

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Rivestimenti tribologici in TiN depositati tramite tecnologica
sputtering per applicazioni innovative sci e snowboard**



Relatori

Prof.ssa Raffaella Sesana

Prof.ssa Daniela Maffiodo

Dr. Dott. Ing. Sergio Perero

Candidato

Guglielmo Marchesa

Marzo 2021

Indice

Introduzione	1
1. Snowboard: origini e innovazione	3
1.1 Progettazione di una tavola da snowboard	3
1.1.1 Struttura sandwich multistrato	
1.1.2 Teoria dei laminati compositi	
1.1.3 Parametri meccanici e geometrici	
1,2 La base	16
1.2.1 I materiali	
1.2.2 Progresso e innovazioni	
1.3 Snowboard e sostenibilità	23
2. Rivestimenti in film sottili	25
2.1 Metodi di deposizione	25
2.1.1 Deposizione fisica da fase gassosa (PVD)	
2.1.2 Deposizione chimica da fase gassosa (CVD)	
2.2 La tecnica dello sputtering	30
2,2,1 Generalità e sistemi sputtering	
2.2.2 Il Plasma	
2.2.3 Il sistema per il vuoto	
2.2 Crescita e struttura dei film sottili	51
2.3.1 Conseguenze strutturali del processo di crescita	
2.3.2 Modello SZM	
2.3.3 Rivestimenti tribologici	
3. Materiali e metodi	62
3.1 Caratterizzazione morfologia e composizionale	62
3.1.1 Profilometria	
3.1.2 Spettroscopia a raggi x (XRD)	
3.1.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM ed EDS)	

3.2 Caratterizzazione meccanica	68
3.2.1 Tape test	
3.2.2 Micro-durezza Vickers (HV)	
3.2.3 Coefficiente d'attrito	
3.2.4 Usura	
4. Risultati e discussione	72
4.1 Velocità di deposizione: pressione e potenza	72
4.1.1 Ti su Si – Ar 100%	
4.1.2 Ti su Si – N ₂ 100%	
4.1.3 TiN su Ti – N ₂ 100%	
4.2 Microstruttura e composizione: distanza target-substrato	77
4.2.1 Ti su Si – Ar 100%	
4.2.2 Ti su Si – N ₂ 100%	
4.2.3 TiN su Ti – N ₂ 100%	
4.2.4 Analisi XRD	
4.3 Proprietà meccaniche	84
4.3.1 Adesione substrato-rivestimento	
4.3.2 Durezza	
4.4 Tribologia	87
4.4.1 Coefficiente d'attrito	
4.4.2 Resistenza all'usura	
5. Conclusioni	94
Bibliografia	96

Introduzione

Le proprietà tribologiche, che governano lo scivolamento di sci e snowboard, sono tra gli aspetti cardini da tenere in considerazione durante la progettazione delle tavole, in quanto assicurano un facile guadagno di velocità, fondamentale per la discesa libera e per il *freestyle*, sia in ambito amatoriale che agonistico. Al momento, queste caratteristiche sono assicurate da una base (soletta) realizzata da una plastica ad alte prestazioni, il polietilene ad altissimo peso molecolare (*Ultra High Molecular Weight PolyEthylene*, UHMWPE), opportunamente trattato con una cera fluorurata a basso coefficiente d'attrito applicata ad alta temperatura secondo un processo chiamato *sciolinatura*. Come si può dedurre, questa soluzione prevede il coinvolgimento di un materiale plastico derivato dal petrolio e di una cera a base di fluoruri tipicamente tossici. Inoltre, le proprietà meccaniche dell'UHMWPE, anche se piuttosto interessanti nel mondo delle materie plastiche, non sono così appropriate in questa specifica applicazione, dove alla base è richiesto di resistere ad un continuo stress da usura per scivolamento durante tutta la vita utile dello strumento. Non è raro, infatti, produrre diversi graffi sulla base di sci e snowboards durante il loro utilizzo a seguito di urti e impatti con rocce o rami nascosti al di sotto del manto nevoso, richiedendo quindi costanti riparazioni e manutenzioni. Inoltre, la cera applicata sulla base è facilmente rimossa, per attrito, portando al rilascio di un pericoloso materiale tossico nell'ecosistema oltre che a costringere a un frequente e periodico processo di *sciolinatura*, in qualche modo costoso e impegnativo in termini di tempo richiesto. In conclusione, la soluzione attuale per la base di sci e snowboards possiede eccellenti proprietà di scivolamento, ma pecca per la mancanza di un'adeguata resistenza all'usura, coinvolgendo inoltre serie problematiche ambientali.

Le proprietà tribologiche dell'UHMWPE opportunamente sciolinato in moto su un manto nevoso sono state studiate in diverse condizioni di temperatura e carico, dimostrandosi complessivamente ottime specialmente in situazioni di alta temperatura (poco al di sotto dello zero termico) e alto carico. Inoltre, l'influenza del carico applicato sembra essere sempre meno importante muovendosi dalle basse verso le alte temperature [1]. Di contro, una soluzione innovativa è stata proposta da alcuni ricercatori del Politecnico di Milano, che hanno studiato il comportamento dinamico di sci in scala ridotta realizzati con una base metallica, sia in acciaio che in una lega di alluminio, preventivamente trattata con il processo di *laser surface texturing* (LST). I risultati hanno evidenziato come le superfici trattate con LST, successivamente lucidate, presentino i più bassi coefficienti d'attrito sulla neve, in particolare per quella in acciaio [2]. Questo sembra essere in accordo con precedenti studi sull'attrito su neve e ghiaccio, dove è stato dimostrato che superfici maggiormente idrofobiche sviluppano una minore aderenza durante lo scivolamento. Infatti, questo tipo di proprietà idrofobiche possono essere introdotte sui metalli, tipicamente idrofilici, per mezzo di un trattamento di *laser surface texturing* (LST) [3]. Inoltre, ottimizzando il processo è possibile creare una superficie con una doppia scala di rugosità, molto simile a quella naturale riscontrabile sulle superfici delle foglie responsabile del noto *effetto loto*, in grado di indurre una super-idrofobicità sulle superfici metalliche [4]. Infine, ulteriori studi sull'attrito tra acciaio e neve hanno evidenziato come superfici più lisce posseggono un maggiore coefficiente d'attrito rispetto a superfici con incrementata rugosità. Questo può essere spiegato dal tipo di frizione esistente tra le due parti in reciproco movimento, in questo caso attrito adesivo: superfici con bassa rugosità presentano ampie superfici reali di contatto, quindi una più ampia area su cui la forza d'attrito può svilupparsi [5].

Dal momento che è stato dimostrato come la tecnologia del *laser surface texturing* applicata ad una superficie metallica possa essere utilizzata come nuova soluzione per le solette di sci e snowboards, si vuole investigare la possibile ulteriore innovazione di una base metallica rivestita da un film ceramico. Infatti, sono ormai noti i vantaggi ottenuti con i rivestimenti in ceramica avanzata, realizzabili con svariate tecniche di deposizione, nel campo di numerose applicazioni tribologiche [6]. Questi rivestimenti, se depositati tramite tecnologia sputtering come film sottili su substrati metallici, generalmente influenzano positivamente la resistenza all'usura di parti in reciproco movimento, riducendo inoltre il coefficiente d'attrito [7]. Poiché i film sottili ceramici sembrano soddisfare le caratteristiche prerogative per le solette di sci e snowboards in termini di miglioramento del comportamento a usura, mantenendo al contempo bassi coefficienti d'attrito, si vuole approfondire questa soluzione per mezzo di uno studio sperimentale. Inoltre, i benefici del LST potrebbero anche essere applicati su rivestimenti di questo tipo come dimostrato in alcuni studi. È stato dimostrato, ad esempio, come film di TiN, trattati con LST, si comportino molto meglio rispetto agli stessi rivestimenti non trattati, sia in termini di incremento della resistenza all'usura che di riduzione del coefficiente d'attrito [8]. Allo stesso modo, è stata evidenziata una maggiore idrofobicità dei rivestimenti *diamond like carbon* (DLC) in seguito a trattamento LST. In questo caso, un substrato in acciaio è stato trattato con LST e solo successivamente rivestito con un film in DLC depositato tramite magnetron sputtering [9].

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo di valutare l'applicazione di un laminato in Ti, rivestito tramite sputtering con un film sottile in TiN, come soletta innovativa per sci e snowboards. In particolare, si vuole determinarne la resistenza all'usura e il coefficiente d'attrito di modo da poterne fare un confronto con l'attuale soluzione in UHMWPE.

Per semplicità nel presente testo si farà riferimento esclusivamente alle tavole da snowboards, potendo applicarsi analoghe conclusioni e ragionamenti anche per gli sci. .

È riportata nel capitolo 1 una visione d'insieme sulla struttura degli snowboards, sul loro processo produttivo e sui materiali utilizzati. Inoltre, gli aspetti di sostenibilità ambientale per la loro produzione sono analizzati, fornendo possibili soluzioni alternative per studi futuri.

Nel capitolo 2 sono introdotte le diverse tecniche di deposizione, con un approfondimento sul sistema di sputtering e i connessi argomenti sul plasma e sul vuoto. A seguire sono presentate le fasi di crescita e formazione dei film sottili, evidenziando le caratteristiche e peculiarità dei rivestimenti tribologici.

Nel capitolo 3 e sono elencati e introdotti i metodi di analisi sperimentale per la caratterizzazione morfologica e composizionale, quella adesiva, tribologica e meccanica.

Nel lavoro di tesi sono stati realizzati dei rivestimenti di Ti su substrati di Si, sia in atmosfera di Ar che di N₂, per ottimizzare i parametri di potenza di sputtering e pressione del gas durante il processo di deposizione in base ai diversi *deposition rates*, ricavabili da analisi profilometriche.

In secondo luogo, il parametro temperatura di deposizione è stato ottimizzato in base ai risultati morfologici e composizionali ottenuti da analisi SEM ed EDS, eseguiti su rivestimenti di TiN depositati su substrati di Ti in atmosfera di N₂ a diverse temperature. Una volta ottimizzati tutti i parametri di processo, si è analizzata la qualità del sistema substrato-rivestimento per mezzo dei dati ottenuti dai test di adesione, operati in condizioni normali e di stress termico.

Infine, si è confrontato quanto ottenuto con l'UHMWPE, opportunamente sciolinato, in termini di coefficiente d'attrito, resistenza all'usura e durezza.

1. Snowboard: origini e innovazione

Lo snowboard, come attività sportiva ricreativa, ha sempre avuto grande fortuna e la sua pratica si è velocemente propagata dagli USA in tutto il mondo da quando è stato inizialmente inventato e progettato. La sua produzione industriale è iniziata nei primi anni 60', per poi subire una rapida crescita in termini di *performance* fino agli anni 90' grazie al contemporaneo avanzamento tecnologico. Negli ultimi 20 anni, invece, poche e piccole migliorie sono state sviluppate, lasciando la geometria, la struttura e i materiali praticamente invariati. Soltanto recentemente si sta sviluppando un crescente interesse nel trovare nuove ed innovative soluzioni per migliorare gli snowboard, sia in termini di proprietà tecniche, sia di riduzione dell'impatto ambientale durante la produzione.

1.1 Progettazione di una tavola da snowboard

La progettazione di una tavola da snowboard si svolge su due fronti apparentemente opposti tra loro. Dal punto di vista tecnico, è necessario conoscere a fondo i materiali che lo compongono, bilanciandoli per ottenere le caratteristiche meccaniche desiderate. Di contro, commercialmente, poiché lo snowboard è uno sport individuale, dove a livello amatoriale si ricerca più l'aspetto emozionale piuttosto che quello tecnico, le sensazioni percepite da singoli *riders* possono essere profondamente differenti le une dalle altre. Risulta quindi non univoco associare le caratteristiche ricercate con quelle che si possono definire a priori attraverso calcoli strutturali. Infine, poiché la produzione di tavole da snowboard è ancora in gran parte non automatizzata, ma artigianale, l'esperienza pratica del costruttore svolge un ruolo fondamentale nella qualità del prodotto realizzato.

1.1.1 Struttura sandwich multistrato

Le tavole da snowboard presentano una struttura sandwich multistrato composta da vari strati [Figura 1.1], ognuno dei quali svolge il suo specifico ruolo nel conferire le desiderate proprietà meccaniche e funzionali della struttura stessa nel suo complesso [10]:

- L'anima è tipicamente in legno, apportando resistenza alla compressione e al taglio. Inoltre, offre un solido supporto per l'aggiunta di tutti gli altri strati.
- Gli strati compositi, di cui la matrice in resina epossidica e il rinforzo in fibre lunghe di vetro, sono disposti al di sopra e al di sotto dell'anima in legno, con la funzione di incrementare resistenza e rigidità a flessione e a torsione al costo di un ridotto aumento di peso.
- La base, responsabile degli aspetti tribologici, consiste in un pannello di UHMWPE opportunamente trattato con una cera fluorurata per ulteriormente ridurre l'attrito con la neve.
- Le lamine in acciaio sono disposte lungo i lati longitudinali della tavola, fornendo aderenza su neve compatta e permettendo una rapida e stabile conduzione delle curve. Inoltre, solitamente vengono installate delle strisce in gomma subito al di sopra delle lamine, di modo da assorbire le vibrazioni prodotte durante il moto e scongiurare la perdita di aderenza durante le curve ad alta velocità.
- I fianchetti, chiamati *sidewall*, sono un elemento pensato per proteggere la struttura dagli impatti laterali e per fisicamente isolare l'anima dall'attività degradante dell'umidità. Questi si trovano lungo tutto il perimetro della tavola e sono realizzati in ABS (*Acrilnitrile Butadien-Stirene*).
- Infine, un foglio in nylon ricopre la parte superiore della tavola, potendo così stampare grafiche a piacimento per ragioni estetiche.

L'assemblaggio di tutti questi componenti avviene attraverso un processo chiamato *lay-up*. I singoli strati vengono disposti gli uni sopra gli altri, con interposta della resina epossidica, e posizionati su uno stampo all'interno di una pressa, la quale andando in pressione e in temperatura, permette il consolidamento della struttura e conferisce al contempo il profilo laterale al prodotto finito.

I diversi strati concorrono insieme a definire le caratteristiche più importanti per una tavola da snowboard: peso, rigidità, resistenza, assorbimento di vibrazioni e resilienza all'impatto.

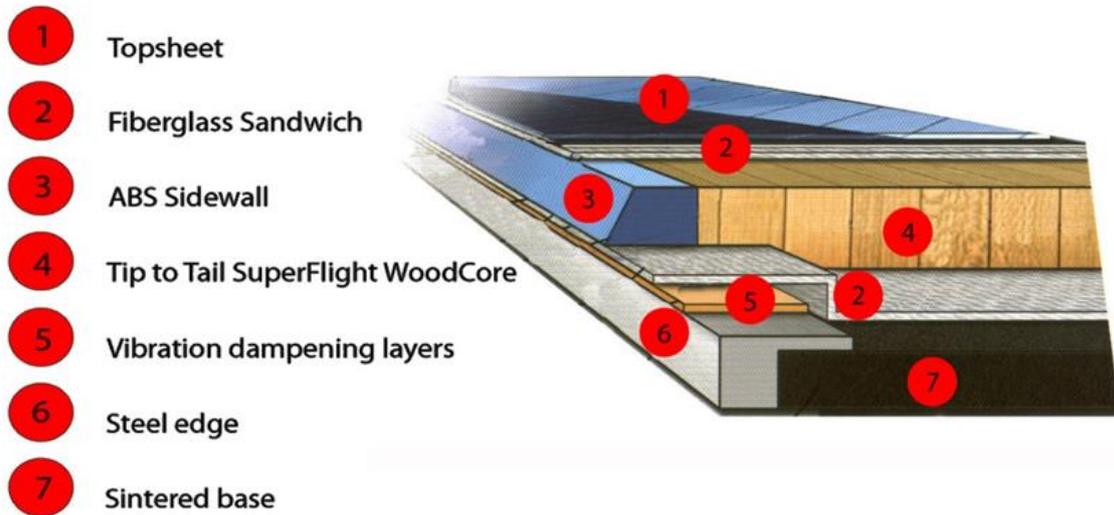


Figura 1.1: Illustrazione dei differenti strati ed elementi che compongono la struttura sandwich multistrato di uno snowboard [16].

1.1.2 Teoria dei laminati compositi

Considerando la similitudine strutturale tra la tavola da snowboard e un laminato composito è possibile determinare la rigidità della struttura attraverso la teoria dei laminati compositi [27]. Per semplicità si considera la struttura di una trave di laminato sottoposta a flessione pura. La teoria è stata sviluppata partendo dagli studi di Bernoulli-Eulero [28] e si basa sulle analisi di Pagano [29].

Consideriamo una sezione infinitesima rettangolare di una trave lamellare con altezza h e spessore b composta da N strati totali [Figura 1.2].

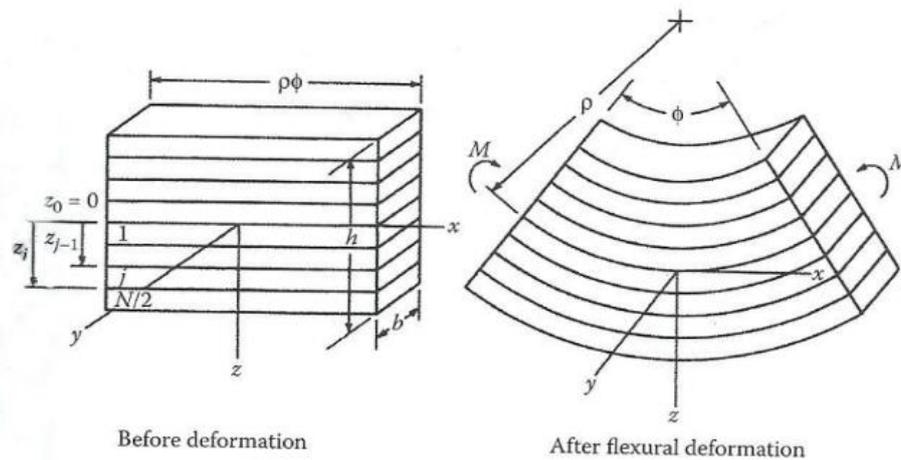


Figura 1.2: Definizione del sistema di riferimento per una trave laminata, prima e dopo deformazione a flessione [27].

Per procedere, sono necessarie alcune assunzioni:

- Le sezioni piane, che sono inizialmente normali all'asse longitudinale degli strati, rimangono piane e normali anche dopo la flessione.
- Gli strati hanno proprietà simmetriche rispetto alla superficie che non si deforma durante la flessione (superficie neutra).
- Ogni strato ha proprietà lineari elastiche.
- Gli strati sono perfettamente incollati insieme cosicché non scivolino vicendevolmente.
- Le uniche componenti coinvolte durante la flessione sono la tensione di trazione o compressione lungo l'asse x (σ_x) e lo sforzo di taglio lungo il medesimo asse (τ_x).

In base alla prima assunzione fatta possiamo scrivere che la deformazione lungo l'asse x (ϵ_x) alla distanza z dalla superficie neutra è data dalla seguente equazione:

$$\epsilon_x = \frac{(\rho+z)\phi - \rho\phi}{\rho\phi} = \frac{z}{\rho} \quad (1.1)$$

dove ρ è il raggio di curvatura della superficie neutra durante la flessione e \emptyset è l'angolo di curvatura.

Grazie alla terza assunzione è possibile esprimere la tensione lungo l'asse x del j -esimo strato $(\sigma_x)_j$:

$$(\sigma_x)_j = (E_x)_j(\epsilon_x)_j \quad (1.2)$$

dove si definisce con $(E_x)_j$ e $(\epsilon_x)_j$ rispettivamente il modulo di Young e la deformazione lungo l'asse x del j -esimo strato.

Inserendo l'equazione (1.1) nella equazione (1.2) si ricava:

$$(\sigma_x)_j = (E_x)_j \frac{z}{\rho} \quad (1.3)$$

Si possono ora relazionare gli sforzi che agiscono sulle due facce laterali dell'elemento considerato con il momento flettente (M) applicato in modo da soddisfare l'equilibrio statico:

$$M = 2 \int_0^{h/2} z b dz \quad (1.4)$$

Sostituendo l'equazione (1.3) nella (1.4) e trasformando l'integrale in sommatoria si ottiene:

$$M = \frac{2b}{3\rho} \sum_{j=1}^{N/2} (E_x)_j (z_j^3 - z_{j-1}^3) \quad (1.5)$$

dove z_j è la distanza dalla superficie neutra del j -esimo strato.

Quindi, ricordando che per una trave omogenea e isotropa il momento flettente (M) è dato dalla seguente equazione:

$$M = \frac{E_f I_{yy}}{\rho} = \frac{E_f b h^3}{12\rho} \quad (1.6)$$

dove con I_{yy} indichiamo il momento di inerzia della trave e con E_f l'effettivo modulo di flessione per una trave laminata.

Infine, combinando l'equazione (1.6) e la (1.5) si ottiene il modulo complessivo a flessione della trave laminata:

$$E_f = \frac{8}{h^3} \sum_{j=1}^{N/2} (E_x)_j (z_j^3 - z_{j-1}^3) \quad (1.7)$$

Tuttavia, nell'ambito della progettazione di una tavola da snowboard siamo maggiormente interessati alla rigidità flessionale del laminato lungo l'asse longitudinale:

$$S_x = E_f I_{yy} = \frac{b}{3} \sum_{j=1}^N (E_x)_j (z_j^3 - z_{j-1}^3) \quad (1.8)$$

In conclusione, si trova che questa, data la generica sezione di larghezza b in cui viene calcolata, è funzione del modulo elastico di ciascuno strato, del loro singolo spessore e dalla distanza degli stessi rispetto alla superficie neutra secondo un andamento crescente con il cubo della stessa.

1.2.3 Parametri meccanici e geometrici

Al fine di identificare in maniera quanto più possibile oggettiva le sensazioni percepite dai singoli *riders* durante una sciata, il gruppo di ricerca ‘*The Snowboard Research Group at RMIT*’ dell’università di Melbourne ha definito alcuni parametri di *performance* in grado di caratterizzare una specifica qualità delle tavole da snowboard [30] [Figura 1.3].

Subjective parameter	Definition
Stability	How stable the rider feels on the board
Manoeuvrability	How easily the board responds to rider inputs
Accuracy	The precision of board movement in response to rider input
Edge grip	The level of grip exhibited during turns
Feedback	The amount of stress felt on the rider’s body including the effects of board chatter
Forgiveness	The tolerance of the board to errors from the rider
Speed	The gliding speed of the board compared to other boards of similar length
Liveliness	The level of ‘pop’ or spring in the board when performing a jump
Transition smoothness	How easily the board flows from edge to edge

Figura 1.3: Parametri di performance e relativa definizione [30].

Quindi, in base a questi parametri, è stato condotto uno studio in cui tre diverse tavole da snowboard, identificabili con caratteristiche da *freeride*, da *freestyle* e *all-mountain*, sono state testate e giudicate da otto atleti professionisti. Per ognuno dei parametri è stato così ottenuto un voto da 1 a 10 [Figura 1.4], in modo da cercare di correlare il *feeling* avvertito dai *riders* con le caratteristiche meccaniche delle tavole.

A tal fine, sono state condotte prove di rigidità flessionale a tre punti [Figura 1.5(a)] e di rigidità torsionale [Figura 1.5(b)] secondo la procedura indicata dalla normativa ISO Standard 5902 [31].

	Freeride	Versatile	Freestyle
Stability	9.0	7.0	6.2
Manoeuvrability	8.0	7.2	7.8
Accuracy	8.9	7.8	7.1
Edge grip	9.5	7.3	6.9
Feedback	4.4	4.3	5.1
Forgiveness	5.4	6.8	6.5
Speed	8.5	8.1	5.1
Liveliness	6.7	6.6	7.9
Transition smoothness	8.8	8.7	6.0

Figura 1.4: Valutazione dei parametri di *performance* da parte degli atleti [30].

In generale, la rigidità desiderata è ottenibile attraverso una calibrata progettazione degli spessori e dell'impilamento degli strati che compongono la struttura multistrato come dimostrato nella teoria dei laminati compositi (paragrafo 1.1.2). Quindi, le zone centrali sono tipicamente più spesse (10-12mm), di contro le zone esterne si presentano più sottili (4-5mm) guadagnando in diminuzione della massa e conseguente riduzione del momento d'inerzia, risultando in ultim'analisi in una maggiore manovrabilità della tavola. La distribuzione dello spessore lungo l'asse longitudinale della tavola è dettata dal profilo del *core* in legno, che impartisce così il medesimo andamento della rigidità flessionale e torsionale.

In conclusione, si è messo in evidenza come il *feeling* percepito dai *riders* sia direttamente influenzato dalle caratteristiche meccaniche delle tavole. Infatti, lo snowboard da *freeride*, giudicato generalmente più stabile, preciso e veloce, è risultato anche il più rigido e conseguentemente il più spesso. Di contro, lo snowboard da *freestyle*, classificato come il meno stabile, manovrabile e veloce, ma anche il più tollerante agli errori e con maggior *pop* (risposta elastica), si è dimostrato il più flessibile, quindi anche il meno spesso. Infine, la tavola *all-mountain* ha presentato caratteristiche intermedie sia in termini di *feeling*, che di caratteristiche meccaniche.

Questo studio mette in evidenza la necessità di un'attenta analisi meccanica per la progettazione di una tavola da snowboard con desiderate proprietà qualitative, tuttavia anche la geometria dello snowboard, il così detto *shape*, ricopre un ruolo fondamentale.

Secondo Ka Wai Lee [32] la geometria di uno snowboard può essere completamente descritta attraverso determinati parametri geometrici dettati dalla normativa ASTM standard F1107-04 [33].

Quindi, attraverso questi parametri, è possibile costruire il profilo frontale [Figura 1.5(a)], quello laterale [Figura 1.5(b)] e i punti notevoli per l'andamento degli spessori [Figura 1.5(c)].

- Board lengths

Projected Length (L_p): la lunghezza della proiezione dello snowboard appoggiato scarico su una superficie piana, misurata tra punta e coda.

Chord Length (LTS): la lunghezza dello snowboard pressato piano su una superficie, misurata tra punta e coda. La differenza rispetto la lunghezza proiettata è trascurabile.

Contact length (L_c): la differenza tra lunghezza proiettata e la somma delle *heel and shovel lengths*.

- Shovel / Heel design parameters

Shovel / Heel length (L_s/L_h): la lunghezza proiettata tra la punta/coda dello snowboard e il punto di contatto anteriore/posteriore.

Shovel / Heel height (H_s/H_h): l'altezza della punta/coda rispetto una superficie piana su cui lo snowboard è appoggiato scarico.

Shovel / Heel width (H_s/H_h): la distanza perpendicolare sul piano [X-Y] tra due rette parallele all'asse X passanti per i bordi della punta/coda.

Shovel / Heel radius (R_s/R_h): il raggio di curvatura sul piano [X-Y] della punta/coda.

Shovel / Heel curvature radius (r_s/r_h): il raggio di curvatura sul piano [X-Z] della punta/coda.

- Body design parameters

Waist width (b_m): la larghezza del punto più stretto dello snowboard, situato tra la punta e la coda.

Side-cut radius (R_{sc}): il raggio di curvatura del profilo dello snowboard sul piano [X-Y].

Free bottom camber (H_f): la distanza misurata tra la superficie inferiore dello snowboard e il piano su cui giace scarico, misurata nel punto di sua massima altezza tra i punti di contatto.

Camber curvature radius (r_f): il raggio di curvatura del profilo dello snowboard sul piano [X-Z].

- Thickness distribution parameters

Body thickness (T_b): la distanza tra la superficie superiore e inferiore dello snowboard misurata al centro tra i punti di contatto.

Shovel / Heel thickness (T_s/T_h): la distanza tra la superficie superiore e inferiore dello snowboard misurata tra la punta/coda e il punto di contatto anteriore/posteriore.

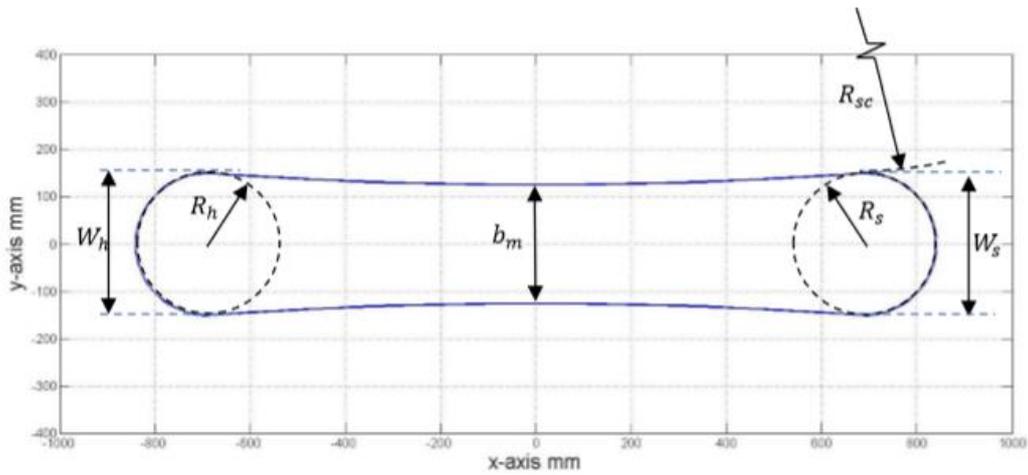


Figura 1.5(a): Profilo frontale dello snowboard sul piano [X-Y] [32].

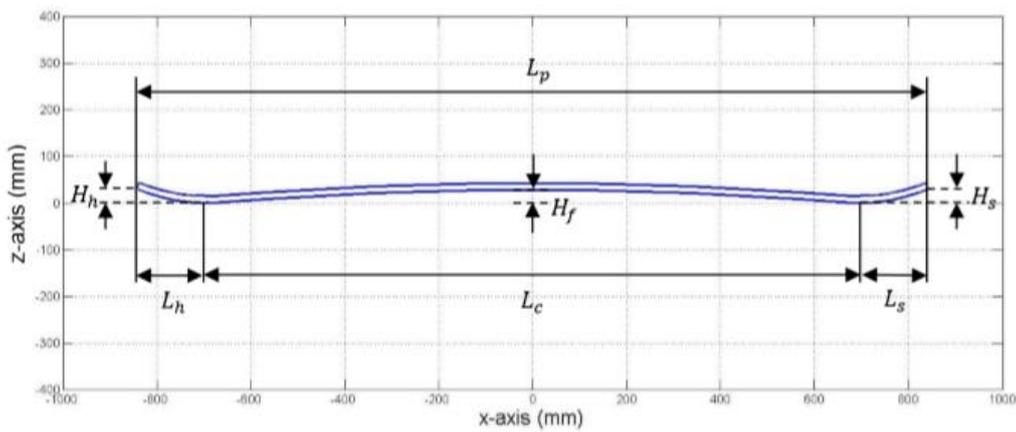


Figura 1.5(b): Profilo laterale dello snowboard sul piano [X-Z] [32].

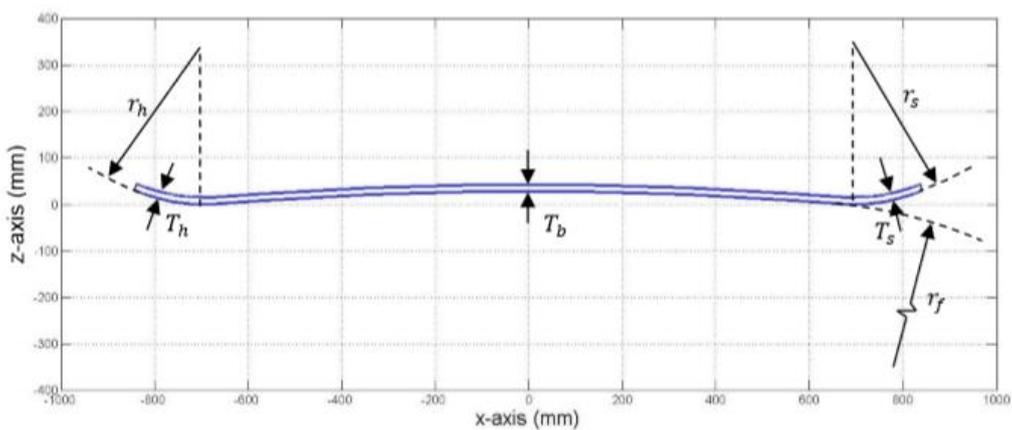


Figura 1.5(c): Distribuzione degli spessori dello snowboard sul piano [X-Z] [32].

1.2 La base

La base dello snowboard rappresenta sostanzialmente il fondo della struttura sandwich multistrato, quindi la superficie che va a diretto contatto con il manto nevoso. Così, la base definisce l'interazione tra la tavola e il terreno su cui scorre in termini di coefficiente d'attrito e resistenza all'usura. Poiché questo specifico elemento della struttura multistrato costituisce l'oggetto d'indagine del presente lavoro di tesi, interamente volto ad investigare una possibile soluzione innovativa per superare le problematiche ad oggi esistenti, si ritiene opportuno definire le proprietà e le caratteristiche meccaniche dei materiali attualmente utilizzati. Infine, si vuole fornire un panorama sugli ultimi progressi in questo campo, evidenziando affinità e differenze rispetto all'idea che s'intende sviluppare.

1.2.1 I materiali

La base dello snowboard è costituita per gran parte della sua area dalla soletta in UHMWPE, tipicamente trattata a caldo con una cera fluorurata durante il processo di sciolinatura, mentre in minima parte dalle lamine in acciaio, che percorrono perimetralmente l'intera superficie. L'insieme di questi due materiali è dunque responsabile per le caratteristiche di scorrevolezza e usura durante la sciata.

L'UHMWPE (polietilene ad altissimo peso molecolare) è un polimero termoplastico semicristallino derivato dalla polimerizzazione dell'etilene in condizioni tali da ottenere un elevato numero di unità monomeriche, generalmente comprese tra le 100.000 e le 250.000. Si tratta di un materiale plastico avanzato, le cui caratteristiche di ottima resistenza all'impatto, basso coefficiente d'attrito, bassa densità e sufficiente porosità lo hanno reso la scelta primaria come base degli attrezzi sciistici ormai da diversi decenni [Figura 1.6]. Quindi, la citata morfologia porosa risulta indispensabile all'assorbimento della cera fluorurata lubrificante, applicata a caldo (per favorire la dilatazione dei pori e per portare a fusione la cera stessa) durante la sciolinatura. Dunque, in generale, il processo di raffreddamento per la formatura di questo materiale deve avvenire lentamente per permettere la riorganizzazione delle catene polimeriche in strutture cristalline a corto-medio raggio dette sferuliti, la cui associata contrazione volumica permette la formazione dei microvuoti responsabili della citata morfologia porosa.

Property	HDPE	UHMWPE
Molecular weight (10^6 g/mole)	0.05–0.25	2–6
Melting temperature ($^{\circ}$ C)	130–137	125–138
Poisson's ratio	0.40	0.46
Specific gravity	0.952–0.965	0.932–0.945
Tensile modulus of elasticity* (GPa)	0.4–4.0	0.8–1.6
Tensile yield strength* (MPa)	26–33	21–28
Tensile ultimate strength* (MPa)	22–31	39–48
Tensile ultimate elongation* (%)	10–1200	350–525
Impact strength, Izod* (J/m of notch; 3.175 mm thick specimen)	21–214	>1070 (No Break)
Degree of crystallinity (%)	60–80	39–75

Figura 1.6: Proprietà meccaniche e termiche UHMWPE [34].

Si possono identificare due tipologie di solette: quelle prodotte per estrusione e quelle sinterizzate. Le prime sono generalmente più economiche, ma anche più lisce e dense, non permettendo così un facile assorbimento della cera fluorurata, mentre le seconde, anche se più costose in virtù del più complesso processo produttivo, garantiscono migliori proprietà di scivolamento [36]. Infine, un aspetto cruciale consiste nella corretta aderenza della soletta con la matrice dello strato composito, che viene tendenzialmente aumentata con un adeguato trattamento superficiale. Studi passati hanno dimostrato come un trattamento a fiamma sull'UHMWPE potesse assicurare una migliore forza di adesione con la resina epossidica rispetto a trattamenti abrasivi e UV [15].

Le lamine sono normalmente realizzate in acciaio C67 [37], garantendo un punto d'incontro tra una buona resistenza all'usura, durezza, rigidità e una sufficiente tenacità [Figura 1.7] [38]. Questa classe di acciai appartiene alla famiglia degli acciai al Si, definiti acciai armonici, tipicamente utilizzati per la realizzazione di molle, grazie alla loro capacità di immagazzinare grandi quantità di energia elastica durante la deformazione (elevato carico di snervamento). Dunque, per ottenere gli elevati carichi di snervamento degli acciai per molle è necessario utilizzare tenori di carbonio superiori allo 0.4%, il che introduce in un effetto infragilente, risolvibile con un trattamento di rinvenimento ad alte temperature (400 °C - 450 °C), ma con una conseguente perdita delle tipiche caratteristiche tensili. Questa problematica è risolta dal Si che, appartenendo allo stesso gruppo del C, è un elemento altamente affine con il Fe, che tende così ad entrare in soluzione solida ed espellere il C dalle posizioni interstiziali del reticolo cristallino formando prevalentemente legami di tipo ionico con il Fe. Questo effetto di mutua esclusione con il C stabilizza i carburi metastabili presenti che tenderebbero a decomporsi alle alte temperature del trattamento di rinvenimento. Il risultato complessivo sarà l'ottenimento di elevate caratteristiche tensili fornite dalla presenza dei carburi in combinazione con ad alte tenacità derivanti dal processo di rinvenimento [39].

Analisi Chimica indicativa (%):						
C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo
0,65	0,60	0,15	0,025 max	0,025 max	0,40 max	0,10 max
0,73	0,90	0,35				

Caratteristiche meccaniche:				
Stato del materiale	Spessore saggio	Carico di Rottura R	Durezza	Durezza
	mm	N/mm²	HV	HRC
Bonificato	0,10 ÷ 0,30	1450 ÷ 1630	485 ÷ 513	48 ÷ 50
	0,31 ÷ 0,50	1500 ÷ 1540	458 ÷ 485	46 ÷ 48
	0,51 ÷ 1,00	1370 ÷ 1500	435 ÷ 458	44 ÷ 46
	1,10 ÷ 2,00	1370 ÷ 1500	424 ÷ 446	43 ÷ 45
	2,10 ÷ 3,00	1290 ÷ 1375	413 ÷ 435	42 ÷ 44

Figura 1.7: Analisi chimica e caratteristiche meccaniche acciaio per molle UNI C67 [35].

Data la minima superficie delle lamine è trascurabile l'effetto delle stesse sulle proprietà tribologiche complessive della tavola e pertanto tali caratteristiche non sono considerate nella progettazione delle lamine.

1.2.2 Progresso e innovazioni

Nel corso degli anni sono state sviluppate numerose tecnologie volte a migliorare lo scivolamento delle basi di sci e snowboard, depositando, conseguentemente, altrettanti brevetti per descrivere dettagliatamente l'ultima miglioria apportata.

Procedendo in ordine cronologico, e citando solo i principali, nel 1984 lo Svizzero Urs Geissbuehler, sulla base del noto meccanismo di scivolamento degli sci sulla neve, intuì l'importanza di una base in possesso di una buona conduzione termica. Nel dettaglio, quando una superficie scorre sulla neve la rugosità della prima genera un attrito tale da sviluppare sufficiente calore da sciogliere la seconda, di modo che si venga a formare un sottile film d'acqua tra i due corpi in scorrimento, garantendo quindi un regime di lubrificazione liquida. Quest'assodata teoria certamente spiega i bassi coefficienti d'attrito riscontrati negli attrezzi sportivi in questione, dove solette in materiale plastico, come l'UHMWPE, presentano basse energie superficiali tali da risultare idrofobiche. Tuttavia, quando ci si trova in condizioni di elevate velocità, le temperature salgono localmente e si forma quindi un film d'acqua talmente spesso da rendere preponderante l'effetto della resistenza idrodinamica in rispetto alla lubrificazione ottenuta. Di conseguenza, si riscontra in quest'ultimo caso un ruolo negativo sulle proprietà di scivolamento, con aumento del coefficiente d'attrito e diminuzione della velocità rilevata. Si pensò quindi di aggiungere alla soletta in UHMWPE, in fase di sinterizzazione, un'adeguata quantità di carbonio, (carbone in polvere), al fine di aumentarne la conducibilità termica e disperdere il calore generato all'interfaccia tra le due superfici [40]. In questo caso, l'aggiunta di carbonio presenta un effetto benefico dovuto all'aumento di conducibilità termica della soletta ed uno negativo per la riduzione dell'idrofobicità della stessa, dove il primo effetto risulta preponderante rispetto al secondo.

Nel 1991, un gruppo di scienziati Francesi ha proposto di modificare la formula della soletta, miscelando diverse soluzioni polimeriche, tra cui poliolefine e polietere-ammidi, in modo tale da ottenere le giuste proprietà chimico-fisiche per l'ottimizzazione dell'assorbimento della cera lubrificante, l'aumento di idrofobicità, l'incremento della resistenza all'impatto e della compatibilità con la resina epossidica per un migliore assemblaggio alla struttura multistrato. Tuttavia, il miglior pregio di questo brevetto si riscontra nell'idea di miscelare alla soluzione polimerica prescelta anche la cera fluorurata (normalmente applicata durante il processo di sciolinatura). Secondo questa soluzione, non si riscontrerebbe il problema dell'asportazione della sciolina durante l'utilizzo degli sci poiché questa sarebbe già inglobata sull'intero volume della soletta, ottenendo così una base definita auto-lubrificante [41]. Purtroppo, questa soluzione, pur eliminando la necessità di un ripetuto processo di sciolinatura per il mantenimento delle ottimali proprietà di scivolamento, non ha trovato largo successo a causa di un ridotto effetto anti-attrito rispetto al classico metodo, usato ancora oggi, in cui la cera fluorurata viene applicata a caldo come rivestimento della soletta stessa.

Successivamente, nel 2001, lo stesso inventore che aveva inizialmente pensato all'aggiunta di carbonio alla soletta per aumentarne la conducibilità termica, studiò un modo per eliminare la problematica della colorazione nera dovuta proprio alle elevate quantità del *filler* carbonioso nella sua precedente invenzione. Infatti, la colorazione intrinsecamente nera non permette l'aggiunta di grafiche o particolari colorazioni desiderate sulla superficie della soletta. Si evidenziò quindi che l'aggiunta alla miscela polimerica della soletta di relativamente piccole quantità di particelle micrometriche, tra cui boruri e nitruri, riduce il coefficiente d'attrito in modo simile alle particelle di carbonio [42]. Dai risultati ottenuti è stato evidenziato come i nuovi *filler*, seppur aggiunti in percentuali nettamente inferiori rispetto alla carica in C, sono in grado di rendere le solette più veloci della classica base in PE e comunque altrettanto performanti rispetto la base addizionata con solo carbonio [Figura 1.8]. In questo modo, è stato

possibile ottenere una soletta con proprietà di scivolamento sufficientemente buone utilizzando ridotte quantità di carica aggiunta, evitando l'indesiderata colorazione nera.

Running surface according to example	composition of the running surface (parts by weight)	measured time
1	PE [95] B [5]	17,014 sec
2	PE [99] BN [1]	16,981 sec
3	PE [96] AlN [4]	16,968 sec
A	PE [100]	17,795 sec
B	PE [85] C [15]	16,963 sec

Figura 1.8: Composizione chimica delle solette utilizzate per la prova di velocità e relativi tempi impiegati per la conclusione del percorso previsto: minori i tempi, maggiori le velocità e minore il coefficiente d'attrito relativo alla soletta in questione [42].

L'attrito generato tra la soletta e il manto nevoso durante la discesa è funzione della distribuzione di pressione che il *rider* esercita sull'attrezzo sportivo, influenzando la formazione e l'espansione del sottile strato d'acqua. In generale, nel caso degli sci, quando l'atleta si trova in posizione statica, questo esercita una pressione che risulta massima in corrispondenza degli attacchi per poi diminuire muovendosi lungo l'estremità dello sci, individuando infine due picchi minori in corrispondenza delle linee di contatto anteriore e posteriore [Figura 1.9].

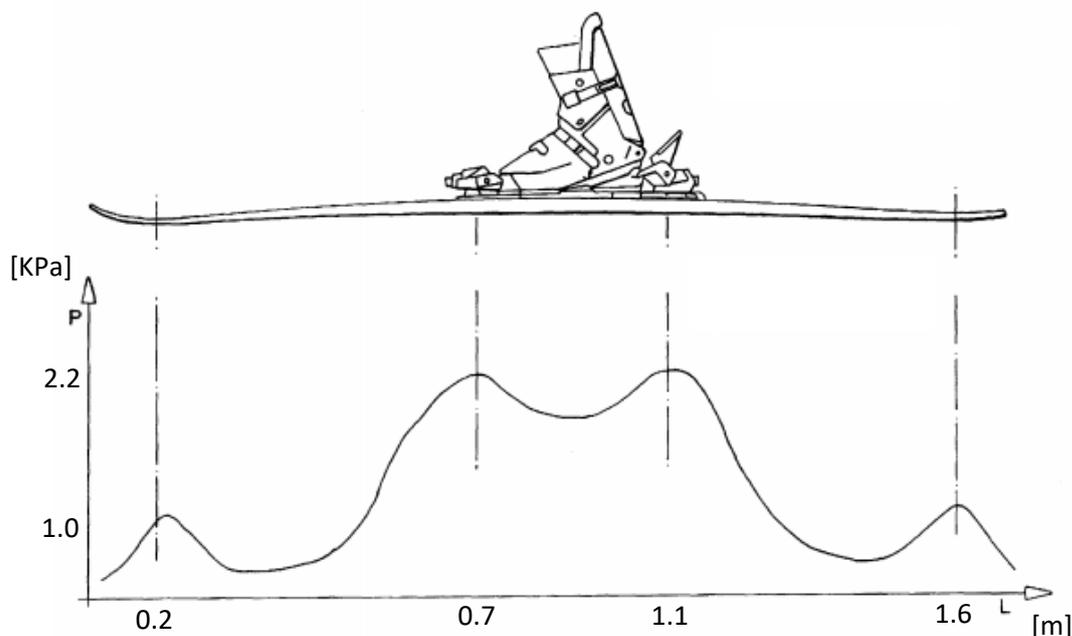


Figura 1.9: Distribuzione di pressione esercitata su uno sci da un'atleta in posizione statica [44].

Questa distribuzione, tuttavia, è rappresentativa di una situazione statica mentre lo sci si trova piano sulla superficie. Durante la discesa si riscontrano sostanziali alterazioni, specialmente durante la conduzione di una curva (che tra l'altro corrisponde alla maggior parte del tempo dedicato durante una sciata), quando la superficie viene inclinata rispetto al terreno e la pressione, oltre che ad aumentare per la maggiore forza esercitata dallo sciatore durante il moto, incrementa ulteriormente concentrandosi lungo l'estremità laterali dello sci.

Basandosi su queste ipotesi, nel 1994, la casa produttrice *Rossignol*TM sviluppò una soletta con proprietà fisiche differenziali a seconda della zona considerata con il fine di aumentarne le caratteristiche di resistenza all'usura. In particolare, si è voluto aumentare la durezza, per migliorare la resistenza all'abrasione, della regione maggiormente sottoposta a pressione durante la discesa, quindi in corrispondenza della parte centrale degli sci e verso l'estremità della superficie [Figura 1.10]. Secondo l'invenzione, l'aumento di durezza può essere ottenuto utilizzando del PE a maggior peso molecolare, oppure caricando la miscela polimerica con dei *fillers* rinforzanti o alternativamente producendo il materiale per estrusione, invece che per sinterizzazione, ottenendo così una maggiore densità e proprietà meccaniche aumentate [43].

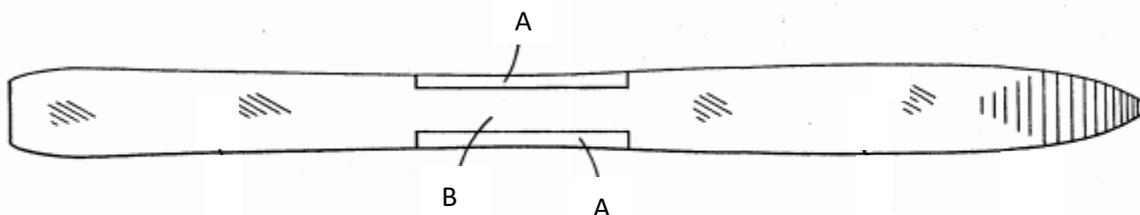


Figura 1.10: Distribuzione di PE a maggior durezza (zona A) e a durezza normale (zona B) [43].

Sempre sulla base delle citate considerazioni sulla distribuzione di pressione, considerando inoltre le problematiche legate alla generazione di un film d'acqua eccessivamente spesso, nel 1998, l'azienda *Salomon*TM ha progettato uno sci con una soletta che presentava dei solchi di varia profondità, lunghezza e orientazione. Questa soluzione è così in grado di interrompere l'espansione e l'ispessimento dello strato d'acqua in formazione tra lo sci e il manto nevoso in seguito all'incremento locale della temperatura per l'effetto di attrito durante il moto. Tuttavia, in virtù della distribuzione di pressione [Figura 1.9], si è ritenuto che il film d'acqua incominciasse a formarsi a partire dalla punta degli attacchi verso la parte posteriore dello sci, richiedendo dei solchi meno densi e pronunciati nella parte anteriore della struttura e un addensamento degli stessi verso la coda. Durante la conduzione di una curva, inoltre, la pressione è talmente elevata lungo l'estremità centrali della soletta, da non permettere l'ispessimento del film d'acqua, rendendo quindi non necessaria la strutturazione a solchi in queste zone, che potrebbe invece compromettere la stabilità in questa fase della sciata [44] [Figura 1.11].

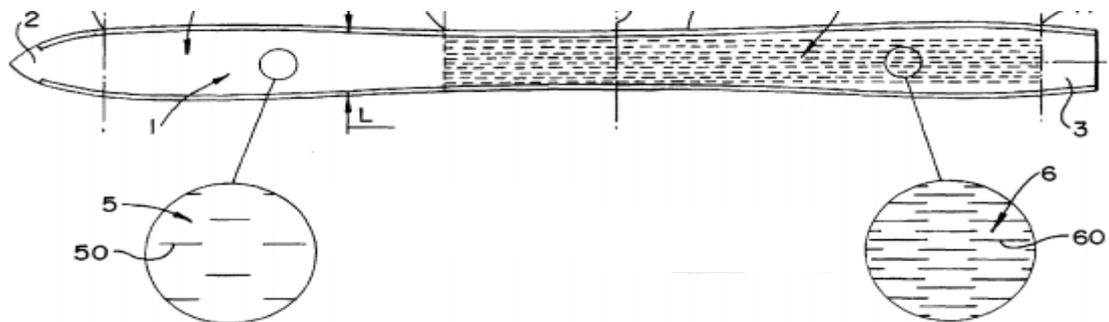


Figura 1.11: Illustrazione delle diverse strutture a solchi lungo la superficie della soletta [44].

In conclusione, si ritiene opportuno evidenziare il lavoro svolto negli ultimi anni da un gruppo di ricercatori del Politecnico di Milano, come già illustrato nella parte introduttiva di questo lavoro di tesi. In questo studio [2], è stata avanzata un'analisi sulla possibilità di realizzazione di un paio di sci con una soletta metallica, eventualmente trattata con una tecnica di modifica superficiale, denominata *laser surface texturing*, in grado di alterarne le caratteristiche idrofobiche con l'obiettivo di migliorarne le proprietà di scivolamento su neve e ghiaccio. I risultati sono stati fino ad ora sufficientemente soddisfacenti da avanzare un deposito brevettuale, pubblicato a gennaio 2020, tale da descrivere nel dettaglio le caratteristiche assunte dalla soletta innovativa in questione [45]. Il progetto, inoltre, si sta sviluppando in collaborazione con un'azienda del settore italiana, la *Blossom Ski*TM, con la quale è stato realizzato un primo prototipo [Figura 1.12]. Fino ad ora, non sembra essere stato possibile effettuare il trattamento superficiale di *laser surface texturing* su scala 1:1, probabilmente per problematiche tecnologiche, ma comunque gli sci presentano l'innovativa base metallica, rappresentando un notevole passo avanti nella direzione di questa tecnologia.



Figura 1.12: Prototipo di sci con base metallica realizzato dalla collaborazione tra *Blossom Ski*TM e *Politecnico di Milano* [47].

Si riporta infine anche il lavoro svolto in collaborazione con l'azienda *RGtech*TM, durante l'anno 2018, in occasione di un tirocinio curricolare, il cui argomento è poi diventato oggetto di tesi di laurea triennale [46]. In quell'occasione, si è sviluppata una tavola da snowboard con caratteristiche innovative, tra cui proprio una soletta metallica realizzata in acciaio per molle [Figura 1.13]. In ogni caso, purtroppo, il prototipo è stato oggetto di una campagna di prova di caratterizzazione, ma solo un test sul campo che è sembrato dare buoni risultati e speranze per il futuro.



Figura 1.13: Prototipo di snowboard con base innovativa in acciaio armonico, realizzato in occasione del tirocinio curriculare presso RGtech™ [46].

1.3 Snowboard e sostenibilità

Tra tutti i materiali che compongono uno snowboard commerciale, si vuole evidenziare come, a parte l'anima in legno e le lamine in acciaio, tutti gli altri materiali utilizzati sono composti da materie plastiche derivate dal petrolio e da fibre sintetiche. Quindi, è chiaro come la produzione di uno snowboard non sia un processo di per sé eco-sostenibile. Inoltre, la coscienza comune sulle attuali problematiche ambientali in ogni campo si sta facendo sempre più forte, chiedendo a gran voce un cambio di rotta verso un futuro più sostenibile.

Per questi motivi, molte aziende produttrici di snowboard hanno recentemente introdotto nella realizzazione dei propri prodotti l'uso di materiali più sostenibili tra cui resine epossidiche parzialmente *bio-based* come matrice degli strati compositi e plastiche di origine naturale come il PLA (sintetizzato dall'Acido Poli-Lattico) per la produzione dei *sidewall*. Inoltre, le fibre sintetiche di vetro e carbonio sono state sostituite da fibre naturali quali lino e basalto. Tutti questi cambiamenti, seppur ancora di nicchia, si stanno positivamente inserendo nel mercato grazie al mantenimento degli *standard* di qualità richiesti e il contemporaneo apporto di un valore aggiunto ormai sempre più indispensabile: quello ambientale. A tal proposito, le numerose ricerche scientifiche svolte in questo campo possono ampiamente confermare questa tendenza [12;17;18].

Tuttavia, anche se molti dei nuovi materiali utilizzati dai grandi produttori sono ormai riciclabili, non si può dire lo stesso per la struttura snowboard presa nel suo complesso. Infatti, una volta prodotto un qualunque snowboard, in seguito alla reticolazione della resina epossidica, non sarà più possibile riciclarlo in virtù dell'intima adesione tra i vari strati che lo compongono e della natura termoindurente della resina stessa, che non ne permette la fusione e la ri-formatura una volta indurita. Dunque, ancora oggi viene richiesta più che mai una soluzione innovativa in grado di trovare una nuova applicazione al fine vita degli attrezzi sportivi invernali di questo tipo.

Come discusso in questo lavoro di tesi, si potrebbe sostituire la base in UHMWPE con una base metallica, eventualmente rivestita da un film in materiale ceramico, di modo da eliminare l'utilizzo di un prodotto plastico di natura fossile e soprattutto di evitare la dannosa applicazione della cera fluorurata lubrificante durante il processo di sciolinatura, solitamente dispersa nell'ambiente per abrasione durante l'utilizzo del prodotto stesso. Tuttavia, questa soluzione richiede di valutare attentamente anche la resistenza al taglio all'interfaccia tra la base metallica e la resina dello strato composito. In questo senso, studi passati hanno dimostrato come un trattamento di LST su una lamina di titanio assicurino un'adesione maggiore alla resina epossidica rispetto alla superficie trattata con sabbiatura o quella liscia [8].

In conclusione, molte sono le possibili alternative per rendere i materiali e il processo produttivo delle tavole da snowboard più sostenibili, riducendo il relativo impatto sull'ambiente pur mantenendo le appropriate proprietà meccaniche richieste. Questo è l'obiettivo del gruppo studentesco *PoliTO Glide Team* del *Politecnico di Torino*, nel quale questo lavoro di tesi è orgogliosamente coinvolto.

2. Rivestimenti in Film Sottili

I film sottili sono definiti come materiali bi-dimensionali ottenuti dalla singola aggregazione di atomi, molecole o ioni su di una superficie, definita *substrato*, fino a formare un rivestimento idealmente omogeneo. I materiali depositabili possono essere sia di natura metallica che ceramica, mentre il substrato può essere costituito anche da un materiale di natura polimerica a seconda dei casi. Gli spessori coinvolti possono variare da pochi nanometri fino a qualche decina di micrometri, differenziandosi così dai film spessi che vanno invece dalle centinaia di micrometri fino a pochi millimetri. Le differenze tra i primi e gli ultimi, oltre che di tipo geometrico, sono anche di natura fisica, in quanto film di spessore nanometrico posseggono caratteristiche tipicamente differenti da quelle dei materiali *bulk*. Infatti, l'elevato numero di difetti reticolari, quali bordi di grano e dislocazioni, nei film sottili rispetto ai materiali *bulk*, modifica le proprietà meccaniche, termiche, elettriche e magnetiche dei materiali. Ad esempio, la legge empirica di Hall-Petch mette in evidenza come l'affinamento del grano entro taglia nanometrica sia in grado di incrementare la tensione di snervamento, quindi la durezza, del materiale in considerato.

Questa classe di materiali ha trovato largo impiego in applicazioni elettroniche, ottiche e tribologiche grazie alle peculiari caratteristiche ottenibili e alla loro relativa economicità di produzione. I film sottili possono essere infatti realizzati attraverso una vasta gamma di processi di deposizione, tra i quali è possibile scegliere in base ai requisiti tecnologici richiesti e il *budget* economico a disposizione. Tra questi, i più utilizzati nell'industria sono quelli da fase vapore, fisici e chimici (PVD e CVD), a cui appartengono sottoclassi di processi specifici che possono operare in atmosfera di vuoto o di plasma. In ogni caso, in questi tipi di processi la sintesi del film sottile passa sempre e comunque attraverso gli step di nucleazione e crescita della specie depositata sul substrato che s'intende rivestire. Infine, contestualmente alla scelta della tecnica di deposizione adeguata, dovrà essere affiancata la selezione del materiale di rivestimento in grado di soddisfare le proprietà aggiuntive attese da questo step tecnologico [20].

2.1 Tecniche di deposizione da fase gassosa

Si definisce "deposizione" la tecnologia di formazione di un film sottile su una superficie partendo dall'estrazione del materiale di rivestimento da un target massivo. In tutte le tecniche di deposizione da fase gassosa possono definirsi due steps: il trasporto e l'ancoraggio del materiale alla superficie. Il primo permette lo spostamento, sotto forma di atomi, ioni o molecole, del materiale costituente il rivestimento sulla superficie. Il secondo coinvolge il fenomeno chimico o fisico che fornisce l'adesione tra film e substrato. Nell'ambito dei processi di deposizione con trasporto da fase gassosa le tecniche si suddividono, in base al fenomeno di ancoraggio, in due macrocategorie: *Physical Vapor Deposition* (PVD) e *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Nei processi PVD, il materiale da depositare è trasportato da una sorgente fino alla superficie da rivestire su cui si condensa fisicamente, mentre i processi CVD sono basati sulla presenza di un gas precursore che subisce un cambiamento chimico con conseguente formazione del film. In ogni caso, i più comuni processi di deposizione, fisici e chimici, tipicamente da fase gassosa, possono essere classificati e schematizzati in base alla tecnologia utilizzata [Figura 2.1].

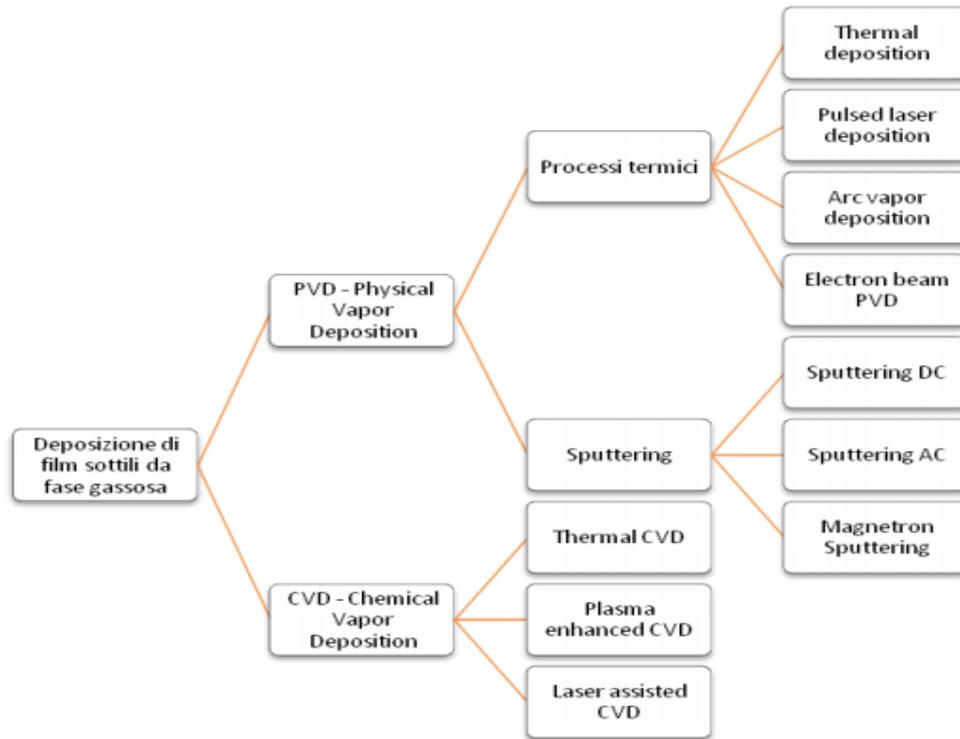


Figura 2.1: Tecniche di deposizione di film sottili da fase gassosa [21].

2.1.2 Deposizione chimica da fase gassosa (CVD)

Questa classe di tecniche di sintesi per la produzione di film sottili permette di ottenere rivestimenti molto omogenei, di ottima qualità e ben adesi al substrato in virtù di un vero proprio legame chimico che si instaura all'interfaccia tra le parti. Questo è possibile grazie alle elevate temperature di processo che possono arrivare fino a 1000 °C, che però limitano sensibilmente la natura dei substrati rivestibili. Di contro, un sostanziale vantaggio rispetto ai fenomeni PVD, oltre che la qualità del film, consiste nel fatto che i CVD non soffrono del problema della *linea di vista* (problema legato ai sistemi PVD che, rilasciando materiale a partire da una sorgente non riescono a raggiungere eventuali zone nascoste), in quanto basta che il gas precursore entri in contatto con la superficie affinché avvenga la reazione e la deposizione del rivestimento. Tuttavia, l'utilizzo del gas di trasporto coinvolge la formazione di tossici prodotti di reazione sottoforma di gas esausti, che andranno trattati con appositi sistemi di smaltimento. Questo fa alzare ulteriormente il prezzo dell'impianto e del processo già di per sé relativamente complesso [21].

I fenomeni CVD si distinguono tra loro per la modalità con cui viene fornita l'energia necessaria all'attivazione della reazione chimica per la formazione del rivestimento.

- *Deposizione termica CVD*: un composto volatile della sostanza che si vuole depositare viene immesso nella camera di reazione in quarzo. All'interno avviene la reazione di decomposizione termica a contatto della superficie del substrato che funge da catalizzatore. Si forma così il rivestimento e i sottoprodotti di reazione vengono allontanati dal sistema per il vuoto. In questo caso, il calore necessario ad attivare la reazione è fornito da apposite lampade riscaldanti, o più efficacemente da un avvolgimento di resistenze elettriche.
- *Deposizione CVD plasma assistita (PACVD)*: si tratta di una modificazione del classico sistema CVD termico. In questo caso parte dell'energia necessaria ad attivare la reazione di decomposizione dei precursori si ottiene con il plasma, riuscendo così a mantenere la temperatura del substrato a valori inferiori, tra i 400 °C e i 600 °C. In questo modo si amplia la gamma di substrati utilizzabili e si diminuiscono i tempi di deposizione. Tuttavia, una complicazione è dovuta al fatto che, a causa della più bassa temperatura operativa, alcuni sottoprodotti di reazione non hanno abbastanza energia per evacuare il substrato e rimangono intrappolati nel rivestimento in fase di crescita. Si viene così a creare un film di qualità inferiore rispetto a quello dell'originario sistema termico.

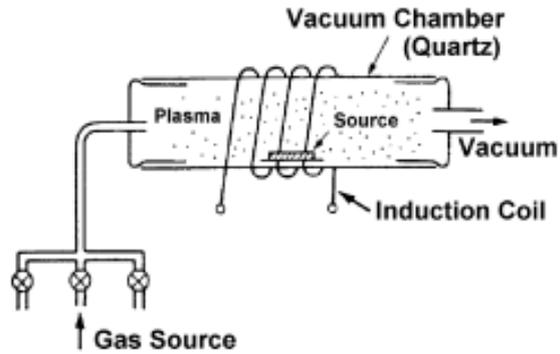


Figura 2.7: Schema del processo di deposizione PACVD [21].

- *Deposizione CVD laser assistita:* anche questo si tratta di un processo CVD modificato, che presenta i medesimi vantaggi e svantaggi del PACVD. In questo fenomeno però non si va uso di potenza elettrica per la creazione del plasma, ma il calore necessario all'attivazione della reazione, oltre a quello termico, viene fornito dall'irraggiamento di un laser nello spettro della luce ultravioletta.

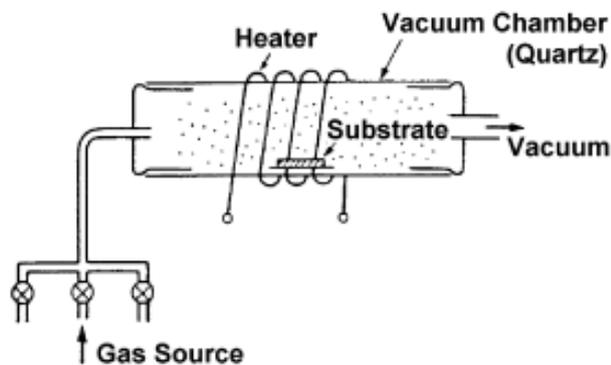


Figura 2.6: Schema del processo di deposizione termica CVD [21].

2.1.1 Deposizione fisica da fase gassosa (PVD)

Questo tipo di processi sono tra i più comuni nella fabbricazione di film sottili. La qualità dei rivestimenti è sufficientemente buona, anche se inferiore alle tecniche di deposizione chimica, specialmente in termini di porosità e adesione al substrato. Inoltre, i PVD soffrono del problema della *linea di vista*, per cui il rivestimento si deposita esclusivamente nelle zone del substrato esposte al flusso di atomi emesso dal target. Questo comporta la difficoltà nel rivestire zone nascoste e cavità o comunque nel riuscire ad ottenere un film di spessore omogeneo. Il problema si può parzialmente risolvere mettendo in rotazione la superficie da rivestire rispetto alla sorgente del materiale da depositare. Tuttavia, presentano indiscutibili punti di forza sulla maggiore semplicità ed economicità dell'impianto e della più bassa temperatura operativa, aprendo così gli orizzonti verso una gamma di substrati più ampia, ad esempio polimerici [21].

I processi PVD si distinguono in due categorie: i fenomeni termici e quelli sputtering.

Processi Termici

- *Evaporazione termica*: il processo prevede l'evaporazione di un materiale da una sorgente e la sua successiva condensazione su di un substrato. La camera di deposizione viene mantenuta in vuoto ad una pressione inferiore a 10^{-4} Pa in modo tale da non avere contaminazione del rivestimento. Il target viene collocato su un supporto di metallo refrattario, comunemente W, e quindi evaporato in seguito al riscaldamento della base attraverso la quale fluisce un intenso passaggio di corrente, garantendo così l'apporto termico per effetto Joule.

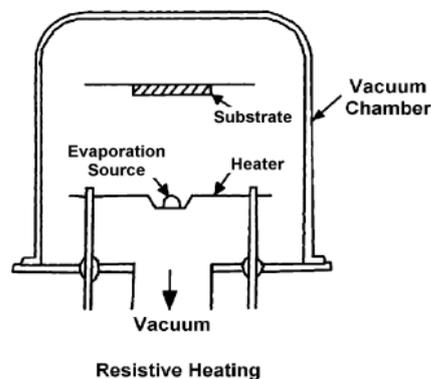


Figura 2.2: Schema del processo di evaporazione termica [21].

- *Evaporazione ad arco*: questa tecnica utilizza un arco ad alta corrente e basso voltaggio per vaporizzare un target catodico (arco catodico) oppure anodico (arco anodico). Durante lo scocco dell'arco si vengono a formare numerose specie ioniche provenienti dal target che vengono sfruttate per essere indirizzate e accelerate su di un substrato appositamente polarizzato.

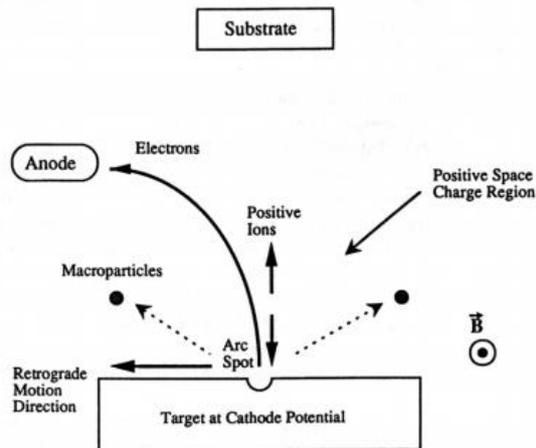


Figura 2.3: Schema del processo di evaporazione ad arco catodico [21].

- *Evaporazione a fascio elettronico*: tecnica utilizzata per la deposizione di materiali ad alto punto di evaporazione grazie alla sorgente termica fornita da un fascio elettronico in grado di raggiungere temperature superiori rispetto agli altri processi di questa classe. Il target viene posto in un crogiolo di quarzo, grafite o allumina su cui viene indirizzato il fascio elettronico tramite campi magnetici esterni. Questa soluzione prevede dei vantaggi rispetto l'evaporazione termica in quanto il riscaldamento risulta molto localizzato, limitando così la contaminazione dal crogiolo o dagli strumenti di supporto. Si possono quindi ottenere rivestimenti ad elevata purezza.

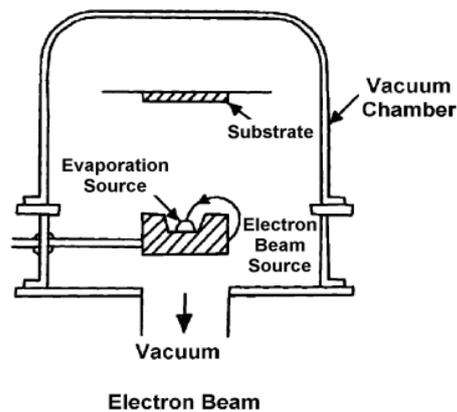


Figura 2.4: Schema del processo di evaporazione a fascio elettronico [21].

- *Deposizione ad impulsi laser*: un impulso laser ad alta potenza viene utilizzato come fonte di calore. Il fascio laser attraversa delle lenti di quarzo e quindi focalizzato aumentandone l'intensità prima di essere irraggiato sul target che, scaldandosi, subisce evaporazione e successiva condensazione sul vicino substrato. Tuttavia, l'impulso laser potrebbe anche generare degli elettroni per fotoemissione, creando una *piuma* di plasma verso il substrato e complicando il fenomeno di deposizione complessiva. Questa tecnica ha il vantaggio di una strumentazione piuttosto semplice e il target può essere utilizzato sia in forma di polvere, pellet o cristallo singolo. Tuttavia, il rischio di emissione di schizzi dal target è alto con conseguente inclusione di punti di discontinuità nel rivestimento e conseguente intensificazione degli sforzi. Infatti, per ovviare a questa problematica la configurazione del sistema è tale per cui il substrato è sempre posto in posizione fuori asse rispetto la direzione del fascio laser.

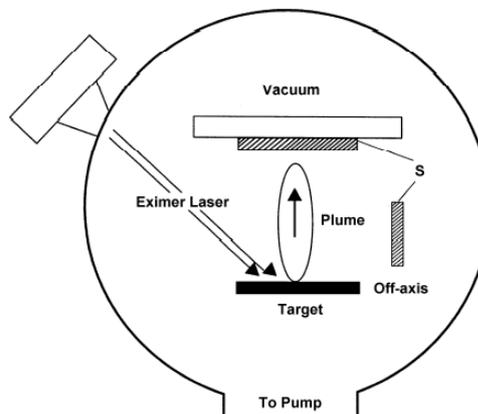


Figura 2.5: Schema del processo di deposizione ad impulsi laser [21].

2.2 La tecnica dello sputtering

Lo sputtering fa parte della famiglia dei processi PVD, per cui sfrutta un sistema fisico di asportazione di materia del target, tipicamente metallico o ceramico, per poi convogliarla verso il substrato. La tecnica sfrutta la creazione di un plasma di un gas molto puro, generalmente Ar, attraverso l'applicazione di un campo elettrico tra i due elettrodi di un condensatore, l'anodo e il catodo, per la generazione di specie ioniche in grado di impattare sul target e generare la fuoriuscita da esso di particelle definite *adatom* [20]. I suddetti atomi potranno a questo punto viaggiare attraverso la camera di deposizione, mantenuta a pressione sufficientemente bassa (intorno a 10^{-3} mbar), e raggiungere il substrato su cui si depositeranno per dare avvio al fenomeno di crescita e formazione del film.

Il meccanismo con cui un singolo ione del plasma scalza atomi dal target coinvolge uno o più urti elastici. Infatti, lo ione che impatta sulla superficie di materiale sorgente dovrà avere sufficiente energia per trasmettere il suo momento agli atomi superficiali, che a loro volta lo trasferiranno agli atomi più in profondità secondo un meccanismo a cascata che può portare all'espulsione di uno o più adatom.

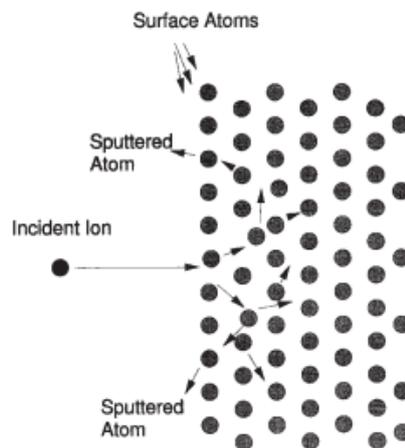


Figura 2.8: Estrazione di adatom dal target in seguito ad un urto di uno ione del plasma [20].

Agli ioni incidenti sarà quindi richiesto di avere un'energia cinetica maggiore dell'energia di legame tra gli atomi costituenti il target. Il meccanismo di estrazione è quindi puramente meccanico, e non termico o chimico come nelle altre tecniche di deposizione, permettendo di depositare materiali molto differenti tra loro con rese però molto simili. In un sistema di deposizione sputtering, volendo massimizzare la fuoriuscita di adatom dal target bisognerà aumentare l'energia delle specie ioniche impattanti su di esso. Per questo motivo, in quasi tutti i sistemi di questo tipo, il target è sempre costituito dal catodo del condensatore incaricato della generazione del plasma, in modo tale che, essendo caricato negativamente, sarà in grado di accelerare verso di sé gli ioni positivi, più pesanti e quindi più energici.

Al fine di controllare questo fenomeno di estrazione, viene definito un importante parametro, interpretabile come una misura indiretta della velocità di asportazione degli atomi dal target. Viene definito *efficienza di sputtering (SY)* e rappresenta il rapporto tra il numero di particelle emesse dal target e il numero di ioni incidenti su di esso.

$$SY = \frac{n^{\circ} \text{ di particelle emesse}}{n^{\circ} \text{ di ioni incidenti}} \quad (2.1)$$

Il processo di interazione dello ione con il target non è banale e coinvolge una serie di fenomeni quali riflessione, adsorbimento, impiantazione ed infine estrazione di un atomo. Il tutto è poi accompagnato da un complesso di effetti indesiderati sul target come una riorganizzazione morfologica superficiale, formazione di nuove specie chimiche e riscaldamento. L'efficienza o resa di sputtering, così come la probabilità che questi fenomeni si verificano in maniera più o meno importante, dipende da fattori quali:

- Il materiale di cui è composto del target
- Il tipo di gas costituente il plasma
- La traiettoria e l'energia degli ioni incidenti

Infatti, è intuitivo pensare come, a parità di energia, traiettorie oblique degli ioni possano più facilmente scalzare atomi dal target, trasmettendo ad essi una componente verso l'esterno maggiore rispetto al caso in cui gli ioni impattino perpendicolarmente alla superficie. Al contrario, quando l'incidenza tende a risultare parallela alla superficie, la resa di sputtering crollerà rapidamente verso un valore nullo [Figura 2.9].

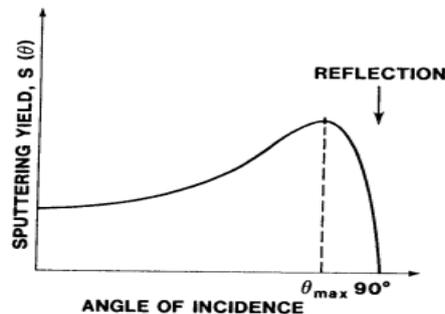


Figura 2.9: Resa di sputtering in funzione dell'angolo d'incidenza dello ione rispetto alla normale [20].

Inoltre, la probabilità che il fenomeno di sputtering avvenga dipende fortemente dal tipo di target e gas in relazione alla massa rispettivamente degli atomi e degli ioni per essi costituenti, come dimostrato dalla teoria sviluppata da P. Sigmund. Per un angolo di incidenza degli ioni perpendicolare alla superficie del target, la resa di sputtering è funzione esclusivamente dall'energia degli ioni incidenti, della loro massa e dalla massa degli atomi costituente il materiale sorgente:

$$Y = \frac{3}{4\pi^4} \alpha \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \frac{E}{U_x} \quad (2.2)$$

dove

E : energia degli ioni incidenti

M_1, M_2 : massa degli ioni del gas e degli atomi del target

U_x : energia di legame degli atomi superficiali del target

α : parametro adimensionale funzione del rapporto tra le masse e dell'energia dello ione

Dalla formula si nota come, a parità di energia dei legami atomici superficiali e dell'energia degli ioni, la resa di sputtering viene massimizzata quando le due masse coinvolte si equivalgono, ovvero nella condizione per cui si ha il massimo trasferimento di quantità di moto nell'urto elastico tra lo ione incidente e l'atomo superficiale. Invece, fissate le masse, si nota la proporzionalità inversa tra l'energia dello ione e l'energia dei legami atomici superficiali del target di modo che, per mantenere una medesima resa di sputtering, target di materiali più duri richiedano energie del plasma più elevate. Tuttavia, questa teoria è valida esclusivamente in un certo range di valori di energia degli ioni incidenti. Infatti, tenendo in considerazione la soglia minima di energia affinché il fenomeno di sputtering avvenga, se questa risulta invece troppo elevata una certa percentuale di ioni saranno in grado di penetrare la superficie del target e raggiungere gli atomi sub-superficiali che però non avranno abbastanza momento per fuoriuscire dal bulk del target. Le diverse interazioni degli ioni con un substrato sono infatti funzione della loro energia, dove per bassi valori si verifica adsorbimento superficiale, per alti si osserva impiantazione e nel mezzo si creano le condizioni necessarie per il fenomeno di sputtering [Figura 2.10].

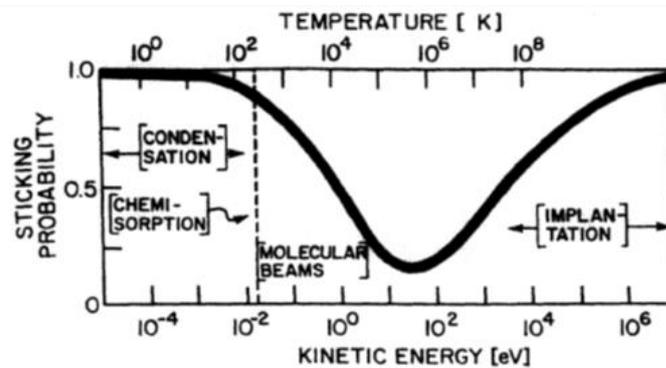


Figura 2.10: Probabilità che uno ione rimanga integrato in una superficie in funzione dell'energia cinetica con cui impatta su di essa. Durante lo sputtering gli ioni subiscono un urto elastico e la probabilità che vengano sbalzati indietro è alta, abbassando quindi la probabilità di attaccamento [20].

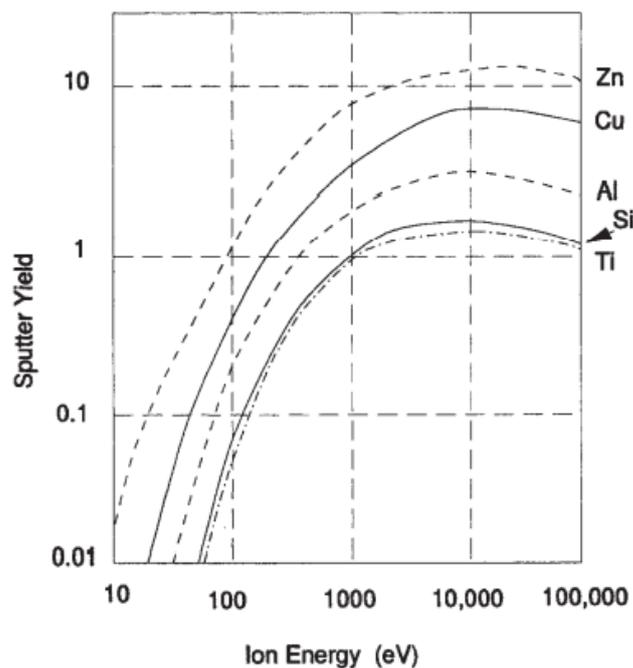


Figura 2.11: Andamento della resa di sputtering per diversi materiali del target in funzione dell'energia degli ioni incidenti, con angolo d'incidenza rispetto la superficie pari a 90° [20].

Quest'argomentazione è in accordo con l'andamento sperimentale della resa di sputtering in funzione dell'energia degli ioni [Figura 2.11]. Si nota una prima energia di soglia a circa 20-40 eV seguita da una successiva zona lineare che si estende fino alle centinaia di eV fino a poi deviare dalla linearità e crescere con un andamento sempre più meno intenso e infine invertire la tendenza. Dal punto di vista energetico e quindi economico, durante il processo di deposizione rimane conveniente restare nell'intorno dei valori di energie che garantiscono un andamento lineare della resa.

2.2.1 Generalità e sistemi sputtering

La tecnica di deposizione sputtering presenta notevoli vantaggi rispetto alle altre tecniche di sintesi di film sottili:

- Un miglior controllo degli spessori ottenibili è garantito proprio dal meccanismo di estrazione delle particelle dal target, che basandosi su un sistema meccanico, risente molto lievemente dal materiale che si vuole depositare. Dunque, variando esclusivamente i parametri di processo è facilmente gestibile la deposizione.
- Vasta gamma di materiali da depositare tra cui metalli e ceramici, conduttivi e non, tra cui anche composti e leghe riuscendo a mantenere fedeli rapporti stechiometrici del materiale sorgente. Questo è possibile calibrando adeguatamente la resa di sputtering dei diversi elementi presenti.
- Le particelle che giungono al substrato hanno energie superiori rispetto ad altri processi PVD, come ad esempio l'evaporazione [Figura 2.12], garantendo una maggiore forza di adesione e densità, nonché qualità, del rivestimento.

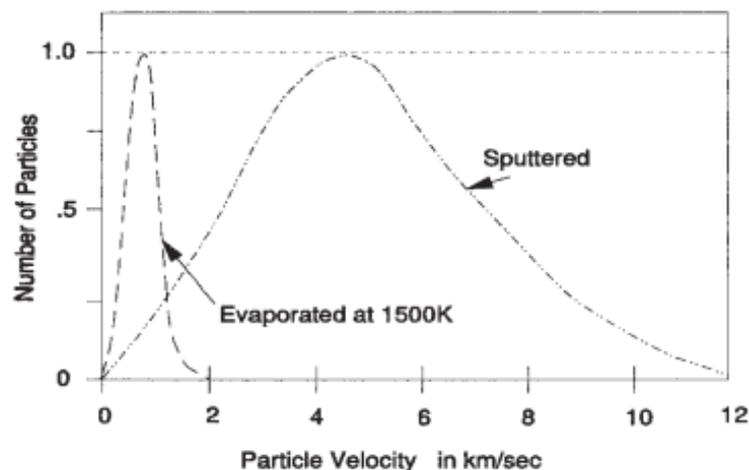


Figura 2.12: Distribuzione dell'energia delle particelle del target per i due tipici processi di deposizione PVD, l'evaporazione e lo sputtering [20].

- Grande versatilità di substrati grazie alle basse temperature di processo, inferiori sia rispetto alle tecniche termiche PVD (che devono raggiungere le temperature di sublimazione dei materiali sorgenti), sia riguardo le tecniche CVD (che invece devono raggiungere le temperature di attivazione delle reazioni chimiche di decomposizione).
- Il processo viene definito *green* in virtù del suo basso impatto ambientale, dovuto all'assenza di precursori chimici e sottoprodotti nocivi. Tuttavia, viene richiesta un'elevata quantità di energia elettrica per il mantenimento del plasma durante tutta la durata della deposizione.

- In ultimo, la possibilità di variare parametri di processo quali potenza elettrica, pressione parziale del gas in camera e temperatura di processo ha grandi ripercussioni sulle caratteristiche finali del film, che possono così essere gestite a priori:
 - Una maggiore potenza elettrica produce un plasma più energetico, con un impatto degli ioni incidenti sul target più violento e conseguente maggiore resa di sputtering. In ultimo si osserverà una maggiore velocità di deposizione, un aumento della temperatura del substrato e un incremento di cristallinità del film realizzato.
 - La pressione parziale del gas ha invece influenza sul libero cammino medio che le particelle posseggono all'interno della camera. In particolare, a bassi livelli di pressione gli ioni, anche se in grado di mantenere una buona resa di sputtering, le particelle sputterate sono in numero molto ridotto. Al contrario, un aumento eccessivo di pressione comporta una maggior concentrazione degli ioni che fanno aumentare la corrente, ma diminuisce il libero cammino medio con conseguente maggior numero di urti delle particelle nel percorso dal target al substrato, sul quale giungeranno in minor numero e con minore energia. In questi casi si osserverà dunque una bassa velocità di deposizione con diminuzione della temperatura del substrato e struttura del film con minor tasso di cristallinità. Invece, il tasso di deposizione viene ottimizzato per condizioni di pressioni intermedie.

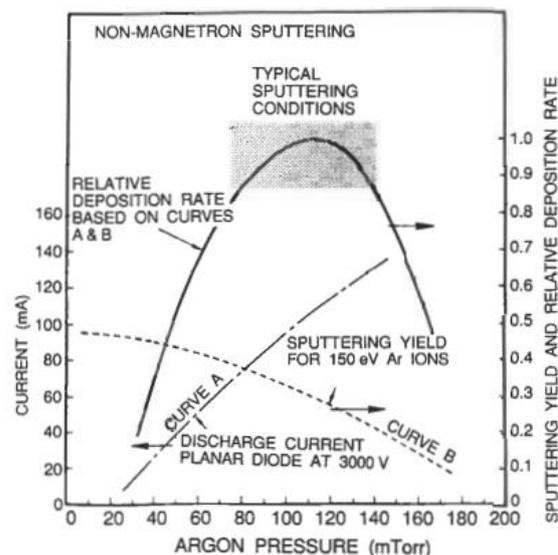


Figura 2.13: Velocità di deposizione in funzione della pressione di processo [20].

- La temperatura di processo impatta invece sulle caratteristiche composizionali (nel caso di sputtering reattivo) e microstrutturali del film realizzato. In particolare, con l'aumentare della temperatura di processo si favorisce l'ingrossamento dei grani cristallini durante la formazione del film in base alle leggi termodinamiche che controllano la nucleazione e crescita dei grani stessi.

La velocità di formazione dei nuclei cristallini è regolata esponenzialmente dall'entità del sottoraffreddamento ΔT :

$$v_n = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (2.3)$$

con

$$\Delta G^* \propto \frac{const.}{\Delta T^2}, \quad \Delta T = T_c - T \quad (2.4)$$

La velocità di crescita dei grani dipende invece da fenomeni diffusivi, quindi esponenzialmente dalla temperatura del substrato:

$$v_c = C' \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_b T}\right) \quad (2.5)$$

dove

v_n : velocità di nucleazione dei grani

v_c : velocità di crescita dei grani

ΔG^* : energia libera di Gibbs alla dimensione critica

k_b : costante di Boltzmann

E_D : energia di attivazione per la diffusione

T : temperatura del substrato

T_c : temperatura di cristallizzazione

C, C' : costanti

Per temperature del substrato alte, quindi poco inferiori alla temperatura di cristallizzazione (piccolo sottoraffreddamento), viene favorita la crescita del grano rispetto alla sua nucleazione. Si avranno quindi pochi punti di nucleazione che cresceranno molto fino a coalescere tra loro, ottenendo così una struttura cristallina a grana grossa. Questo comporta un maggiore grado di cristallinità del film, un aumento della velocità di deposizione e una diminuzione di resistività elettrica data da un minor numero di bordi di grano.

Tra gli svantaggi della tecnica, invece, si elencano le basse velocità deposizione, la difficoltà di realizzare film polimerici e il grande investimento economico iniziale per l'acquisto dell'impianto. Tuttavia, questi costi vengono abbattuti se si considera la relativamente bassa manutenzione che necessita il macchinario e le contenute spese di processo. Esistono diversi tipi di sistemi di deposizione che sfruttano il fenomeno di sputtering, progettati per aumentare l'efficienza del processo in termini di riduzione dei costi, incremento delle velocità di deposizione, riduzione del surriscaldamento del substrato oppure permettere di ridurre le pressioni di lavoro. Nonostante esistano diverse configurazioni specifiche (ad esempio il sistema *bias* o *triode* in base al numero di elettrodi impiegati), nonché anche ibride, possiamo comunque distinguere due sistemi di alimentazione: DC e AC (RF). Oltre a ciò, ciascuna delle citate tecniche può impiegare, al fine di migliorare l'efficienza di processo, appositi catodi dotati di magnete interno (*magnetron sputtering*). Infine, è possibile impiegare un gas reattivo nella miscela di processo, puro o in combinazione con l'argon (Ar): si parla allora di "*Sputtering Reattivo*".

Configurazione a diodo

La configurazione planare a diodo [Figura 2.14] è indubbiamente la più semplice. Tipicamente viene utilizzata nei sistemi DC (*direct current*) quando si opera con i target conduttivi e nei sistemi AC (*alternate current*) nel caso di target isolanti. Nella configurazione diodo a corrente continua il catodo svolge la duplice funzione di elettrodo, necessario alla creazione e al mantenimento del plasma, e di target, come sorgente del materiale per il rivestimento. Al contrario, l'anodo viene elettricamente collegato al substrato che s'intende rivestire, che dovrà essere anche in questo caso conduttivo.

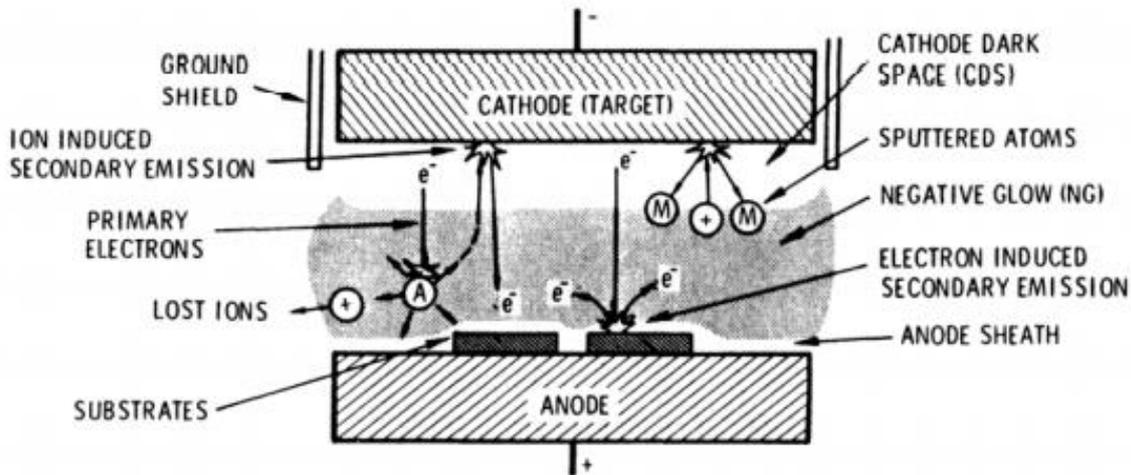


Figura 2.14: Schema di funzionamento del sistema di deposizione sputtering a corrente continua con configurazione degli elettrodi a diodo [20].

Raggiunte le condizioni per la creazione del plasma tra i due elettrodi (vedi sotto-paragrafo 2.2.2) si avranno a disposizione le necessarie cariche elettriche per il trasporto di corrente e il sostentamento del fenomeno definito *scarica a bagliore*, in cui si osservano ioni ed elettroni derivanti dalla ionizzazione del gas attratti elettricamente rispettivamente verso il catodo e verso l'anodo. Il volume occupato dal plasma è un ambiente complessivamente neutro, tuttavia l'importante differenza di massa tra ioni ed elettroni fa sì che i primi si muovano molto più lentamente rispetto ai secondi, facendo sì che il potenziale imposto tra i due elettrodi sia effettivamente confinato nella regione adiacente al catodo, definita *sheath region* o *regione oscura del catodo*. In questo modo quindi si genera un forte campo elettrico che porta ad accelerare gli ioni del plasma verso il target, che potranno a questo punto essere sufficientemente energetici da potere scalfare un elettrone secondo un meccanismo definito *emissione secondaria*. Tuttavia, la probabilità che questo fenomeno avvenga è pari ad un elettrone emesso per ogni dieci ioni di incidenti (nel caso di un gas di Ar). A loro volta, questi elettroni vengono accelerati attraverso la regione oscura del catodo verso il plasma, dove, collidendo con uno o più atomi del gas, ne generano la ionizzazione. Gli elettroni che si muovono all'interno del plasma vengono chiamati *elettroni primari* e, affinché il fenomeno di scarica a bagliore possa autosostenersi, ognuno di questi deve essere in grado di generare un numero sufficiente di ioni tali per cui, quando questi ultimi vengono accelerati verso il catodo, siano in grado di generare a loro volta un elettrone per emissione secondaria. La zona oscura è definita tale a causa dell'assenza di una fonte luminosa in quanto gli elettroni secondari non sono ancora sufficientemente energetici neanche ad eccitare gli atomi di gas presenti, invece nella regione del plasma, oltre alle ionizzazioni vengono anche generate specie eccitate che,

ritornando al loro stato energetico fondamentale, emetteranno radiazioni elettromagnetiche nel campo dell'UV-VIS (luce violetta nel caso del comunemente utilizzato Ar).

Dunque, affinché il fenomeno possa avvenire è necessario permettere sufficienti collisioni da causare ionizzazione, per cui la distanza tra gli elettrodi deve essere di dimensioni molto maggiori rispetto al cammino libero medio degli elettroni primari. Inoltre, nonostante questi fenomeni d'interazione tra particelle siano la base del processo descritto, proprio questi stessi sono causa invece di perdite di efficienza. Ad esempio, quando uno ione è accelerato verso il target, questo non giungerà mai alla superficie con un'energia pari al salto di potenziale della regione oscura del catodo, ma subirà delle perdite dovute ad interazioni tra lo ione e gli atomi di gas neutri presenti lungo il tragitto che coinvolgono sia uno scambio di quantità di moto che di carica elettrica [Figura 2.15]. Il target sarà quindi bombardato da ioni e da atomi neutri rispettivamente a bassa ed alta velocità, che avranno complessivamente un'energia pari a circa il 10-20% del potenziale applicato.

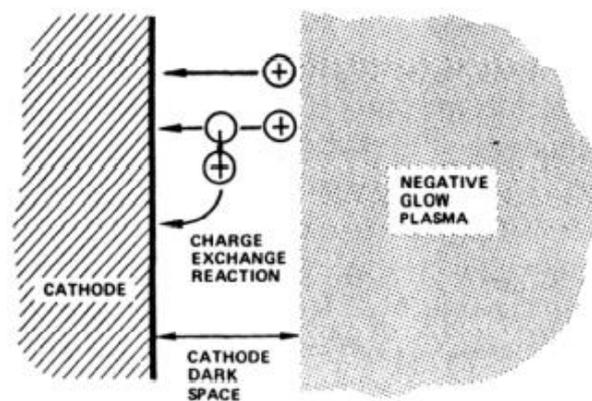


Figura 2.15: Illustrazione dell'interazione ione-atomo del gas nella regione oscura del catodo [20].

Fenomeni di scattering di questo tipo avvengono anche nelle interazioni tra un generico atomo di target sputterato e gli atomi e ioni di gas presenti nella camera di deposizioni. Si stima infatti che gli urti siano così concentrati che l'atomo del target, inizialmente espulso con una certa energia cinetica, venga velocemente rallentato e attenuato di modo che la sua energia venga ridotta alla sola energia termica (energia cinetica di un atomo a temperatura ambiente: circa 0,025 eV) in uno spazio molto minore rispetto alla distanza tra i due elettrodi.

Infine, molti degli elettroni primari attraversano l'intera regione del plasma senza essere riuscita trasferire la totalità della loro energia iniziale agli atomi del gas, giungendo alla superficie del substrato con un'energia ancora teoricamente sufficiente a causare ionizzazione. Quest'energia in eccesso verrà quindi trasferita al substrato durante l'urto, comportando un surriscaldamento della superficie che quindi limita termicamente la gamma di materiali da rivestire impiegabili.

RF sputtering

Il sistema sputtering a corrente alternata in radiofrequenza (RF) è indispensabile per la deposizione di film in materiali isolanti e semiconduttori, alternativamente impossibili da realizzare con il sistema DC a causa dell'accumulazione di carica positiva sulla superficie del target. Questa soluzione trova così largo impiego nell'industria elettronica potendo depositare semiconduttori di ogni classe e ossidi in struttura stratificata in un unico ciclo di vuoto. Lo sputtering RF si basa sul fenomeno di auto-polarizzazione negativa di un elettrodo, a causa della diversa massa tra ioni ed elettroni.

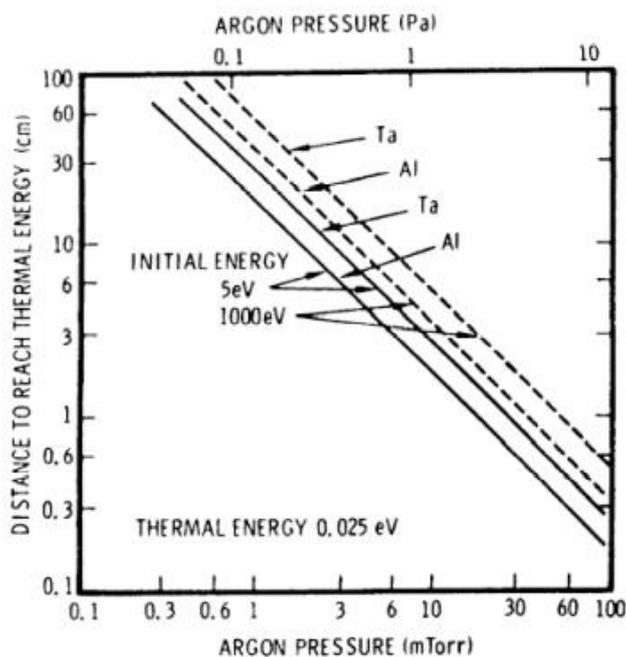


Figura 2.16: Distanza percorsa da un atomo (Ta e Al) prima di essere ridotto ad un'energia pari a quella termica (partendo da 5 e 1000 eV) a seguito di scattering con atomi Ar a varie pressioni [20].

Quando ad un elettrodo all'interno di un plasma viene applicato un voltaggio alternato rispetto al potenziale del plasma, fluiranno attraverso di esso un maggior numero di elettroni rispetto agli ioni con un flusso netto di corrente elettroni. Tuttavia, in un sistema sputtering il catodo, costituente il target, dovrà presentare un flusso di corrente netta pari a zero per evitare l'accumulo di carica e l'esaurimento del processo. Di conseguenza, a frequenze sufficientemente elevate (tipicamente intorno ai 10 MHz) gli ioni sono in grado di seguire il cambio di potenziale raggiungendo gli elettrodi mentre gli ioni rimangono sostanzialmente fermi, creando un potenziale medio negativo che permette di raggiungere la condizione di corrente netta nulla secondo la caratteristica tensione corrente del plasma [Figura 2.17].

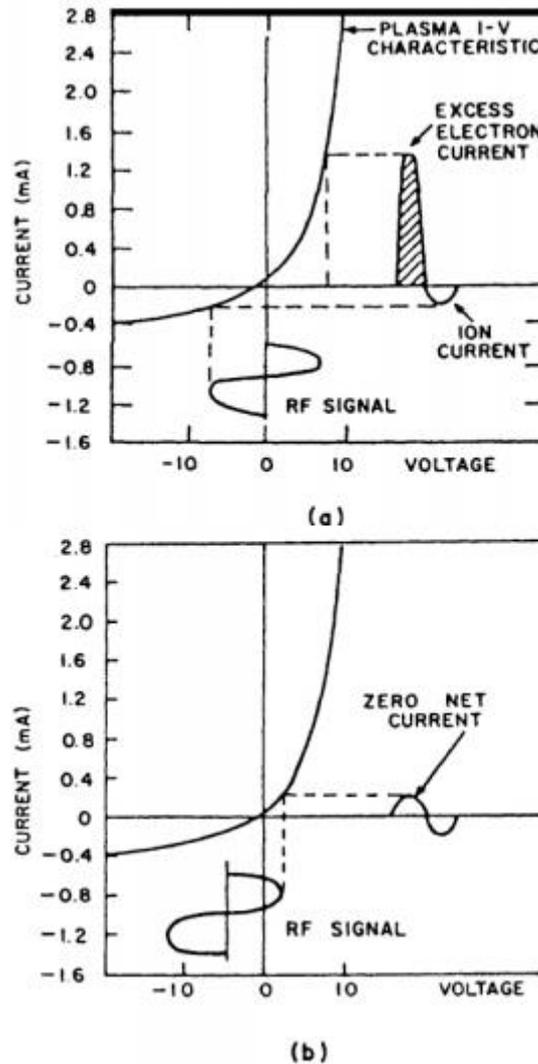


Figura 2.17: Applicazione di un voltaggio alternato ad un elettrodo immerso nel plasma con e senza auto-polarizzazione (rispettivamente *b* ed *a*) [20].

In queste condizioni, ogni qual volta la nube elettronica si sposta da un elettrodo all'altro scopre sull'elettrodo opposto gli ioni positivi che creano la regione oscura con il medesimo meccanismo del sistema sputtering DC. Quindi, alternativamente i due elettrodi fungono da catodo a seconda del moto degli elettroni che mi muovono avanti e indietro mentre gli ioni rimangono quasi immobili non potendo seguire la variazione del campo elettrico. Chiaramente questa situazione non porta al fenomeno di sputtering desiderato che si può ottenere portando a caricare negativamente per la maggior parte del tempo l'elettrodo costituente il target in modo da attirare su di se gli ioni accelerati. Questo è possibile inserendo nel circuito esterno un condensatore di capacità variabile che induca l'auto-polarizzazione negativa sul target mentre il substrato viene invece collegato a terra.

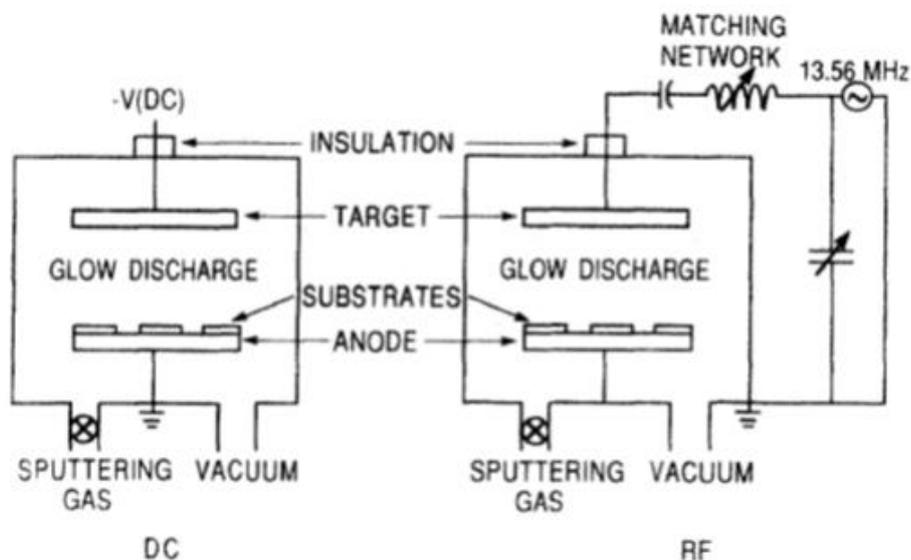


Figura 2.18: Schema illustrativo di un sistema di sputtering DC (a sinistra) e RF (a destra) [20].

Infine, è importante sottolineare come le pressioni operative nello sputtering RF siano sensibilmente inferiori che nel sistema DC, sia per una riduzione di perdita degli elettroni primari, che per un aumento dell'efficienza del volume di ionizzazione. Infatti, in questo caso non si osserva generazione di elettroni secondari, ma la ionizzazione è esclusivamente attribuita alla maggioranza elettroni primari che si muovono all'interno della regione del plasma tipica della scarica a bagliore venendo elettrostaticamente respinti dall'elettrodo verso cui erano accelerati. Inoltre, se il cambio di potenziale coincide con un urto di ionizzazione in cui l'elettrone primario viene elasticamente respinto in direzione opposta al suo moto i due effetti, sommandosi, possono permettere di aumentare il livello energetico dell'elettrone stesso.

Tuttavia, la versatilità e convenienza del sistema sputtering RF viene pagata al prezzo di un impianto sostanzialmente più complesso, dovuto sia all'utilizzo di un condensatore a capacità variabile, che all'annessione di un complesso elettrico in grado di garantire il necessario trasferimento di potenza. Il problema è legato al fatto che, nonostante il target sia per lo più caricato negativamente, una certa percentuale di ioni può comunque finire per bombardare il substrato, minandone l'integrità e inquinando l'atmosfera di deposizione. La soluzione risiede nel dimensionare efficacemente gli elettrodi di modo che il catodo sia sensibilmente più piccolo dell'anodo, facendo corrispondere quest'ultimo all'intera camera di deposizione, di modo che vi sia un consistente aumento di potenziale del target a discapito dell'elettrodo collegato a terra, minimizzando così il bombardamento ionico sul substrato. In questa situazione tra i due elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale continua di alcuni kV, che deve essere però accoppiata correttamente con il generatore di radiofrequenza, perciò nel circuito esterno tra il catodo ed il generatore RF, viene inserito un apposito circuito detto *matching network* costituito da una serie di impedenze (sia induttive che capacitive) in grado di assicurare il massimo trasferimento di potenza elettrica al catodo.

Magnetron Sputtering

Lo sviluppo del sistema magnetron sputtering ha permesso di fornire notevoli miglioramenti in termini di incremento della velocità di deposizione, ampliamento dell'area di deposizione e diminuzione del riscaldamento del substrato, allargando così le possibili applicazioni. Questo tipo di sputtering può essere interpretato come un sistema DC a diodo in cui viene sfruttato un campo elettromagnetico per confinare gli elettroni all'interno di un certo volume e incrementare l'efficienza delle collisioni ionizzanti. Esistono diverse configurazioni, ma la più semplice per comprendere il processo è chiamata *cylindrical-post magnetron sputtering* che consiste in un catodo cilindrico con due dischi all'estremità superiore ed inferiore affiancati da un anodo circolare. Il tutto è immerso in un campo magnetico parallelo all'asse del cilindro stesso di un'intensità tale da influenzare il moto degli elettroni, ma non quello degli ioni, presenti nel plasma [Figura 2.19].

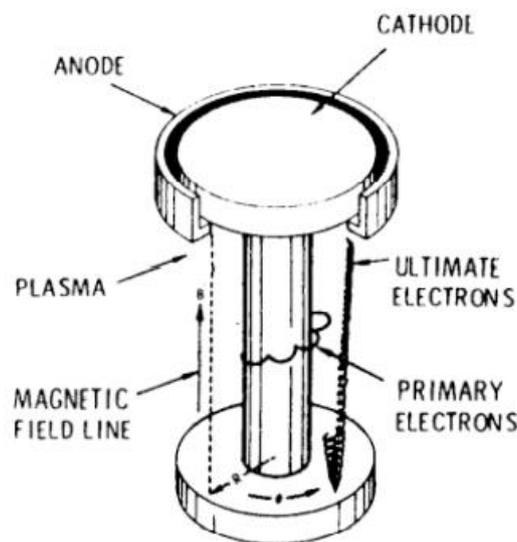


Figura 2.19: Illustrazione schematica di un sistema *cylindrical-post magnetron sputtering* [20].

Nello specifico, una serie di bobine elettriche, disposte in modo concentriche rispetto al catodo, avvolge la parete interna della camera di deposizione, realizzata in materiale non magnetico. Di contro, la parete esterna, così come le coperture superiori e inferiori, sono composte da un materiale a bassa riluttanza magnetica in modo da assicurare un campo magnetico uniforme all'interno della camera di deposizione [Figura 2.20].

In questo modo, quando gli elettroni sono emessi dal target per emissione secondaria, questi si ritrovano confinati su tre lati dal potenziale elettrico del catodo stesso e da un lato dal campo magnetico presente nel sistema. Quindi, gli elettroni primari che in qualche modo devono raggiungere l'anodo sono intrappolati all'interno della regione del plasma, tra i due elettrodi, in virtù del fatto che un elettrone libero in campo magnetico si muove secondo circonferenze su un piano perpendicolare rispetto al campo stesso, potendo al più muoversi lungo le linee del campo secondo una geometria a spirale. Inoltre, quando un campo magnetico è accoppiato ad un campo elettrico come in questo caso, l'elettrone libero segue un'ulteriore moto in direzione perpendicolare sia al primo che al secondo, producendo una traiettoria cicloidale (se l'energia iniziale dell'elettrone è inferiore rispetto a quella fornita dal campo elettrico) oppure circolare

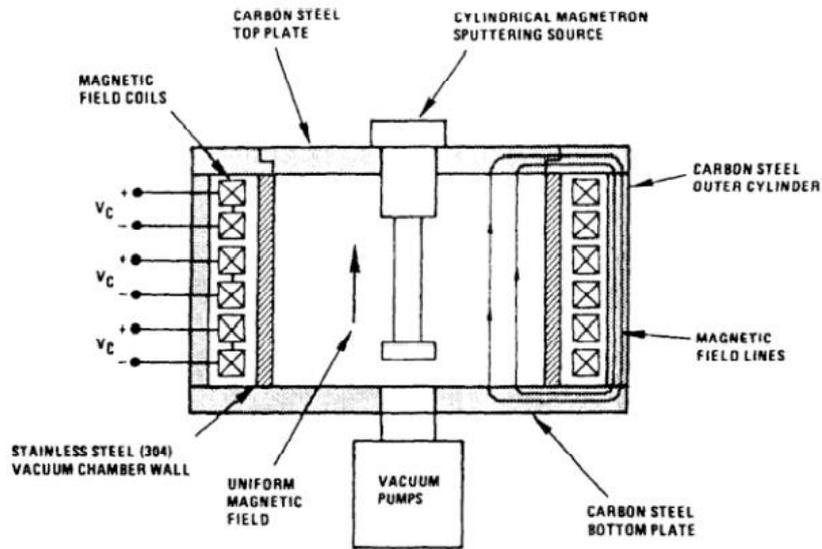


Figura 2.20: Configurazione della camera di deposizione e del campo magnetico in un sistema *cylindrical-post magnetron sputtering* [20].

(se l'energia iniziale dell'elettrone è superiore rispetto a quella indotta dal campo elettrico). Secondo queste considerazioni gli elettroni sono costretti ad un moto complessivamente concentrico intorno al catodo senza mai potersi muovere radialmente. In realtà questo è possibile in seguito agli urti ionizzanti tra gli elettroni e gli atomi del gas, aumentando così sensibilmente l'efficienza di ionizzazione degli elettroni primari [Figura 2.21].

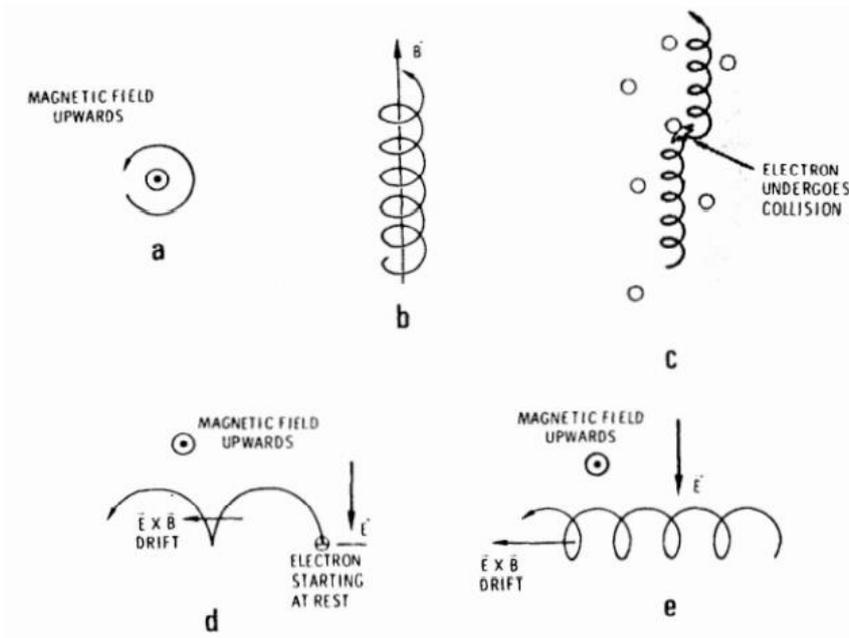


Figura 2.21: Traiettorie di un elettrone: libero immerso in un campo magnetico (a), in moto parallelo lungo il campo (b), libero immerso in un campo elettro-magnetico (d), in moto ad alta velocità in campo elettro-magnetico (e), a seguito di un urto con una molecola di gas immerso in moto parallelo ad un campo magnetico (c) [20].

Inoltre, proprio grazie alla libertà di movimento di ioni ed elettroni lungo le linee del campo magnetico, la loro distribuzione lungo questa direzione risulta uniforme portando quindi ad un'altrettanta uniforme erosione del target durante il processo di sputtering. Infine, sempre in virtù della libertà di movimento lungo l'asse del cilindro, quando l'elettrone perde energia in seguito al susseguirsi delle collisioni ionizzanti e si sposta gradualmente verso posizioni radiali più esterne, questo viene definito *ultimate electron* e viene immediatamente raccolto dall'anodo quando raggiunge la posizione radiale di quest'ultimo. Quindi l'anodo, nonostante sia posizionato solo ai capi del cilindro, è virtualmente presente lungo tutta l'altezza della camera di ionizzazione. L'efficienza di ionizzazione appena descritta può essere visualizzata dal confronto tra la caratteristica tensione-corrente del plasma tra il sistema DC e quello sputtering: maggiore è la corrente a parità di voltaggio applicato, maggiore è l'efficienza di ionizzazione [Figura 2.22].

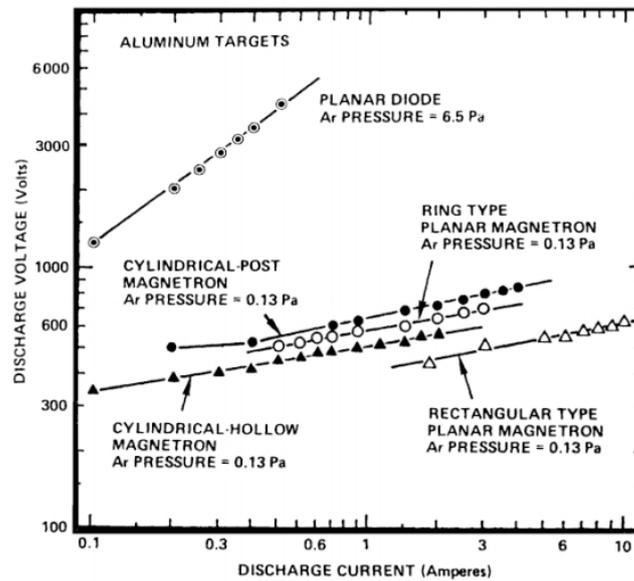


Figura 2.22: Caratteristica tensione-corrente nel sistema DC e in vari sistemi magnetron [20].

Tipicamente, il substrato (o il *batch* di substrati) è disposto radialmente oltre i due elettrodi, escludendolo elettrostaticamente dagli ioni ed elettroni del plasma, evitandone quindi il bombardamento e il conseguente riscaldamento [Figura 2.23].

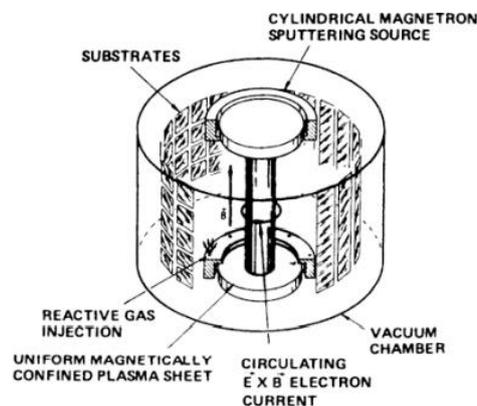


Figura 2.23: Disposizione di un *batch* di substrati in un sistema magnetron sputtering cilindrico [20].

Sputtering Reattivo

Tutti i tipi di sistemi sputtering discussi in precedenza possono essere operati nella modalità di *reactive sputtering*, in cui una delle specie che compongono il film entra nella camera di deposizione in fase gassosa e reagisce quindi con la rimanente specie per formare il composto desiderato. I vantaggi dello sputtering reattivo consistono: nella possibilità di depositare composti utilizzando un comune target metallico (abbattendo i costi di realizzazione del film), nel potere depositare materiali isolanti con un semplice sistema DC e nella libertà di poter variare la stechiometria del composto depositato.

La difficoltà nelle deposizioni di questo tipo è attribuita alla non linearità delle proprietà, chimiche e fisiche, del film al variare del flusso del gas reattivo in camera. Il problema, è generalmente legato alla diminuzione dello *sticking coefficient*, ovvero la probabilità di condensazione del rivestimento sul substrato, al variare della composizione del film stesso. Ad esempio, nel caso di una deposizione di TiN con un target di Ti e un'atmosfera di N₂ si nota una brusca caduta dello *sticking coefficient* α per rapporti tra il numero di molecole di N₂ assorbite e atomi di Ti depositati pari a 0.5, influenzando in ultimo, oltre che il *deposition rate*, anche le proprietà del rivestimento [Figura 2.24].

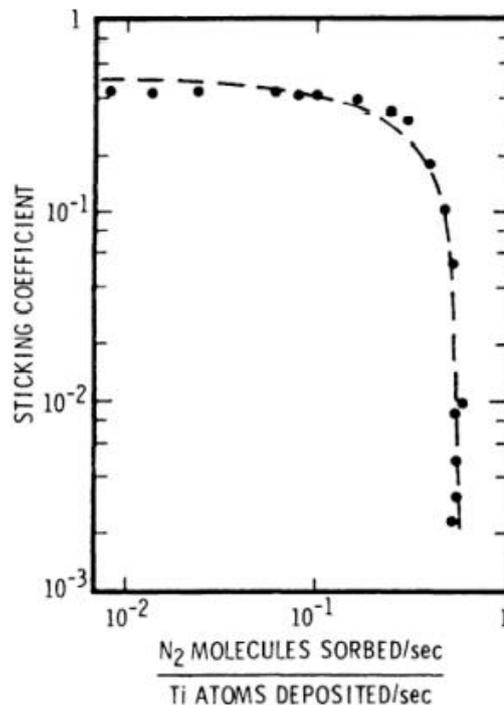


Figura 2.24: Andamento dello *sticking coefficient* del rivestimento in crescita al variare del rapporto tra le molecole di N₂ assorbite e gli atomi di Ti depositati [20].

Questa variazione è legata al diverso meccanismo di sputtering che avviene all'interno della camera. Considerando una miscela di gas reattivo e inerte, ad esempio N₂ e Ar, per realizzare un film di TiN, per bassi flussi di gas reattivo, questo si lega al metallo depositato direttamente sul substrato da rivestire, lasciando il fenomeno di sputtering come attribuito esclusivamente al bombardamento degli ioni di Ar sul target di Ti. Al contrario, aumentando il flusso di gas reattivo, questo non riesce a reagire completamente sul substrato ed entrerà a fare parte del gas responsabile del processo di sputtering, reagendo quindi sulla superficie del catodo e formando

un film sul target del composto che si intende rivestire. In conclusione, non verrà più sputterata la specie metallica, ma direttamente il composto, influenzando la resa di sputtering e la velocità di deposizione. Questo fenomeno avviene entro un certo range di valori del flusso del gas reattivo che determina la transizione di modalità operativa di sputtering, variabile, oltre che per il gas reattivo utilizzato, anche in funzione del sistema complessivamente considerato [Figura 2.25].

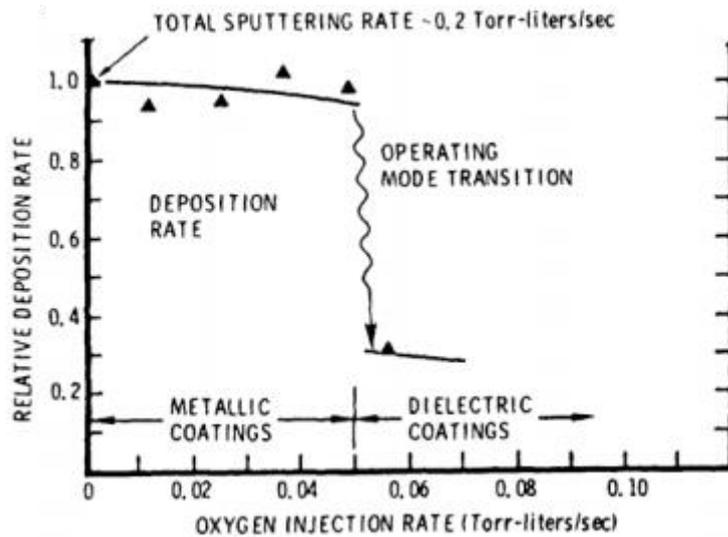


Figura 2.25: Transizione nella modalità operativa di sputtering di un target di Cr in atmosfera reattiva di O_2 , riscontrata valutando l'andamento della velocità di deposizione al variare del flusso del gas reattivo [20].

2.2.2 Il plasma

Il plasma è definito come un gas ionizzato, costituito da un insieme di ioni e elettroni, complessivamente neutro. Differenziandosi quindi dai classici stati fisici che un elemento può tipicamente assumere (quali liquido, solido e aeriforme), viene anche identificato come il quarto stato della materia. L'elevata densità di cariche libere presenti nel sistema determina la generazione di forze elettriche tra le stesse con conseguenti interazioni a lungo raggio tra le componenti del sistema stesso, differenziandosi in questo senso da un gas ordinario in cui avvengono esclusivamente interazioni a corto raggio tra le molecole prime vicine. Inoltre, proprio in virtù della presenza di cariche elettriche libere, il plasma è un buon conduttore elettrico ed è in grado di risentire fortemente della presenza di campi elettromagnetici rendendolo di particolare interesse per numerose applicazioni industriali e scientifiche [22].

La generazione di un plasma prevede l'applicazione di un campo elettrico sufficientemente intenso ad una miscela gassosa a pressione relativamente bassa. Quando una miscela di gas è posta all'interno di un condensatore e viene applicato un campo elettrico crescente tra le due piastre questa si comporta inizialmente come un isolante in virtù dell'assenza di cariche libere, ma raggiunto un certo valore di tensione incomincia a condurre corrente elettrica. Questo fenomeno prende il nome di *breakdown* e la tensione a cui esso si verifica viene coerentemente definita tensione di *breakdown*. L'andamento della tensione in funzione della corrente è caratterizzato da tre diverse regioni in cui il plasma si manifesta sotto forma di un effetto macroscopico caratteristico [Figura 2.26].

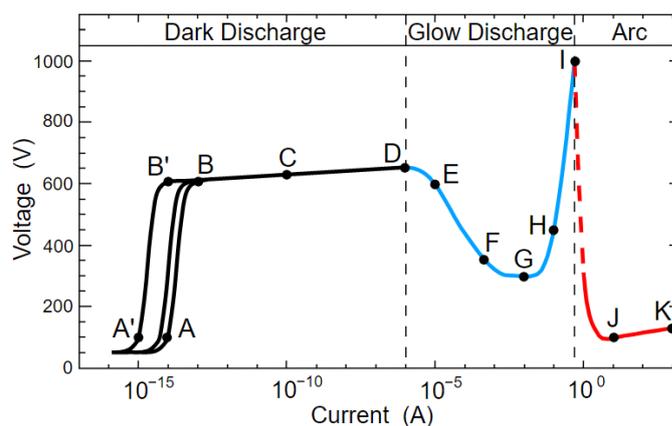


Figura 2.26: Andamento della tensione in funzione della corrente per la produzione di un plasma [22].

Aumentando la tensione a partire dal punto di *breakdown* si osserva una crescita non lineare del valore di corrente elettrica in seguito alla ionizzazione naturale del gas, raggiungendo quella che viene definita *corrente di saturazione*, caratteristica per ogni modalità di ionizzazione del gas in esame (da qui la possibilità di percorsi differenti del tratto A-B). In questo momento si stabilisce una situazione di equilibrio in cui tutte le cariche libere generate per ionizzazione naturale vengono istantaneamente raccolte dagli elettrodi. Aumentando ulteriormente la tensione gli elettroni presenti vengono sufficientemente accelerati da potere collidere con un atomo neutro e provocare una nuova ionizzazione e la generazione di un altro elettrone secondo un effetto noto come *scarica a valanga*: evento che permette al fenomeno di autosostenersi con un rapido incremento di corrente per piccoli aumenti della tensione applicata. Questa regione è definita di *scarica oscura (dark discharge)* poiché infatti non è caratterizzata da un'emissione apprezzabile di luce ed è ancora dominata dal rilascio di elettroni da parte del catodo.

Il processo continua fino a quando, in seguito alla ionizzazione a valanga, lo ione generato da un urto cinematico collide con il catodo di partenza permettendo l'emissione di un nuovo elettrone che sarà quindi in grado di ripetere il fenomeno. Il susseguirsi in maniera iterativa di questo evento porta alla generazione di un numero esponenziale di elettroni e ioni. Si definisce così l'inizio della zona di *scarica a bagliore* (*glow discharge*) in cui la produzione di un elevato numero di cariche libere ha come conseguenza la diminuzione della resistività elettrica del mezzo e quindi un calo della tensione applicata all'aumentare della corrente elettrica. In generale, il rilascio di un elettrone secondario da parte dell'elettrodo in seguito all'urto di uno ione è una questione probabilistica, definita da un *fattore di efficienza di produzione*, che dipende dalla natura del gas considerato. La tensione a cui è attribuita la transizione dalla regione oscura a quella a bagliore è definita *tensione di innesco* e dipende, oltre che dal tipo di gas, dal prodotto della pressione interna alla camera (p) per la distanza tra gli elettrodi (d). Per cui, diagrammando la suddetta tensione in funzione del prodotto pd si ottengono delle curve tipiche, caratteristiche per ogni gas, note come *curve di Paschen* [Figura 2.27].

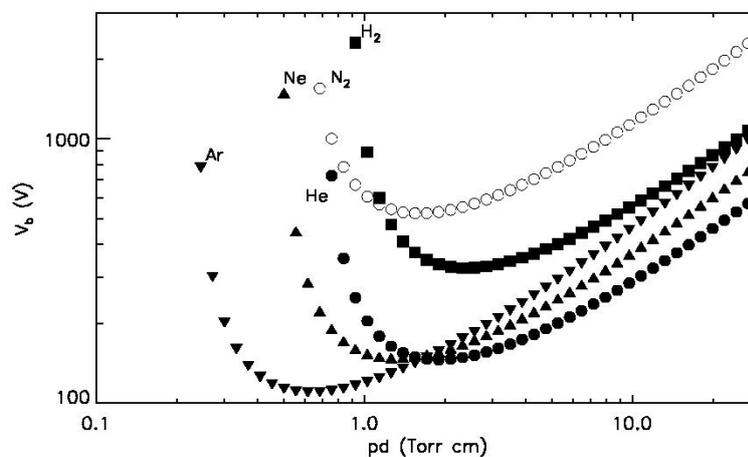


Figura 2.27: Curve di Paschen per diversi tipi di gas in esame [22].

Dall'analisi delle curve si evince un andamento comune ai diversi tipi di gas in esame per cui si osserva un minimo della *tensione di innesco* e una crescita di tale valore soglia sia per una diminuzione che per un aumento del prodotto pd . Valori di pressione troppo elevati presuppongono un cammino libero medio degli ioni talmente breve da non permettergli il raggiungimento dell'elettrodo, mentre nel caso di un vuoto troppo spinto la probabilità che avvenga un urto in grado di generare ionizzazione crolla. In quest'ultimo caso l'assenza di una prima ionizzazione comporta l'impossibilità di generare il generico ione responsabile dell'urto con l'elettrodo e quindi l'avvio della ionizzazione a valanga: si nota infatti un andamento asimmetrico per cui per pressioni elevate esiste sempre un valore, se pur alto, della tensione di innesco, mentre per pressioni estremamente basse tale valore non è neanche riscontrabile. Infine, nel caso di basse pressioni un aumento della distanza degli elettrodi può aiutare ad aumentare la probabilità che un urto di ionizzazione avvenga, mentre nel caso di elevate pressioni questa stessa modifica rende ancora più rilevante il problema del piccolo cammino libero medio diminuendo ancor di più la probabilità che uno ione raggiunga il catodo.

Nel regime di *scarica a bagliore* la ricombinazione statistica di un elettrone e di uno ione porta ad un rilascio di energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche nel campo del visibile e degli UV con conseguente generazione di una fonte luminosa direttamente osservabile, dando spiegazione dell'etimologia del nome di questa zona della caratteristica tensione-corrente.

A questo punto, se la tensione ai capi delle piastre viene ulteriormente aumentata si osserva un progressivo aumento di luminosità fino a quando non si verifica un secondo brusco calo di tensione dovuto alla generazione di un flusso continuo e concentrato di un'elevata densità di corrente attraverso delle scariche elettriche ben definite e visibili denominate archi, da cui deriva il nome identificativo di questo ultimo regime.

Il plasma è un sistema complessivamente neutro costituito da specie di carica opposta: nell'insieme queste si muovono come fossero un corpo unico, ma in realtà esiste una scala spaziale massima, al di sotto della quale queste si muovono indipendentemente che prende il nome di *lunghezza di Debye*. Questo parametro è funzione di una condizione di equilibrio che si viene a creare all'interno del plasma secondo cui il campo elettrico che genera il plasma tende ad imporre ad elettroni e ioni un moto caratteristico in direzioni tra loro opposte, ma appena questi si allontanano vicendevolmente si viene a creare un secondo campo elettrico, definito *ambipolare* e di segno opposto rispetto a quello applicato dall'esterno, che tende a riportare le specie nella posizione iniziale opponendosi al loro reciproco allontanamento. Questa forza di richiamo dovrà essere confrontata con l'energia cinetica, dovuta all'agitazione termica delle particelle stesse, per cui si potranno osservare due fenomeni distinti: se l'energia delle particelle è maggiore della forza esercitata dal campo elettrico intrinseco al sistema si osserverà diffusione ambipolare, altrimenti si avrà diffusione libera delle specie che intraprenderanno così dei moti tra loro indipendenti. Ad ogni valore di energia cinetica che le particelle possono assumere corrisponderà una distanza massima entro cui queste potranno muoversi liberamente e indipendentemente senza risentire dell'interazione con le cariche contenute nel sistema. Poiché la situazione di neutralità elettrica può essere mantenuta esclusivamente se le specie presenti sono soggette a diffusione ambipolare, allora un plasma potrà essere definito tale solo quando è rispettato il presupposto per cui le dimensioni del sistema in esame siano molto maggiori della lunghezza di Debye considerata in quelle date condizioni energetiche.

La lunghezza di Debye (λ_D) è definita dalla seguente formula:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n(0)}} \quad (2.6)$$

dove

ϵ_0 : costante dielettrica del vuoto

k_B : costante di Boltzmann

T : temperatura del plasma

$n(0)$: densità di carica al centro del plasma

Al di fuori della così detta sfera di Debye il comportamento ambipolare è dominante e si verificano continui urti tra le diverse specie presenti nel sistema dovuti alle interazioni elettriche a lungo raggio tra le stesse. Il susseguirsi di questi fenomeni dà origine a quelli che vengono definiti moti collettivi che possono essere efficacemente modellati da un sistema di oscillatori armonici, di cui è possibile ricavare la frequenza di oscillazione caratteristica definita come il rapporto tra la velocità media del moto delle cariche e la lunghezza di Debye. La frequenza così ricavata è funzione delle condizioni operative in cui il plasma viene generato e viene dunque definita *frequenza di plasma*.

2.2.3 Il sistema per il vuoto

Il vuoto è una condizione fondamentale per tutti i processi di sintesi di film sottili, sia per garantire la pulizia della camera di deposizione evitando eventuali contaminazioni, sia per favorire il percorso degli atomi dal target al substrato. Inoltre, nello specifico del processo di sputtering, il vuoto è anche necessario per la creazione del plasma. I sistemi di pompaggio per la generazione del vuoto sono numerosi e si basano tipicamente su funzionamenti tra loro distinti, tra cui le pompe *entrainment* e quelle *gas transfer*. Le prime sfruttano la condensazione o la reazione chimica delle molecole di gas sulle superfici interne al reattore, mentre le seconde trasportano fisicamente il gas dall'interno all'esterno della camera. Queste ultime si possono ulteriormente suddividere nelle pompe *positive-displacement* e quelle *kinetic vacuum*, di cui le più conosciute sono rispettivamente la pompa rotativa e quella turbomolecolare, che vengono in genere utilizzate in serie in modo da raggiungere un medio livello di vuoto (10^{-2} mbar) con la prima per poi spingersi nell'ultra-alto vuoto (10^{-6} mbar) con la seconda [23].

Le pompe rotative sono indubbiamente le più comunemente utilizzate, essendo più che sufficienti per numerose applicazioni industriali e comunque indispensabili come primo step nell'utilizzo di pompe in serie per raggiungere livelli di vuoto più spinti. Questo tipo di pompa consiste in un rotore, posizionato decentrato rispetto alla camera cilindrica entro cui ruota, su cui sono montati dei pannelli caricati a molla che suddividono lo spazio tra il rotore e il cilindro in diversi vani a volume variabile. Quando il gas è in entrata alla pompa, questo si distribuisce in uno dei vani che all'inizio avrà il massimo suo volume, poi durante la rotazione il vano si riduce in volume e il gas entra in compressione per essere quindi espulso alla pressione atmosferica all'uscita della pompa [Figura 2.28]. Tipici valori della velocità di pompaggio si aggirano intorno ai 300 L/s.

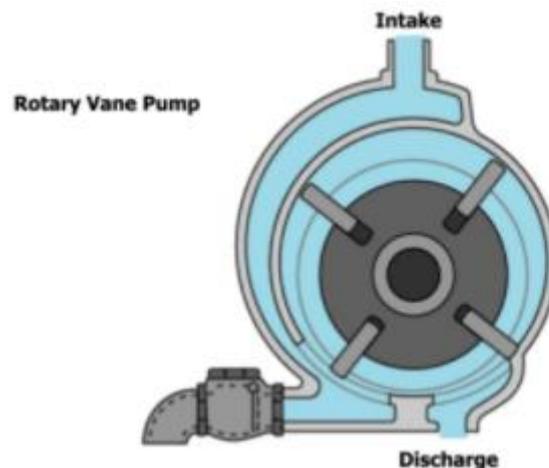


Figura 2.28: Vista in sezione di una pompa rotativa a vani [23].

Anche la pompa turbomolecolare sfrutta uno spostamento fisico delle molecole di gas dall'interno all'esterno della camera di deposizione, ma in questo caso le molecole sono indirizzate lungo una specifica direzione in seguito agli urti impartiti da una turbina rotativa, la cui velocità di rotazione è linearmente dipendente con il livello di compressione raggiunto. Il sistema prevede un compressore verticale in cui sono disposti in modo alternato numerosi statori e rotori, dove il gas viene catturato, compresso e distribuito sul livello inferiore dove intraprende un'ulteriore compressione [Figura 2.29]. Infine, gli elevati livelli di compressione di questa pompa, in combinazione con velocità di pompaggio fino a 10^3 L/s, evitano il problema

del retro-flusso dell'olio, utilizzato come lubrificante e isolante. Le pompe turbomolecolari, anche se costose, rappresentano uno strumento indispensabile in ogni tipo di processo di deposizione e di tecnologia di caratterizzazione superficiale.

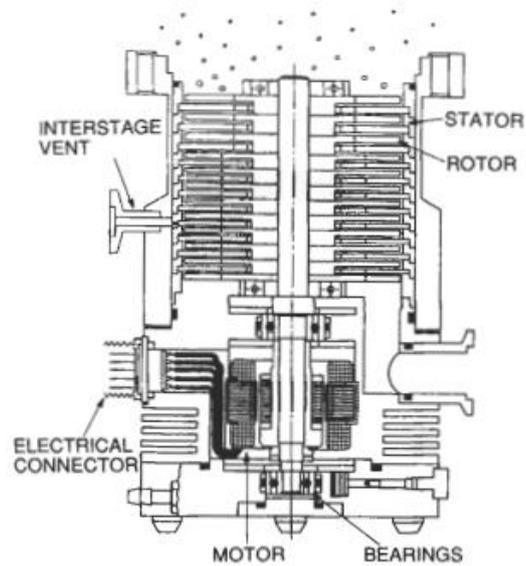


Figura 2.29: Schema in sezione di una pompa turbomolecolare [23].

2.3 Crescita e struttura dei film sottili

La formazione dei film sottili è il risultato della condensazione di atomi mobili su una superficie, gli *adatom*, che nella maniera di coalescere tra di loro danno vita alla struttura del film stesso [24]. Le proprietà meccaniche, fisiche e chimiche del film dipendono da quattro fattori principali che influenzano la formazione del rivestimento:

- Condizioni del substrato: la sua morfologia superficiale, il suo stato chimico e la stabilità della superficie.
- Parametri di processo e geometria del sistema: angolo di incidenza degli *adatom* e relativo flusso, temperatura del substrato e contaminazione gassosa.
- Condizioni di crescita del rivestimento: mobilità superficiale degli *adatom* e meccanismo di nucleazione.
- Fase di post-deposizione: deformazioni termiche e reazioni ambiente-rivestimento.

In generale, la formazione di un film sottile passa sempre attraverso i due processi di nucleazione e crescita, secondo una serie di step che possono essere così elencati:

1. Le unità atomiche del target, impattando con il substrato, perdono la componente di velocità normale alla superficie e vengono quindi fisicamente adsorbite sulla superficie.
2. Tuttavia, non essendo in equilibrio termico con il substrato, gli *adatom* incominciano a muoversi randomicamente lungo la superficie interagendo tra loro e formando *cluster* di più grosse dimensioni.
3. Questi *cluster*, definiti anche *nuclei*, possono o meno essere termodinamicamente instabili a seconda delle condizioni di deposizione. Al di sotto di una taglia critica tendono quindi a desorbire dalla superficie, altrimenti, superata la barriera energetica di nucleazione, i *nuclei* vengono considerati stabili e rimangono chemisorbiti sulla superficie.
4. La formazione di *nuclei* stabili procede fino ad un livello di saturazione che ne definisce la relativa densità superficiale, funzione di una serie di parametri di deposizione che influenzano la termodinamica del processo. A questo punto i *nuclei* possono accrescersi sia lateralmente per diffusione superficiale degli *adatom*, che perpendicolarmente per impatto diretto dalla specie incidente, anche se il primo fenomeno è in questa fase molto più preponderante rispetto al secondo. Si formano così quelle che vengono definite *isole*.
5. Lo step successivo è quello in cui le *isole* cominciano a coalescere tra di loro cercando di ridurre la loro energia superficiale secondo un meccanismo molto simile alla sinterizzazione.
6. Queste continuano ad aggregarsi e crescere tra di loro fino a creare un *network* discontinuo in cui rimangono canali di substrato non rivestito tra le *isole* stesse, che verranno poi riempite fino a formare un film continuo su tutta la superficie.

La fase iniziale di nucleazione e crescita può avvenire secondo tre configurazioni diverse, tra cui quella ad isole, del tipo Volmer-Weber, quella a strati, del tipo Frank-van der Merwe e infine quella mista, del tipo Stransky-Krastanov [Figura 2.30], anche se il meccanismo più comune è il primo.

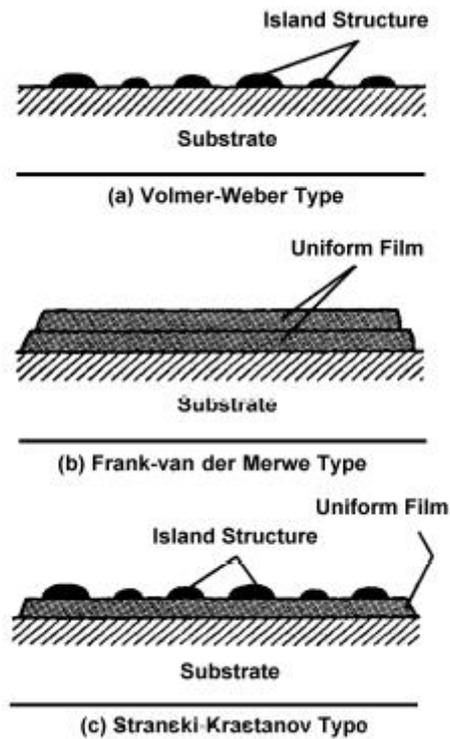


Figura 2.30: Meccanismo di crescita ad isole (a), a strati(b) e misto (c) [24].

In ogni caso, il tipo di crescita che si verifica è governato dall'energia superficiale del film (γ_f), da quella del substrato (γ_s) e da quella interfacciale tra film e substrato (γ_{sf}). L'equilibrio tra le tre tensioni superficiali, definito dall'equazione di Young (2.7), impone un certo angolo di contatto (θ) tra il film e il substrato [Figura 2.31].

$$\gamma_s = \gamma_{sf} + \gamma_f \cos \theta \tag{2.7}$$

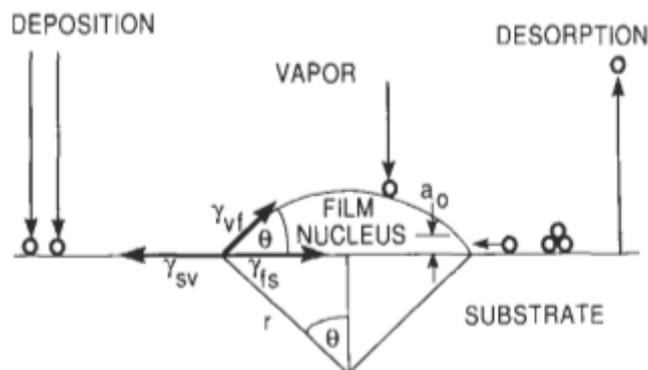


Figura 2.31: Schema del processo di crescita di un film sottile con angolo di contatto [24].

Quindi, nella crescita ad isole $\theta > 0$, per cui:

$$\gamma_s < \gamma_{sf} + \gamma_f \quad (2.8)$$

Al contrario, nella la crescita a strati $\theta = 0$, per cui:

$$\gamma_s = \gamma_{sf} + \gamma_f \quad (2.9)$$

Infine, per il meccanismo misto:

$$\gamma_s < \gamma_{sf} + \gamma_f \quad (2.10)$$

A meno di specifiche eccezioni, la formazione e crescita dei nuclei avviene secondo direzioni cristallografiche casuali. Questo porta ad una disomogeneità cristallina tra le isole che dovranno successivamente coalescere tra loro provocando, oltre che la formazione di bordi di grano, l'incorporazione di numerosi difetti puntuali e di linea all'interno del film. In ogni caso, la maggior parte dei film sottili sono caratterizzati da grani cristallini di taglia così ridotta (fino a 20 Å) da rendere la struttura sostanzialmente amorfa. Inoltre, dopo che il primo film continuo si è formato, la crescita prosegue in modo anisotropico secondo strutture colonnari normali alla superficie, la cui dimensione laterale è determinata dalla densità dei nuclei nella prima fase di formazione e crescita, mentre l'altezza corrisponde allo spessore del film stesso.

Come spiegato, gli adatomi che impattano sul substrato verranno inglobati da un centro di nucleazione secondo un fattore probabilistico dettato da leggi termodinamiche, che coinvolge l'energia di adsorbimento superficiale e la barriera energetica per la diffusione superficiale. Nello specifico, quando un adatomo raggiunge la superficie, questo permane su di essa per un tempo di residenza medio (τ_s), calcolato come:

$$\tau_s = \tau_p \exp\left(\frac{E_{ad}}{kT}\right) \quad (2.11)$$

dove τ_p è il periodo di oscillazione degli adatomi perpendicolarmente alla superficie (pari a $1/\nu$ con frequenza di vibrazione tipicamente intorno ai 10^{12} s^{-1}), e E_{ad} l'energia di adsorbimento sul substrato. Se $E_{ad} \gg kT$ allora gli resteranno adsorbiti sulla superficie, altrimenti evaporeranno in fretta per ritornare nel gas di deposizione. In caso di adsorbimento sufficientemente stabile gli adatom, ancora altamente energetici, raggiungono l'equilibrio termico con il substrato dopo avere diffuso superficialmente per un certo tempo (τ_d):

$$\tau_d = \tau_v \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2.12)$$

dove E_d rappresenta la barriera energetica per la diffusione superficiale, mentre τ_v è il periodo di oscillazione degli adatom parallelamente alla superficie con valori comparabili

all'oscillazione perpendicolare. Quindi, la distanza media percorsa superficialmente dagli adatomi prima di desorbire, durante la quale però potranno eventualmente legarsi ad un nucleo e stabilizzarsi, vale:

$$X = \sqrt{D_s \tau_s} \quad (2.13)$$

con

$$D_s = \frac{a_0^2}{\tau_d} \quad (2.14)$$

dove a_0 rappresenta il passo reticolare degli atomi superficiali del substrato. Dal momento che τ_p è circa uguale a τ_v , X può essere espressa da:

$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{ad} - E_d}{2kT}\right) \quad (2.15)$$

mettendo in evidenza come la diffusione degli adatomi e la relativa probabilità di aggregazione con un nucleo è fortemente dipendente da E_{ad} e E_d . Ad esempio, per elevati valori dell'energia di adsorbimento e per bassi valori della barriera energetica alla diffusione si ha una maggiore crescita dei nuclei e infine una struttura cristallina con grani più estesi.

2.3.1 Conseguenze strutturali del processo di crescita

Le caratteristiche fisiche e meccaniche del rivestimento dipendono da un lato dalle proprietà chimiche e fisiche del substrato (composizione e morfologia superficiale) e dall'altro dalle condizioni di deposizione (energia cinetica e angolazione delle specie incidenti, velocità di deposizione, pressione parziale del gas e relativa composizione, *sticking coefficient* ed eventuali impurità).

La microstruttura è fortemente influenzata dal livello di pressione del gas di deposizione e dalla mobilità degli adatomii sul substrato. In particolare, l'ampiezza laterale dei grani aumenta la diminuzione di pressione e l'aumento della mobilità, ottenibile ad esempio incrementando la temperatura del substrato. Lo stesso effetto lo si può ottenere con un trattamento di ricottura post-deposizione, ma in entrambi i casi il fenomeno è tanto più influente quanto più è spesso il film realizzato. Inoltre, generalmente la dimensione dei grani aumenta anche con lo spessore del film, ma fino ad un certo livello limite in seguito alla ricristallizzazione di nuovi grani colonnari su quelli sottostanti precedentemente formati. Infine, la mobilità degli atomi può anche essere incentivata aumentando l'energia con cui questi giungono sulla superficie stessa. Tuttavia, questo è vero entro un certo valore massimo dopo il quale essi subiscono impiantazione nel substrato con conseguente crollo della mobilità e diminuzione della taglia dei grani [Figura 2.32].

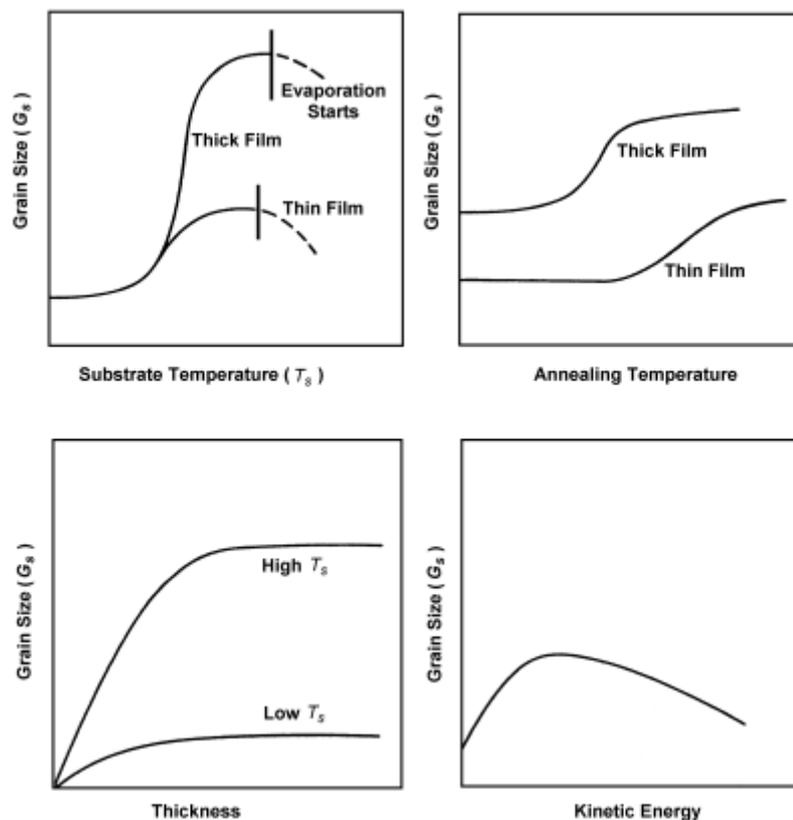


Figura 2.32: Effetto di alcuni parametri di deposizione sulla taglia dei grani cristallini [24].

Per quanto riguarda la rugosità superficiale e la densità del film ottenuto, si osserva un comportamento opposto nei confronti della temperatura del substrato, nel senso che un aumento di quest'ultima porta ad una struttura granulare più grossolana con conseguente aumento di

rugosità e diminuzione di densità. La rugosità è definita dal *roughness factor*, ovvero il rapporto tra l'area effettiva e l'area geometrica del rivestimento [Figura 2.33].

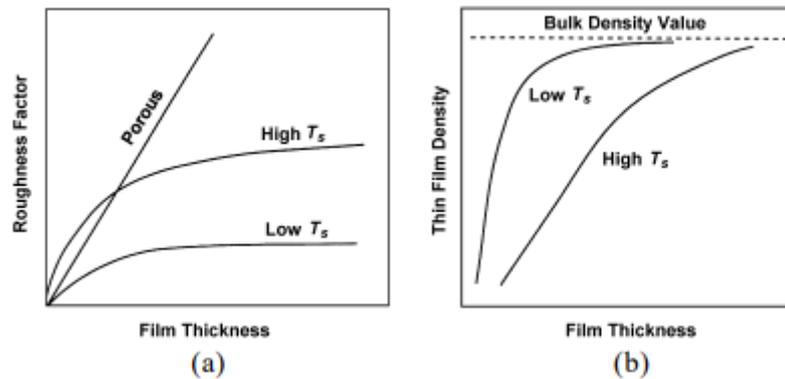


Figura 2.33: Andamento del fattore di rugosità (a) e della densità (b) del film in funzione del suo spessore [24].

Invece, l'adesione del film al substrato è fortemente dipendente dalla compatibilità chimica e pulizia di target e substrato, nonché dalla morfologia superficiale di quest'ultimo. In generale, l'adesione migliora con l'aumentare dell'energia cinetica delle specie incidenti, l'energia di assorbimento degli adatomii sulla superficie e la densità dei siti di nucleazione iniziali. In ogni caso, durante la formazione del film si assiste sempre all'accumulo di stress interni dovuti ad esempio ad una differenza dei coefficienti di dilatazione termica e/o ad un *mismatch* del passo reticolare tra substrato e rivestimento. Questo stress interno dovrà quindi essere confrontato con la forza adesiva del rivestimento per valutare la possibilità di eventuali delaminazioni. In termini energetici, l'energia elastica volumica (μ_v) contenuta nel rivestimento viene calcolata come:

$$\mu_v = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (2.16)$$

dove E è il modulo di Young del materiale del rivestimento, mentre σ è lo stress interno accumulato. Quindi, l'energia immagazzinata per unità di superficie (μ_s) vale:

$$\mu_s = \mu_v d = \frac{\sigma^2 d}{2E} \quad (2.17)$$

dove d è lo spessore del rivestimento. Quando μ_s è maggiore dell'energia adesiva del rivestimento si verifica delaminazione. Quindi, per ogni valore di forza adesiva esiste uno spessore critico oltre il quale si avrà decoesione tra film e substrato.

2.3.2 Modello SZM

Tipicamente, le prime fasi della nucleazione e crescita del film ne influenzano le caratteristiche della sezione vicina all'interfaccia in base al tipo di interazione con il substrato. Questo si verifica fino ad uno spessore di circa 100 nm, oltre il quale il rivestimento stabilisce un suo proprio meccanismo di crescita. La morfologia del film così ottenuto può essere ottenuta da un modello strutturale a zone (*structure zone model, SZM*), che è stato per la prima volta applicato da Movchan & Demchishin nel 1969 per la deposizione di rivestimenti in vuoto tramite evaporazione. Il modello, che prevedeva inizialmente tre zone microstrutturali distinti, è stato successivamente implementato per descrivere la deposizione di rivestimenti tramite sputtering con una quarta zona, la zona T. Quindi, la formazione di una o dell'altra struttura viene valutata in base a due parametri, tra cui la pressione del gas di deposizione e il rapporto tra la temperatura del substrato con la temperatura di fusione del rivestimento [Figura 2.34].

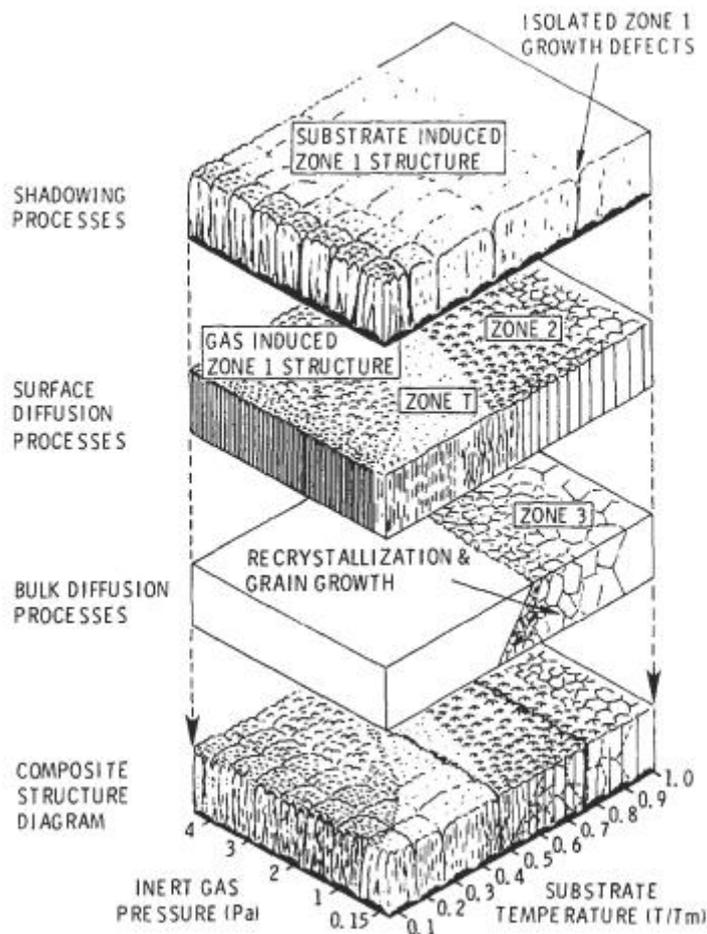


Figura 2.34: Illustrazione delle zone microstrutturali individuate del SZM [24].

Nella zona 1, gli atomi non sono sufficientemente energetici da potersi muovere per diffusione superficiale e la loro mobilità risulta quindi fortemente limitata. Questa condizione si verifica in condizioni di bassa temperatura del substrato, con un ampliamento dell'intervallo delle temperature per maggiori pressioni del gas di deposizione dove si verifica interferenza e perdita energetica delle specie incidenti per effetti di scattering. Si viene a creare una struttura colonnare molto fine, data l'elevata densità dei siti di nucleazione iniziale, con porosità estesa

al confine colonnare per effetto della ridotta diffusione superficiale che non riesce quindi a dominare l'effetto geometrico di *shadowing* da parte delle colonne stesse. Di fatto, lo sviluppo colonnare in verticale non permette l'impatto degli adatomi nelle valli tra una colonna e l'altra, con un effetto ancora più pronunciato nel caso di angolo d'incidenza delle specie incidenti diverso da quello normale alla superficie e/o deposizione su di un substrato con un'alta rugosità superficiale. In questa zona, la superficie del rivestimento risulta avere un'elevata area superficiale con un'apparenza mossa e corrugata. Infine, è importante evidenziare come dal momento che la crescita colonnare è funzione strettamente della morfologia superficiale del substrato, dell'angolo d'incidenza degli adatomi e della loro mobilità superficiale, questa si verifica in entrambi i materiali cristallini e amorfi. Infatti, anche se le colonne possono essere di taglia micrometrica, i grani cristallini possono essere di taglia molto inferiore o addirittura non manifestarsi.

La zona T, introdotta in un secondo momento per la deposizione di rivestimenti tramite sputtering, presenta caratteristiche intermedie tra la zona 1 e la 2. Si manifesta nelle stesse condizioni della zona 1, ma con una morfologia fibrosa, più omogenea, dovuta al bombardamento energetico di specie neutre rimbalzate sul target durante il processo di sputtering che portano all'erosione della punta delle colonne, esponendo così maggiormente le valli alle specie incidenti.

Invece, nella zona 2, che si verifica a più alte temperature del substrato, il processo di crescita è dominato dalla diffusione superficiale degli adatomi permettendo la densificazione dei bordi colonnari. La superficie si presenta quindi molto liscia e omogenea, anche se l'originaria morfologia colonnare si mantiene inalterata.

Al contrario, ad ancor più alte temperature del substrato, nella zona 3, si osserva ricristallizzazione, crescita dei grani ed ulteriore densificazione in virtù dell'attivazione di processi di diffusione volumica.

2.3.3 Rivestimenti tribologici

Nei paesi industrializzati, si stima che l'attrito rappresenti un costo annuale medio compreso tra il 5 e il 7 % dei rispettivi PIL e che circa un terzo della risorsa energetica sia utilizzata in attrito, direttamente o indirettamente attraverso le più svariate attività di corpi meccanici in movimento. Quindi, sia dal punto di vista energetico che da quello ambientale, la riduzione dell'attrito e la riduzione dell'usura rappresentano un'importante sfida nel mondo della tribologia. In questo campo, l'utilizzo di rivestimenti tribologici si è da decenni dimostrato un modo efficace, economico e veloce di affrontare il problema. Questo tipo di rivestimenti possono essere classificati in *soft* e *hard* in base alla loro durezza, minore o maggiore di 10 GPa. I rivestimenti morbidi (realizzati in materiali quali plastiche, metalli teneri e con strutture lamellari) sono tipicamente utilizzati per la riduzione dell'attrito, mentre i rivestimenti duri (composti da ossidi, carburi, nitruri e alcuni composti del carbonio) sono invece progettati per ridurre l'usura e aumentare la vita utile del componente [13].

Lo sviluppo e l'avanzamento tecnologico dei rivestimenti tribologici ha portato a numerose innovazioni negli anni, tra cui la nascita di numerose configurazioni e strutture diverse, ognuna con l'apporto di specifici vantaggi per il sistema considerato. Oltre al rivestimento singolo, si possono distinguere strutture a gradiente, *sandwich*, multistrato e *superlattice*, che hanno tutte la funzione, su diversi gradi di intensità, di ridurre la differenza tra le proprietà fisiche e chimiche esistenti tra substrato e rivestimento, quali coefficienti di dilatazione termica, durezza, modulo di Young e adesione. Inoltre, le ultime due strutture possono anche aumentare la tenacità a frattura del sistema tramite meccanismo di deviazione della propagazione della cricca lungo le interfacce tra i vari strati. Tra le altre configurazioni si ricordano i rivestimenti multicomponente, che si basano sulla combinazione di proprietà di materiali differenti come nella tecnologia dei materiali compositi, i nanostrutturati, che sfruttano la legge di Hall-Patch per aumentare lo snervamento, la durezza e la tenacità del rivestimento (al diminuire della taglia dei grani cristallini fino ad un certo valore critico oltre il quale la struttura risulta amorfa) e quelli *adaptive*, che adattano le loro proprietà in base alle variazioni fisiche e chimiche dell'ambiente in cui operano [Figura 2.35].

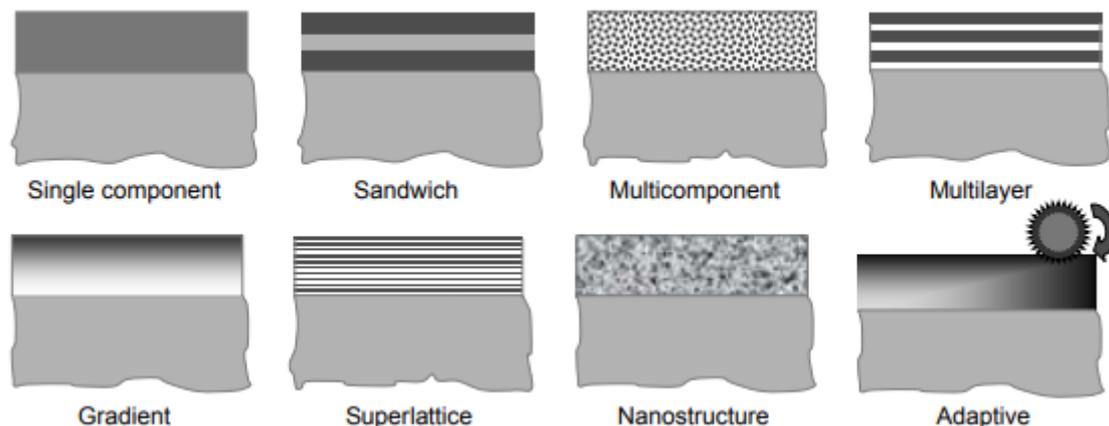


Figura 2.35: Configurazioni delle diverse strutture di rivestimenti tribologici [13].

Quando un rivestimento è utilizzato per un'applicazione tribologica, i requisiti che vengono solitamente richiesti soddisfare includono la riduzione dell'attrito e l'aumento della resistenza all'usura.

La forza di attrito che si sviluppa tra due superfici in strisciamento reciproco può essere considerata come dovuta a due principali fattori: l'adesione, sotto forma di giunzioni e saldature, delle superfici stesse e la deformazione delle superfici, in termini di graffio e/o scalfittura, a seguito di interazione con asperità, detriti e corpi terzi estranei. Tuttavia, la prima è tipicamente preponderante rispetto alla seconda per cui la forza di attrito ($F_{attrito}$) può essere espressa come:

$$F_{attrito} = F_{adesione} + F_{deformazione} \sim F_{adesione} = A \cdot s \quad (2.18)$$

dove A è l'area reale di contatto, con $A=P/\rho$, s e ρ sono rispettivamente la resistenza al taglio e il carico di snervamento del materiale più morbido, mentre P è il carico normale applicato durante il moto. Il coefficiente d'attrito (μ) può quindi essere scritto come:

$$\mu = F_{attrito}/P = s/\rho \quad (2.19)$$

Quindi, per ottenere un basso coefficiente d'attrito, bisognerà avere un materiale con una bassa resistenza al taglio e un alto carico di snervamento. Nel caso di rivestimenti sottili, il carico viene sostenuto dal substrato, generalmente con elevate proprietà meccaniche, mentre lo strisciamento avviene sul film con bassa resistenza al taglio, ottenendo così ottime proprietà di scivolamento [Figura 2.36].

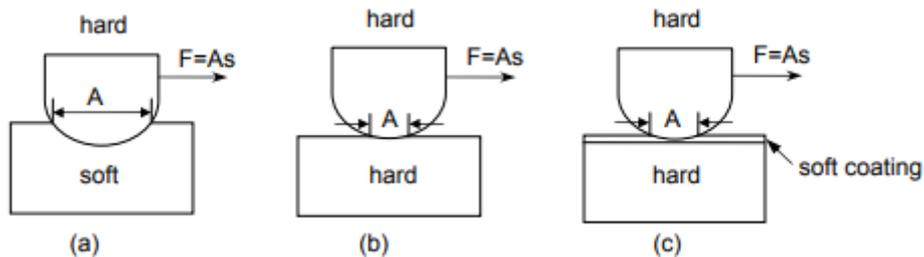


Figura 2.36: Rappresentazione della forza di attrito in caso di un materiale duro in strisciamento su di un materiale morbido (a), duro (b), e su un sistema di rivestimento.

Di contro, specialmente per componenti meccanici quali gli utensili da taglio, l'oggetto dell'indagine tribologica dei rivestimenti è principalmente l'usura. Questa viene definita come il fenomeno per cui si osserva asportazione di materiale da una superficie a seguito dell'interazione con un'altra superficie in moto relativo. In genere, si tratta di un fenomeno sempre presente entro un certo limite, ma a seconda delle condizioni di strisciamento (materiali protagonisti, tipo di moto e condizioni ambientali) il grado del danneggiamento subito può facilmente essere drastico con conseguente perdita funzionale del componente. I meccanismi di usura sono molteplici e descrivono diverse condizioni di danneggiamento superficiale [Figura 2.37].

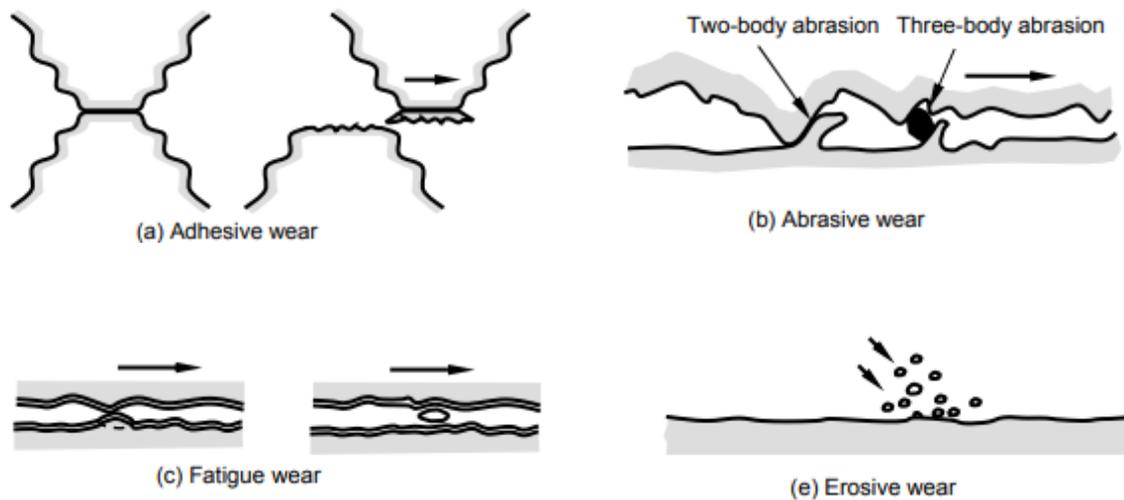


Figura 2.37: Schema dei diversi meccanismi di usura tra cui quella adesiva (a), abrasiva (b), a fatica (c) ed erosiva (e) [13].

Tra i meccanismi più comuni si ricorda l'usura adesiva, che si sviluppa tra materiali con materiali simili, sia fisicamente che chimicamente, attraverso la saldatura delle due superfici nei punti di asperità a seguito di locale surriscaldamento per attrito. Di contro, l'usura abrasiva si verifica ad opera delle asperità di un materiale duro su di un materiale morbido, causandone graffiatura e generazione di detriti a loro volta abrasivi. Invece, l'usura per fatica è caratteristica di un movimento ciclico di piccola ampiezza, ma di alta frequenza, che instaura un lento e progressivo danneggiamento sub-superficiale fino all'asportazione di detriti di importanti dimensioni dalla superficie del materiale più tenero. Infine, l'usura erosiva prevede il bombardamento su di una superficie di piccole particelle (micrometriche e/o millimetriche) immerse in un fluido, liquido o aeriforme, con particolare rilevanza sull'angolo d'incidenza delle stesse rispetto al danneggiamento provocato.

3. Materiali e metodi

Gli obiettivi della fase sperimentale prevedono l'ottimizzazione dei parametri di deposizione del processo di sputtering per l'ottenimento di rivestimenti TiN su substrato di Ti, per poi caratterizzarli meccanicamente e tribologicamente fornendo un confronto con le relative proprietà del UHMWPE, di modo da valutare l'eventuale applicazione di tali rivestimenti come solette di sci e snowboard.

Pressione del gas di deposizione, potenza di sputtering, temperatura di deposizione e distanza target-substrato sono stati calibrati per assicurare la massimizzazione del *deposition rate* e la minimizzazione delle difettosità morfologiche superficiali, oltre che per garantire la giusta stechiometria Ti:N per la formazione di TiN. Analisi XRD hanno invece permesso di determinare informazione cristallografiche sui film realizzati. Infine, prove di adesione substrato-rivestimento, corrispondente durezza, coefficiente d'attrito e relativa usura hanno permesso di caratterizzare quantitativamente la qualità dei film realizzati.

Sono stati prodotti 25 provini, di dimensioni 10 mm X 10 mm, di Ti su Si in atmosfera di Ar, a diverse pressioni del gas di deposizione e potenza di sputtering: le prime variabili tra 3.5 μbar , 5.5 μbar , 7.5 μbar , 9 μbar e 11 μbar , le seconde tra 50 W, 100 W, 200 W, 300 W e 400 W. Quindi, sono state selezionate le migliori condizioni in termini di *deposition rate* e ripetute in atmosfera di N₂, con pressioni del gas variabili tra 5.5 μbar , 7.5 μbar , 9 μbar e 11 μbar e potenze di 300 W, 400 W e 500 W. Successivamente, sono state selezionate le migliori condizioni in termini di *deposition rate* (7.5 μbar , 400 W e 7.5 μbar e 500 W) e riprodotte variando la miscela Ar:N₂ dell'atmosfera di gas, variabile tra 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10. Infine, sono state selezionate le migliori condizioni in termini di *deposition rate* (7.5 μbar e 400 W, con miscela Ar:N₂ dell'atmosfera di gas variabile tra 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) e ripetute con target di Ti e substrato di Ti a diverse distanze target-substrato, variabili tra 20 cm, 6 cm e 20 cm, per la produzione di rivestimenti TiN. Così, le migliori condizioni in termini di morfologia superficiale e composizione del film (7.5 μbar e 400 W, con miscela Ar:N₂ dell'atmosfera di gas variabile tra 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10, aventi distanza target-substrato di 6 cm ; 7.5 μbar e 400 W, con miscela Ar:N₂ dell'atmosfera di gas variabile tra 80:20 e 90:10, aventi distanza target-substrato di 2 cm) sono stati utilizzati per le prove meccaniche e tribologiche, con provini quadrati 30X30 mm nel primo caso e rotondi con raggio di 30 mm nel secondo) insieme a provini di UHMWPE. Inoltre, su un singolo campione di TiN (7.5 μbar , 400 W, miscela 80:20 e distanza target-substrato di 60 mm) sono state svolte analisi cristallografiche XRD.

I rivestimenti sono stati realizzati con lo sputtering KenosistecTM *custom made*, avente pompe rotativa e turbomolecolare LeyboldTM, catodi Armstrong ScienceTM e generatori DC HuttingerTM. Il *deposition rate* è stato valutato tramite analisi profilometriche con il profilometro Taylor HobsonTM Intra Touch Ultra. Le analisi morfologiche e composizionali sono state condotte rispettivamente con SEM NikonTM Jeol JCM 6000 Plus e EDS EDAX PV 990TM, mentre quelle cristallografiche con strumentazione XRD XPertTM presso il dipartimento DISAT del Politecnico di Torino.

I test di adesione sono stati svolti secondo la tecnica *tape test* con norma ASTM D3359, la durezza valutata con micro-durometro Vickers presso il DISAT del Politecnico di Torino, mentre le prove tribologiche sono state condotte con *pin on disk custom made* presente presso il laboratorio di metallurgia nella sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

3.1 Caratterizzazione morfologica, microstrutturale e composizionale

L'analisi morfologica permette di valutare la natura dei rivestimenti realizzati in termini di rugosità e compattezza superficiale ottenuta. Complementarmente, l'analisi composizionale fornisce la percentuale relativa degli elementi e composti che compongono il materiale. In ultimo, le due caratterizzazioni insieme forniscono informazioni qualitative e semi-quantitative sulla buona riuscita del processo di deposizione e complessiva qualità del rivestimento, identificando eventuali difetti considerevoli come un'elevata densità di macro-vuoti, presenza di contaminanti e/o composti non previsti. Le considerazioni morfologiche vengono dedotte attraverso la combinazione dell'analisi profilometrica e della microscopia elettronica a scansione (SEM), mentre i dati composizionali grazie all'analisi spettroscopica di diffrazione elettronica (EDS).

3.1.1 Profilometria

L'analisi profilometrica, oltre che fornire dati sulla rugosità superficiale del film, è volta a determinare la velocità di deposizione del processo di sintesi. In questo senso, è stato possibile inizialmente ottimizzare parametri quale pressione del gas di deposizione e potenza durante il processo di sputtering per ricavare le migliori condizioni volte a massimizzare la velocità di crescita del rivestimento. In generale, è infatti sempre preferibile un processo quanto più possibile veloce, così che nell'eventualità di un'industrializzazione si possano ottenere vantaggi in termini di aumento della produzione e relativa diminuzione dei costi di processo.

Tutti i substrati sono stati per metà dell'area coperti da una maschera di nastro adesivo e successivamente sottoposti alla deposizione del rivestimento tramite sputtering per 1 ora. Una volta tolto il nastro adesivo rimane uno scalino di altezza pari allo spessore del film realizzato che si misura tramite profilometria [Figura 3.1]. Dividendo questo spessore per il tempo di deposizione si determina quindi il *deposition rate* dei singoli processi al variare dei parametri.



Figura 3.1: Schema di un sistema substrato-rivestimento con particolare dello scalino realizzato con la maschera di nastro adesivo [25].

Le analisi profilometriche sono state condotte con il profilometro Taylor Hobson™ Intra Touch Ultra. Il macchinario è composto da una punta diamantata di raggio nanometrico vincolata ad un supporto rigido (cantilever), che vincolato ad una estremità può ruotare lungo il piano dell'asse Z. Tale rotazione è misurata da un trasduttore elettrico. Il supporto viene quindi posizionato in modo tale che la punta appoggi sulla superficie applicando una bassa forza e quindi movimentata lungo una direzione e lasciata libera di salire e scendere verticalmente per rotazione rispetto al vincolo. In questo modo, a meno di un errore legato all'ingombro fisico della punta stessa, questa segue le asperità superficiali secondo un profilo che viene nel frattempo registrato da un apposito sensore [Figura 3.2].

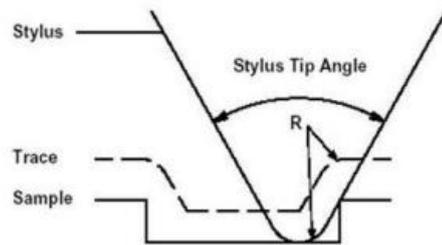


Figura 3.2: Schema del profilo tracciato dalla punta di analisi durante una misura profilometrica [25].

La punta viene lasciata scivolare dalla zona del substrato in cui è stato depositato il film rivestita verso la zona non rivestita in modo che la punta segua quanto più possibile un profilo fluido, evitando sobbalzi durante la salita del gradino. Inoltre, poiché il campione viene posto su un nastro biadesivo per evitarne il movimento, il piano di analisi non è mai perfettamente orizzontale, ma è sempre inclinato leggermente di un certo angolo. Quindi, il risultato grezzo fornito dal profilometro avrà un andamento complessivamente crescente o decrescente, ampliando la scala di valori registrati e rendendo difficile determinare la variazione di spessore dovuta allo scalino [Figura 3.4].

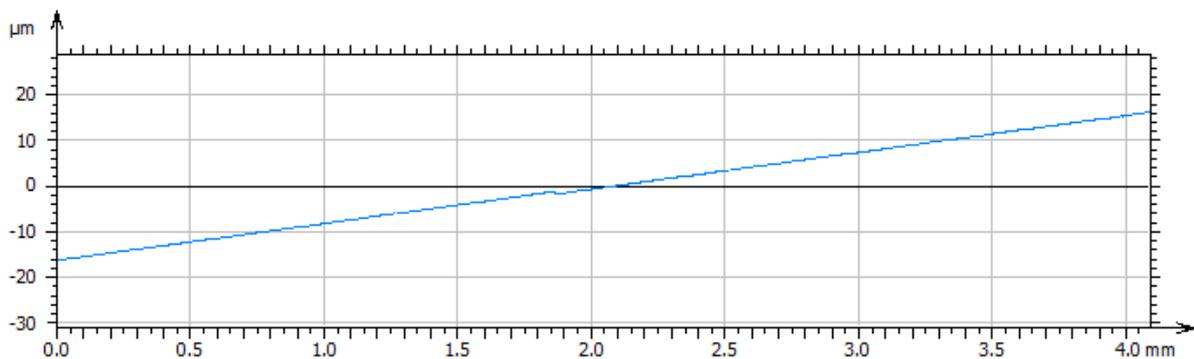


Figura 3.4: Risultato grezzo di un'analisi profilometrica.

Al fine di ottenere un dato più facilmente leggibile il grafico viene ruotato di angolo pari a quello d'inclinazione secondo una modifica definita *leveling*. In tal modo si elimina la curvatura indotta dalla misura. Riducendo poi la scala dei valori registrati si evidenzia la differenza di altezza in corrispondenza dello scalino [Figura 3.5].

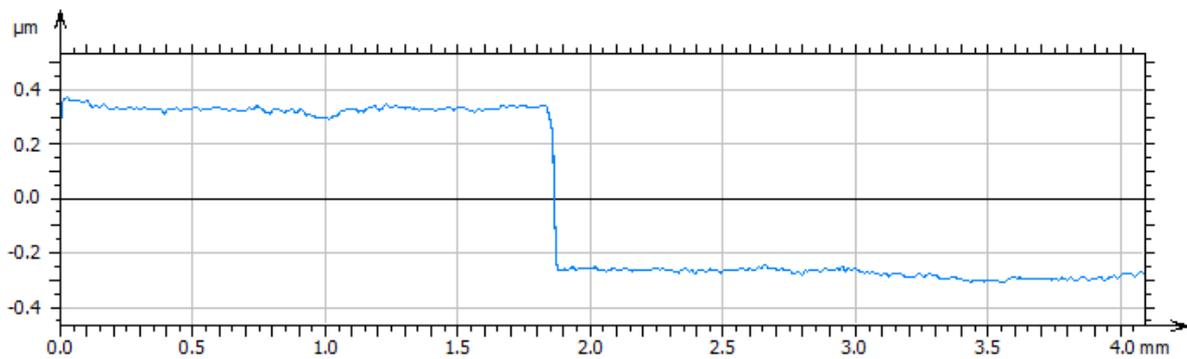


Figura 3.5: Andamento di un'analisi profilometrica dopo la modifica di *leveling*.

Infine, vengono selezionati due tratti di profilo, prima e dopo il gradino, la cui differenza dei rispettivi dati medi fornisce un approssimativo valore dell'altezza del gradino, in ultimo corrispondente allo spessore del film realizzato [Figura 3.6].

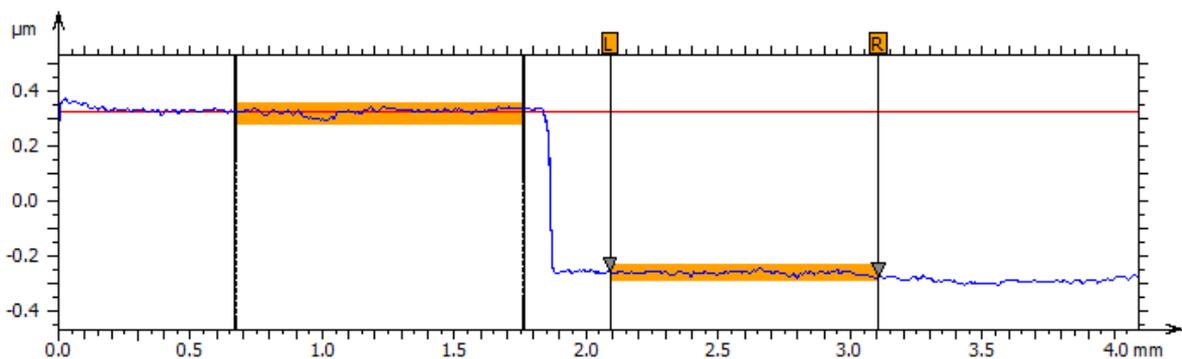


Figura 3.6: Determinazione dello spessore del film a partire dai dati forniti da un'analisi profilometrica.

Per ogni provino vengono effettuate 5 misure lungo diverse sezioni parallele tra loro, sia per verificare l'omogeneità dello spessore del film, sia per ottenere, in seguito alla media degli stessi, un valore corretto e con la relativa incertezza del misurando.

Inoltre, una volta individuate le sei coppie di pressione e potenza che garantiscono i più alti valori di *deposition rate* in atmosfera di Ar, le stesse deposizioni sono state replicate e analizzate in atmosfera di N₂ per valutare eventuali sostanziali modifiche negli spessori ottenuti. Infine, queste stesse analisi profilometriche sono state anche effettuate sui rivestimenti di TiN depositati su substrati di Ti durante l'ottimizzazione della temperatura come parametro del processo di deposizione.

3.1.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è tecnica di analisi superficiale che consiste nell'investire il campione con un fascio di raggi X, variando l'angolo d'incidenza e contestualmente acquisendo le eventuali direzioni di diffrazione e la relativa intensità. Infatti, i raggi X possono essere efficacemente diffratti lungo un certo angolo, a seguito di scattering elastico coerente di tutte le onde incidenti, esclusivamente rispetto un ben determinato piano cristallografico tipico dell'elemento preso in esame. In questo modo, è possibile determinare la presenza di specifici elementi all'interno della materia e la complessiva struttura cristallina.

Questo tipo di analisi è stata utilizzata per determinare l'eventuale cristallinità dei film realizzati, oltre che a ottenere un'ulteriore conferma degli elementi costituenti il rivestimento.

3.1.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM ed EDS)

L'indagine morfologica è accompagnata dall'ausilio di immagini ottenute tramite microscopia elettronica a scansione. In particolare, queste permettono di valutare la compattezza del film realizzato, evidenziando eventuali vuoti e/o difetti superficiali, fornendo anche importanti informazioni microstrutturali. A tal fine, questo tipo di analisi è stata svolta su tutti i provini realizzati: sia durante la fase di ottimizzazione dei parametri del processo di deposizione per valutarne la qualità, sia dopo prove meccaniche, tribologiche e adesive per determinare l'entità del danneggiamento superficiale e/o osservare il tipo di frattura avvenuta.

Questo tipo di strumento consiste in un microscopio che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e la superficie che s'intende analizzare, di contro al microscopio ottico che invece si basa sull'interazione con un fascio di luce nel visibile. I vantaggi nell'utilizzo degli elettroni risiedono nella possibilità di deviare il fascio in questione con estrema precisione attraverso l'utilizzo di campi elettro-magnetici esterni riuscendo a focalizzarlo in un'area fino a qualche nm, ottenendo così un'elevata risoluzione d'immagine. Inoltre, rispetto al classico microscopio ottico è possibile realizzare ingrandimenti 100K x, oltre che generare immagini con una più ampia profondità di campo [26]. Il sistema, dall'alto verso il basso, è composto da:

- La sorgente di elettroni per la generazione del fascio elettronico strumento dello studio. Questo può basarsi sia su un effetto di emissione termoionica che di emissione di campo. Nel primo caso un filamento di W viene riscaldato fino a fornire sufficiente energia agli elettroni per superare la barriera metallo/vuoto. Invece, nel secondo caso, un intenso campo elettrico viene applicato alla punta di un monocristallo di W fino a piegare la barriera energetica del vuoto e permettere il passaggio di elettroni per *effetto tunnel*.
- Le lenti elettromagnetiche per la deflessione del fascio elettronico. Queste sono formate da bobine metalliche per il passaggio di corrente e la generazione dei campi elettromagnetici richiesti. Inoltre, modificando l'apertura di queste lenti è possibile bloccare l'avanzamento degli elettroni più dispersi ottenendo un fascio maggiormente focalizzato.
- Il sistema di rilevazione dei segnali emessi dal campione e un sequenziale sistema elettronico in grado di generare un'immagine dagli stessi.

L'interazione tra il fascio elettronico e la superficie dà vita all'emissione di elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi x, che vengono quindi rilevati e trasmessi come segnale al software in grado di generare importanti informazioni morfologiche e composizionali. Inoltre, il volume d'interazione tra fascio e campione per l'emissione di questi segnali, tipicamente identificato con una geometria a pera, dipende in modo crescente con l'energia degli elettroni incidenti e in modo decrescente con il numero atomico dal materiale in esame in modo diretta [Figura 3.7].

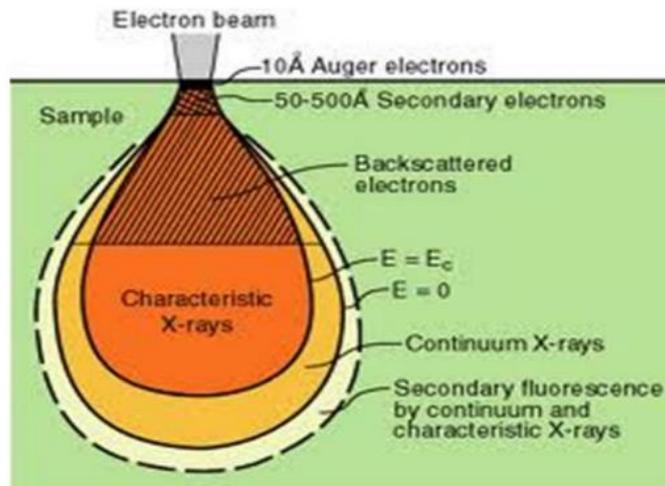


Figura 3.7: Schema della geometria del volume d'interazione tra il fascio elettronico e il campione durante un'analisi SEM [26].

Gli elettroni secondari (SE) sono elettroni di valenza del materiale emessi a seguito di urti anelastici con gli elettroni del fascio incidente. I SE posseggono una bassa energia, inferiore ai 50 eV, tale per cui soltanto quelli presenti superficialmente (nei primi 50 nm) sono in grado di fuoriuscire dal campione. L'emissione di questa specie è in grado di fornire informazioni topografiche e morfologiche sulla superficie, nel senso che le zone presenti sulla punta delle asperità emettono un maggior numero di SE, apparendo quindi più chiare, mentre le zone nelle valli emettono SE in numero minore, presentandosi più scure [Figura 3.8].

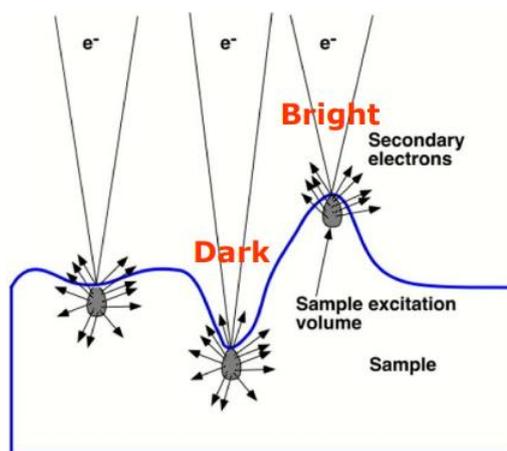


Figura 3.8: Emissione di elettroni secondari da una superficie [26].

Gli elettroni retrodiffusi (BSE) sono invece elettroni più altamente energetici (oltre i 50 eV), emessi dal campione in seguito ad urti elastici tra il fascio elettronico e i nuclei degli atomi del materiale in esame. Essendo la loro emissione fortemente dipendente dal numero atomico degli atomi con cui interagiscono, sono in grado di fornire un'immagine il cui contrasto è basato sulla diversa composizione delle regioni presenti superficialmente, determinando così informazioni qualitative sulla composizione del materiale. Inoltre, la loro maggiore energia gli permette di venire emessi da profondità fino a pochi μm .

Infine, poiché la generazione dell'immagine da parte del software si basa su informazioni fornite da elettroni emessi dal materiale, l'analisi di campioni non conduttivi genera un accumulo di carica con conseguente falsamento dei dati rilevati. In questo caso, i campioni subiscono il processo di metallizzazione, per cui vengono rivestiti da un film di materiale conduttivo, come Au, Cr o Pt, di uno spessore tipicamente non superiore a qualche nm, tale da risultare 'trasparente', senza quindi modificare il numero di elettroni emessi o la morfologia superficiale.

In questo studio, le immagini sono state ottenute con analisi SEM in seguito al rivestimento dei campioni con un sottile strato di Pt per mezzo di un apposito metallizzatore. Questo sia nel caso di rivestimenti metallici, come per i film in Ti, la cui resistività si è rilevata incrementata a causa del processo di deposizione, sia nel caso di rivestimenti per loro natura non conduttivi, quindi i film in TiN. La preparazione della prova consiste nel posizionare il campione su un apposito porta-campione metallico e fissarlo tramite un nastro bi-adesivo al grafene di natura conduttiva per assicurare il passaggio di corrente. Quindi, il sistema viene posizionato nella camera di analisi in cui viene creato il vuoto per poi procedere, tramite il software, ad impostare i parametri di ingrandimento, messa a fuoco e luminosità necessari ad ottenere un'immagine nitida e di qualità.

La spettroscopia a diffrazione elettronica EDS, invece, è un'analisi composizionale effettuata su un'area prescelta all'interno di un'immagine SEM precedentemente acquisita. Si basa sull'eccitazione di un elettrone di valenza ad un livello energetico superiore, in seguito all'interazione dell'atomo con il fascio elettronico, per poi ritornare al suo stato energetico fondamentale generando un raggio X di energia pari al salto elettronico. Ogni atomo possiede dei salti energetici ben specifici, per cui è possibile discriminare i differenti elementi costituenti il campione analizzato.

Le analisi EDS sono state utilizzate per valutare la presenza di elementi indesiderati all'interno del film. Ad esempio, sono state di fondamentale importanza per discriminare la distanza target-substrato tale da ottenere la giusta percentuale atomica degli elementi costituenti il rivestimento, oltre che ad individuare eventuali elementi terzi non previsti in fase di deposizione.

3.2 Caratterizzazione meccanica

Una volta ottimizzati i parametri di deposizione e avere selezionato i provini che meglio relazionino la massimizzazione del *deposition rate*, buona omogeneità della morfologia superficiale e composizione del film, la caratterizzazione meccanica permette di valutare la qualità dei rivestimenti nell'ottica della loro applicazione finale. In questo senso, verrà valutata la forza di adesione del rivestimento al substrato, la durezza del film, il suo coefficiente d'attrito e la relativa resistenza all'usura.

3.2.1 Tape test

La forza di adesione è stata valutata grazie alla prova di *tape test* secondo la normativa ASTM D3359-97 [48]. Si tratta di un'analisi semi-quantitativa che prevede di incidere due volte il campione con una lama dentata in direzioni tra loro perpendicolari di modo da creare una griglia sulla sua superficie. Successivamente si distende lo scotch sulla superficie, appositamente fornito dallo strumento con le caratteristiche di forza adesiva dettate dalla norma, per poi strapparlo d'impulso mantenendolo ad un angolo di 180° rispetto al campione. Infine, si valuta la percentuale di film distaccato dal substrato e trasferito sullo scotch, per poi confrontare tale valore con l'apposita scala di forze di adesione fornita dalla norma, da 5B (adesione eccellente) fino a 0B (adesione pessima) [Figura 3.9].

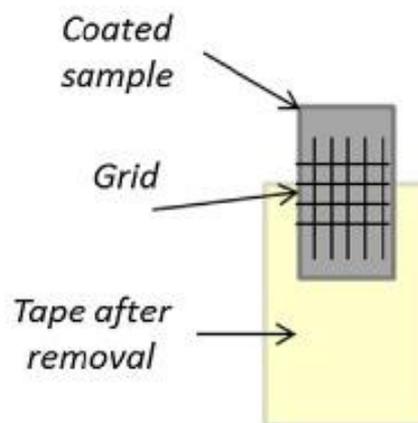


Figura 3.9: Schema di analisi *tape test* secondo la norma ASTM D3359-97 [48].

3.2.2 Micro-durezza Vickers (HV)

La prova di micro-durezza Vickers prevede di incidere la superficie del campione con un penetratore piramidale, con angolo al vertice di 136° con un determinato carico, variabile tra 1 gf e 1000 gf. Si misurano quindi le dimensioni dell'impronta lasciata dal penetratore osservando la superficie con un microscopio ottico, relazionandole alla durezza del campione [Figura 3.10]. Maggiore è la dimensione dell'impronta, minore è la durezza del campione.

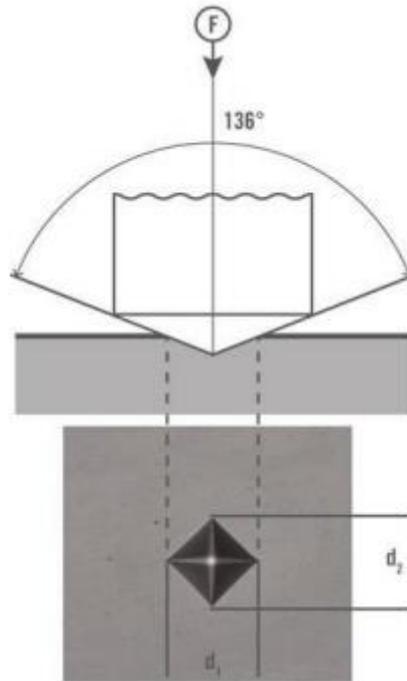


Figura 3.10: Schema della prova di micro-durezza Vickers.

Per le analisi adottate nella misura delle durezze dei campioni di TiN oggetto di studio si è utilizzato un micro-durometro Remet HX 1000 (Remet, Casalecchio di Reno (BO), Italy), con un carico applicato di 100 gf per un *dwell time* di 15s, in base a precedenti studi svolti in quest'ambito [1].

3.2.3 Coefficiente d'attrito

Il coefficiente d'attrito (*coefficient of friction* - c.o.f.) è stato valutato grazie alle prove *pin on disk* [Figura 3.11]. Questo tipo di analisi prevede un apposito strumento in cui il campione viene messo in rotazione ad una certa velocità angolare mentre una punta (*pin*) in metallo duro (o ceramico) ne strofina la superficie sotto un determinato carico. La prova procede per un tempo predeterminato, corrispondente a una certa distanza di strisciamento in relazione al raggio della traccia di usura, durante il quale una cella di carico registra la forza tangenziale applicata sul *pin* dovuta all'attrito generato. Infine, il c.o.f. viene calcolato istante per istante, quindi in funzione della distanza di strisciamento, dalla frazione tra la forza tangenziale rilevata e il carico normale applicato.

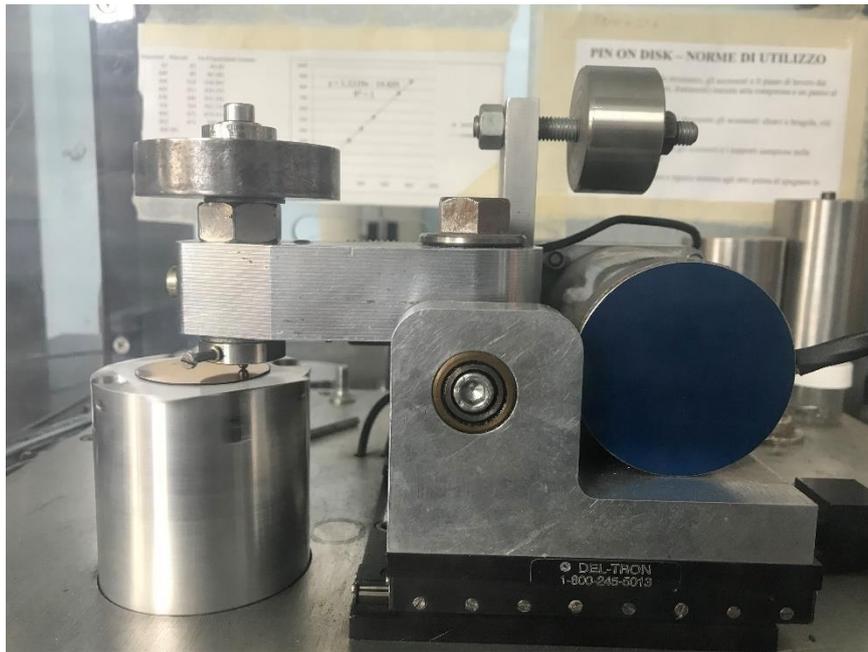


Figura 3.11: Apparato pin on disk per prove tribologiche.

Le prove sono state svolte utilizzando un *pin* di raggio 3 mm in WC, con un diametro della traccia di usura di 22 mm, velocità angolare di rotazione del campione pari a 60 rpm, corrispondente ad una velocità lineare di 0.24 km/h, un carico normale applicato di 2.5 N e un tempo di analisi di 385s, corrispondente ad una distanza di strisciamento di 30 m. Queste condizioni sono state determinate in maniera iterativa in seguito a diverse prove precedentemente svolte, in modo tale da non causare un immediato cedimento del rivestimento e potere osservare una progressiva variazione dell'andamento del c.o.f lungo la distanza di strisciamento percorsa.

3.2.4 Usura

Durante la prova *pin on disk* il campione analizzato viene usurato dall'azione di strisciamento del *pin* sulla sua superficie, provocando la formazione di una traccia d'usura [Figura 3.12].

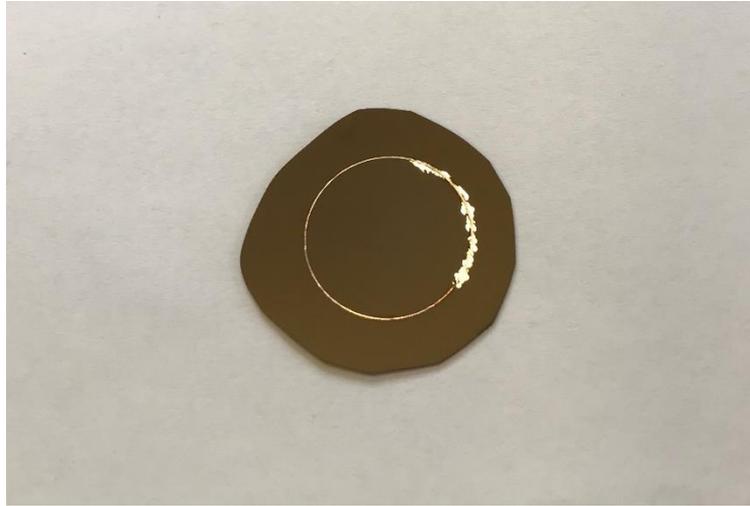


Figura 3.12: Traccia di usura in seguito a prove pin on disk.

La resistenza all'usura dei campioni viene valutata in base alla velocità di perdita di materiale durante la prova, secondo il parametro che viene definito *wear rate*. In questo caso, il volume di materiale perso è stato determinato sfruttando il solco della traccia d'usura, la cui profondità è stata acquisita da analisi profilometriche [Figura 3.13]. Quindi, la profondità è stata moltiplicata per la relativa larghezza e per la lunghezza della traccia stessa. Infine, il volume totale di materiale perso è stato diviso per la distanza di strisciamento percorso ottenendo il *wear rate*, ovvero una velocità di perdita di materiale [mm^3/m].

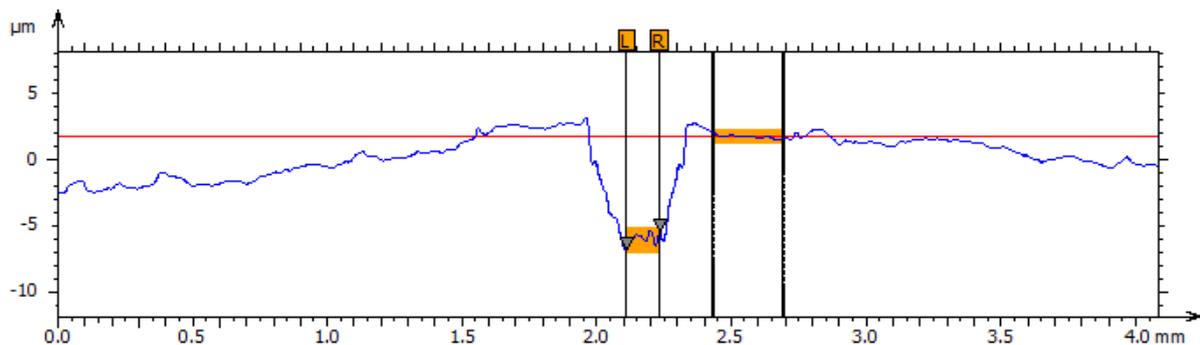


Figura 3.13: Tipica profilometria della traccia d'usura relativa alle prove tribologiche.

4. Risultati e discussione: ottimizzazione parametri di processo

In questo capitolo vengono analizzati e commentati i risultati delle prove di caratterizzazione morfologica e composizionale, effettuate tramite profilometria, immagini SEM e spettroscopia EDS, che hanno permesso l'ottimizzazione dei parametri del processo di sputtering. Nello specifico, lo studio profilometrico ha permesso di determinare la coppia di pressione del gas di deposizione e potenza di sputtering per la massimizzazione della velocità di deposizione. Di contro, l'indagine EDS ha reso possibile determinare, durante la deposizione di Ti in atmosfera di N₂, la temperatura di processo e la distanza target-substrato alle quali si osserva la formazione di TiN come rivestimento. Infine, le immagini SEM hanno consentito la verifica della qualità del film realizzato, evidenziando eventuali difetti superficiali.

4.1 Velocità di deposizione: pressione e potenza

In ambito industriale, per quanto riguarda la realizzazione di film sottili, è importante ottimizzare i parametri del processo di deposizione con il fine di massimizzare il *deposition rate*, aumentando così il volume di produzione. In questo studio, sono stati inizialmente realizzati 25 provini, depositando Ti su un substrato di Si in atmosfera di Ar, secondo tutte le possibili coppie di 5 diverse pressioni del gas di deposizione e 5 differenti potenze di sputtering (Tabella 3.1). Attraverso opportune analisi profilometriche (sotto-paragrafo 3.1.1) è stato possibile determinare, nelle condizioni più semplici (target di Ti e substrato in Si in atmosfera di gas inerte), le coppie di pressioni e potenze di maggior interesse per la massimizzazione del *deposition rate*. Così, i parametri di queste condizioni di deposizione notevoli sono stati poi utilizzati per la realizzazione di rivestimenti di Ti su Si in atmosfera di N₂, che sono stati quindi anch'essi indagati attraverso profilometria per verificare eventuali variazioni nella velocità di deposizione. Una volta individuata la coppia pressione-potenza desiderata, questa è stata impostata per tutte le successive deposizioni di TiN su Ti durante la fase di ottimizzazione della temperatura, la cui velocità di deposizione è stata comunque analizzata per valutare un'eventuale influenza di quest'ulteriore parametro.

4.1.1 Ti su Si – Ar 100%

Le analisi profilometriche sui primi provini realizzati (Tabella 3.1) sono servite a determinare la velocità di deposizione per ogni coppia delle diverse condizioni di pressione del gas e potenza di sputtering utilizzate. Quindi, a partire dai dati ottenuti si possono definire due andamenti tra loro collegati: uno riguardante la variazione del *deposition rate*, a pressione costante, in funzione della potenza [Figura 4.1] e l'altro relativo all'evoluzione dello stesso parametro, ma questa volta a potenza costante, in funzione della pressione [Figura 4.2].

Nel primo grafico si può notare un andamento complessivamente crescente all'aumentare della potenza, indipendentemente dalla pressione considerata. Questa tendenza è in concomitanza con il fatto che aumentando la potenza cresce il numero di ioni in grado di dare fenomeno di sputtering e scalzare un adatomo dal target, in ultimo incrementando il flusso di quest'ultimi verso il substrato. Inoltre, a parte le deposizioni effettuate a pressioni di 3.5 μbar che mostrano un *deposition rate* complessivamente più basso, gli andamenti e i valori delle rimanenti deposizioni a pressioni maggiori risultano analoghi. Tuttavia, non è stato possibile effettuare le deposizioni a 9 μbar e a 11 μbar con potenza di 400 W, probabilmente a causa del ridotto libero cammino medio degli urti tra gli elettroni primari e gli atomi del gas di modo che i primi non siano stati sufficientemente accelerati da avere sufficiente energia da causare la ionizzazione dei secondi. Infine, per le deposizioni a 400 W, i rivestimenti realizzati ad una pressione di 7.5 μbar hanno mostrato un *deposition rate* maggiore rispetto a quello dei film effettuati a 5.5 μbar , nel primo caso con i valori in assoluto più elevati, fino a 12 nm/min. Invece, nel secondo grafico si può osservare un andamento della velocità deposizione pressoché costante all'aumentare della pressione, nel caso di potenze di 50 W e 100 W. Di contro, nel caso di potenze di 200 W, 300 W e 400 W si riconosce il tipico andamento a campana (vedi figura 2.13) in cui all'aumentare della pressione si osserva inizialmente un aumento del *deposition rate* grazie ad una maggiore resa di sputtering, ma successivamente un decremento a causa di eccessivi fenomeni di scattering tra gli atomi del target in moto verso il substrato e gli atomi del gas. Ancora, i dati relativi alle deposizioni a 400 W e pressioni di 9 μbar e 11 μbar non sono presenti per i motivi esposti precedentemente. Infine, anche qui si nota come il valore più alto si riscontri in corrispondenza di una pressione di 7.5 μbar e una potenza di 400 W.

Di tutte le deposizioni effettuate sono state selezionate 7 coppie di pressioni e potenze che hanno mostrato i più alti valori del *deposition rate*, superiori agli 8.5 nm/min [Tabella 4.1], di modo che soltanto queste condizioni di deposizione notevoli siano replicate per i rivestimenti di Ti su Si in atmosfera di N_2 .

Deposition Rate Ti su Si - Ar 100%

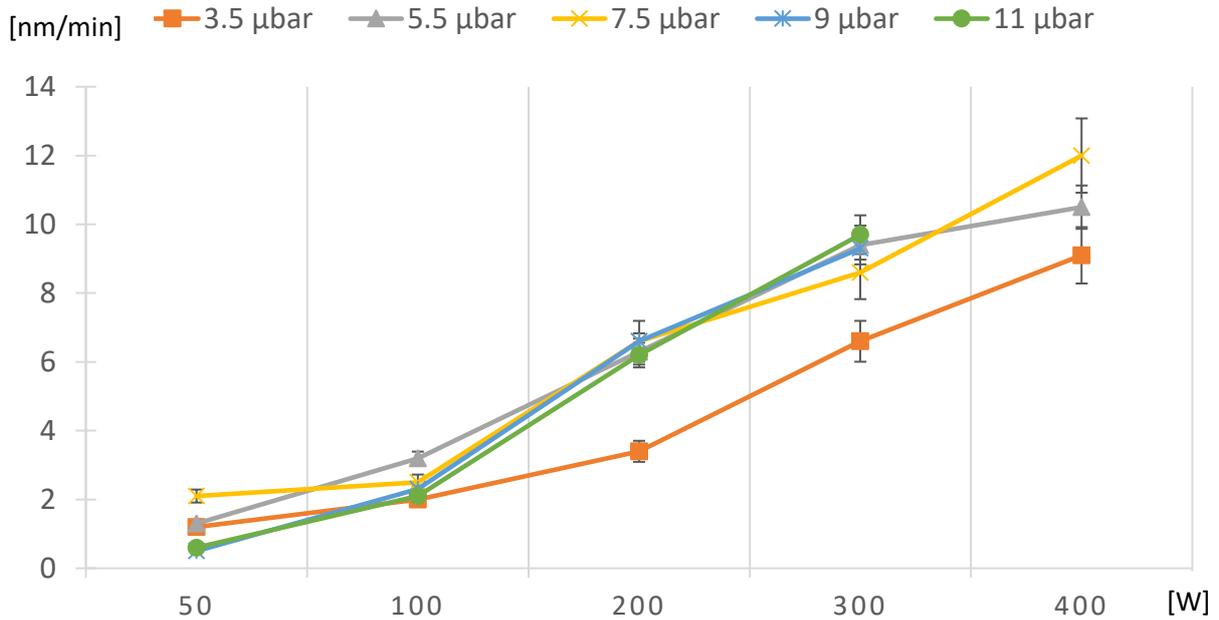


Figura 4.1: Andamento del *deposition rate* (nm/min) in funzione della potenza di sputtering (W) per diversi valori della pressione del gas di deposizione (μbar), per rivestimenti di Ti su substrato di Si in atmosfera di Ar.

Deposition Rate Ti su Si - Ar 100%

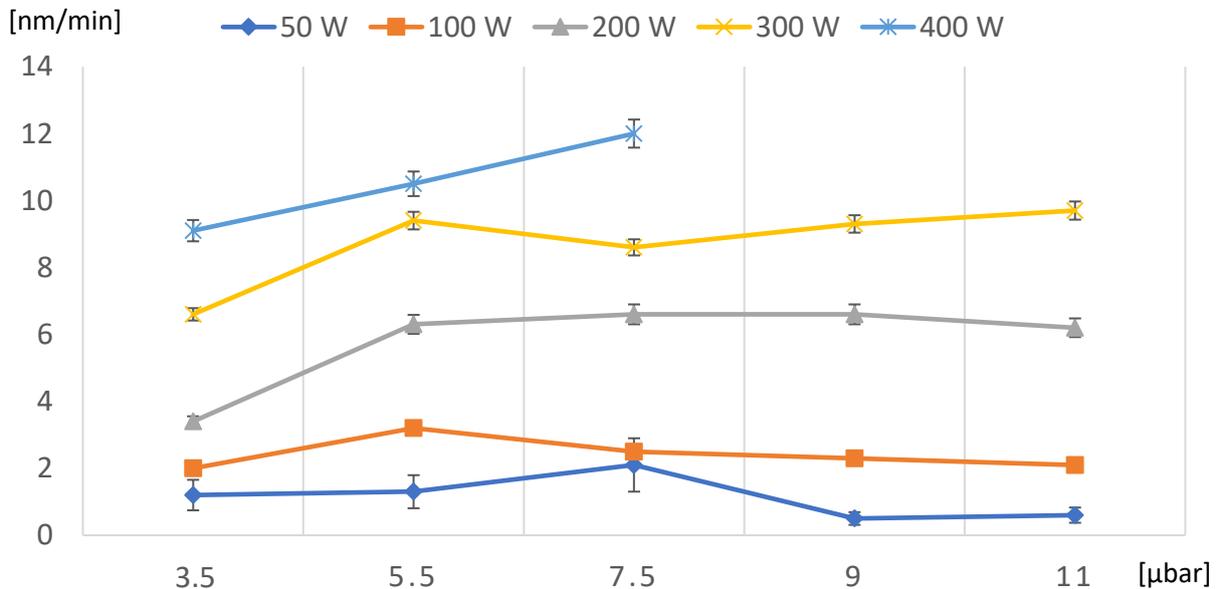


Figura 4.2: Andamento del *deposition rate* (nm/min) in funzione della pressione del gas di deposizione (μbar) per diversi valori della potenza di sputtering (W), per rivestimenti di Ti su substrato di Si in atmosfera di Ar.

Tabella 4.1: Valori del *deposition rate* (nm/min) per le diverse coppie di pressione (μbar) e potenza (W) in ambiente 100% Ar. I dati evidenziati in verde rappresentano le 7 condizioni di deposizione d'interesse per i successivi studi, quelli in rosso le peggiori condizioni e in giallo le intermedie.

	50 W	100 W	200 W	300 W	400 W
3.5 μbar	1.2	2.0	3.4	6.6	9.1
5.5 μbar	1.3	3.2	6.3	9.4	10.5
7.5 μbar	2.1	2.5	6.6	8.6	12
9 μbar	0.5	2.3	6.6	9.3	
11 μbar	0.6	2.1	6.2	9.7	

4.1.2 Ti su Si – N₂ 100%

Al fine di valutare un'eventuale influenza dell'atmosfera di processo sulla velocità di deposizione del sistema di sputtering, sono stati effettuati i rivestimenti nelle stesse condizioni d'interesse di pressione e potenza, ma con un'ambiente 100% N₂. Questi sono stati quindi analizzati al profilometro in modo da ricavare l'altezza dello scalino generato e la velocità di deposizione [Tabella 4.2]. Si può notare come non è stato possibile realizzare il rivestimento depositato nella combinazione di 3.5 µbar e 400W, nonostante fosse stato selezionato per le buone velocità di crescita. Il motivo risiede nel fatto che, essendo l'atomo di N₂ più leggero e più piccolo rispetto all'Ar, questa specifica pressione risulta essere eccessivamente bassa da potere causare un numero sufficiente di urti ionizzanti in grado di sostenere il processo di sputtering. Per lo stesso motivo, è stato invece possibile realizzare una serie di deposizioni alla potenza di 500W, cosa che non accadeva nel caso di un'atmosfera di Ar, grazie al maggior libero cammino medio degli ioni primari di N₂ che riescono quindi ad essere sufficientemente accelerati da causare ionizzazioni secondarie e mantenere il plasma attivo.

A partire da questi dati, è possibile tracciare l'andamento del *deposition rate* in funzione della pressione di deposizione, per le diverse potenze di sputtering a cui è stato studiato [Figura 4.3]. Si può osservare, per tutte le serie di potenze, un andamento a campana che raggiunge il suo massimo per pressioni comprese tra i 7.5 µbar e i 9 µbar. Inoltre, come è intuitivo pensare, si riscontra un aumento della velocità di deposizione all'aumentare della potenza per tutte le pressioni prese in considerazione. Infine, per tutte le combinazioni in esame, si trova il più alto valore del *deposition rate* per la pressione di 7.5 µbar e potenza di 500 W, corrispondente al valore di 5.2 nm/min.

Tabella 4.2: Valori del *deposition rate* (nm/min) per le diverse coppie di pressione (µbar) e potenza (W) in ambiente 100% N₂. I dati evidenziati in verde rappresentano le condizioni di maggiore interesse per la massimizzazione della velocità di deposizione, quelli in rosso le peggiori e in giallo le intermedie.

	300 W	400 W	500 W
5.5 µbar	2.5	2.6	3.8
7.5 µbar	3.2	3.9	5.2
9 µbar	2.9	3.8	4.7
11 µbar	2.5	3.1	5

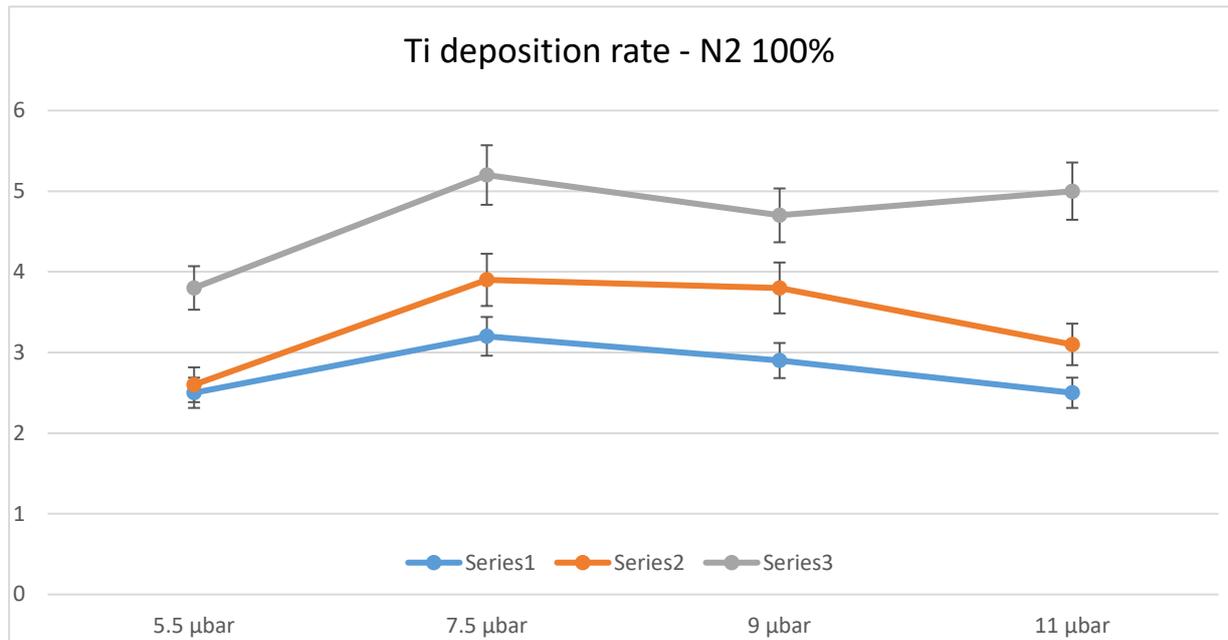


Figura 4.3: Andamento del *deposition rate* (nm/min) in funzione della potenza di sputtering (W) per diversi valori della pressione del gas di deposizione (μbar), per rivestimenti di Ti su substrato di Si in atmosfera di N_2 .

Quindi, dal confronto tra l'atmosfera di Ar e quella di N_2 in merito al *deposition rate* si evince come la prima presenti un'efficienza di sputtering molto maggiore rispetto alla seconda, con velocità di deposizioni circa 3 o 4 volte superiori in fase di deposizione. Sarà dunque necessario valutare la possibilità di un'atmosfera mista Ar e N_2 per trarre i benefici di più alti valori del *deposition rate* da parte dell'Ar e contemporaneamente usufruire della presenza dell' N_2 , necessaria per condurre un processo di sputtering reattivo ed ottenere la formazione del TiN.

4.1.3 Ti su Si – Ar:N₂

Al fine di valutare l'influenza della composizione dell'atmosfera di processo sulla velocità di deposizione del sistema di sputtering, sono stati effettuati i rivestimenti nella migliore condizione d'interesse di pressione e potenza, con un'ambiente misto al variare della percentuale di Ar e N₂. La pressione ottimale, in termini di massimizzazione del deposition rate, si è vista essere per 7.5 µbar, mentre la potenza va quanto più possibile massimizzata. Le possibili miscele sono state testate sia a 400 W che a 500 W, ma come dimostrato precedentemente le atmosfere ricche di Ar non reggono potenze eccessivamente elevate. I provini sono stati quindi analizzati al profilometro in modo da ricavare l'altezza dello scalino generato e la velocità di deposizione [Tabella 4.2].

Tabella 4.3: Valori del *deposition rate* (nm/min) per le due coppie di pressione (µbar) e potenza (W) al variare della composizione della miscela di gas. I dati evidenziati in verde rappresentano le condizioni di maggiore interesse per la massimizzazione della velocità di deposizione, quelli in rosso le peggiori e in giallo le intermedie.

Deposition Rate [nm/min]	7.5 µbar , 400 W	7.5 µbar , 500 W
[Ar/N ₂] (0/100)	3.9	5.2
[Ar/N ₂] (10/90)	4.6	4.8
[Ar/N ₂] (20/80)	4.1	6.6
[Ar/N ₂] (30/70)	4.6	//
[Ar/N ₂] (40/60)	6.3	//
[Ar/N ₂] (50/50)	6.7	//
[Ar/N ₂] (60/40)	8	//
[Ar/N ₂] (70/30)	9.1	//
[Ar/N ₂] (80/20)	11	//
[Ar/N ₂] (90/10)	11.2	//
[Ar/N ₂] (100/0)	12	//

Quindi, è possibile tracciare l'andamento del *deposition rate* in funzione della composizione della miscela di gas, per le due diverse potenze di sputtering a cui è stato studiato [Figura 4.3]. Dal grafico ottenuto si evince un andamento chiaramente crescente all'aumentare della percentuale di flusso di Ar rispetto a quello di N₂, compatibilmente con quanto osservato per le singole velocità di deposizione nelle atmosfere pure dei rispettivi gas.

In conclusione, da quest'analisi si deduce come, per la realizzazione di rivestimenti in TiN, si desidererebbe utilizzare un'atmosfera quanto più possibile povera di N₂, in modo da sfruttarne le più alte velocità di deposizione. Dunque, per le successive ottimizzazioni di distanza del substrato dal target e temperatura di deposizione, si procederà a studiare in un primo momento i campioni realizzati con una miscela mediamente ricca di Ar per valutare se sarà possibile rivestimenti TiN in queste favorevoli condizioni. Infine, la pressione del gas di deposizione e la potenza di sputtering verranno mantenute rispettivamente a 7.5µbar e 400W, come dedotto dalla analisi precedenti.

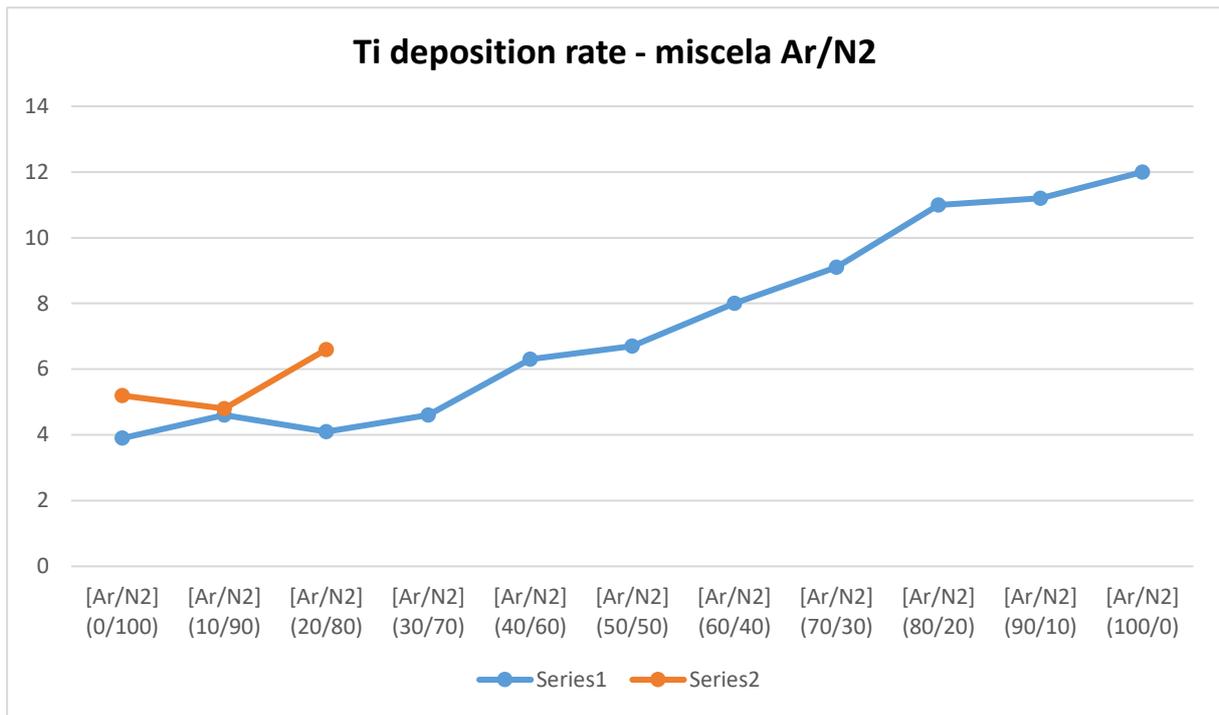


Figura 4.4: Andamento del *deposition rate* (nm/min) in funzione della composizione della miscela di gas [Ar/N₂] per diversi valori della potenza di sputtering (W), per rivestimenti di Ti su substrato di Si.

4.2 Microstruttura e composizione: distanza substrato-target e temperatura

In seguito alla determinazione delle migliori condizioni di pressione e potenza di deposizione, l'ottimizzazione dei parametri distanza substrato-target e temperatura è stata basata sui dati ricavati dalle analisi microstrutturali e composizionali dei rivestimenti di TiN su Ti, realizzati in atmosfera mista Ar:N₂. A tal fine, i diversi provini sono stati investigati con indagini SEM ed EDS, valutando la qualità morfologica dei film, il tipo di microstruttura e la stechiometria dei composti formati. Inoltre, i precedenti rivestimenti di Ti su Si, cronologicamente in atmosfera di Ar, N₂ e mista Ar:N₂, sono stati anch'essi osservati al SEM per determinare l'effettiva qualità della struttura formata.

Inoltre, verranno riportati i risultati relativi alle prove meccaniche e tribologiche dei provini selezionati nella precedente fase di ottimizzazione dei parametri di processo: potenza di sputtering (400 W), pressione del gas di deposizione (7.5 μbar), temperatura (T ambiente) e distanza target-substrato (6 cm e 2 cm). L'unico parametro che non ha avuto influenza sulla composizione e morfologia dei film realizzati è la miscela di gas Ar:N₂, variata con proporzioni 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10 per i provini a 6cm, 80:20 e 90:10 per i provini a 2cm. Di conseguenza, l'obiettivo di questa fase di caratterizzazione meccanica e tribologica è quello di evidenziare eventuali differenze tra i differenti film realizzati, valutando la migliore condizione di miscela di gas e distanza target-substrato per ottimizzarne le performance. Infine, si vuole delineare, là dove possibile, un confronto tra le proprietà dei film di TiN, del substrato di Ti e della classica soletta per sci e snowboard in UHMWPE.

4.2.1 Ti su Si – Ar, N₂ e Ar:N₂

Il primo gruppo di provini, realizzati per l'ottimizzazione del *deposition rate*, è stato osservato al SEM per valutare la presenza di eventuali difetti superficiali. Le immagini, ottenute con ingrandimento 1K x ed energia del fascio elettronico pari a 15 kV, hanno mostrato una morfologia compatta e omogenea per tutti i film oggetto di studio [Figura 4.5], a parte alcuni rari vuoti superficiali di dimensioni comprese tra 1 e 5 μm in alcuni dei provini indagati [Figura 4.6].

La microstruttura densa e omogenea dei film realizzati può essere ricondotta alla zona T del modello SZM, con una struttura colonnare talmente fine da risultare compatta e una superficie liscia a bassa rugosità. La prima caratteristica è dovuta alla bassa temperatura del substrato in fase di deposizione, tale da ridurre la mobilità superficiale degli atomi e generare un'alta densità di siti di nucleazione, mentre la seconda è conseguenza dell'effetto del bombardamento di specie neutre sul rivestimento durante il processo di sputtering, che porta all'attenuazione del fenomeno di *shadowing* durante la crescita del film. Infine, la presenza dei microvuoti superficiali potrebbe essere dovuta a sporcizia preesistente sulla superficie del substrato, che ha quindi modificato la cinetica di crescita e formazione film in quella zona.

Nel complesso, ci si ritiene soddisfatti riguardo la qualità dei rivestimenti realizzati, indicando alte probabilità per la buona riuscita delle successive deposizioni.

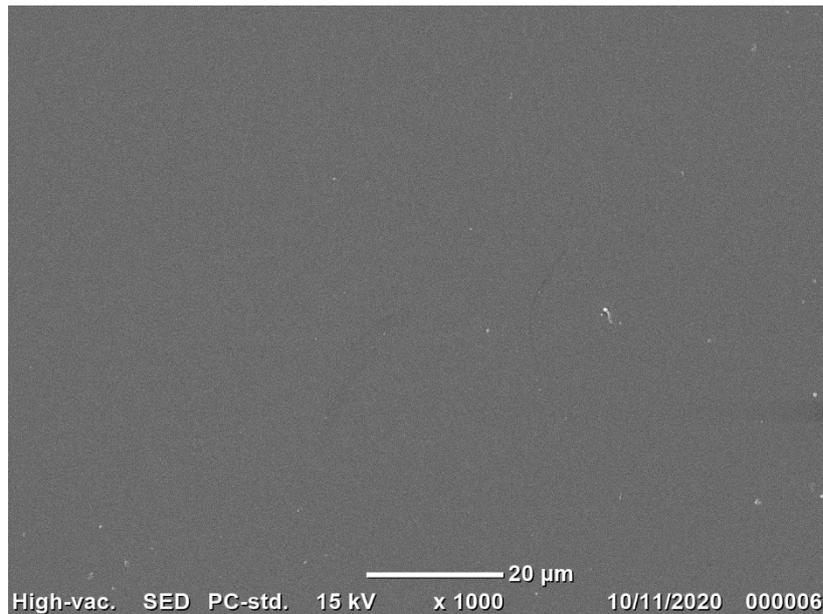


Figura 4.5: Immagine SEM del rivestimento di Ti su Si in atmosfera di Ar, con pressione del gas di deposizione pari a 11 μ bar e potenza di sputtering pari a 100 W, presa come esempio per mostrare la morfologia densa e omogenea dei film realizzati.

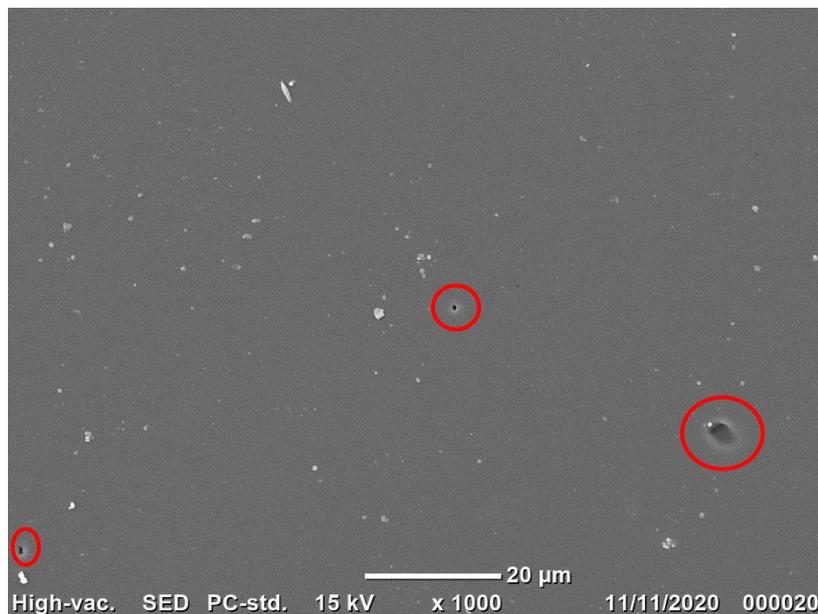


Figura 4.6: Immagine SEM del rivestimento di Ti su Si in atmosfera di Ar, con pressione del gas di deposizione pari a 7.5 μ bar e potenza di sputtering pari a 300 W, presa come esempio per mostrare la presenza di sporadici microvuoti superficiali (evidenziati dai cerchi rossi) nei film realizzati.

4.2.2 TiN su Ti – distanza target-substrato e temperatura

Successivamente all'ottimizzazione del *deposition rate* si è proceduto con la seguente realizzazione del sistema substrato-rivestimento di cui si intendono valutare le proprietà tribologiche. In questo senso, sono stati prodotti rivestimenti di TiN su un substrato di Ti attraverso lo sputtering reattivo di un target di Ti in atmosfera mista Ar:N₂. La temperatura è stata mantenuta ambiente, sfruttando invece l'apporto termico del processo stesso di sputtering grazie all'avvicinamento del substrato alla sorgente di deposizione. Nello specifico, le miscele di gas sono state variate da percentuali 50/50 (Ar/N₂) a 90/10 (Ar/N₂), con distanze target-substrato di 20 cm, 6 cm e 2 cm.

Le analisi EDS hanno evidenziato come la distanza target-substrato sia un parametro con un'importante influenza sulla composizione del film realizzato. Infatti, indipendentemente dalla percentuale Ar:N₂ utilizzata, si è riscontrato come i provini realizzati a distanze target-substrato elevate (20 cm) mostrino la presenza di ossigeno [Figura 4.7], indice di ossidazione del rivestimento. Al contrario, i provini realizzati a distanze più ridotte (6 cm e 2 cm) presentano esclusivamente una composizione di azoto e titanio [Figura 4.8].

Oltre all'evidente mancanza del picco relativo all'ossigeno nella spettroscopia EDS dei provini a 2 cm e 6 cm rispetto a quelli a 20 cm, è possibile riassumere i risultati in base alle percentuali atomiche degli elementi presenti nelle diverse tipologie dei provini realizzati [Tabella 4.4].

Tabella 4.4: Percentuali atomiche medie degli elementi presenti nei rivestimenti di TiN realizzati a diverse distanze target-substrato (20 cm, 6 cm e 2 cm). I dati evidenziati in verde rappresentano le condizioni di maggiore interesse per la composizione del rivestimento, quelli in rosso le peggiori.

Elemento	% Atomica (20 cm)	% Atomica (6 cm e 2 cm)
N	49,7	73,1
O	25,2	0,2
Ti	25,1	26,7

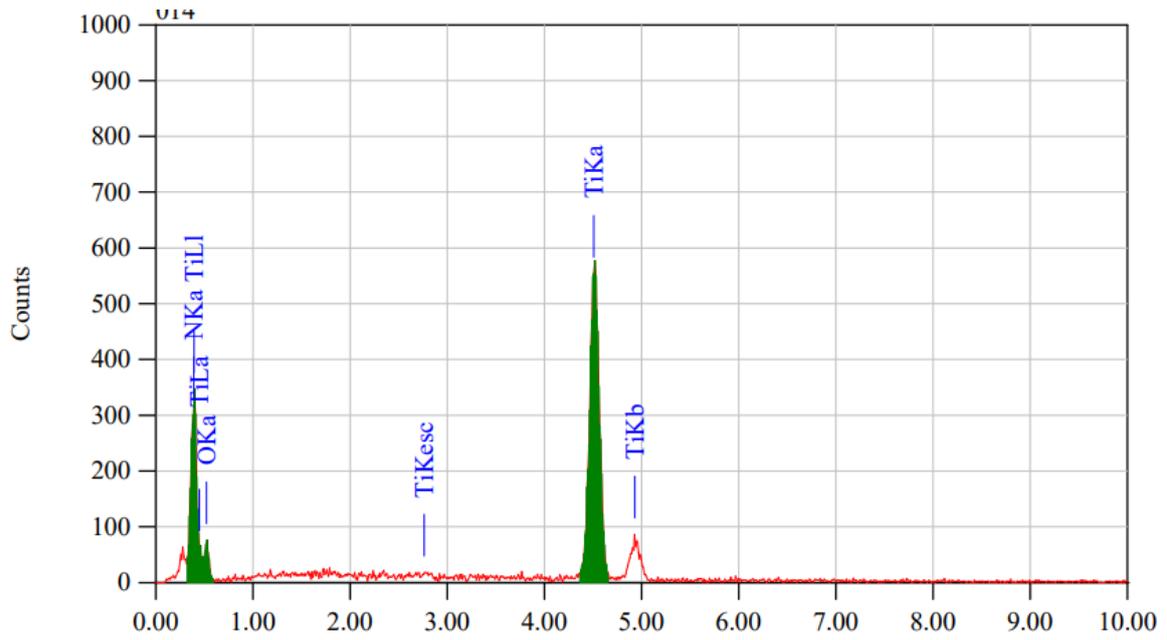


Figura 4.7: Esempio di spettroscopia EDS dei campioni realizzati a distanze substrato-target di 20 cm.

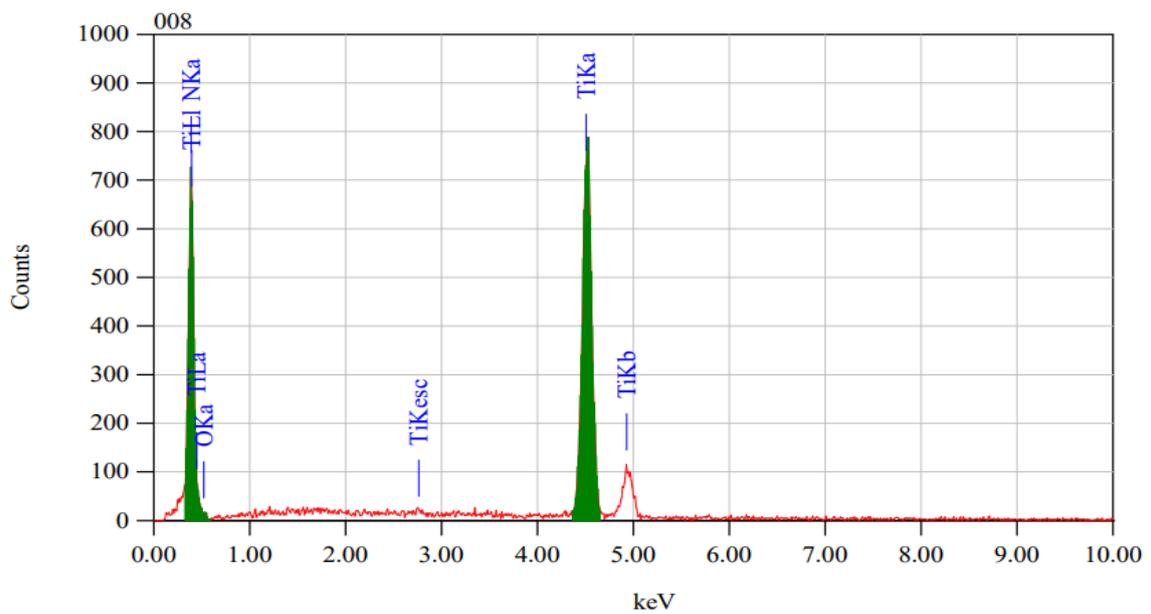


Figura 4.8: Esempio di spettroscopia EDS dei campioni realizzati a distanze substrato-target di 6 cm e 2 cm.

La diversa composizione dei film in esame, oltre che dalle analisi EDS appena discusse, è stata anche facilmente riscontrabile dal colore da essi assunto. I film ossidati (20 cm) hanno mostrato un colore scuro tendente al nero, mentre i restanti (6 cm e 2 cm) hanno assunto la tipica colorazione dorata dei rivestimenti in TiN [Figura 4.9].

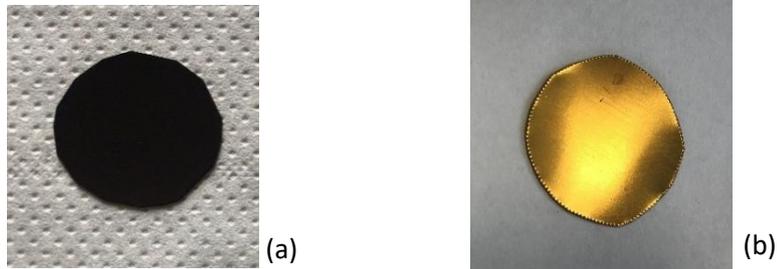


Figura 4.9: Tipica colorazione dei provini a 20 cm (a), 6 cm e 2 cm (b).

Quindi, essendo la presenza dell'ossigeno indesiderata, ci si è successivamente concentrati esclusivamente sui provini realizzati a distanze target-substrato ridotte, la cui analisi morfologica è stata valutata in base alle immagini SEM ottenute [Figura 4.10].

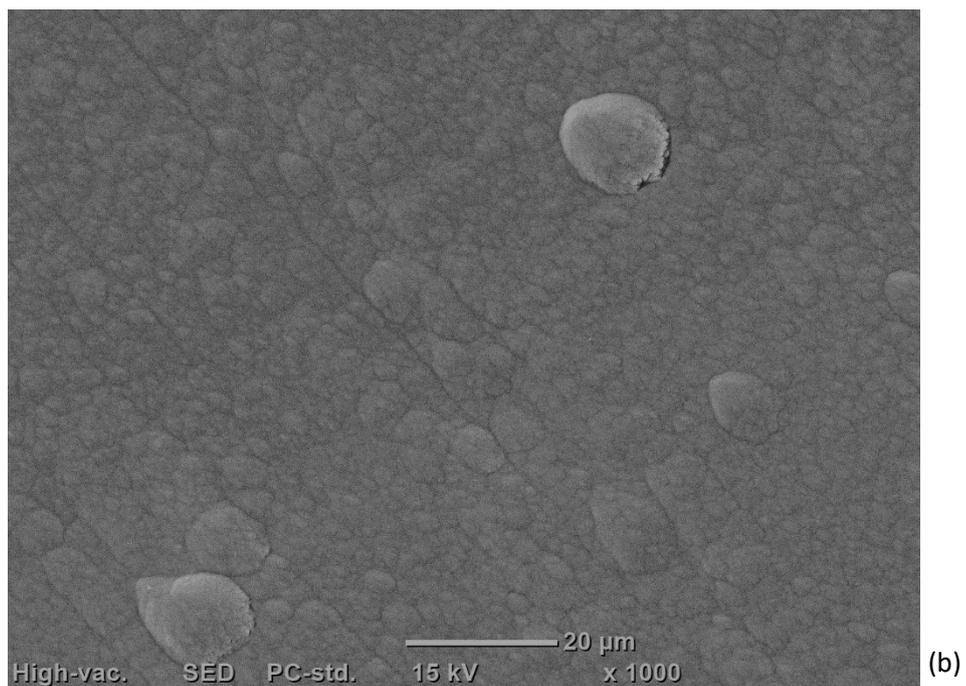
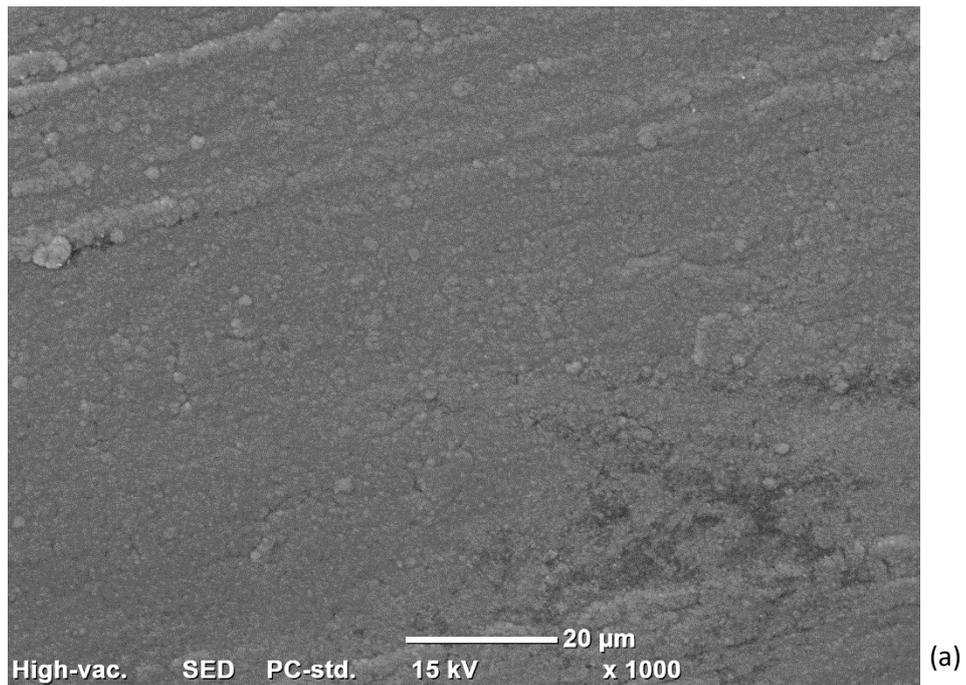


Figura 4.10: Immagini SEM di rivestimenti di TiN su Ti in atmosfera mista di Ar:N₂ (80:20), con pressione del gas di deposizione pari a 7.5 μbar e potenza di sputtering pari a 400 W, a diverse distanze target substrato: 6 cm (a) e 2 cm (b).

Le immagini SEM analizzate hanno messo in evidenza le differenze morfologica delle due classi di provini presi in considerazione. I provini realizzati a distanze target-substrato di 2 cm presentano una morfologia maggiormente disomogenea, con superficie corrugata e presenza di rigonfiamenti con dimensione fino ai $10\mu\text{m}$, mentre i provini con distanza target-substrato di 6 cm mostrano una superficie meno difettosa, con presenza di 'bolle' di dimensioni decisamente inferiore, fino a qualche μm . Questa differenza può essere attribuita alle maggiori temperature ed energie in gioco nelle deposizioni in cui il substrato è stato posto più vicino alla sorgente di sputtering, producendo probabilmente l'accumulo di più intense tensioni interne al film che, distendendosi, hanno dato forma ai difetti descritti. Queste considerazioni, basate sulle immagini relative alla miscela Ar:N₂ (80:20) sono in realtà applicabili a tutte le altre combinazioni oggetto di studio. Tuttavia, proprio in virtù delle citate tensioni interne dei provini posti a distanze target-substrato di 2 cm, si è spesso osservato un distaccamento del film, portando a concentrarsi principalmente sui provini posti a distanze target-substrato di 6 cm. Infatti, i primi sono stati realizzati soltanto nelle condizioni di miscela di gas 90:10 e 80:20, mentre i secondi anche nelle successive miscele 70:30, 60:40 e 50:50.

Infine, poiché semplicemente diminuendo la distanza target-substrato, mantenendo la temperatura ambiente per la deposizione, è stato possibile realizzare rivestimenti di TiN con le corrette proporzioni stechiometriche, si è deciso di effettuare una singola prova a temperatura maggiore ($100\text{ }^\circ\text{C}$) nelle condizioni migliori fino ad ora rilevate (400W, $7.5\mu\text{bar}$, 6 cm). Immediatamente ci si è resi conto delle forti difettosità superficiali riscontrate [Figura 4.11], per cui si è considerata non appropriato, almeno in questa fase, un più profondo studio sull'influenza del parametro temperatura sulle caratteristiche del rivestimento.



Figura 4.11: Tipica difettosità riscontrata nei rivestimenti depositata a temperatura superiore a 100°C .

4.2.3 Analisi XRD

Le analisi XRD, effettuate su un singolo provino (80/20 – 6 cm), hanno restituito il grafico tipico di un materiale semi-cristallino [Figura 4.12].

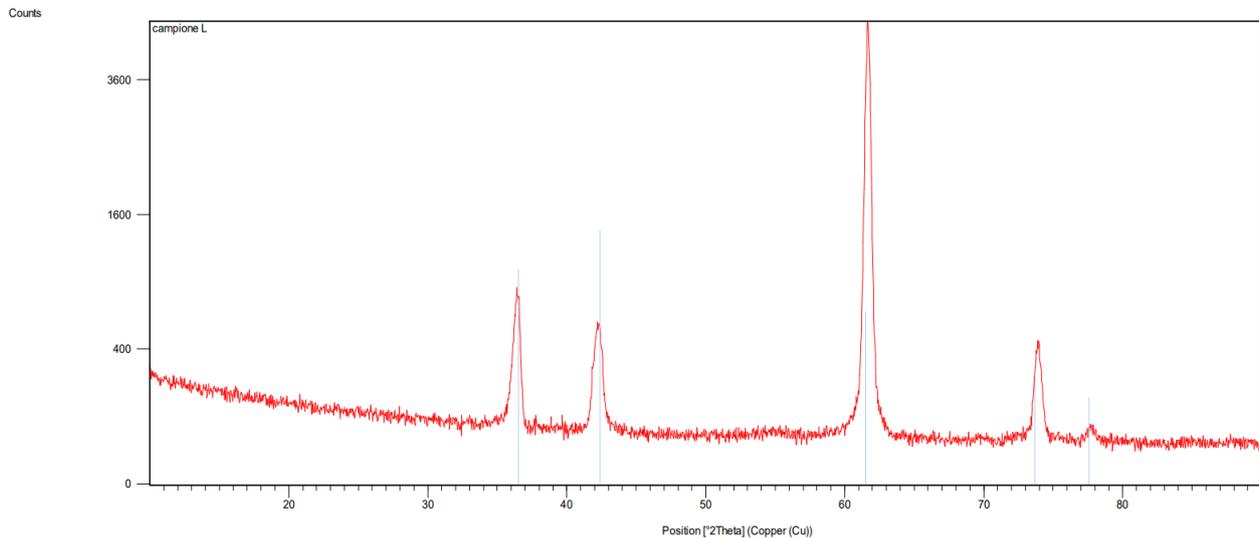


Figura 4.12: grafico relativo all'analisi XRD effettuata sul rivestimento di TiN (80/20 – 6 cm).

Dall'andamento è possibile riconoscere un alone di conteggi distribuiti su tutto il *range* di angoli di riflessione analizzati, indice di amorfità del materiale analizzato. Inoltre, si riconoscono alcuni ben definiti picchi di riflessione lungo ben determinati angoli di analisi, suggerendo anche una certa percentuale di cristallinità. In conclusione, il rivestimento analizzato si presenta come un materiale semi-cristallino, probabilmente con regioni cristalline più o meno estese distribuite in una matrice amorfa.

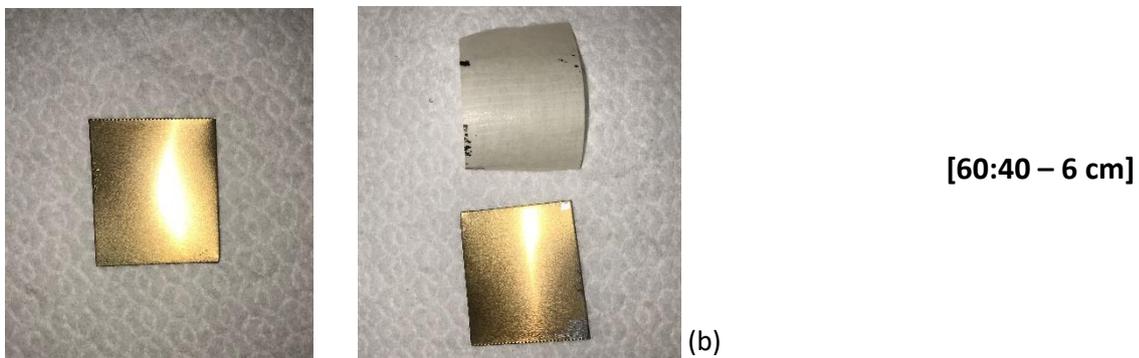
Infine, i picchi riscontrati nel grafico possono essere riconosciuti come i picchi di diffrazione tipici della struttura cristallina cubica del TiN (*reference code* 03-065-0965) in seguito al confronto con il *data base* fornito del programma *x-pert*, fornendo un'ulteriore conferma della corretta stechiometria del rivestimento.

4.3 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche del rivestimento sono state valutate in termini di adesione al substrato e relativa durezza. Nel primo caso sono state evidenziate le differenti capacità adesive dei provini oggetto di studio, mentre nel secondo caso è stata anche avanzato un confronto tra la durezza media dei rivestimenti di TiN, il substrato di Ti e l'UHMWPE.

4.3.1 Adesione substrato-rivestimento

L'adesione del rivestimento al substrato è stata valutata in termini semi-quantitativi secondo la tecnica del *tape test* (ASTM D3359 [48]). L'immagine dei provini analizzati, prima e dopo la prova [Figura 5.1], ha permesso di confrontare la relativa qualità della forza di adesione.





[70:30 – 6 cm]

(c)



[80:20 – 6 cm]

(d)



[90:10 – 6 cm]

(e)



[80:20 – 2 cm]

(f)



[90:10 – 2 cm]

(g)

Figura 5.1: Immagini dei provini prima e dopo il test di adesione. 50/50 6 cm (a), 60/40 6 cm (b), 70/30 (c), 80/20 6 cm (d), 90/10 6 cm (e), 80/20 2 cm (f), 90/10 2 cm (g).

Non è stato testato il provino con miscela 80:20 e distanza di 2 cm poiché è avvenuta la decoesione del rivestimento dal substrato in fase di deposizione, probabilmente a causa delle forti tensioni interne al film. Quindi, le caratteristiche di adesione dei provini testati possono essere così sintetizzate secondo la normativa di riferimento [Tabella 5.1].

Tabella 5.1: Forza adesiva dei provini analizzati, al variare della miscela di gas e della distanza target-substrato, in termini semi-quantitativi, secondo la normativa del *tape test* ASTM D3359 [48]. I dati evidenziati in verde rappresentano le condizioni di maggiore interesse per la massimizzazione della forza adesiva, quelli in rosso le peggiori e in giallo le intermedie.

Provino	Qualità Adesione
50:50 – 6 cm	4B
60:40 – 6 cm	4B
70:30 – 6 cm	4B
80:20 – 6 cm	5B
90:10 – 6 cm	5B
80:20 – 2 cm	N/D
90:10 – 2 cm	5B

In conclusione, si può dedurre che i provini realizzati abbiano buone proprietà adesive, come ci si poteva spettare dall'elevata affinità chimica tra il substrato di Ti e il rivestimento di TiN, con caratteristiche tendenzialmente migliori per i rivestimenti realizzati in atmosfere maggiormente ricche di Ar.

4.3.2 Durezza

Le prove di microdurezza Vickers (HV) hanno permesso di stilare un confronto tra le durezze dei provini di TiN realizzati [Tabella 5.2]

Tabella 5.2: Durezza Vickers (HV) dei diversi provini in TiN realizzati, al variare della miscela di gas e della distanza target-substrato. I dati evidenziati in verde rappresentano le condizioni di maggiore interesse per la massimizzazione della durezza del rivestimento, quelli in rosso le peggiori e in giallo le intermedie.

Provino	Durezza (HV)
50:50 – 6 cm	405.9
60:40 – 6 cm	499.5
70:30 – 6 cm	439.1
80:20 – 6 cm	456.6
90:10 – 6 cm	686.1
80:20 – 2 cm	1387.3
90:10 – 2 cm	1979.8

I risultati della prova hanno messo in evidenza come i rivestimenti depositati a distanze target-substrato minori (2 cm) mostrino una durezza fino a tre volte superiore rispetto a quelli depositati a distanze target-substrato superiori (6 cm). Di contro, l'influenza della miscela di gas, pur avendo una sua valenza, risulta decisamente inferiore rispetto al precedente parametro discusso. Infine, il miglior risultato è offerto dal provino con miscela Ar:N₂ di 90:10 e distanza target-substrato di 2 cm, con una durezza Vickers di circa 1980 HV.

Risulta quindi possibile stilare un confronto tra la durezza del semplice substrato di Ti (grado 1) e il sistema substrato-rivestimento in TiN con le migliori proprietà. Inoltre, la durezza dell'UHMWPE è stata ricavata in letteratura [49] per potere valutare l'ulteriore comparazione con l'attuale materiale utilizzato per le solette di snowboard e sci in commercio [Tabella 5.3].

Tabella 5.3: Confronto tra le durezze Vickers (HV) del substrato di Ti (grado 1), il rivestimento in TiN (90:10 – 2 cm) e l'UHMWPE. I dati evidenziati in verde rappresentano i più alti valori di durezza, quelli in rosso i peggiori e in giallo gli intermedi.

Materiale	Durezza (HV)
Ti gr.1	219
TiN (90:10 – 2 cm)	1979.8
UHMWPE	6.4 – 8.3

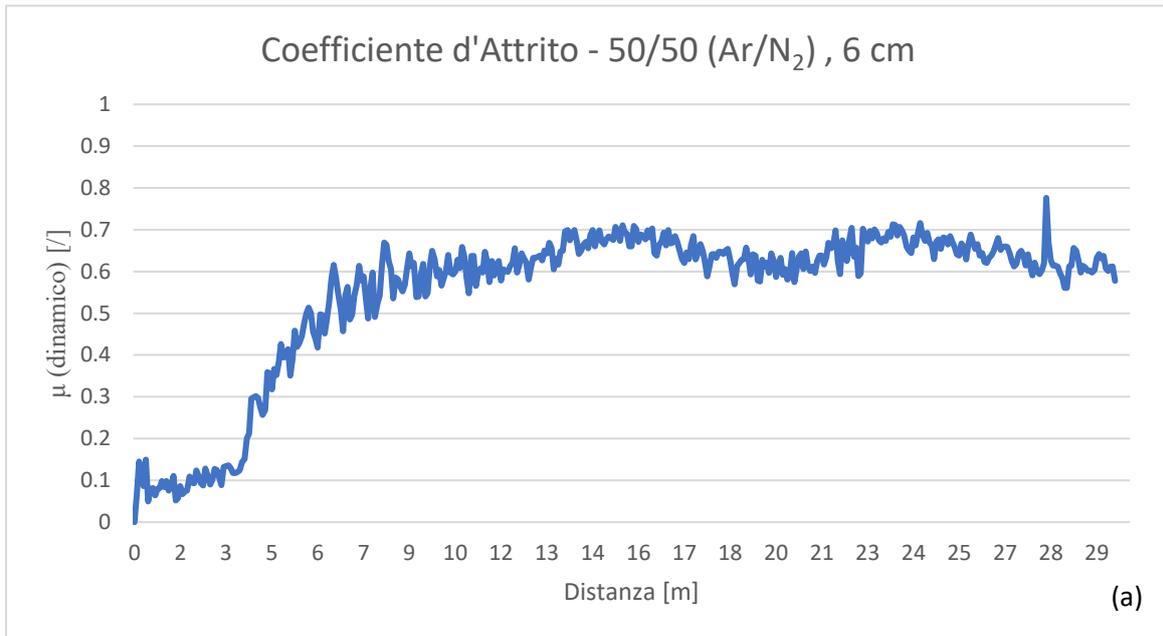
In conclusione, il migliore rivestimento di TiN realizzato mostra una durezza fino a circa 10 volte superiore rispetto al Ti (grado 1) utilizzato come substrato e fino a 1000 maggiore rispetto all'UHMWPE.

4.4 Proprietà tribologiche

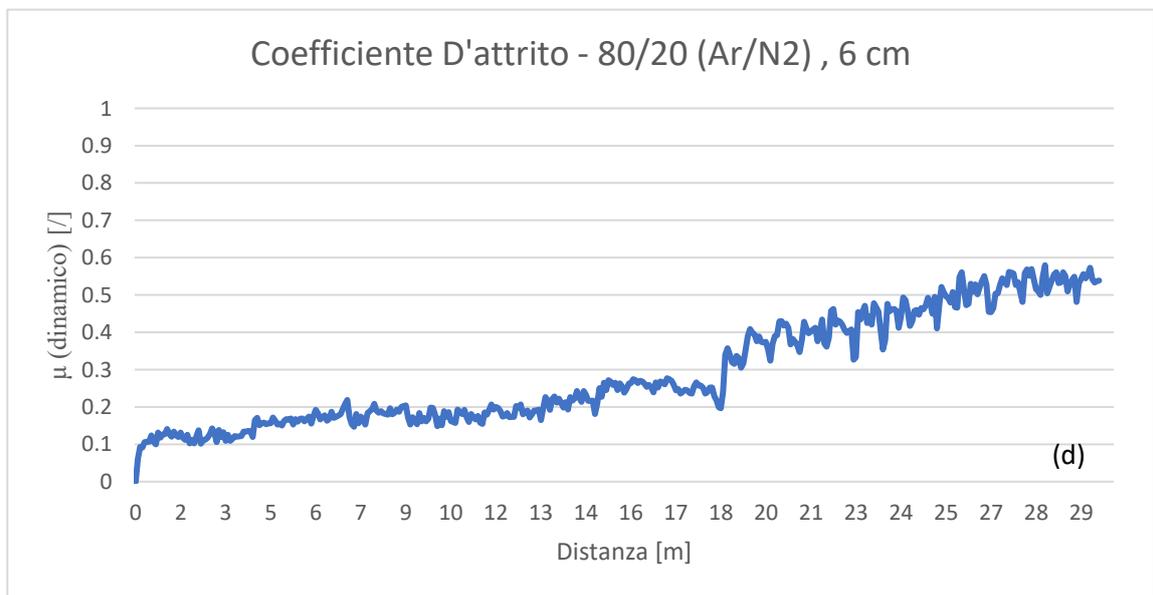
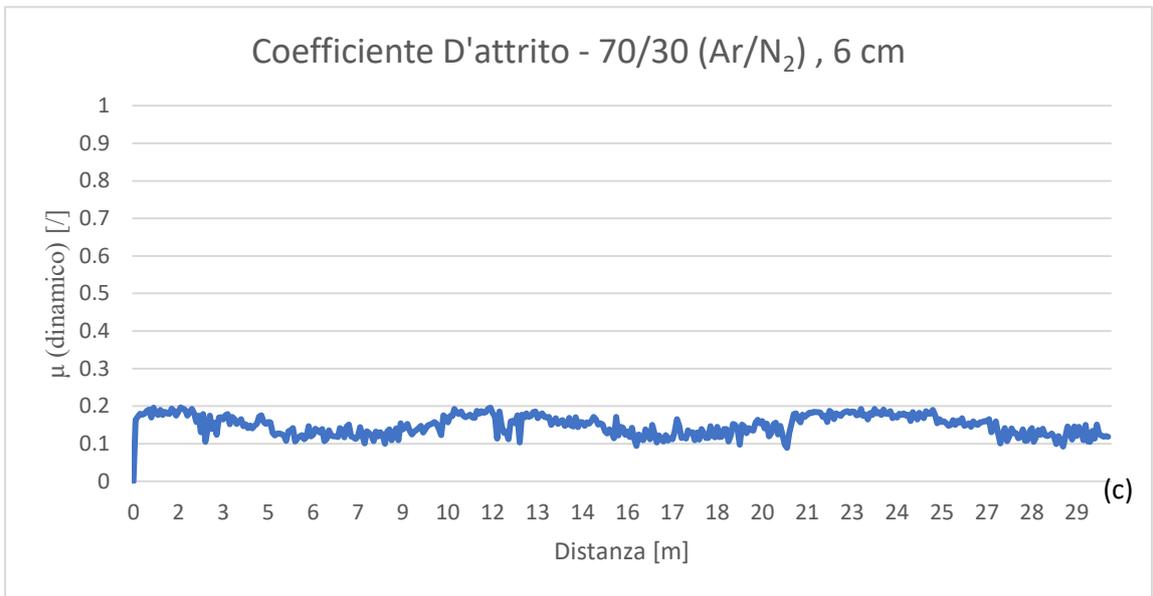
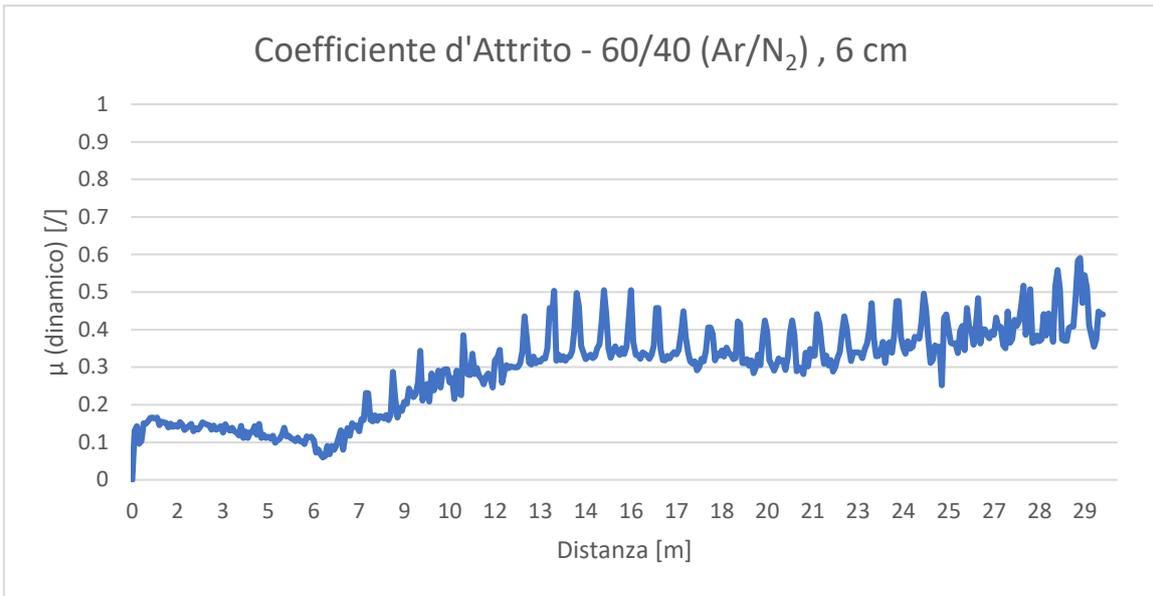
Le proprietà tribologiche, in termini di coefficiente d'attrito e resistenza all'usura, hanno anche in questo caso permesso, in un primo luogo di confrontare tra loro i rivestimenti di TiN realizzati, successivamente di paragonarli con l'UHMWPE.

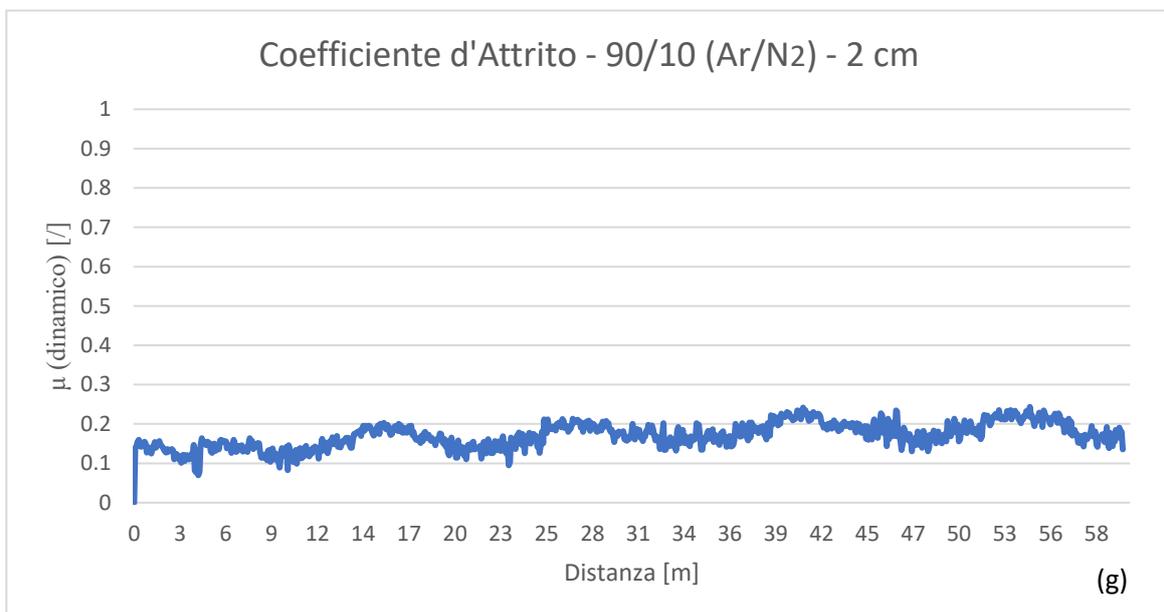
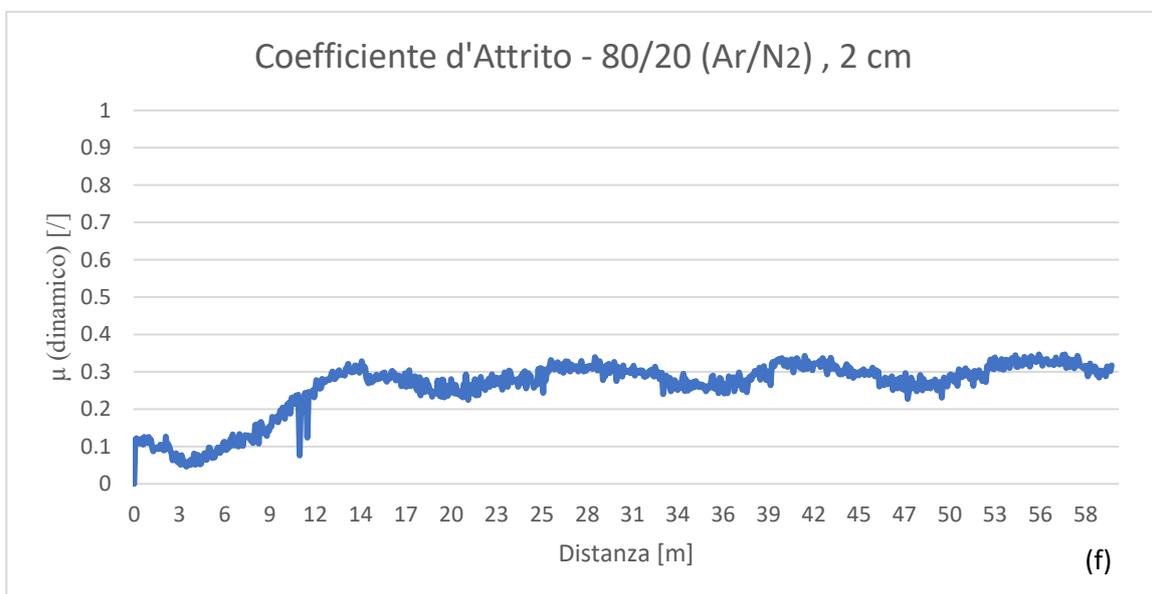
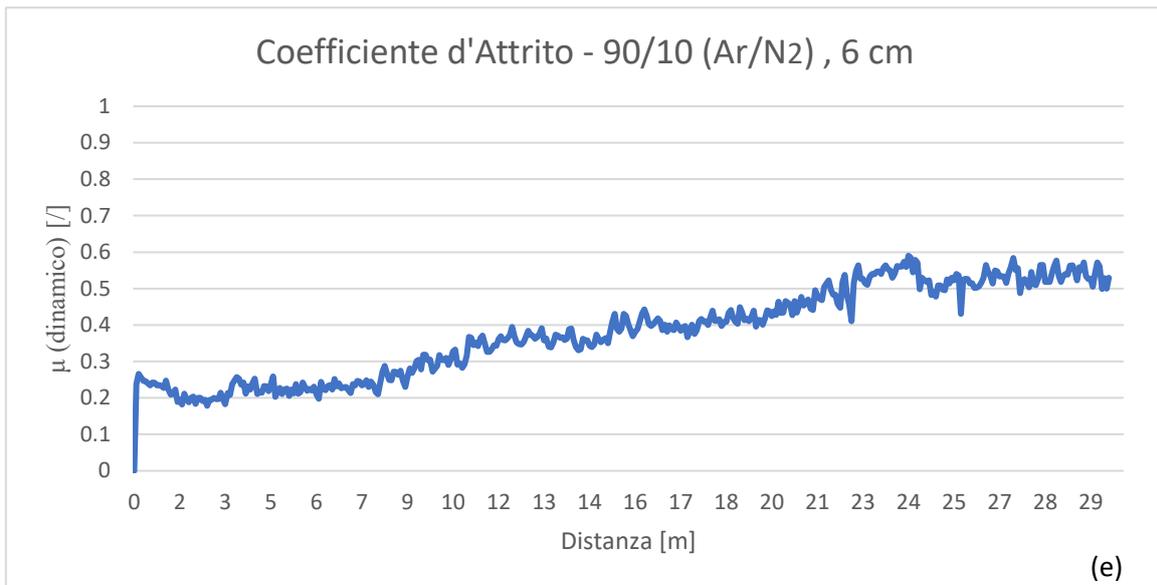
5.2.1 Coefficiente d'attrito

Le prove condotte al *pin on disk* hanno restituito i seguenti andamenti del coefficiente d'attrito rispetto alla distanza percorsa [Figura 5.2]:



(b)





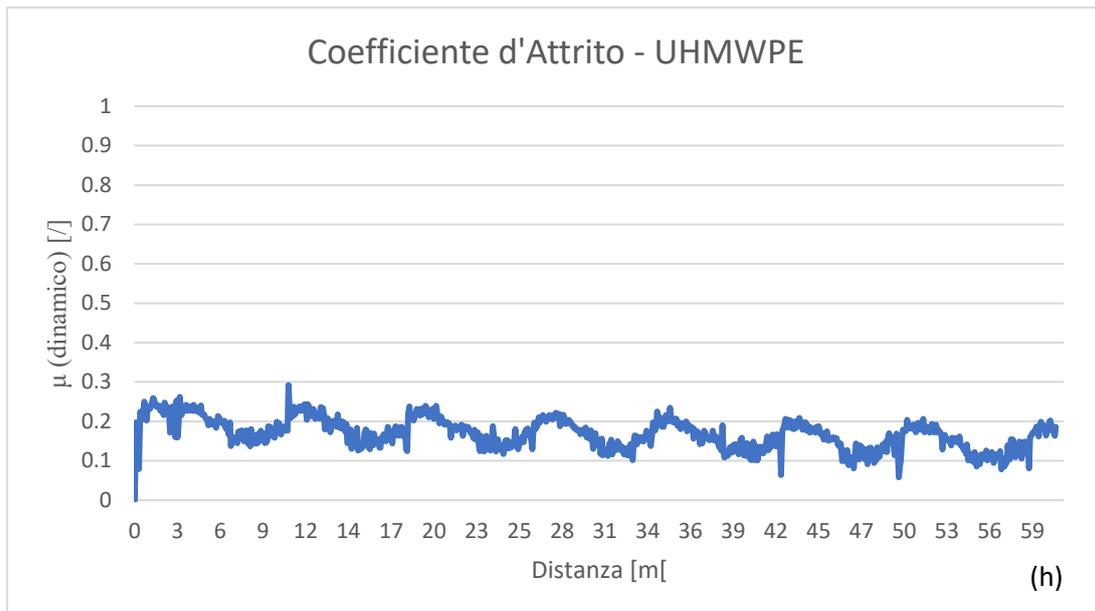


Figura 5.2: Andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza percorsa durante la prova *pin on disk* dei provini di TiN e UHMWPE oggetto di studio. 50/50 6 cm (a), 60/40 6 cm (b), 70/30 6 cm (c), 80/20 6 cm (d), 90/10 6 cm (e), 80/20 2 cm (f), 90/10 2 cm (g) e UHMWPE (h).

Da questi andamenti si può riscontrare come i provini '50/50 – 6 cm', '60/40 – 6 cm', '80/20 – 6 cm' [Figura 5.3] abbiano inizialmente un basso c.o.f. (*coefficient of friction*) pari a circa 0.1-0.2, relativo al rivestimento, per poi subire un repentino aumento fino a circa 0.5-0.6 quando il pin provoca la rottura del film, con rilascio di corpi terzi lungo la traccia di usura, e procede strisciando sul substrato. In questo caso è anche possibile un seguente aumento di oscillazione della curva provocato dalle particelle di detriti che fanno scorrere il pin in modo discontinuo. Di contro, per quanto riguarda il provino '90/10 – 6 cm' [Figura 5.4] si nota un costante aumento da valori di 0.2 fino 0.6, forse indicando una più progressiva rottura e frantumazione del film. Inoltre, i provini '70/30 – 6 cm', '80/20 – 2 cm' e '90/10 – 2 cm' [Figura 5.5] hanno presentato un andamento omogeneo, oscillante tra 0.1 e 0.3, senza mostrare visivamente la rottura del rivestimento. Infine, l'UHMWPE [Figura 5.6] presenta anch'esso un c.o.f. oscillante tra 0.1 e 0.3, ma con oscillazioni più ampie. *In conclusione, si può dedurre che i rivestimenti realizzati a minori distanze target-substrato (2 cm) mostrino i più bassi c.o.f. tra i provini di TiN e che siano confrontabili con quelli posseduti dall'UHMWPE.*

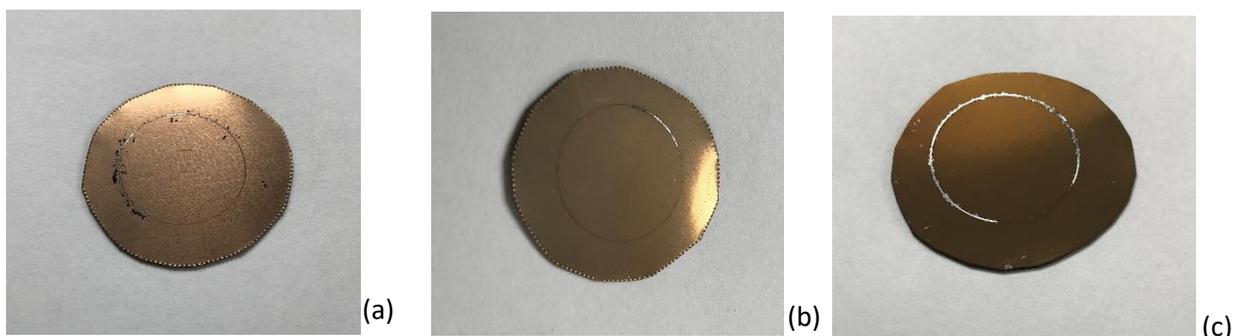


Figura 5.3: Rivestimenti TiN con c.o.f. inizialmente basso e successivamente repentinamente aumentato, con le relative tracce d'usura. 50/50 6 cm (a), 60/40 6 cm (b), 80/20 6 cm (c).

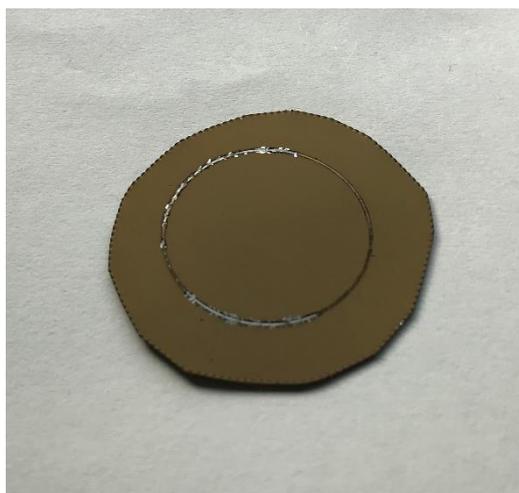


Figura 5.4: Provino TiN con andamento del c.o.f. progressivamente crescente. 90/10 6 cm.

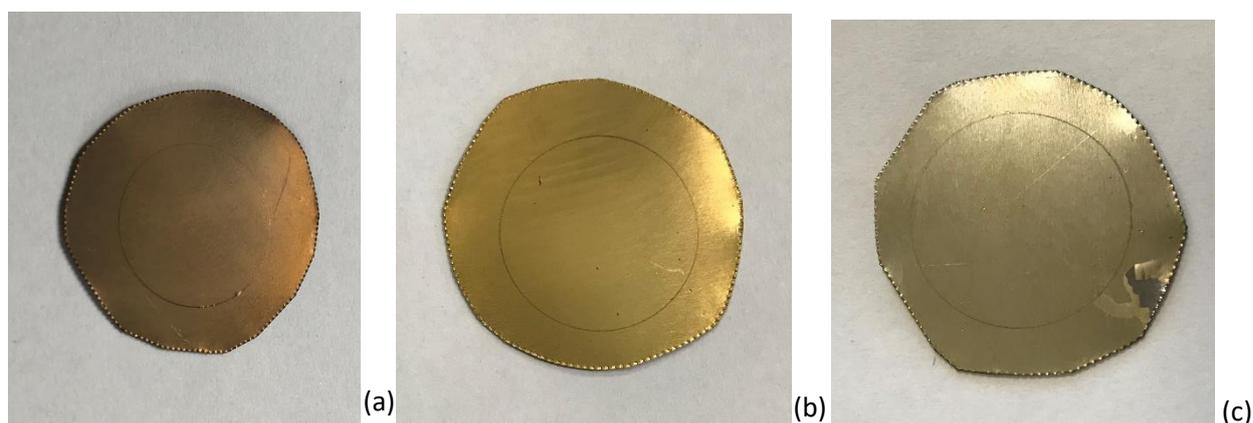


Figura 5.5: Provini TiN con le migliore caratteristiche tribologiche, aventi c.o.f. basso e costante. 70/30 6 cm (a), 80/20 2 cm (b), 90/10 (c).

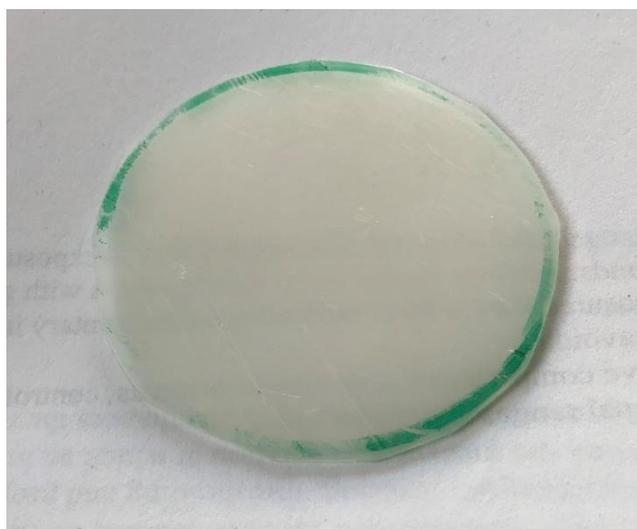


Figura 5.6: Provini UHMWPE, aventi c.o.f. basso, ma oscillante.

5.2.2 Resistenza all'usura

La resistenza all'usura è stata misurata in termini di *wear rate* (volume di materiale perso / distanza percorsa) [Tabella 5.4] a partire dalla traccia di usura dei provini per il test *pin on disk*.

Tabella 5.4: Valori del *wear rate* ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$) per i diversi provini di TiN e per l'UHMWPE analizzati per valutare la relativa resistenza all'usura. I dati evidenziati in verde rappresentano i più bassi valori di *wear rate*, quelli in rosso i peggiori e in giallo gli intermedi.

Provino	<i>Wear Rate</i> ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$)
TiN (50/50 – 6 cm)	21.3
TiN (60/40 – 6 cm)	15
TiN (70/30 – 6 cm)	1.4
TiN (80/20 – 6 cm)	33
TiN (90/10 – 6 cm)	41.3
TiN (80/20 – 2 cm)	1.6
TiN (90/10 – 2 cm)	0.9
UHMWPE	4

I valori del *wear rate* sono elevati laddove i c.o.f della prova *pin on disk* ha registrato valori più alti [Figura 5.7]. Infatti, i provini di TiN con più scarse caratteristiche di scivolamento (50/50 – 6 cm, 60/40 – 6 cm, 80/20 – 6 cm e 90/10 – 6 cm) sono anche quelli che hanno subito maggiore usura, con valori del *wear rate* di un ordine di grandezza superiori ai restanti rivestimenti (70/30 – 6 cm, 80/20 – 2 cm e 90/10 – 2 cm). Anche in questo caso, i campioni di TiN depositati a distanze target-substrato di 2 cm hanno mostrato le migliori performance di *wear rate*, con un particolare merito per il provino '90/10 – 2 cm'.

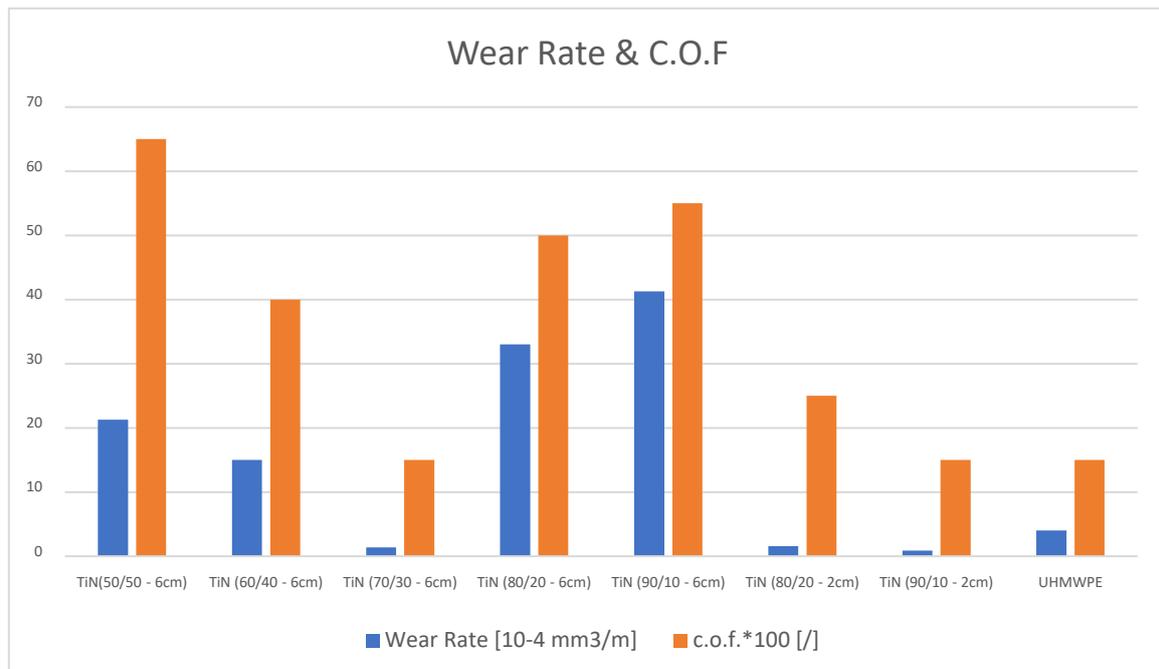


Figura 5.7: Confronto tra i provini analizzati in termini c.o.f. e *wear rate*.

Tuttavia, bisogna sottolineare come le condizioni della prova, limitate dallo strumento *pin on disk* stesso, tra cui le basse velocità di strisciamento (0.25 km/h), i bassi carichi (2.5 N), le lunghe distanze (30 m) e lo strisciamento ripetuto, non siano adatte a rappresentare il graffio di una roccia su una soletta di snowboard, in cui l'usura avviene ad elevate velocità (in media tra 40 km/h e 60 km/h), alti carichi (dovute al peso dello sciatore), ridotte distanze (tipicamente tra 5 cm e 50 cm) e incidendo una sola volta lungo la traccia. Per questi motivi bisogna tenere presente di queste considerazioni confrontando i risultati di c.o.f. e usura tra i rivestimenti di TiN e l'UHMWPE.

5. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi rappresenta una prima indagine esplorativa dell'applicazione di un rivestimento di TiN, realizzato con tecnologia di deposizione sputtering DC, come soletta innovativa di sci e snowboard, in sostituzione dell'attuale soluzione in UHMWPE.

In questo senso, si è inizialmente condotta l'ottimizzazione dei parametri di deposizione, quali potenza di sputtering e pressione del gas, in termini di massimizzazione del *deposition rate*, sia in atmosfera di Ar che di N₂, utilizzando un target di Ti e un substrato di Si. Si è osservato un aumento del *deposition rate* all'aumentare della potenza di sputtering, da 50 W a 400 W. Di contro, si è riscontrato un andamento a campana nei confronti della pressione di deposizione, con massimi valori della velocità deposizione per 7.5 μ bar. Infine, i *deposition rates* relativi alle deposizioni in N₂ sono risultati fino 4 volte inferiori rispetto a quelli delle deposizioni in Ar. Quest'ultima considerazione ha suggerito l'utilizzo di un'atmosfera mista di Ar e N₂, tendenzialmente ricca in Ar, per le successive deposizioni di TiN su un substrato di Ti. L'Ar viene utilizzato per aumentare il *deposition rate*, mentre l'N₂ svolge il ruolo di gas reattivo per la reazione tra Ti e N₂ con formazione di TiN sulla superficie del substrato.

Successivamente, si è valutata l'ottimizzazione della distanza target-substrato e della temperatura di deposizione, in base ai risultati ottenuti da analisi composizionali EDS e immagini SEM per l'osservazione della morfologia superficiale. Quindi, si è osservata la presenza indesiderata di O₂ per le deposizioni con distanze target-substrato di 20 cm, al contrario delle deposizioni con distanze di 6 cm e 2 cm in cui si è riscontrato esclusivamente Ti e N₂. Inoltre, i rivestimenti realizzati a distanze target-substrato inferiori hanno mostrato una morfologia superficiale con più dense ed estese difettosità, specialmente per i provini a 2 cm rispetto a quelli a 6 cm. Infine, l'aumento della T di deposizione ha causato il distacco del rivestimento dal substrato, probabilmente a causa delle forti tensioni interne al rivestimento immagazzinate in fase della sua formazione.

Infine, i provini selezionati, con atmosfere di gas variabili da 50:50 (Ar:N₂) a 90:10 (Ar:N₂) e distanze target-substrato di 6 cm e 2 cm, sono stati testati meccanicamente e tribologicamente per mostrare eventuali differenze e per effettuare un confronto con l'UHMWPE. In questa fase, si è prima valutata l'adesione del rivestimento al substrato e la relativa durezza, secondariamente si è determinato il suo coefficiente d'attrito e la relativa resistenza all'usura.

La forza adesiva, determinata con tecnica di analisi *tape test*, è risultata molto buona per tutti i provini realizzati, come ci si poteva aspettare dall'elevata affinità chimica tra il substrato di Ti e il rivestimento di TiN. Invece, la durezza, misurata con un micro-durometro Vickers, si è dimostrata molto maggiore per i rivestimenti depositati a distanze target-substrato inferiori, con valori di quasi 2000 HV per quelli a 2 cm e di circa 500 HV per quelli a 6 cm. Questi dati sono altamente ottimistici se confrontati con la durezza del substrato di Ti, pari a circa 200 HV, e dell'UHMWPE, variabile tra 6.4 HV e 8.3 HV. Infine, il coefficiente d'attrito, misurato a bassi carichi e basse velocità contro WC per mezzo di analisi *pin on disk*, è risultato inferiore per i rivestimenti realizzati con distanze target-substrato ridotte, in accordo con la maggior durezza registrata, con valori variabili tra 0.1 e 0.3, nei confronti dei restanti campioni che hanno misurato valori compresi tra 0.2 e 0.7. Contestualmente, ai primi è attribuita una migliore resistenza all'usura in termini di velocità di perdita di materiale, variabile tra 1 e 1.5 [$*10^{-4}$ mm³/m], rispetto ai secondi, compresa tra 15 e 50 [$*10^{-4}$ mm³/m]. Invece, per quanto riguarda l'UHMWPE, si è registrato un c.o.f. variabile tra 0.1 e 0.2 ed un *wear rate* di 4 [$*10^{-4}$ mm³/m].

In conclusione, si ritiene che rivestimenti di TiN possano efficacemente sostituire le attuali solette in UHMWPE per l'applicazione come base di sci e snowboard. In particolare, il miglior rivestimento di TiN su Ti realizzato (pressione del gas di deposizione di 7.5 μ bar, potenza di sputtering 400 W, miscela di gas Ar:N₂ di 90/10, distanza target-substrato di 2 cm e temperatura ambiente di deposizione) ha mostrato ottime proprietà adesive (5B secondo la norma ASTM D3359), durezza di quasi 2000 HV (fino a 1000 volte superiore quella dell'UHMWPE), coefficiente d'attrito intorno a 0.15 (comparabile con quello dell'UHMWPE) e wear rate di $0.9 \cdot 10^{-4}$ mm³/m (fino a 4 volte inferiore il valore riscontrato per l'UHMWPE).

Tuttavia, ulteriori studi sono necessari per completare la caratterizzazione e l'ottimizzazione del rivestimento.

In primo luogo, sarebbe opportuna l'analisi del c.o.f. dinamico in contrasto con la neve per simulare al meglio l'applicazione finale.

Secondariamente, la resistenza all'usura dovrebbe essere valutata in condizioni di alti carichi, elevate velocità di strisciamento (circa 40 km/h – 60 km/h) e ridotte distanze di usura (circa 5 cm – 50 cm) per ricreare la situazione di uno sciatore in moto mentre graffia la soletta su una roccia. Inoltre, successive analisi, quali la resistenza allo shock termico e la resistenza all'impatto, completerebbero il quadro di caratterizzazione.

Contestualmente, non è da escludere la possibilità di modificare il materiale del substrato e/o del rivestimento con l'obiettivo di migliorarne le performance, ad esempio con l'utilizzo di un substrato a maggiore durezza. Infine, si potrebbe valutarne l'influenza di ulteriori trattamenti superficiali, quali ad esempio la nitrurazione e il *laser surface texturing* (LST), per ottimizzare da un lato la resistenza all'usura e dall'altro il coefficiente d'attrito.

Bibliografia

- [1] D. Buhl), M. Fauve, H. Rhyner, 2001, The kinetic friction of polyethylen on snow: the influence of the snow temperature and the load. *Cold Regions Science and Technology* **33**, 133–140.
- [2] Francesco Ripamonti, Valentina Furlan, Alessandro Savio, Ali Gökhan Demir, Federico Cheli, Paolo Ossi and Barbara Previtali, 2018, Dynamic behaviour of miniature laser textured skis. *Surface Engineering* **15**(1), 9-22. [DOI: 10.1080/02670844.2018.1512730]
- [3] Kietzig AM, Hatzikiriakos SG, Englezos P., 2009, Ice friction: The effects of surface roughness, structure, and hydrophobicity. *J Appl Phys.* **106**(2). [DOI: 10.1063/1.3173346]
- [4] Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos and Peter Englezos, 2009, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces. *Langmuir* **25**(8), 4821–4827. [DOI: 10.1021/la8037582]
- [5] Sebastian Rohm¹, Michael Hasler, Christoph Knoflach¹, Joost van Putten, Seraphin Hubert Unterberger, Kurt Schindelwig, Roman Lackner and Werner Nachbauer, 2015, Friction Between Steel and Snow in Dependence of the Steel Roughness. *Tribol Lett.* **59**(27). [DOI:10.1007/s11249-015-0554-x]
- [6] Dabing LUO, 2011, Selection of Coatings for Tribological Applications. Doctoral Thesis, Ecole Centrale de Lyon.
- [7] Xingguo Feng, Yanshuai Zhang, Hanjun Hu, Yugang Zheng, Kaifeng Zhang, Hui Zhou, 2017, Comparison of mechanical behavior of TiN, TiNC, CrN/TiNC, TiN/TiNC films on 9Cr18 steel by PVD. *Applied Surface Science* **422**, 266–272.
- [8] Laura Vandoni, Ali Gökhan Demir, Barbara Previtali, Nora Lecis, Daniele Ugues, 2012, Wear Behavior of Fiber Laser Textured TiN Coatings in a Heavy Loaded Sliding Regime. *Materials* **5**, 2360-2382. [DOI: 10.3390/ma5112360]
- [9] P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li, 2013, To increase the hydrophobicity and wear resistance of diamond-like carbon coatings by surface texturing using laser ablation process. *Thin Solid Films* **544**, 472-276. [DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.075]
- [10] Clifton P., 2011, *Investigation and Customisation of Snowboard Performance Characteristic for Different Riding Styles*. Ph.D. dissertation, RMIT University, Melbourne, Australia.
- [11] Borrega, Marc, Patrik Ahvenainen, Ritva Serimaa, and Lorna Gibson, 2015, Composition and Structure of Balsa (Ochroma Pyramidale) Wood. *Wood Sci Technol.* **49**(2), 403–420.
- [12] V. Lopresto, C. Leone, I. De Ioro, 2011, Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Composites, (Part B)* **42**, 717–723. [DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.01.030]
- [13] Yeong Yan Goo and Jen Fin Lin, 1996, Comparison of the tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride coating films. *Surface and Coatings Technology* **85**, 146-155.

- [14] Pietro Maressa, Luca Anodio, Andrea Bernasconi, Ali Gökhan Demir and Barbara Previtali, 2015, Effect of Surface Texture on the Adhesion Performance of Laser Treated Ti6Al4V Alloy. *The Journal of Adhesion*, **91**(7), 518-537. [DOI: 10.1080/00218464.2014.933809]
- [15] M. Lanfranconi, A. Va'zquez and V. Alvarez, 2012, Modification of snowboard base material and its effect over the adhesion to epoxy/glass fibre core. *Sports Eng* **15**, 189–195. [DOI: 10.1007/s12283-012-0101-z]
- [16] <http://www.allstaractivities.com/sports/snowboarding/snowboard-construction.htm> (2020).
- [17] Federica Gramaglia, 2019, *Lavorazione di bioplastiche per dettaglio attrezzatura sportiva*. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino.
- [18] Ettore Lupica, 2019, *Bio-resine epossidiche per applicazioni sportive*. Tesi di Laurea Triennale, Politecnico di Torino.
- [19] Lopresto V., Leone C. and De Iorio I., 2011, Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Composites (part B)* **42**, 717-723.
- [20] Milton Ohring, 1992, *The Material Science of Thin Films*, 1992, Academic Press, London, UK.
- [21] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake and Hideaki Adachi, 2014, *Thin Film Materials Technology*, William Andrew Inc., Norwich, NY, USA.
- [22] B. Chapman, 1980, *Glow Discharges Processes*, John Wiley & Sons.
- [23] Helpem, B. L., 1982, *Colloid Interface Sci.* **86**:337.
- [24] Donald M. Mattox, 1998, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA.
- [25] Oscar Azzolini, 2008, *Applicazioni delle tecniche PVD alla fabbricazione di tegole bituminoso-metalliche per il rivestimento decorativo e protettivo di opere architettoniche*. Tesi di Master, Università degli studi di Padova.
- [26] Matteo Pavese, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Funzionali*, Microscopia e altre Tecniche di Caratterizzazione.
- [27] Sassone A., 2013, Caratterizzazione meccanica del guscio della nocciola, similitudine con i materiali compositi. Tesi di laurea. Politecnico di Torino.
- [28] Ronald F. Gibson, 2007, *Principles of composite material mechanics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [29] N.J. Pagano, 1969, Exact Solutions for Composite Laminates in Cylindrical Bending, Air Force Materials Laboratory Nonmetallic Materials Division Wright-Patterson AFB, Ohio, Washington University St. Louis, Mo.
- [30] Clifton P., 2011, *Investigation and Customisation of Snowboard Performance Characteristic for Different Riding Styles*. Ph.D. dissertation, RMIT University, Melbourne, Australia.
- [31] International Standards Organization, 1980. Alpine skis - determination of the elastic properties, ISO 5902.

- [32] Ka Wai Lee, 2013, Full Customisation, Quick Performance Estimation and Optimisation of Parametric Snowboard Design. School of Aerospace, Mechanical and Manufacturing Engineering, RMIT University, Australia.
- [33] ASTM Standard F1107-04, Standard Terminology Relating to Snowboarding, 2004, Annual book of ASTM Standards.
- [34] <http://materieplastiche.dobarca.com/applicazioni/materiali-termoplastici/pe-uhmw> (2020)
- [35] <https://www.4moto.it/ImmaginiProdotti/Allegati/VITICOPPIESERR.pdf>. (2020)
- [36] http://www.mechanicsofsport.com/skiing/equipment/skis/ski_construction.html. (2020)
- [37] <https://www.waelzholz-skikanten.de>. (2020)
- [38] Montagnin M., 2011, Studio dei materiali impiegati nella costruzione di sci, Tesi di laurea, Università di Padova.
- [39] Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Materiali Metallici, lez 09 – acciai da costruzione, Prof. Mario Rosso.
- [40] Urs Geissbuehler, 1984, *Ski Wax*, Patent specification CH660018A5.
- [41] Vuachet M., Huet J.M., 1991, *Snow Ski Soles*, US patent 5,069,976.
- [42] Urs Geissbuehler, 2011, *Plastic Ski Coating*, US patent 6,333,376 B1.
- [43] Piegay Y., Duvillard A., 1994, *Ski Sole*, US patent 5,310,205.
- [44] Krafft B., Silva G., Le Masson J., 1998, *Ski having a sole structured in accordance with the distribution of pressure along the ski*, US patent 5,725,237.
- [45] Ripamonti F., Ossi P.M., Moro M.F., 2020, *Method for treating a sliding surface of a sliding device and the sliding device comprising that sliding surface*, European Patent Application EP 3 238 791 B1.
- [46] Marchesa G., 2018, Progettazione di una tavola da snowboard innovativa: dallo studio analitico a quello sperimentale. Tesi di Laurea, Politecnico di Torino.
- [47] <https://www.skiforum.it/skifocus/734-solette-sci-metallo-acciaio.html>. (2020)
- [48] Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM D 3359 – 97. (2020)
- [49] <https://dielectricmfg.com/knowledge-base/uhmw/> (2020)