vuoto e dalla deposizione sputtering a causa del gas di scattering e degli effetti sputtering/rideposizione.
- Il bombardamento controllato può essere usato per modificare le proprietà del film come adesione, densità, tensione residua del film, proprietà ottiche, ecc.
- Le proprietà del film dipendono meno dall'angolo di incidenza del flusso di materiale depositato che dalla deposizione sputtering e vaporizzazione a vuoto dovuta dal battere atomico e dagli effetti di sputtering/rideposizione.
- Il bombardamento può essere usato per migliorare la composizione chimica del materiale del film con reazioni chimiche accresciute del bombardamento e dello sputtering di specie inerti della superficie cresciuta durante la deposizione reattiva.
- In alcune applicazioni, il plasma può essere usato per attivare specie reattive e creare nuove specie chimiche che sono più prontamente assorbito per aiutare nel processo di deposizione reattivo.

### **Svantaggi del rivestimento ionico:**

- Ci sono molte variabili di processo da controllare.
- E' spesso difficile ottenere un bombardamento ionico uniforme sulla superficie del substrato il che porta a variazioni delle proprietà del film sulla superficie.
- Il calore del substrato può essere eccessivo.
- Sotto certe condizioni, il gas bombardante potrebbe essere incorporato nel film cresciuto.
- Sotto certe condizioni, l'eccessiva tensione del film residua potrebbe venir generata da martellate atomiche.
- Il rivestimento ionico è usato per depositare rivestimenti duri di materiali miscelati, rivestimenti di metallo aderenti, rivestimenti ottici con alte densità e rivestimenti multistrato su superfici complesse. I film di alluminio depositati su componenti aerospaziali che usano rivestimenti ionici è chiamato deposizione di vapore ionico.

### **Deposizione di vapore chimico assistita da plasma (PECVD)**

La deposizione di vapore chimico (CVD) deposita atomi o molecole mediante riduzione alla decomposizione delle specie di precursori a vapori chimico che contengono il materiale che deve essere depositato. La riduzione viene normalmente realizzata usando idrogeno a temperatura elevata. La decomposizione è realizzata da attivazione termica. L'uso di un plasma consente la riduzione o la decomposizione a minori temperature rispetto all'uso solo di temperatura.

I materiali depositati dovrebbero reagire con specie reattive gassose nel sistema per produrre miscele o usate insieme con processi PVD per produrre miscele, come carburi o nitruri o leghe. Usando un plasma aumenta l'attività delle specie reattive, permettendo reazioni chimiche per procedere a minori temperature. I processi CVD sono generalmente accompagnati da reazioni volatili di prodotti, e questo, insieme con vapori precursori non usati e altri gas di processo, deve essere rimosso dal sistema di deposizione.

I processi CVD hanno numerosi altri nomi, come epitassia a fase di vapore, quando è usato per depositare film di cristallo singolo; metallorganica CVD quando un plasma viene usato per indurre o aumentare la decomposizione e la reazione; bassa pressione CVD quando la pressione è minore di quella ambiente; e basse pressioni PECVD quando la pressione è bassa abbastanza che gli ioni possono essere accelerati per apprezzabili energie dal plasma. In certi casi, il vapore precursore non viene completamente decomposto nel plasma, e il film depositato è capace di cambiamenti polimerici. Questo processo è la polimerizzazione al plasma.

Alcuni esempi di vapori precursori e il materiale da depositare sono:

$\text{SiH}_4 \Rightarrow \text{Si}$ ,  $\text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}$ ,  $\text{NiCO}_4 \Rightarrow \text{Ni}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  or  $\text{BCl}_3 \Rightarrow \text{B}$ ,  $\text{WF}_6 \Rightarrow \text{W}$ ,  $\text{TiCl}_4 \Rightarrow \text{Ti}$ .

Questi possono essere combinati con ossigeno o gas di azoto per formare miscele e vetro. Un esempio è la deposizione PECVD di fotosilicati vetrosi di silani, ossidi di azoto e fosfine per incapsulazione nelle industrie dei semiconduttori. La PECVD possono essere usati per depositi organici sia per depositi inorganici. Esempi sono silicio idrogenato amorfo per celle solari di silano,  $\text{SiO}_{2-x}$  per barriera di permeazione di HMDSO o polimeri organici di Monomeri organici.

#### **Vantaggi del plasma-enhanced CVD:**

- Molti elementi da leghe a materiali composti possono essere depositati.
- La microstruttura del materiale può essere variata mediante un vasto range, talvolta da amorfo a policristallino a cristallo singolo.
- Alto rate di deposizione.
- Superfici complesse possono essere rivestite uniformemente.
- Gli impianti sono compatibili con altri processi in vuoto.

#### **Svantaggi del plasma-enhanced CVD:**

- Alta temperatura di deposizione è normalmente necessaria per una completa decomposizione o reazione.
- Alcuni precursori possono essere costosi, pericolosi o instabili.
- Gas di processo, vapori e sottoprodotti devono essere trattati a valle del sistema di pompaggio vuoto.
- Ci sono molte variabili di processo come concentrazioni di vapori, composizioni di gas, riscaldamento e costanza del flusso gas.
- Deposizioni incomplete dei precursori possono lasciare impurità indesiderate sul materiale depositato.

Nei trattamenti per semi-conduttori, questo processo è utilizzato per depositare isolatori e film incapsulanti, film silicei policristallini ed amorfi e metallizzazioni conduttive. Il PECVD è utilizzato per deposizioni "diamond-like carbon" per resistenza ad usura ed è usato per processi di deposizione ibrida per ottenere specie reattive.

In alcuni casi , due tecniche di deposizione possono essere usate allo stesso tempo o in maniera sequenziale. Un esempio è l'utilizzo dello sputtering di un metallo con un PECVD di carbonio da acetilene per depositare un carburo di metallo come rivestimento resistente all'usura su utensili. Se l'azoto è presente un carbo-nitrato può essere depositato. Variando il rateo dell'azoto e del carbonio nella deposizione di carbonitrato di titanio può dare una varietà di colori dal nero al viola all'oro. Questi rivestimenti sono usati per decorazione e applicazioni per resistenza meccanica. Materiali compositi di polimeri metallorganici possono essere depositati in combinazione con evaporazione o sputtering in combinazione con plasma polimerizzazione di un materiale organico.



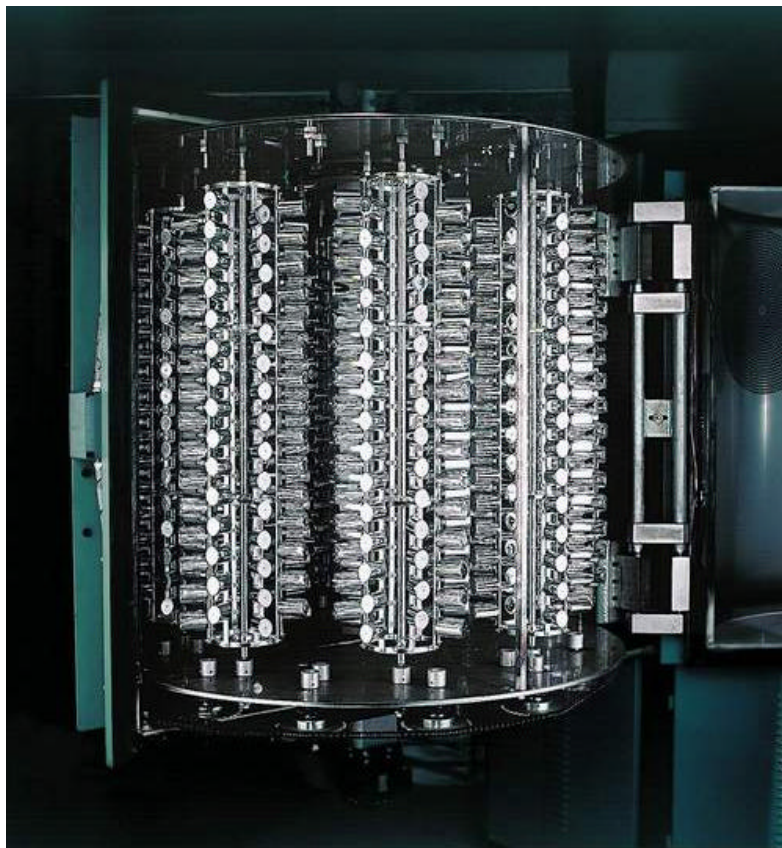
### Impianti per processi di Deposizione in Vuoto.

Gli impianti utilizzati per depositare in vuoto sono parte integrante del processo di deposizione e devono essere progettati per lo scopo, in funzione del processo e del tipo di applicazione del manufatto finale (prestazioni finali, geometrie e tipo di materiale, dimensioni etc.). Le parti principali del sistema di deposizione sono la camera di deposizione, il sistema di fissaggio delle parti da rivestire, il sistema di pompaggio del vuoto, il quale porta alla condizione di vuoto ideale per il processo di deposizione ed il quale rimuove gas e vapori dalla camera di deposizione.

Generare il vuoto ha due finalità:

- 1) Ridurre la pressione abbastanza, in maniera che gli atomi vaporizzati abbiano "traiettorie libere" e non accolgano altri gas nel nucleo del vapore formando fuliggine.;
- 2) Per ridurre il livello di contaminazione al punto che il film desiderato possa essere depositato.

Il portapezzi di fissaggio del pezzo da rivestire fornisce il movimento verso la fonte di vaporizzazione. Questo è spesso necessario per conferire uniformità al rivestimento, su pezzi con geometrie e/o dimensioni complesse, e su camere con molti pezzi da rivestire. Il sistema di portapezzi di fissaggio articoli ed il tempo di ciclo determinano la produttività. La camera di deposizione è configurata per contenere il sistema di fissaggio articoli e provvedere lo spazio indispensabile per la componentistica utile al processo come fonti di evaporazione, shutter, sonde di controllo di processo, riscaldatori, fonti plasma, etc. Il design appropriato, la costruzione, l'operatività e la manutenzione sono fasi necessarie per fornire un sistema semplice da utilizzare, semplice nella manutenzione e per ottenere un prodotto riproducibile con grande ritorno ed una desiderata produttività. Kolzer può fornire l'impianto produttivo idoneo in funzione del tipo di articolo, grazie all'esperienza maturata in 52 anni di attività e 600 sistemi di deposizione in vuoto industriali produttivi installati in tutto il mondo.







La deposizione in vuoto di film sottili è in continua evoluzione. Questo testo è la situazione attuale dei processi, impianti, applicazioni e mercato. Spesso la decisione di utilizzare processi di deposizione in vuoto è influenzata da motivi ambientali, poiché questi sono "processi a secco". Applicazioni che stanno avendo una veloce evoluzione includono strati barriera trasparenti per polimeri ( film e contenitori tridimensionali), rivestimenti decorative/funzionali per molte applicazioni; rivestimenti in sostituzione alla cromatura, nichelatura, argentatura, doratura galvanica, etc; rivestimenti resistenti alla corrosione per sostituire cadmiatura ed altro.

#### REFERENZE

Un metro =  $1e+009$  \* nanometri

Un nanometro (nm) = 10 Angstroms (Å) =  $10^{-3}$  microns = 0.04 microinches

Pressione Atmosferica = 760 mm mercurio o 760 Torr or  $1.01 \times 10^5$  Newtons per metro quadro (o Pascals).

Un Torr = 103 milliTorr (mTorr), 1 mTorr = 7.5 Pascals = 1 micron di mercurio.

Thank to Donald M. Mattox

---

Al servizio delle industrie di finitura  
dal 1952  
Kolzer technologies