

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901874031A1

Publication Date

20120322

Applicant

ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.

Title

METODO PER LA DEPOSIZIONE DI UNO STRATO DI UN MATERIALE SU UN  
SUBSTRATO.

## **DESCRIZIONE**

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

“METODO PER LA DEPOSIZIONE DI UNO STRATO DI UN MATERIALE SU  
UN SUBSTRATO”

di ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.

di nazionalità italiana,

con sede: VIA P. GOBETTI 101

BOLOGNA (BO)

Inventori: TALIANI Carlo, NOZAROVA Libuse

\* \* \*

### SETTORE TECNICO

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la deposizione di un materiale su un substrato, un metodo per la realizzazione di un dispositivo elettronico ed un dispositivo elettronico.

### CONTESTO DELL' INVENZIONE

I materiali ferroelettrici perovskitici della famiglia  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  (BST) presentano una costante dielettrica molto elevata, basse perdite dielettriche, un “energy gap” molto largo e una buona stabilità strutturale. Tali sostanze dimostrano di essere i materiali ideali per una vasta gamma di applicazioni tra cui “dynamic random access memory” (DRAM), “microwave phase shifters”, i circuiti integrati per le microonde nell’intervallo millimetrico e dispositivi elettro-ottici. Altre applicazioni comprendono

gli interruttori e deviatori ottici, le guide d'onda planari, rivelatori di infrarossi non-raffreddati e, soprattutto, i super-capacitori per l'immagazzinamento della energia elettrica.

Gli strati sottili di BST per le diverse applicazioni possibili devono essere il più possibile omogenei, uniformi e con la superficie liscia (poco rugosa su scala nanometrica).

Recentemente sono stati provati numerosi metodi di preparazione di strati sottili di BST tra cui diversi metodi di DC e RF "magnetron sputtering", i metodi di chimica umida come il processo "sol-gel" e la deposizione chimica di vapori metallorganici (MOCVD). La ablazione a laser impulsato (PLD) si è, fino ad ora, dimostrata un metodo particolarmente adatto alla crescita di strati sottili di BST epitassiali.

I vantaggi del metodo PLD possono essere sintetizzati nei punti seguenti:

- la composizione del target viene trasferita al substrato senza modifiche;
- la pressione relativamente alta (modificabile) dell'ossigeno nella camera di deposizione assicura una ossidazione efficace del materiale ablasi;
- la temperatura della deposizione può essere più bassa rispetto ad altri metodi perché l'assestamento del

materiale depositato sul substrato viene aiutato dall'alta energia con cui il materiale ablaso si deposita.

Il metodo PLD soffre dell'importante svantaggio di produrre una grande quantità di particolato (particelle di dimensioni tra 0.1 e 10  $\mu\text{m}$ ) che viene depositato sul substrato, influenzando negativamente ed in modo rilevante le proprietà elettriche ed ottiche dello strato sottile così ottenuto.

Nell'articolo "Pulsed electron beam deposition of oxide thin films" di Nistor et al. [J. Phys. D: Appl. Phys. **41** (2008) 165205 (11p)] viene proposto l'uso di una deposizione a elettrone pulsato (PED) per l'applicazione di materiali BST su substrati.

Ciò nonostante, questo articolo non fornisce sufficienti informazioni che permettano effettivamente di ottenere uno strato di BST di buone qualità (sufficientemente liscio, omogeneo e privo di impurità).

Scopo della presente invenzione è quello di fornire metodo per la deposizione di uno strato di un materiale, un metodo per la realizzazione di un dispositivo elettronico ed un dispositivo elettronico, i quali permettano di superare, almeno parzialmente, gli inconvenienti dell'arte nota e possibilmente siano, nel contempo, di facile ed economica realizzazione.

## SOMMARIO

Secondo la presente invenzione vengono forniti un metodo per la deposizione di uno strato di un materiale, un metodo per la realizzazione di un dispositivo elettronico ed un dispositivo elettronico secondo quanto licitato nelle rivendicazioni indipendenti che seguono e, preferibilmente, in una qualsiasi delle rivendicazioni dipendenti direttamente o indirettamente dalle rivendicazioni indipendenti.

#### BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

L'invenzione viene di seguito descritta con riferimento ai disegni annessi, che ne illustrano alcuni esempi d'attuazione non limitativi, in cui:

- la figura 1 illustra schematicamente e parzialmente in sezione un apparato che può essere utilizzato in un metodo in accordo con la presente invenzione;
- la figura 2 illustra schematicamente una diversa forma d'attuazione dell'apparato della figura 1;
- le figure 3, 5 e 7 illustrano diverse fasi dell'implementazione di un metodo in accordo con la presente invenzione;
- le figure 4, 6 e 8 illustrano diverse fasi dell'implementazione di un metodo in accordo con la presente invenzione;
- la figura 9 è una foto SEM (microscopio a scansione elettronica) di uno strato ottenuto con un metodo in

accordo con la presente invenzione;

- la figura 10 è uno spettro ottico di una piuma ottenuta durante l'applicazione di un metodo in accordo con la presente invenzione;

- la figura 11 illustra un'immagine AFM (microscopio a forza atomica) tridimensionale (a) e bidimensionale (b) di uno strato ottenuto con un metodo in accordo con la presente invenzione;

- la figura 12 è uno spettro XRD di uno strato ottenuto con un metodo in accordo con la presente invenzione.

#### FORME D'ATTUAZIONE DELL'INVENZIONE

Nella figura 1, con 1 viene indicato nel suo complesso un apparato per la deposizione di un materiale determinato avente composizione  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ , in cui  $0 \leq x \leq 1$  (BST) mediante deposizione al plasma pulsato (Pulsed Plasma Deposition - PPD). L'apparato 1 comprende un dispositivo 2 per la generazione di plasma (vale dire una ionizzazione almeno parziale di un gas rarefatto) e per dirigere un flusso (pulsato) di elettroni verso un bersaglio 3, il quale presenta (in particolare è costituito da) il materiale determinato, in modo che almeno parte del materiale determinato si separi dal bersaglio 3 e si depositi su una superficie 4' di un substrato 4.

Il bersaglio 3 ed il substrato 4 sono disposti

all'interno di una camera esterna 24 dell'apparato 1, il quale comprende, inoltre, una unità riscaldante HU per riscaldare il substrato 4. Secondo alcune forme d'attuazione, il riscaldamento del substrato 4 avviene mediante irraggiamento con raggi infrarossi. Vantaggiosamente, il riscaldamento del substrato 4 avviene riscaldando una porzione posteriore di 4 (in particolare riscaldando una superficie 4'' del substrato 4 opposta alla superficie 4'). A questo riguardo, si noti che il substrato 4 è disposto tra l'unità riscaldante HU ed il bersaglio 3.

Durante la fase di deposizione del materiale determinato (BST), il substrato 4 viene mantenuto ad una temperatura (di deposizione) da 400°C ad 800°C. Vantaggiosamente, durante la fase di deposizione, il substrato 4 viene mantenuto ad una temperatura (di deposizione) superiore a 525°C (più precisamente superiore a 600°C). Secondo alcune forme d'attuazione, il substrato 4 viene mantenuto ad una temperatura (di deposizione) da circa 650°C a circa 750°C.

In questo modo, il materiale determinato (BST) riesce ad assumere una conformazione cristallina durante la deposizione sul substrato 4.

Vantaggiosamente, il substrato 4 comprende uno strato 4a (figure 3 e 4) di un materiale cristallino presentate la faccia 0001 esagonale sostanzialmente parallela alla

superficie 4'. Secondo alcune forme d'attuazione, il substrato 4 è costituito dal menzionato materiale cristallino.

Vantaggiosamente, il lato della faccia 0001 esagonale del materiale cristallino presenta una lunghezza da 0,45 nm a 0,49 nm (in particolare, da 0,46 nm a 0,48 nm). In altre parole, la faccia 0001 del materiale cristallino presenta un perimetro esagonale, il cui lato ha le dimensioni sopra definite.

Più precisamente, il materiale cristallino è zaffiro.

Secondo alcune forme d'attuazione, il materiale cristallino è disposto in corrispondenza della superficie 4'. In altre parole, il materiale cristallino definisce la superficie 4'.

Si noti che la particolare struttura del substrato 4 permette, in uso, una crescita sorprendentemente epitassiale del materiale determinato rispetto al materiale cristallino; in particolare, con il piano cristallino di tipo 111 sostanzialmente parallelo al piano cristallino 0001 dello strato 4a.

Secondo alcune forme d'attuazione, il substrato 4 comprende uno strato 4b (figure 3 e 4), il quale è disposto in corrispondenza della superficie 4'. Lo strato 4b comprende (in particolare consiste di) platino. Più precisamente, lo strato 4b definisce la superficie 4'. In

questo caso, vantaggiosamente, prima della deposizione del materiale determinato (BST) il substrato 4 viene mantenuto ad una temperatura superiore alla temperatura di deposizione (fino a 50°C in più rispetto alla temperatura di deposizione) per un tempo di almeno 1 ora e 30 minuti. Vantaggiosamente, il platino dello strato 4b presenta il piano cristallino di tipo 111 sostanzialmente parallelo alla superficie 4' (quindi parallelo alla faccia 0001 del materiale cristallino).

In questo modo è possibile ottenere nello strato 4b una distribuzione più omogenea del platino.

Si noti che lo strato 4b tipicamente presenta uno spessore inferiore a 200 nm (in particolare da circa 40 nm a circa 200 nm, più precisamente, da circa 80 nm a circa 140 nm). Secondo specifiche forme d'attuazione, lo strato 4b presenta uno spessore da circa 90 nm a circa 110 nm.

Secondo la forma d'attuazione illustrata nella figura 3, lo strato 4b è disposto (viene depositato) a contatto sullo strato 4a.

Vantaggiosamente, il substrato 4 comprende (al disotto e a contatto dello strato 4b) uno strato 4c (figura 4), il quale è disposto sullo strato 4a (a contatto). Lo strato 4c comprende (in particolare consiste di) un ulteriore materiale avente composizione  $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$  in cui  $0 \leq y \leq 1$  (BST). Secondo alcune forme d'attuazione, il materiale

determinato e l'ulteriore materiale sono tra loro identici.

Si noti che lo strato 4c tipicamente presenta uno spessore inferiore a 150 nm (in particolare, da circa 20 nm a circa 150 nm; più precisamente, inferiore a 100 nm). Secondo specifiche forme d'attuazione, lo strato 4c presenta uno spessore da circa 30 nm a circa 40 nm.

Lo strato 4c permette di stabilizzare termicamente e meccanicamente lo strato 4b.

Gli strati 4b e/o 4c vengono depositati sullo strato 4a mediante magnetron sputtering. Secondo alternative forme d'attuazione, gli strati 4b e 4c vengono depositati mediante altre tecniche come la deposizione con plasma pulsato (PPD) o metodi di chimica umida.

Si noti che, in ogni caso, lo strato 4b (e/o lo strato 4c) viene sorprendentemente depositato in modo sostanzialmente ordinato con il piano cristallino di tipo 111 sostanzialmente parallelo al piano cristallino 0001 dello strato 4a.

Partendo dal substrato 4 illustrato nella figura 3 (in cui il substrato 4 presenta gli strati 4a e 4b), si ottiene, mediante deposizione con plasma pulsato di uno strato 4d del materiale determinato (PPD), il prodotto P1 illustrato nella figura 5.

Partendo dal substrato 4 illustrato nella figura 4 (in cui il substrato 4 presenta gli strati 4a, 4b e 4c), si

ottiene, mediante deposizione con plasma pulsato (PPD) di uno strato 4d del materiale determinato (BST), il prodotto P2 illustrato nella figura 6.

È importante sottolineare che, in ogni caso, lo strato 4d viene sorprendentemente depositato in modo sostanzialmente ordinato con il piano cristallino di tipo 111 sostanzialmente parallelo alla superficie 4' (in particolare, al piano cristallino 0001 dello strato 4a e/o al piano cristallino 111 dello strato 4b).

Si noti che mediante il metodo della presente invenzione è possibile depositare uno strato 4d relativamente sottile di spessore inferiore a 0,4  $\mu\text{m}$ . Vantaggiosamente, lo strato 4d presenta uno spessore inferiore a 0,3  $\mu\text{m}$ . Si noti che è possibile ottenere uno strato 4d con uno spessore fino a circa 0,05  $\mu\text{m}$ .

Lo strato 4d è cristallino e particolarmente omogeneo e sostanzialmente privo di pin holes.

Queste caratteristiche dello strato 4d ne migliorano sensibilmente le proprietà elettriche ed ottiche.

L'apparato 1 comprende inoltre un elemento di copertura C mobile tra una posizione operativa (illustrata in tratteggio) ed una posizione di riposo (illustrata in linea continua).

In uso, prima di cominciare a depositare il materiale determinato sul substrato 4, il bersaglio 3 viene pulito.

Un fascio (pulsato) di elettroni (generato dal dispositivo 2) viene diretto contro il bersaglio 3 in modo che lo strato superficiale (sul quale potenzialmente si possono essere depositate delle impurità) del bersaglio 3 stesso venga rimosso e le relative particelle vengono intercettate dall'elemento di copertura C (disposto nella sua posizione operativa).

Una volta che il bersaglio 3 è stato pulito è possibile procedere alla deposizione del materiale determinato (BST) sul substrato 4 in modo da ottenere un strato 4d di migliore qualità. Durante la deposizione, l'elemento di copertura C viene mantenuto nella sua posizione di riposo in modo da consentire alle particelle di materiale determinato di depositarsi liberamente sulla superficie 4'.

Vantaggiosamente, il bersaglio 3 è collegato a massa. In questa maniera, il bersaglio 3 non respinge (ed anzi attrae) il flusso di elettroni anche quando gli elettroni hanno già colpito il bersaglio 3 stesso.

Il dispositivo 2 comprende un elemento cavo 5, il quale è atto a fungere da catodo e presenta (delimita esternamente) una cavità 6 interna; ed un elettrodo di attivazione 7, il quale comprende (in particolare, è costituito da) un materiale elettricamente conduttivo (in particolare, metallico). L'elettrodo di attivazione 7 è

disposto all'interno della cavità 6 (delimitata dall'elemento cavo 5). In particolare, l'elemento cavo 5 comprende (più in particolare, è costituito da) un materiale elettricamente conduttivo (più in particolare, un materiale metallico).

In particolare, per materiale elettricamente conduttivo (ad es. Acciaio Inox, Tungsteno, Molibdeno, Cromo, Ferro, Titanio) si intende un materiale che presenta una resistività elettrica (misurata a 20°C) inferiore a  $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ . Vantaggiosamente, il materiale elettricamente conduttivo presenta una resistività elettrica (misurata a 20°C) inferiore a  $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ .

L'elettrodo di attivazione 7 si estende attraverso una parete 8 dell'elemento cavo 5. Tra l'elettrodo di attivazione 7 e la parete 8 è interposto un anello 9 di materiale elettricamente sostanzialmente isolante (in particolare ceramica).

In particolare, per materiale elettricamente sostanzialmente isolante si intende un materiale che presenta una resistività elettrica (misurata a 20°C) superiore a  $10^3 \Omega \cdot \text{m}$ . Vantaggiosamente, il materiale elettricamente non-conduttivo presenta una resistività elettrica (misurata a 20°C) superiore a  $10^7 \Omega \cdot \text{m}$  (più vantaggiosamente, superiore a  $10^9 \Omega \cdot \text{m}$ ). Secondo alcune forme d'attuazione, il materiale elettricamente

sostanzialmente isolante è un materiale dielettrico.

Il dispositivo 2 comprende, inoltre, un resistore 10, il quale collega l'elettrodo di attivazione 7 a massa e presenta una resistenza di almeno 100 Ohm, vantaggiosamente di almeno 1 kOhm. In particolare, il resistore 10 presenta una resistenza di circa 20kOhm.

All'interno della cavità 6 è presente un gas rarefatto. Secondo alcune forme d'attuazione, la cavità contiene del gas rarefatto ad una pressione inferiore o uguale a  $10^{-2}$  mbar (in particolare, inferiore a  $10^{-3}$  mbar). Vantaggiosamente, il gas rarefatto contenuto all'interno della cavità 6 presenta una pressione inferiore o uguale a  $10^{-4}$  mbar. In particolare, il gas rarefatto contenuto all'interno della cavità 6 presenta una pressione maggiore o uguale a  $10^{-6}$  mbar (più in particolare, maggiore o uguale a  $10^{-5}$  mbar).

A questo riguardo, si noti che l'apparato 2 comprende un gruppo di alimentazione gas (di per sé noto e non illustrato) per alimentare un gas anidro (esempi non limitativi - ossigeno, azoto, argon, elio, xenon ecc.) all'interno della cavità 6 tramite un condotto 23.

L'elemento cavo 5 è elettricamente collegato ad un gruppo di attivazione 11, il quale è atto a fare diminuire il potenziale elettrico dell'elemento cavo 5 di almeno 4 kV (in particolare, partendo da un potenziale elettrico

sostanzialmente pari a zero) in meno di 20 ns indirizzando un impulso di carica elettrica di almeno 0,16 mC verso l'elemento cavo 5 stesso. Vantaggiosamente, il gruppo di attivazione 11 è atto ad imporre all'elemento cavo 5 una diminuzione di potenziale da 8 kV a 35 kV (più precisamente, a 25 kV) in meno di 15 ns, in particolare in circa 10 ns.

L'elemento cavo 5 è collegato a massa. In questo modo, quando non viene effettuata l'emissione del flusso di elettroni, l'elemento cavo 5 viene mantenuto a potenziale sostanzialmente nullo ed il rischio di scariche spontanee tra l'elemento cavo 5 e l'elettrodo di attivazione 7 è sostanzialmente cancellato.

In particolare, un resistore 12 è collegato tra l'elemento cavo 5 e massa. Secondo alcune forme d'attuazione, il resistore 12 presenta una resistenza di almeno 50 kOhm. Vantaggiosamente, il resistore 12 presenta una resistenza di almeno 100 kOhm, in particolare di circa 0.5 MOhm. Secondo alcune forme d'attuazione, la resistenza è inferiore a 1 MOhm.

Il gruppo d'attivazione 11 comprende un thyratron 13; un condensatore 14, il quale presenta un'armatura collegata ad un anodo 15 del thyratron 13 ed un'ulteriore armatura collegata all'elemento cavo 5; ed un alimentatore elettrico 16, il quale presenta un elettrodo positivo 17 collegato

elettricamente all'anodo 15 ed un elettrodo negativo 18 collegato a massa.

Il thyratron 13 presenta, inoltre, un catodo 19, il quale è collegato a massa.

Si noti che il condensatore 14 è elettricamente collegato a massa (in particolare, attraverso il resistore 12).

Il gruppo d'attivazione 11 comprende anche un'unità di controllo 20 del thyratron 13, la quale unità di controllo 20 è atta ad azionare il thyratron 13 ed è collegata a massa.

Il dispositivo 2 comprende, inoltre, un gruppo di interfaccia operatore (di per sé noto e non illustrato), il quale permette ad un operatore di regolare il funzionamento (ad esempio l'azionamento e/o la modifica di parametri operativi) del dispositivo 2 stesso.

Il dispositivo 2 comprende, inoltre, un elemento tubolare 21, il quale comprende (in particolare, è di) un materiale elettricamente sostanzialmente isolante (in particolare vetro, quarzo oppure allumina) ed è collegato con l'elemento cavo 5. L'elemento tubolare 21, presenta due estremità 21a e 21b aperte e un lume interno il quale mette in comunicazione fluidica la cavità 6 con l'esterno (in particolare, con la camera esterna 24).

L'elemento cavo 5 (eccezion fatta per quanto concerne

il condotto 23 e l'elemento tubolare 21) è a tenuta di fluido verso l'esterno.

L'elemento tubolare 21 si estende almeno parzialmente all'interno della camera esterna 24 (figura 1), nella quale sono disposti il bersaglio 3 e l'elemento di substrato 4. L'elemento tubolare 21 ed il relativo lume interno presentano rispettive sezioni trasversali sostanzialmente circolari.

All'interno della camera esterna 24 è presente un gas rarefatto (secondo alcune forme d'attuazione, anidro). Secondo alcune forme d'attuazione, la cavità contiene del gas rarefatto ad una pressione inferiore o uguale a  $10^{-2}$  mbar (in particolare, inferiore a  $10^{-3}$  mbar). Vantaggiosamente, il gas rarefatto contenuto all'interno della camera esterna 24 viene mantenuto ad una pressione inferiore o uguale a  $10^{-4}$  mbar grazie ad un dispositivo aspirante (di tipo noto e non illustrato). In particolare, il gas rarefatto contenuto all'interno della camera esterna 24 presenta una pressione maggiore o uguale a  $10^{-6}$  mbar (più in particolare, maggiore o uguale a  $10^{-5}$  mbar). Vantaggiosamente, il gas è ossigeno.

La pressione (da circa  $5 \times 10^{-4}$  mbar a circa  $10^{-2}$  mbar) all'interno della cavità 6 viene mantenuta (leggermente) superiore a quella presente nella camera esterna 24 (in particolare, alimentando piccole quantità di gas attraverso

un condotto 23).

Secondo la forma di attuazione illustrata nella figura 1, l'elemento tubolare 21 si estende attraverso una parete 22 dell'elemento cavo 5 (opposta alla parete 8), parzialmente all'interno della cavità 6 e parzialmente all'esterno (in particolare, all'interno della camera esterna 24).

Secondo specifiche forme d'attuazione, l'elemento tubolare 21 presenta una lunghezza da 90 mm a 220 mm. L'elemento tubolare 21 presenta un diametro da circa 4 mm a circa 10 mm. Il lume 21c interno presenta un diametro da circa 1,5 a circa 8 mm. La camera esterna 24 è costruita in modo da essere a tenuta di fluido rispetto all'ambiente esterno.

Secondo specifiche forme d'attuazione il bersaglio 3 ed il substrato 4 sono disposti ad una distanza da 35 mm a 65 mm (più precisamente, da 40 mm a 60 mm). La distanza tra bersaglio 3 e estremità 21b è tra 1 e 20 mm (più precisamente tra 3 e 8 mm).

Il dispositivo 2 comprende, inoltre, un elemento esterno 25, il quale è disposto esternamente all'elemento cavo 5 (in particolare, nella camera esterna 24) lungo l'elemento tubolare 21 (vale a dire non in corrispondenza di una estremità dell'elemento tubolare 21) e funge da anodo. In particolare, l'elemento esterno 25 è disposto a

contatto con una superficie esterna dell'elemento tubolare 21.

L'elemento esterno 25 è conformato in modo tale da essere disposto attorno all'elemento tubolare 21; in particolare, l'elemento esterno 25 presenta un foro attraverso il quale si estende l'elemento tubolare 21. Secondo specifiche forme d'attuazione, l'elemento esterno 25 presenta una forma anulare.

Il dispositivo 2 comprende, inoltre, un gruppo di mantenimento del potenziale 26, il quale è collegato elettricamente all'elemento esterno 25 per mantenere il potenziale elettrico dell'elemento esterno 25 sostanzialmente a massa.

In uso, il gruppo d'attivazione 11 impone una differenza di potenziale tra l'elemento cavo 5 e l'elettrodo di attivazione 7 secondo i parametri sopra descritti. In conseguenza di ciò, viene generato del plasma (vale dire una ionizzazione almeno parziale del gas rarefatto) all'interno della cavità 6.

Quando degli elettroni formati all'interno della cavità 6 entrano nell'elemento tubolare 21, la differenza di potenziale, che si è instaurata con l'elemento esterno 25, permette agli elettroni stessi di essere accelerati lungo l'elemento tubolare 21 verso il bersaglio 3. Questi elettroni, durante, il loro movimento, colpiscono ulteriori

molecole di gas e determinano, pertanto, l'emissione di elettroni secondari che, a loro volta, vengono accelerati verso il bersaglio 3.

Secondo specifiche forme d'attuazione, l'apparato 1 ed il dispositivo 2 (eccezion fatta per quello che concerne la camera esterna 24 ed il suo contenuto) della figura 1 presentano una struttura ed un funzionamento analoghi all'apparato ed al dispositivo descritti nella domanda di brevetto PCTIB2010000644.

La figura 2 illustra una alternativa forma d'attuazione del dispositivo 2 e dell'apparato 1. Nella figura 2 componenti analoghi a quelli rappresentati nella figura 1 vengono indicati con il medesimo numero di riferimento.

Il dispositivo 2 della figura 2 presenta un'ampolla 28 (generalmente in vetro), all'esterno della quale è disposto l'elettrodo di attivazione 11; ed un gruppo di stabilizzazione 27 come sopra descritto. La capacità del condensatore 14 è anche in questo caso come indicata in relazione alla forma d'attuazione della figura 1.

In uso, l'elemento cavo 5 viene mantenuto ad un potenziale elettrico negativo (vale a dire, con carica negativa - circa 13-16 kV) relativamente elevato; quando viene prodotto un impulso elettrico sull'elettrodo di attivazione 11 si crea un effluvio (glow discharge) che, a

sua volta, genera una carica elettrica positiva all'interno dell'elemento cavo 5. La carica elettrica positiva viene compensata dall'emissione di elettroni, che a loro volta vengono accelerati verso il primo elemento esterno 25 all'interno dell'elemento tubolare 21. Gli elettroni, durante il loro movimento verso l'esterno, ionizzano ulteriori molecole producendo ulteriori elettroni (chiamati elettroni secondari), che, a loro volta, vengono accelerati verso il bersaglio 3.

Più precisamente, l'apparato 1 ed il dispositivo 2 (eccezione fatta per quello che concerne la camera esterna 24, il suo contenuto e l'elemento tubolare 21) della figura 2 presentano una struttura ed un funzionamento analoghi all'apparato ed al dispositivo descritto nella domanda di brevetto PCTEP2006003107 dello stesso richiedente.

Secondo alcune non illustrate forme d'attuazione, l'apparato 1 ed il dispositivo 2 (eccezione fatta per quello che concerne la camera esterna 24 ed il suo contenuto) presentano una struttura ed un funzionamento analoghi (con un opportuno adattamento dei parametri operativi) agli apparati ed ai dispositivi descritti nella domanda di brevetto italiano BO2010A000525 dello stesso richiedente.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, viene fornito un metodo per la realizzazione di un dispositivo 30 elettronico. In particolare, il

dispositivo 30 elettronico è un condensatore (due sue forme d'attuazione sono illustrate nelle figure 7 e 8). Per ottenere il dispositivo 30 vengono depositati lo strato 4d come sopra descritto ed un'ulteriore strato 4e comprendente (in particolare, consistente di) platino sullo strato 4d. Anche in questo caso, la deposizione viene effettuata con PPD. Alternativamente, la deposizione dello strato 4e viene effettuata mediante magnetron sputtering.

Si noti che lo strato 4e tipicamente presenta uno spessore inferiore a 200 nm (in particolare da circa 40 nm a circa 200 nm, più precisamente, da circa 80 nm a circa 140 nm). Secondo specifiche forme d'attuazione, lo strato 4e presenta uno spessore da circa 90 nm a circa 110 nm.

In questo modo (partendo dal prodotto P2 illustrato nella figura 6), si ottiene un dispositivo 30 (figura 8) comprendente uno strato 4a; uno strato 4b; uno strato 4e; uno strato 4c interposto a contatto tra lo strato 4a e lo strato 4b; ed uno strato 4d interposto a contatto tra lo strato 4b e lo strato 4e.

Secondo diverse forme d'attuazione, (partendo dal prodotto P1 illustrato nella figura 5), si ottiene un dispositivo 30 (figura 7) comprendente uno strato 4a; uno strato 4b; uno strato 4e; ed uno strato 4d interposto a contatto tra lo strato 4b e lo strato 4e.

Più precisamente, il dispositivo 30 comprende anche un

contatto 31 elettrico, il quale è collegato allo strato 4b; ed un contatto 32 elettrico, il quale è collegato allo strato 4e.

Il contatto 31 viene depositato sullo strato 4a sostanzialmente contemporaneamente al deposito dello strato 4b. Il contatto 32 viene depositato sullo strato 4d sostanzialmente contemporaneamente al deposito dello strato 4e.

Si noti che mediante il metodo della presente invenzione ottenere uno strato 4d con uno spessore fino a circa 0,05  $\mu\text{m}$ .

Sulla base di quanto sopra descritto si evince che con il metodo della presente invenzione è possibile realizzare uno strato 4d di spessore molto basso, sostanzialmente cristallino, sostanzialmente privo di fori passanti (pin-holes) e con un elevato grado di purezza. A questo riguardo, si noti che un elevato grado di cristallinità contribuisce ad espellere le impurità, e che la presenza delle impurità può portare a delle scariche tra gli strati 4b e 4e. Inoltre, i fori passanti mettono in contatto diretto gli strati 4b e 4e determinando, durante l'utilizzazione del dispositivo 30, la bruciatura del dispositivo 30 stesso. Questi vantaggi sono ottenibili con uno strato 4d (di BST) molto sottile e che quindi permette di ridurre gli ingombri ed aumentare notevolmente la

capacità elettrica del dispositivo 30, inoltre presenta bassi costi di produzione.

A meno che non sia esplicitamente indicato il contrario, il contenuto dei riferimenti (articoli, libri, domande di brevetto ecc.) citati in questo testo è qui integralmente richiamato. In particolare i menzionati riferimenti sono qui incorporati per riferimento.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue di due esempi meramente illustrativi e non limitativi.

### **Esempio 1**

#### Preparazione dei substrati

Sono stati predisposti substrati di zaffiro monocristallino di forma parallelepipedo di dimensioni 10 x 5 x 0.5 mm con la faccia 0001 del cristallo orientata in modo parallelo con la superficie larga.

Sono stati scelti due tipi di preparazione della superficie di deposizione: sulla superficie di deposizione del primo "batch" di substrati è stato pre-depositato con il metodo di "magnetron sputtering" uno strato sottile di platino (circa 100 nm) (figura 3) come uno dei conduttori del futuro condensatore e, simultaneamente, un contatto elettrico. Sulla superficie del secondo "batch" di substrati è stato pre-depositato con il metodo di "magnetron sputtering" uno strato sottile di BST (circa 30

- 40 nm) e poi uno strato sottile di platino (circa 100 nm) (figura 4). In tutti e due i casi lo strato di platino è cresciuto in modo ordinato ed orientato con il piano cristallino di tipo 111 parallelo con il piano 0001 del substrato (e, quindi, parallelo con la superficie di deposizione).

Prima della deposizione i substrati sono stati puliti nel bagno di acetone ad ultrasuoni per 10 min, risciacquati con metanolo (grado spettroscopico) e poi con l'acqua bidistillata. Una volta asciugati usando il flusso d'azoto puro (5 PA) sono stati sottoposti ad un trattamento con il plasma di argon (potenza di plasma  $P = 100$  W, pressione di gas nella camera  $p = 6 \cdot 10^{-1}$  mbar, tempo del trattamento  $t = 5$  min.). Subito dopo il trattamento in plasma i substrati sono stati trasportati in una camera di deposizione (camera esterna). Qui sono stati fissati su un portacampione riscaldato tramite il sistema a raggi infrarossi e rotante. La distanza tra il substrato ed il target di BST, da cui poi viene ablasi e depositato il materiale, è stata fissata a 48 mm. Tutto il sistema di deposizione è stato chiuso e portato alla pressione di base ( $1 \cdot 10^{-6}$  mbar) a temperatura ambiente per un periodo tra 2 e 12 ore prima della deposizione.

## **Esempio 2**

### Deposizione di BST

I substrati preparati secondo l'esempio precedente, sono stati riscaldati nell'intervallo tra 650 - 700 °C. Il riscaldatore è stato messo a ruotare con la frequenza cca. 0.1 Hz. La pressione del gas all'interno della camera di deposizione è stata portata a  $2.6 \times 10^{-3}$  mbar e tenuta a questo valore per tutto il periodo della deposizione.

Come cannone è stato utilizzato un dispositivo 2 come illustrato nella figura 2 (ovvero come descritto nella domanda di brevetto PCTEP2006003107 dello stesso richiedente. Il voltaggio del cannone è stato selezionato nell'intervallo tra 14 kV e 25 kV. Il voltaggio di 25 kV è stato giudicato il più adatto.

Il bersaglio rotante (ruotava con la frequenza di circa 0.3 Hz) è stato sottoposto ad una ablazione nelle stesse condizioni della deposizione seguente per un periodo di circa 30 minuti, ma il materiale ablaso è stato intercettato con un sistema di ombreggiatura (elemento di copertura) e non è arrivato al substrato. Questo processo - il condizionamento del bersaglio - assicura le stesse proprietà del target per ogni evento di deposizione e per qualsiasi storia precedente del bersaglio.

Dopo il condizionamento del target il sistema di ombreggiatura viene rimosso ed il materiale ablaso comincia a depositarsi sul substrato.

La frequenza dell'ablazione (la frequenza delle scariche

del cannone) è stata variata tra 1 Hz e 50 Hz, la frequenza più adatta è tra circa 35 e circa 45 Hz (in particolare, 40 Hz). La qualità della piuma (la quale è definita dalle traiettorie delle particelle che si separano dal bersaglio) di BST generata tramite l'ablazione PPD è stata controllata tramite le misure dello spettro ottico (figura 10; in ascissa è riportata la lunghezza d'onda in nm; in ordinata è riportata l'intensità in unità arbitrarie). Il tempo caratteristico della deposizione è stato scelto nell'intervallo tra 15 e 120 min. La durata ottimale della deposizione risulta di circa 30 min.

Si è in questo modo ottenuto strati di BST di circa 0.1 (0.2)  $\mu\text{m}$  di spessore.

### **Esempio 3**

#### Risultati della deposizione di cui all'esempio 2

Si è osservata l'importanza di precedere la deposizione del materiale BST con il pretrattamento termico del substrato. Senza pretrattamento lo strato sottile di platino tende ad aggregarsi in isole separate e più alte del film originale durante la deposizione, soprattutto nel caso di substrati senza strato "intermedio" di BST. In tale modo lo strato di BST è stato danneggiato a causa dello strato del platino sottostante e mostra piccoli fori ("pin-holes") visibili tramite microscopia ottica.

Il pretrattamento termico consiste in un riscaldamento

del substrato tenuto nelle condizioni di vuoto uguali a quelli di deposizione alla temperatura da 0 a 50 °C più alta di quella di deposizione per cca 2 ore. Tale processo stabilizza lo strato di platino e le "pin-holes" nel film depositato in seguito non si aprono più.

I dati sottoriportati (e le relative foto) sono stati ottenuti usando i substrati preriscaldati.

La morfologia di film di BST depositati è riportata nella Figura 9. Lo strato è composto dalla aggregazione fitta di grani di BST. La dimensione media di grani è cca. 150 nm. Sulla superficie dello strato si nota la presenza del particolato delle dimensioni caratteristiche cca. 10 - 20 nm.

La dimensione media laterale di grani (150 nm) è sostanzialmente più grande della rugosità del film (circa 15 - 25 nm rms), come si evince dalla figura 11 che riporta le immagini AFM (Microscopia a Forza Atomica) della superficie - figura 11a e del singolo scan - figura 11b). Questo fatto dimostra che lo strato di BST cresce in orientazione preferenziale parallela con la superficie del substrato in modo quasi-epitassiale. La stessa conclusione si può trarre anche dal diffratogramma di raggi X riportato nella figura 12 [in ascissa è riportato l'angolo di frazione in  $2\theta$ (deg); in ordinata è riportata l'intensità dei raggi X in unità arbitrarie].

Nella figura 11(a) (angolo destro in basso) si può notare la presenza e la morfologia di un "pin-hole" nel film. Tale "pin-hole" è stato ottenuto usando il substrato non pulito secondo il procedimento summenzionato.

Il diffrattogramma di raggi X (figura 12) riportato nella figura 12 mostra come la struttura corrisponda perfettamente alla struttura cristallina del materiale BST ( i massimi di intensità ad angoli di diffrazione  $2\theta$  circa 39,7 e 67,5 gradi corrispondono con alle riflessioni del substrato). Dalle intensità relative di massimi di diffrazione corrispondenti con la struttura cristallina di BST si evince che lo strato di BST cresce in modo preferenziale orientato con il piano cristallino 111 parallelo con la superficie del substrato.

Le misure delle caratteristiche elettriche hanno rivelato che gli strati sottili di BST preparati con il metodo PPD summenzionato raggiungono il valore della costante dielettrica tra 600 e 1000.

## R I V E N D I C A Z I O N I

1.- Metodo per la deposizione di uno strato (4d) di un materiale determinato avente composizione  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ , in cui  $0 \leq x \leq 1$  (BST), su un substrato (4); il metodo comprende una fase di deposizione, la quale viene effettuata mediante deposizione con plasma pulsato (Pulsed Plasma Deposition - PPD) e durante la quale un dispositivo (2) per la generazione di plasma genera il plasma e dirige almeno un flusso di elettroni verso almeno un bersaglio (3) comprendente il materiale determinato in modo che almeno parte del materiale determinato venga emessa dal bersaglio e venga depositata su una prima superficie (4') del substrato (4);

il dispositivo (2) comprende un elemento cavo (5), il quale presenta una cavità (6) ed è atto a fungere da catodo; un elettrodo di attivazione (7); un elemento tubolare (21) sostanzialmente dielettrico, il quale si estende dall'elemento cavo (5) ad una camera esterna (24); ed un elemento esterno (25), il quale è atto a fungere da anodo, è disposto esternamente all'elemento cavo (5) ed esternamente al e lungo l'elemento tubolare (21); il bersaglio (3) ed il substrato (4) essendo disposti nella camera esterna (24);

il metodo essendo caratterizzato dal fatto che, durante la fase di deposizione, il substrato (4) viene

mantenuto ad una temperatura di deposizione da 400 °C ad 800 °C; l'elemento tubolare (21) sostanzialmente dielettrico estendendosi dalla cavità (6) attraverso una parete (22) dell'elemento cavo (5).

2.- Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui il substrato (4) comprende uno strato (4a) di un materiale cristallino presentante la faccia 0001 esagonale sostanzialmente parallela alla prima superficie (4'); il lato della faccia 0001 esagonale presentando una lunghezza da 0,45 nm a 0,49 nm.

3.- Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, il materiale cristallino è zaffiro.

4.- Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui il substrato (4) comprende uno strato (4b) di platino, il quale è disposto in corrispondenza della prima superficie (4'); il metodo comprendendo una fase di pre-riscaldamento, la quale è precedente alla fase di deposizione e durante la quale il substrato (4) viene mantenuto ad un seconda temperatura superiore o uguale alla temperatura di deposizione per un tempo di almeno 1 ora e 30 minuti; la seconda temperatura essendo inferiore a 50 °C in più della temperatura di deposizione.

5.- Metodo secondo la rivendicazione 4, in cui il substrato (4) comprende uno strato (4a) di un materiale cristallino presentate la faccia 0001 esagonale

sostanzialmente parallela alla prima superficie; ed uno strato (4c) intermedio di un ulteriore materiale, il quale ha composizione  $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$  in cui  $0 \leq y \leq 1$  (BST) ed è interposto a contatto tra lo strato (4b) di platino e lo strato (4a) di materiale cristallino; il lato della faccia 0001 esagonale presentando una lunghezza da 0,45 nm a 0,49 nm.

6.- Metodo secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui lo strato (4b) di platino (ed, eventualmente, lo strato intermedio) viene depositato mediante magnetron sputtering (spruzzamento con magnetron) o mediante deposizione con plasma pulsato (PPD).

7.- Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui il substrato (4) viene riscaldato dirigendo raggi infrarossi verso una seconda superficie (4'') del substrato (4) opposta alla prima superficie (4).

8.- Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, e comprendente una fase di pulizia del bersaglio, la quale fase di pulizia del bersaglio (3) è precedente alla fase di deposizione e durante la quale almeno un fascio di elettroni viene diretto contro il bersaglio (3) in modo che almeno parte di uno strato superficiale del bersaglio (3) venga rimosso e le relative particelle vengano intercettate da un elemento di copertura (C); durante la fase di deposizione, l'elemento di

copertura (C) essendo disposto in modo da permettere al materiale determinato emesso da bersaglio (3) di raggiungere e depositarsi sul substrato (4).

9.- Metodo per la realizzazione di un dispositivo elettronico (in particolare, un condensatore) (30); il metodo prevede di depositare lo strato (4d) del materiale determinato sul substrato (4) secondo una delle rivendicazioni da 4 ad 8 e comprende una ulteriore fase di deposizione, durante la quale un ulteriore strato (4e) di platino viene depositato sullo strato (4d) del materiale determinato in modo che il dispositivo comprenda lo strato (4b) di platino; l'ulteriore strato (4e) di platino; lo strato (4d) del materiale determinato interposto tra lo strato (4b) di platino e l'ulteriore strato (4e) di platino.

10.- Dispositivo elettronico (in particolare, un condensatore), il quale comprende uno strato (4a) di un materiale cristallino come definito nella rivendicazione 2; uno strato (4b) di platino; un primo contatto (31) collegato allo strato di platino; un ulteriore strato (4e) di platino; un secondo contatto (32) collegato all'ulteriore strato (4e) di platino; uno strato (4d) di un materiale determinato avente composizione  $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$  in cui  $0 \leq x \leq 1$  (BST), il quale strato (4d) del materiale determinato è interposto a contatto tra lo strato (4b) di

platino e l'ulteriore strato (4e) di platino; uno strato (4c) di un ulteriore materiale avente composizione  $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$  in cui  $0 \leq y \leq 1$  (BST), il quale strato (4c) dell'ulteriore materiale è interposto a contatto tra lo strato (4a) del materiale cristallino e lo strato (4b) di platino.

11.- Dispositivo secondo la rivendicazione 10, in cui lo strato (4d) del materiale determinato presenta uno spessore inferiore a  $0,4 \mu\text{m}$ .

12.- Dispositivo secondo la rivendicazione 10 o 11, in cui il dispositivo (30) è ottenibile secondo il metodo della rivendicazione 9.

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.

**Simone MANGINI**

CLAIMS

1. A method of depositing a layer (4d) of a determined material having a  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  composition, wherein  $0 \leq x \leq 1$  (BST), on a substrate (4); the method comprising a step of depositing, which is performed by pulsed plasma deposition (PPD) and during which a device (2) for the generation of plasma generates the plasma and directs at least one electron flow towards at least one target (3) comprising the determined material so that at least part of the determined material is emitted by the target and is deposited on a first surface (4') of the substrate (4);

the device (2) comprises a hollow element (5), which has a cavity (6) and is adapted to serve as cathode; an activation electrode (7); a substantially dielectric tubular element (21), which extends from the hollow element (5) to an outer chamber (24); and an outer element (25), which is adapted to serve as anode, is arranged externally to the hollow element (5) and externally to and along the tubular element (21); the target (3) and the substrate (4) being arranged in the outer chamber (24);

the method being characterised in that, during the step of depositing, the substrate (4) is maintained at a deposition temperature from  $400^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$ ; the substantially dielectric tubular element (21) extending from the cavity (6) through a wall (22) of the hollow element (5).

2. The method according to claim 1, wherein the substrate (4) comprises a layer (4a) of a crystalline material having the hexagonal 0001 face substantially parallel to the first surface (4'); the side of the hexagonal 0001 face having a length from 0.45 nm to 0.49 nm.

3. The method according to one of the preceding claims, wherein the crystalline material is sapphire.

4. The method according to one of the preceding claims, wherein the substrate (4) comprises a layer (4b) of platinum, which is arranged at the first surface (4'); the method comprising a step of preheating, which precedes the step of depositing and during which the substrate (4) is maintained at a second temperature equivalent or above the deposition temperature for a time of at least 1 hour and 30 minutes; the second temperature being below 50°C more than the deposition temperature.

5. The method according to claim 4, wherein the substrate (4) comprises a layer (4a) of a crystalline material having a hexagonal 0001 face substantially parallel to the first surface; and an intermediate layer (4c) of another material, which has a  $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$  composition where  $0 \leq y \leq 1$  (BST) and is interposed in contact between the layer (4b) of platinum and the layer (4a) of crystalline material; the side of the hexagonal 001 face having a length from 0.45 nm to 0.49 nm.

6. The method according to claim 4 or 5, wherein the layer

(4b) of platinum (and possibly the intermediate layer) is deposited by magnetron sputtering or by pulsed plasma deposition (PPD).

7. The method according to any of the preceding claims, wherein the substrate (4) is heated by directing infrared radiation towards a second surface (4'') of the substrate (4) opposite to the first surface (4).

8. The method according to one of the preceding claims, comprising a step of cleaning the target, which step of cleaning the target (3) precedes the step of depositing and during which at least one electron beam is directed against the target (3) so that at least part of a surface layer of the target (3) is removed and the corresponding particles are intercepted by a covering element (C); during the step of depositing, the covering element (C) being arranged so as to allow the determined material emitted by the target (3) to reach and deposit on the substrate (4).

9. A method for manufacturing an electronic device (in particular, a capacitor) (30); the method provides that the layer (4d) of determined material is deposited on the substrate (4) according to one of claims 4 to 8 and comprises further step of depositing, during which a further layer (4e) of platinum is deposited on the layer (4d) of the determined material so that the device comprises the layer (4b) of platinum; the further layer (4e) of platinum; the layer (4d) of

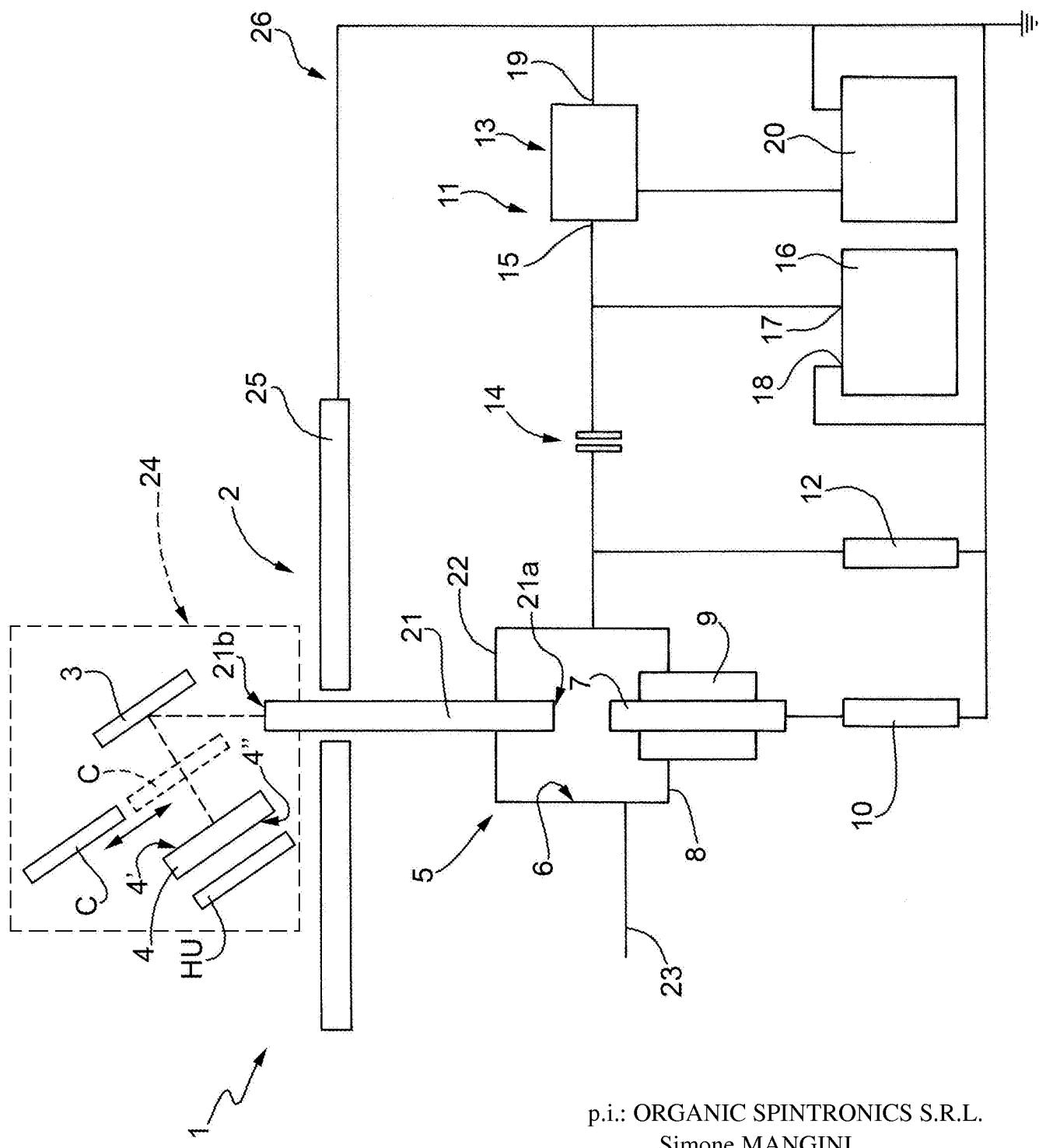
the determined material interposed between the layer (4b) of platinum and the further layer (4e) of platinum.

10. An electronic device (in particular, a capacitor), which comprises a layer (4a) of a crystalline material as defined in claim 2; a layer (4b) of platinum; a first contact (31) connected to the platinum layer (4b); a second contact (32) connected to the further layer (4e) of platinum; a layer (4d) of a determined material having a  $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$  composition where  $0 \leq x \leq 1$  (BST), the layer (4d) of the determined material is interposed in contact between the layer (4b) of platinum and the further layer (4e) of platinum; a layer (4c) of a further material having  $Ba_ySr_{1-y}TiO_3$  composition where  $0 \leq y \leq 1$  (BST), the layer (4c) of the further material is interposed in contact between the layer (4a) of the crystalline material and the layer (4b) of platinum.

11. The device according to claim 10, wherein the layer (4d) of determined material having a thickness less than 0.4  $\mu m$ .

12. The device according to claim 10 or 11, wherein the device (30) is obtainable according to the method according to claim 9.

FIG. 1



p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)

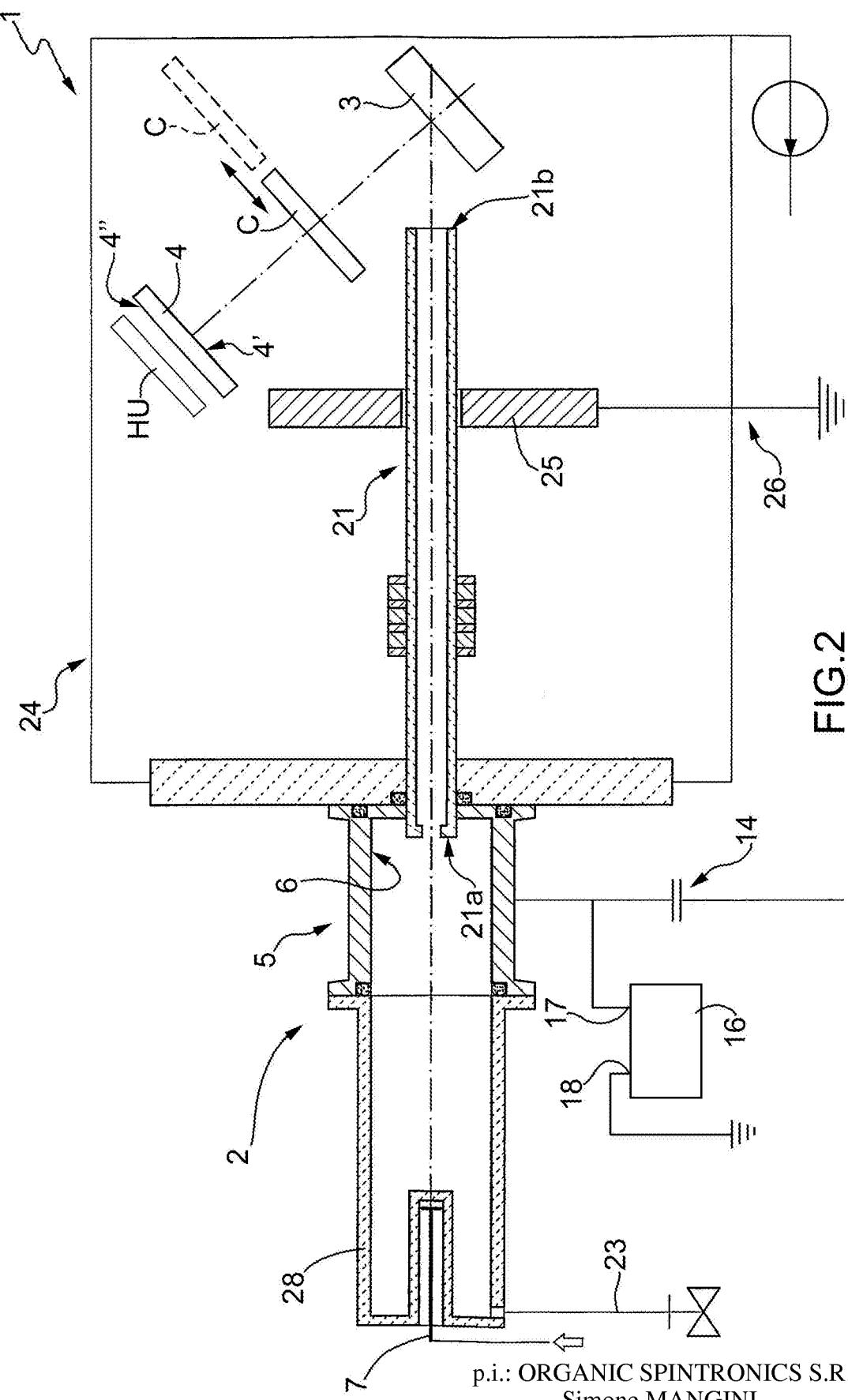


FIG.2

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)

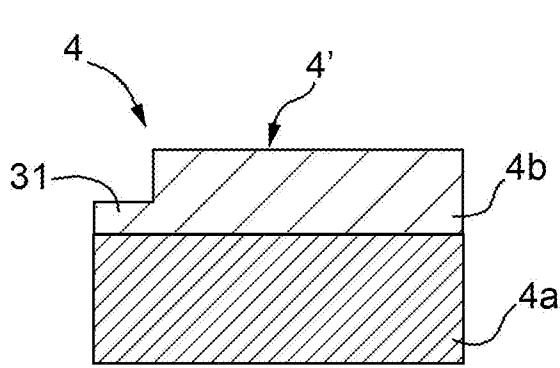


FIG.3

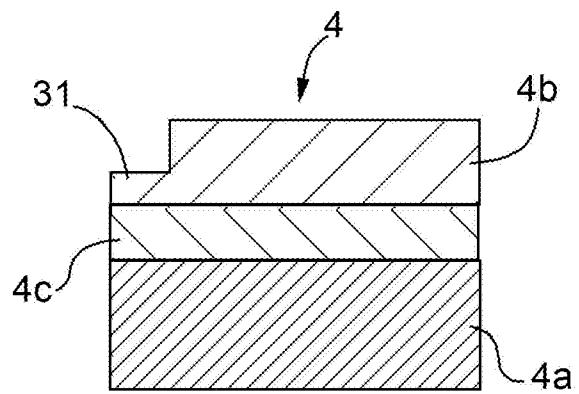


FIG.4

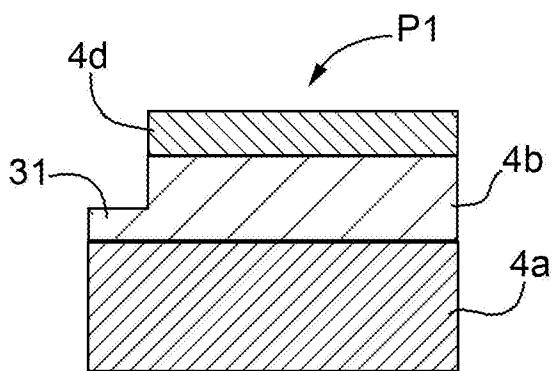


FIG.5

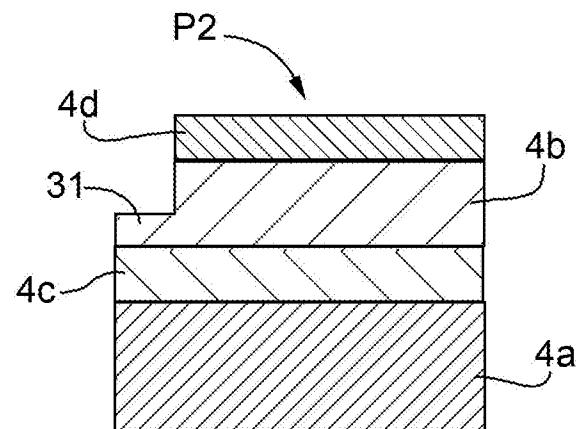


FIG.6

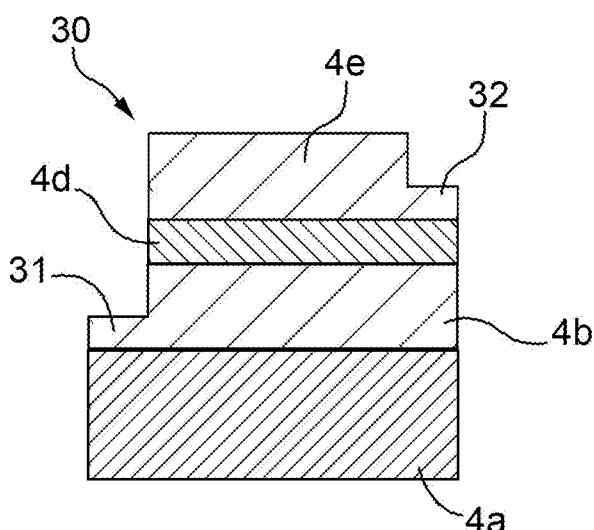


FIG.7

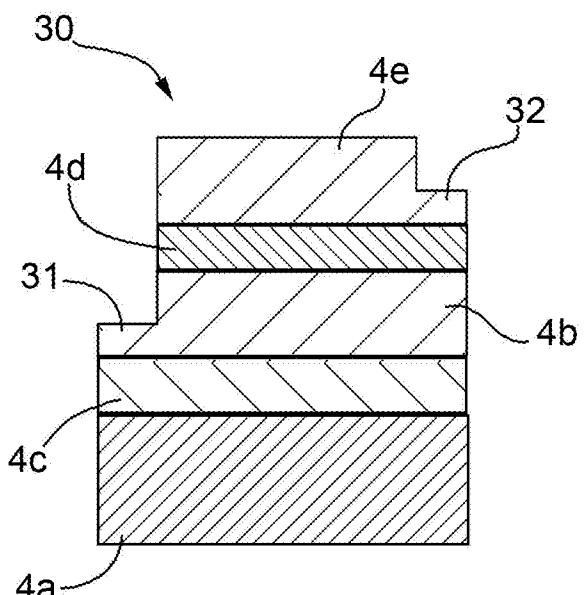


FIG.8

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)

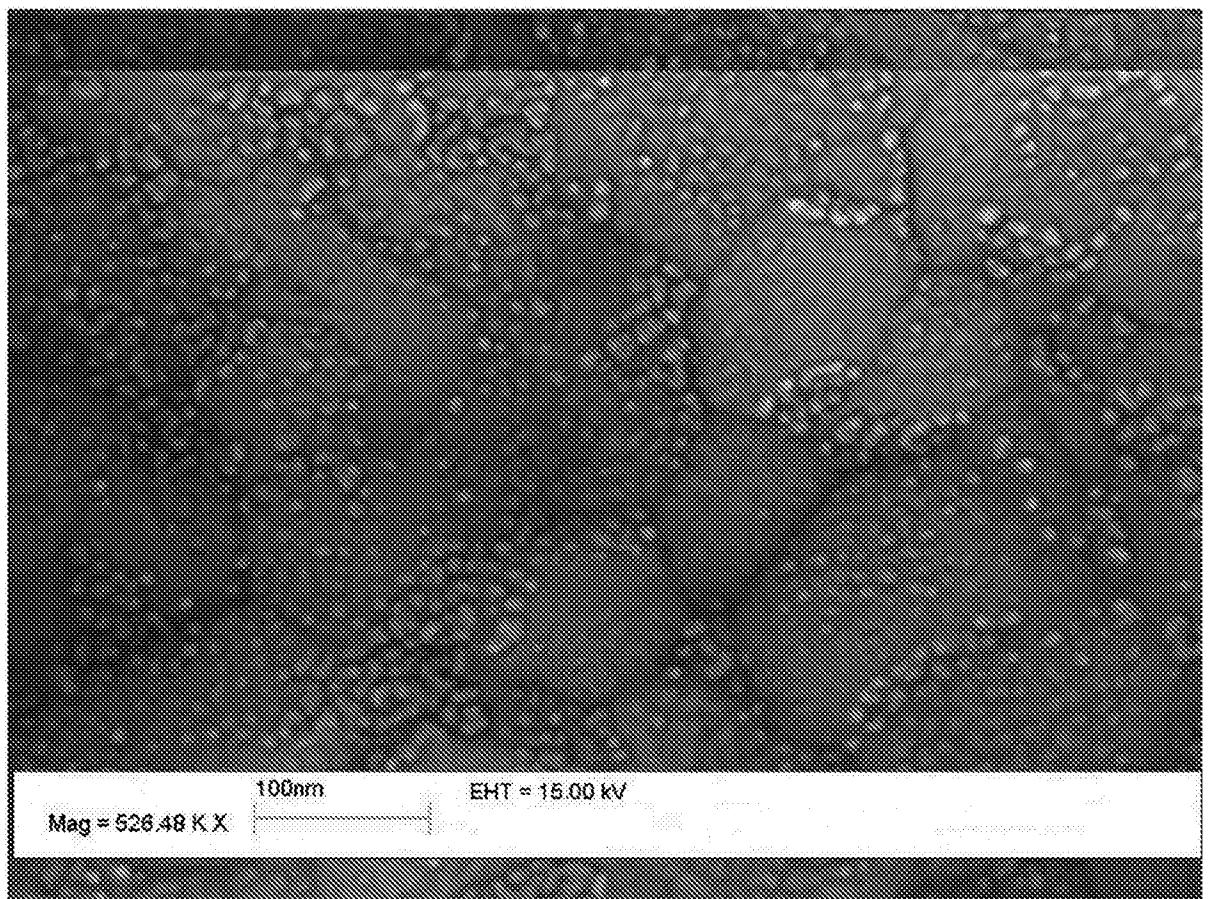
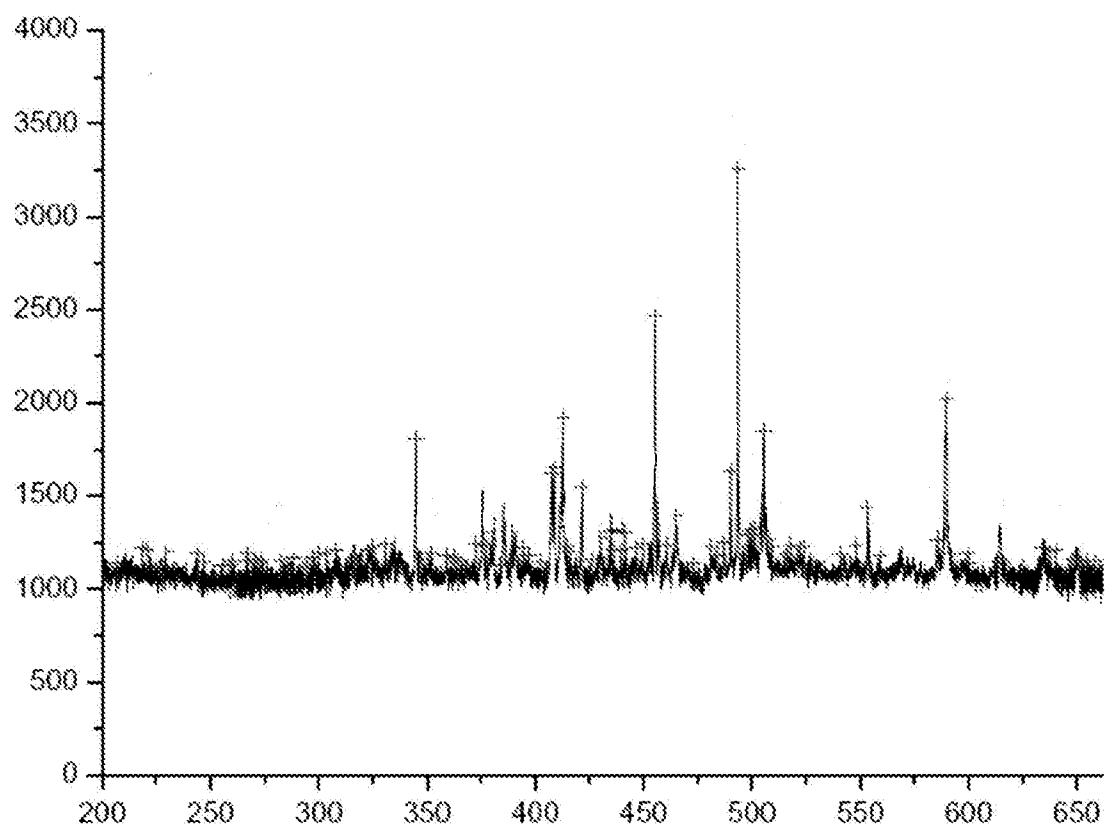


FIG.9

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)



**FIG.10**

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)

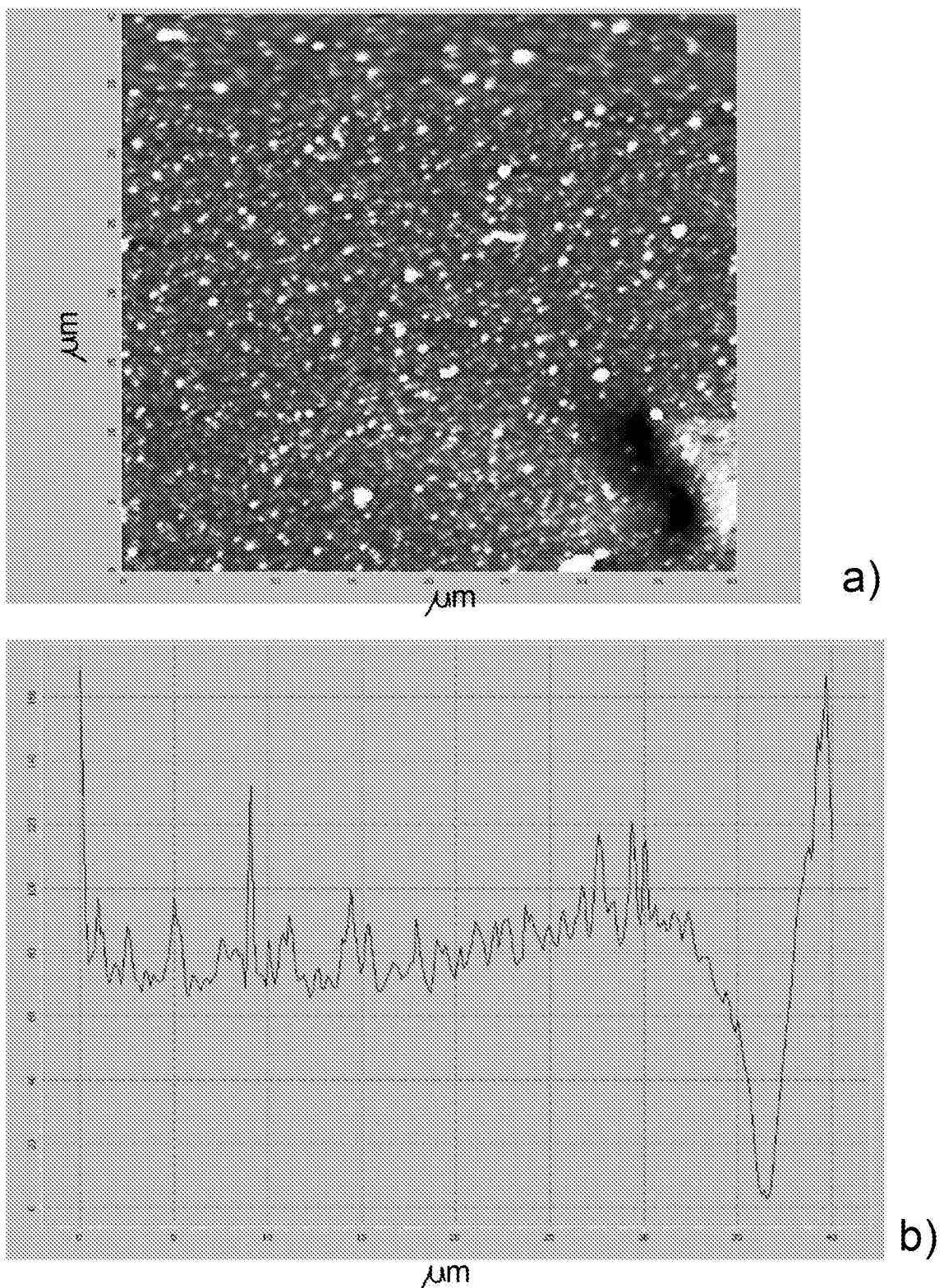


FIG.11

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)

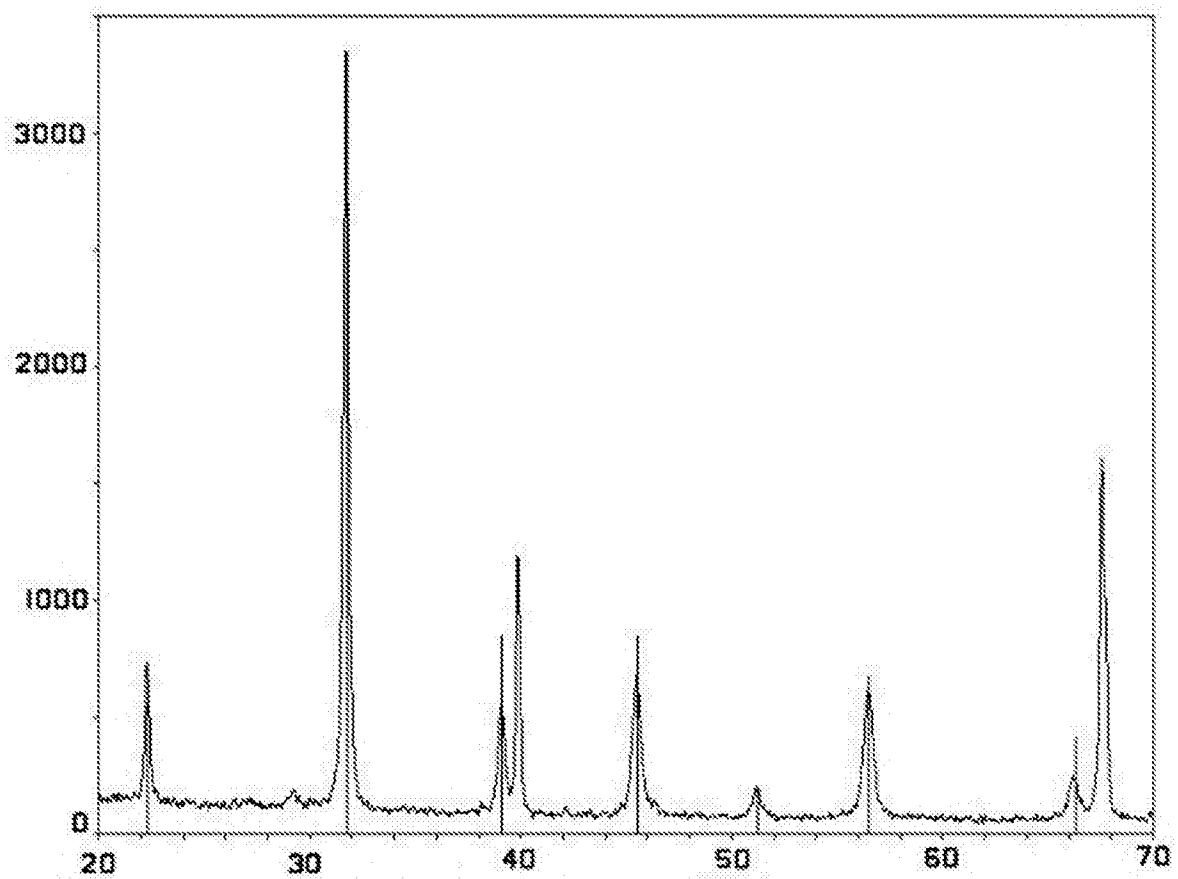


FIG.12

p.i.: ORGANIC SPINTRONICS S.R.L.  
Simone MANGINI  
(Iscrizione Albo nr. 1001/B)