



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria dei Materiali

FUNZIONALIZZAZIONE CARBOSSILICA SU SUBSTRATI DI NITRURO DI
SILICIO

Relatrice: Prof. Giovanna Brusatin

Correlatore: Dott. Alessandro Patelli

Laureanda: Giulia Franceschin

Matricola: 578320-IR

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Sommario

PRIMA PARTE: ASPETTI TEORICI.....	4
1. Introduzione.....	4
1.1 Applicazioni generali dei ricoprimenti superficiali.....	4
1.2 Applicazioni e origini del progetto.....	4
2. Applicazioni.....	7
2.1 Stato dell'arte.....	7
3. Il plasma.....	9
3.1 Potenziale del plasma e lunghezza di Debye.....	10
3.2 Generazione del plasma.....	12
3.2.1 Processi DC: scarica a bagliore a corrente continua.....	12
3.2.2 Processi RF.....	14
3.3 Tipologie di trattamento superficiale tramite PECVD.....	16
3.4 Polimerizzazione via plasma.....	17
3.4.1 Parametri di processo.....	18
3.4.2 Modalità pulsata vs Modalità continua.....	19
SECONDA PARTE: FASE SPERIMENTALE.....	21
4. Strumentazione e materiali.....	21
4.1 L'apparato di deposizione e parametri di processo.....	21
4.2 Strumenti di caratterizzazione utilizzati.....	23
4.2.1 Spettrometro di massa.....	24
4.2.2 Spettrometro FTIR.....	24
4.2.3 Misuratore di bagnabilità.....	25
4.2.4 Profilometro a stilo.....	27
4.2.5 Marcatura con indicatori fluorescenti.....	28
4.2.6 Analisi XPS.....	28
5. Descrizione sperimentale.....	31
5.1 Materiali utilizzati.....	31
5.2 Fase preliminare: deposizione di acido acrilico su Si con tecnica PECVD.....	33
5.3 Pre-trattamenti.....	35

5.3.1 Etching con plasma di N ₂ e H ₂	35
5.3.2 Deposizione superficiale di un film sottile amminico	37
5.4 Funzionalizzazione carbossilica.....	41
5.4.1 Caratterizzazione	42
CONCLUSIONI	55
BIBLIOGRAFIA	58

PRIMA PARTE: ASPETTI TEORICI

1. Introduzione

1.1 Applicazioni generali dei ricoprimenti superficiali

L'applicazione ai materiali delle tecniche di trattamento superficiali trova ampio interesse nel campo industriale. Lo sviluppo di tali trattamenti nasce da un elevato progresso della ricerca, da un aumento delle loro prestazioni e potenzialità e da una riduzione dei costi; proprio per questo motivo, negli ultimi anni, queste tecniche sono state ottimizzate e hanno reso possibile il miglioramento delle proprietà superficiali di polimeri convenzionali o di altri tipi di materiali, interessando i più disparati settori industriali, dalle applicazioni meccaniche alla biomedica.

Tipicamente un trattamento superficiale deve essere in grado di modificare le caratteristiche superficiali del materiale, senza alterare, con queste, quelle del bulk. Una delle tecnologie che si sta diffondendo in campo industriale per la deposizione di rivestimenti funzionali è quella dei trattamenti via plasma in vuoto [1]. Nel settore tessile, per esempio, sono utilizzati per ottenere proprietà antimacchia, migliorare la bagnabilità o impermeabilità dei tessuti e così via [2]; in quello medicale, invece, si possono eseguire trattamenti per ottenere superfici di protesi biocompatibili e resistenti all'usura, membrane con particolari proprietà di trasporto, superfici con capacità di immobilizzare molecole o con particolare funzionalità [3]. Ancora, a livello di largo consumo, si può citare l'applicazione nel settore del packaging per esempio sui film trasparenti per l'imballaggio, dove la funzionalità si esplica sia in relazione al miglioramento delle prestazioni che a problematiche di marketing, o in quello della produzione di oggetti da cucina autopulenti, resistenti alle alte temperature o antiaderenti.

1.2 Applicazioni e origini del progetto

L'attività di ricerca presentata in questa tesi riguarda la funzionalizzazione superficiale di substrati di nitrato di silicio con gruppi carbossilici. Questo lavoro si inserisce all'interno del Progetto Naomi, che mira alla realizzazione di uno strumento analitico basato su sensori proteici miniaturizzati in grado sia di discriminare tra famiglie di proteine, sia di dare informazioni sul loro stato conformazionale.

Il progetto Naomi

Se da un lato le innovazioni tecnologiche hanno permesso l'analisi del materiale genetico con sistemi miniaturizzati, la natura più delicata delle strutture proteiche ha ostacolato lo sviluppo di questi dispositivi e solo di recente sono comparsi sistemi che integrano su di una piccola piastrina di silicio un intero dispositivo analitico (bio-chip) per le proteine.

L'ambizioso obiettivo è quello di sviluppare biochip miniaturizzati per l'analisi di famiglie di proteine, le quali, essendo le più grandi molecole con funzioni biologiche, rappresentano il target di gran parte dei medicinali in commercio. Lo sviluppo dei biochip per l'analisi di proteine permette di capire il profilo d'impatto complessivo di questi sistemi. Tale strumento può essere considerato un vero e proprio laboratorio d'analisi, affidabile e a basso costo, utilizzabile per esempio nello studio dei meccanismi di alcune malattie e nell'individuazione di strategie terapeutiche più efficaci [4].

Si prevede che il piccolo sensore sia costituito da strati funzionali separati ma integrati: uno strato microfluidico, uno strato ottico ed infine uno funzionale. La rilevazione è di tipo elettromagnetico, basata sull'emissione luminosa proveniente da marcatori fluorescenti (interazione tra radiazione elettromagnetica e biomolecola).

Nello specifico, in questa tesi, l'attenzione è stata posta sullo strato funzionale, il cui ruolo è quello di ricevere il campione biologico da analizzare e di trattenerne da questo le macromolecole proteiche di interesse. L'aggancio delle proteine alla superficie avverrà mediante un oligonucleotide (DNA o RNA) che lega con elevata affinità e specificità una vasta gamma di molecole bersaglio, tra cui appunto le proteine; una molecola di questo tipo è chiamata aptamero.

Si fa uso di un aptamero con funzionalità amminica ad un'estremità della catena e un gruppo specifico, dipendente dal tipo di proteina che si vuole analizzare, all'altra estremità. L'aptamero viene appoggiato sulla superficie funzionale del sensore sottoforma di tanti piccoli spot; l'insieme degli spot vanno a creare un micro-array di siti sui quali avverrà l'attacco proteico. Successivamente, degli altri aptameri specifici per le proteine e con un gruppo terminale fluorescente sono portati sulla superficie del sensore; questi, eccitati con un'apposita lunghezza d'onda, emettono una radiazione caratteristica che contraddistingue le diverse proteine presenti e che viene rivelata.

Al fine di realizzare quanto sopra esposto, è necessario poter legare gli aptameri con funzionalità amminica sulla superficie vicina allo strato ottico. Tale interfaccia è

costituita dallo strato di nitrato di silicio con funzionalità carbossilica. Questo lavoro di tesi si concentra su questo aspetto, cercando di massimizzare le prestazioni di uno strato funzionale di gruppi carbossilici sulla superficie di nitrato sia in numero che in stabilità ai lavaggi, partendo da uno studio dello stato dell'arte.

2. Applicazioni

2.1 Stato dell'arte

Dalla letteratura si è visto che, mediante i trattamenti al plasma, si possono creare diversi gruppi funzionali sulle superfici in funzione della scelta del gas di processo (Ar, N₂, O₂, H₂O, CO₂, NH₃) o degli altri parametri quali pressione, potenza, tempo di processo e flusso del gas.

I più reattivi e selettivi per quanto riguarda l'aggancio su superfici tramite legame covalente di molecole attive biologicamente sono le ammine (-NH₂), i gruppi carbossilici (-COOH), gli idrossidi (-OH) e le aldeidi (-C=O).

L'utilizzo di aldeidi non è preferibile, a causa della bassa potenza richiesta durante il processo per evitare il distacco dei C=O dalle aldeidi più volatili; questo determina una riduzione dell'efficienza del trattamento. Anche i gruppi idrossido sono meno interessanti di quelli amminici e carbossilici, perché meno nucleofili, perciò meno reattivi e sensibili all'eventuale interferenza con molecole d'acqua. Le superfici amminiche, invece, possono riscontrare problemi legati al fatto che i gruppi carbossilici presenti sulle proteine da immobilizzare possano reagire, in seguito ad attivazione, con gruppi amminici di altre proteine prima di raggiungere la superficie; si può verificare la formazione di agglomerati proteici anche ramificati, i quali, meno solubili, vengono adsorbiti dalla superficie, senza formare alcun legame covalente, compromettendone la funzione biologica. Poiché le proteine sono composte da catene di amminoacidi, hanno un'ottima affinità chimica nei confronti dei gruppi carbossilici, che sono quindi la migliore scelta come gruppo funzionale per questa applicazione.

I gruppi carbossilici si possono ottenere via plasma ad esempio utilizzando CO₂ come gas di processo. Un altro metodo più efficiente che fornisce una maggiore densità di gruppi sulla superficie è quello di utilizzare una polimerizzazione via plasma.

In quest'ultimo caso si ottengono, infatti, i risultati migliori: le proteine vanno ad interagire con una superficie carbossilica, su cui i gruppi -COOH vengono depositati mediante la tecnologia del plasma enhanced chemical vapour depositions (PECVD).

I precursori generalmente utilizzati sono l'acido acrilico e l'acido isopropanoico, entrambi acidi organici con gruppo -COOH terminale a catena corta, caratteristica fondamentale per averli in fase vapore in vuoto a temperature che non superino i 40°C

rispetto alle pareti della camera, evitando così fenomeni di condensazione in fase liquida; tuttavia, con l'acido acrilico si raggiungono maggiori velocità di deposizione, grazie alla presenza del legame C=C che determina un attacco radicalico alla superficie [1].

La deposizione superficiale di film sottili di acido acrilico produce inoltre superfici altamente funzionalizzate con proprietà biocompatibili, grazie alle caratteristiche idrofiliche del gruppo stesso, che determinano una crescita dell'adsorbimento proteico. [3]

A questo punto, una questione ancora aperta è quella della stabilità del film in un ambiente con fluidi biologici o liquidi polari, come l'acqua. Per incrementare la stabilità alcuni ricercatori hanno usato la copolimerizzazione di acido acrilico con altri monomeri dienici per aumentare la stabilità del film e evitare il distacco dello strato funzionale [7]. In altri casi sono stati messi a punto pre-trattamenti di etching con plasma di O₂ oppure NH₃, in modo da ottenere la formazione di gruppi polari superficiali, contenenti ossigeno nel primo caso e azoto nel secondo, che andassero ad aumentare la successiva adesione del film con gruppi carbossilici al substrato originario su cui si effettua il deposito. In particolare, i processi a plasma di NH₃ si sono dimostrati essere più efficaci e preferibili nella fase di attivazione del substrato di interesse [8].

Partendo da questo studio della letteratura si è quindi deciso di depositare uno strato di acrilato per ottenere la funzionalizzazione carbossilica sulla superficie dei substrati di nitrato di silicio mediante PECVD. I test eseguiti sono stati condotti variando i parametri di processo, cercando di preservare la stabilità, la funzionalità carbossilica e il carattere biocompatibile del rivestimento ottenuto.

3. Il plasma

Il plasma è un gas ionizzato o parzialmente ionizzato. Le specie presenti che lo costituiscono si possono solitamente suddividere nelle seguenti categorie: atomi e molecole neutri, ioni negativi e positivi, radicali, elettroni e fotoni. L'interazione tra queste specie e la superficie del materiale trattato attiva a sua volta processi di etching, grafting, attivazione e deposizione di film superficiali.

Il plasma risultante dalla ionizzazione di gas neutri contiene un numero uguale di portatori di carica positiva e negativa. In tale situazione, i due "fluidi" di carica opposta sono fortemente accoppiati e tendono all'equilibrio. Questo significa che si tratta di uno stato parzialmente ionizzato, globalmente neutro, contenente cariche negative, positive e particelle neutre non ionizzate. Anche se, in realtà, la neutralità è globale e non locale e non è quindi tale da far svanire tutte le forze elettromagnetiche presenti [1].

La densità degli ioni e degli elettroni può essere considerata uguale ed è detta densità del plasma.

Come detto, all'interno del plasma avvengono vari fenomeni di collisione che possono essere sintetizzati in:

- Eccitazione e rilassamento
- Ionizzazione e ricombinazione

Per soddisfare la condizione di neutralità, le cariche devono essere bilanciate e quindi il processo di ionizzazione deve avvenire con la stessa entità di quello di ricombinazione: per questo è richiesta una sorgente esterna di energia, che è tipicamente per i plasmi utilizzati industrialmente un campo elettrico. Consideriamo un plasma ideale, consistente in un numero uguale di elettroni, con massa m_e e carica $-e$, e ioni, di massa m_i e carica $+e$. Il sistema non si trova necessariamente in equilibrio termico, bensì viene definita la temperatura cinetica T_s [14]:

$$T_s = \frac{1}{3k} m_s \cdot v_s^2 \quad (3.1)$$

L'espressione 3.1 deriva dalla teoria cinetica dei gas ideali; essa ha significato energetico e denota con v_s la velocità della particella (ione o elettrone), espressa come media sulle velocità presenti, e m_s è la massa della stessa particella. Data la minore massa e quindi la maggiore mobilità degli elettroni rispetto agli ioni, la temperatura elettronica è molto maggiore rispetto a quella ionica.

Da studi sperimentali in letteratura nel caso di plasmi in vuoto si è trovato che l'energia media degli elettroni in un processo al plasma con scarica luminosa è pari a circa 2 eV, che corrisponde ad una temperatura $T_e=23200\text{K}$. In maniera analoga si trova che gli ioni hanno un'energia pari a circa 0,04 eV corrispondente ad una temperatura $T_i=500\text{K}$. Infine per le particelle neutre si ha un'energia di 1/40 eV ed una temperatura $T_n=293\text{K}$. La differenza di energia tra le popolazioni è possibile grazie all'aumento del libero cammino medio delle specie in vuoto.

In queste condizioni il plasma si presenta nella condizione detta di plasma freddo. All'interno di questa categoria di plasma si pongono quelli generati mediante PECVD.

3.1 Potenziale del plasma e lunghezza di Debye

Assumendo una temperatura T costante per elettroni e ioni, può essere definita la velocità termica v_{ts} :

$$v_{ts} = \sqrt{\frac{2T}{m_s}} \quad (3.2)$$

la quale sarà maggiore per gli elettroni che per le specie ioniche, a causa dei valori di massa dei primi rispetto ai secondi e allo stesso tempo della temperatura maggiore: gli elettroni hanno quindi una mobilità notevolmente maggiore rispetto agli ioni come già detto in precedenza.

Si supponga, ora, di sospendere un substrato isolato all'interno del plasma. Inizialmente esso viene colpito da un flusso di cariche con densità di carica rispettivamente:

$$j_e = \frac{en\bar{v}_e}{4} \quad ; \quad j_i = \frac{en\bar{v}_i}{4}$$

dove $\bar{v}_e \gg \bar{v}_i$; con valori tipici dei plasmi utilizzati nella tecnica PECVD si ottiene:

$$\begin{cases} j_e \approx 38\text{mA/cm}^2 \\ j_i \approx 21\mu\text{A/cm}^2 \end{cases}$$

ovvero $j_e \gg j_i$, pertanto sul substrato si forma un eccesso di carica negativa e quindi un potenziale negativo rispetto al plasma. A questo punto il flusso di ioni continua ad essere attirato dalle cariche negative, mentre il flusso di elettroni diminuisce fino a quando la repulsione non bilancia il flusso ionico. Questo esempio su substrato isolato immerso nel plasma mostra come tutte le superfici in contatto con il plasma interagiscono con esso e si forma una barriera di potenziale che le schermava. Al di là dello strato schermo il plasma rimane equipotenziale, ad un potenziale V_p superiore a

qualsiasi oggetto con cui venga in contatto. Il potenziale di un oggetto isolato immerso nel plasma viene detto potenziale flottante.

Il plasma, quindi, è complessivamente privo di campo elettrico, fuorché in prossimità degli elementi di discontinuità quali il substrato; può così essere considerato equipotenziale. Tale potenziale è chiamato potenziale del plasma V_p e ad esso si associa un potenziale flottante V_f rispetto al substrato isolato, con $V_f < V_p$ (figura 3.1).

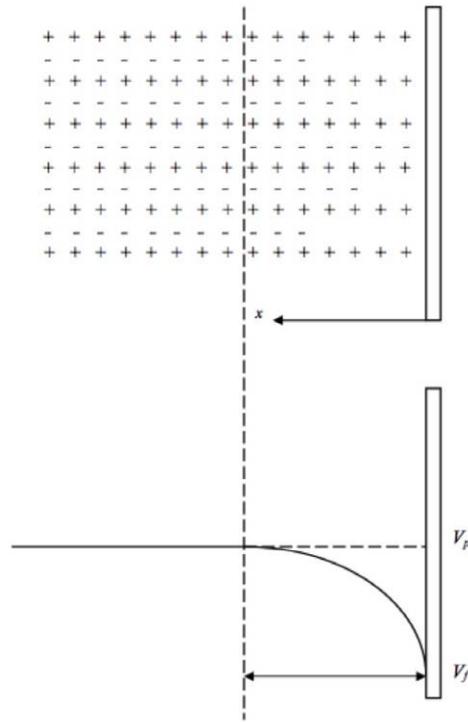


Figura 3. 1: Rappresentazione dell'andamento del potenziale in prossimità del substrato.

Lo strato schermo è costituito da uno strato di carica positiva in quanto gli elettroni vengono respinti per il meccanismo sopra accennato. Mentre quindi il “bulk” del plasma presenta tipicamente un bagliore con intensità e righe spettrali che dipendono dalla densità e dall'energia degli elettroni eccitati e dalle specie presenti in gas, all'interno dello strato schermo, essendo bassa la densità di elettroni, la luminosità è scarsa, tutti gli oggetti con cui è in contatto il plasma sono quindi circondati da una zona buia.

Per gli elettroni si presenta una barriera di potenziale $(V_p - V_f)$. Per superare tale barriera l'elettrone deve avere un'energia $e(V_p - V_f)$: solo gli elettroni che entrano nello strato perturbato con un eccesso di energia pari a $e(V_p - V_f)$ riescono a raggiungere il substrato.

Secondo una distribuzione di Maxwell-Boltzmann, la frazione di elettroni che è in grado di soddisfare quest'ultima condizione è data dall'equazione 3.3:

$$\frac{n'_e}{n_e} = \exp\left(-\frac{e(V_p - V_f)}{kT_e}\right) \quad (3.3)$$

Il potenziale flottante dipende dal valore dei vari parametri (pressione, temperatura...) i quali comportano una variazione del libero cammino medio e della densità di carica con una conseguente variazione dello spessore dello strato. La zona oltre tale strato è neutra e fornisce continuamente ioni ed elettroni; essa è sede di una notevole ionizzazione, secondo vari processi, evidenziata dall'emissione del tipico bagliore luminoso.

La distanza dall'elemento di disturbo oltre la quale il plasma riacquista la neutralità corrisponde alla lunghezza di Debye, che esprime quanto rapidamente la perturbazione viene attenuata nel plasma.

La *lunghezza di Debye* è definita, considerando il solo termine elettronico e trascurando quello ionico, mediante la relazione 3.4:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2}} \quad (3.4)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica, k la costante di Boltzmann, T_e la temperatura elettronica, n_e la densità degli elettroni ed e la loro carica. Come si vede, questa grandezza è indipendente dalla massa ed è quindi comparabile per le diverse specie.

Tale parametro fissa indicativamente lo spessore dello strato che si forma di fronte a un oggetto isolato; nel caso degli elettrodi, dove il potenziale viene forzato tale spessore sarà diverso. Per le zone catodiche tale strato, nel caso del plasma PECVD, può diventare dell'ordine di qualche volta la lunghezza di Debye. Gli ioni positivi presenti nel plasma che entrano in tale zona verranno accelerati dalla differenza di potenziale all'interno dello strato.

3.2 Generazione del plasma

3.2.1 Processi DC: scarica a bagliore a corrente continua

Quando è applicata una differenza di potenziale tra due elettrodi in un ambiente a bassa pressione il campo creato accelera elettroni liberi presenti naturalmente nella fase gassosa, si innescano tramite urti dei processi di ionizzazione a cascata che creano una popolazione di elettroni e di ioni, generando quindi il plasma. Successivamente il

campo generato fra gli elettrodi è schermato dal plasma stesso, la caduta di tensione è confinata come spiegato precedentemente in strati vicini agli elettrodi. Il processo di ionizzazione è quindi sostenuto dagli elettroni secondari emessi dagli elettrodi in seguito al bombardamento degli ioni del plasma delle superfici ed accelerati negli strati. Questi elettroni secondari consentono il mantenimento della scarica tramite la continua ionizzazione del gas.

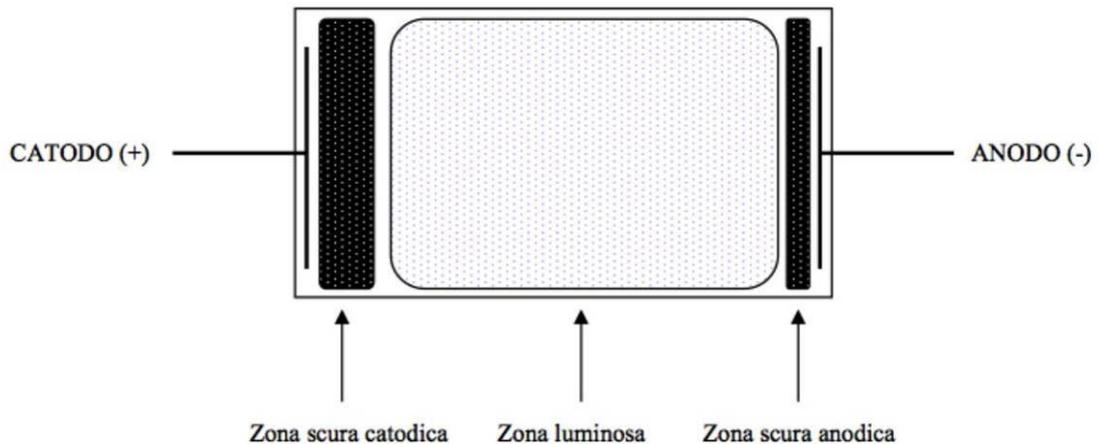


Figura 3. 2: Schema d'impianto.

Il bagliore presente nei plasmi è dovuto ai fenomeni di eccitazione e di successivo rilassamento, con conseguente emissione di fotoni luminosi. Vi sono poi due zone scure: una in prossimità del catodo, nella quale gli ioni vengono accelerati verso il substrato, ed una in prossimità dall'anodo, molto più sottile della prima, come è rappresentato nella figura 3.2.

In generale tutti gli elementi estranei al plasma (anodo, catodo, pareti...) danno luogo ad una perturbazione del plasma stesso, con una variazione della distribuzione delle cariche e quindi dei potenziali. Il comportamento del plasma è analogo a quello di un conduttore: ho delle perturbazioni alle estremità ma al suo interno il campo è nullo.

Come detto, il plasma si trova sempre ad un potenziale maggiore rispetto al resto del sistema, dovuto alla maggiore mobilità degli elettroni rispetto agli ioni, con un andamento rappresentato in figura 3.3.

In figura 3.3 Si osserva che:

- Il plasma non ha potenziale intermedio tra anodo e catodo ma è il corpo più positivo nella scarica.

- Il campo elettrico interessa solo gli strati in prossimità degli elettrodi
- Tale campo tende a respingere gli elettroni da entrambi gli elettrodi.

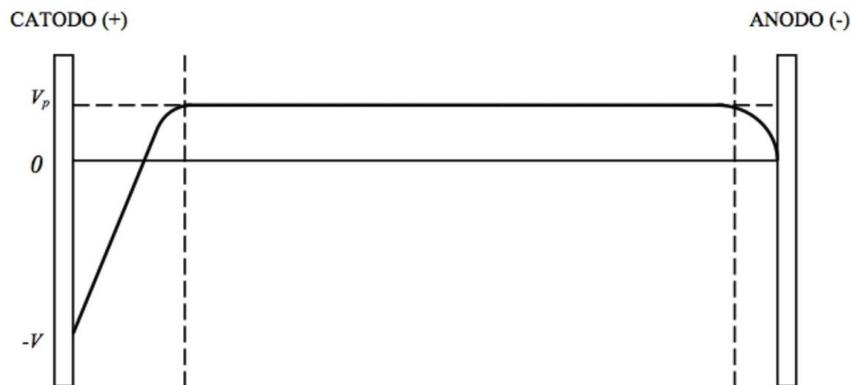


Figura 3. 3: Andamento del potenziale in funzione della posizione all'interno della camera di deposizione.

Tutti questi fenomeni sono imputabili alla notevole differenza di massa tra elettroni e ioni e alla conseguente differenza di mobilità.

3.2.2 Processi RF

Al fine di innescare e sostenere il plasma in presenza di materiali isolanti, substrati o elettrodi, si applica un voltaggio alternato tra i due elettrodi, in modo da usare ciascun elettrodo alternativamente come catodo e come anodo, così che la carica accumulata durante un ciclo viene neutralizzata dalla carica opposta accumulata durante il ciclo successivo. Se si applicasse un campo elettrico costante si avrebbe un caricamento delle superfici con un conseguente spegnimento della carica stessa in quanto il campo sarebbe concentrato all'interno degli strati dielettrici.

Nella pratica, la maggior parte dei processi RF opera a 13,56 MHz, poiché questa frequenza è riservata ad usi industriali e non interferisce con le reti di comunicazione.

Questo tipo di sistemi possono avere essenzialmente due tipi di configurazioni: simmetrica o asimmetrica.

Nel primo caso gli elettrodi hanno uguale superficie; nel secondo uno degli elettrodi (generalmente il catodo) ha una superficie molto più piccola. Maggiore è la differenza tra le aree, maggiore è la differenza di potenziale tra i due elettrodi, in accordo con la relazione 3.5 ricavata dalla legge di Child-Langmuir [13] :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (3.5)$$

dove V_1 e V_2 sono le tensioni dei due elettrodi e A_1 e A_2 sono le loro aree.

Nella configurazione simmetrica il potenziale oscilla attorno a zero con frequenza uguale a quella applicata, come in figura 3.4.

In quella asimmetrica in figura 3.5, invece, il catodo tende a portarsi verso valori di potenziale negativi, dopo un transiente iniziale, a causa della differente mobilità tra ioni positivi ed elettroni negativi legata alla differenza tra le loro masse. Infatti gli elettroni molto mobili, si accumulano facilmente e in quantità considerevole sull'elettrodo nella fase in cui esso è carico positivamente; al contrario, quando l'elettrodo assume carica negativa, la quantità di ioni positivi che riescono a raggiungerlo è molto minore essendo questi ultimi molto meno mobili.

Dato che il flusso di ioni e quello di elettroni devono essere uguali all'interno di un ciclo, il sistema tende a spostarsi verso valori di potenziale negativi, favorendo il moto degli ioni al fine di garantire l'equilibrio tra le cariche che giungono agli elettrodi; tale valore di potenziale negativo è detto *tensione di bias* (V_B). La configurazione asimmetrica, cioè quella con l'area del catodo minore di quella dell'anodo, quindi determina uno strato di carica positiva in prossimità del catodo, maggiore rispetto al polo opposto.

La configurazione asimmetrica è funzionale all'applicazione dei processi di plasma in vuoto per trattamenti superficiali, in quanto permette di controllare l'energia di impatto degli ioni del plasma sulla superficie durante la crescita dei rivestimenti, se i campioni da trattare sono posizionati sul catodo.

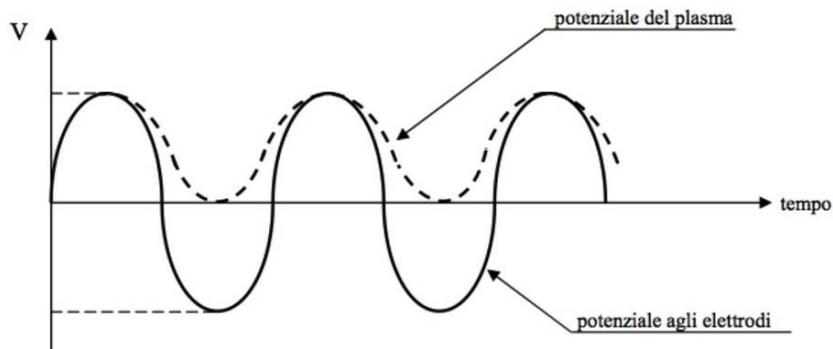


Figura 3. 4: Andamento del potenziale nel sistema simmetrico.

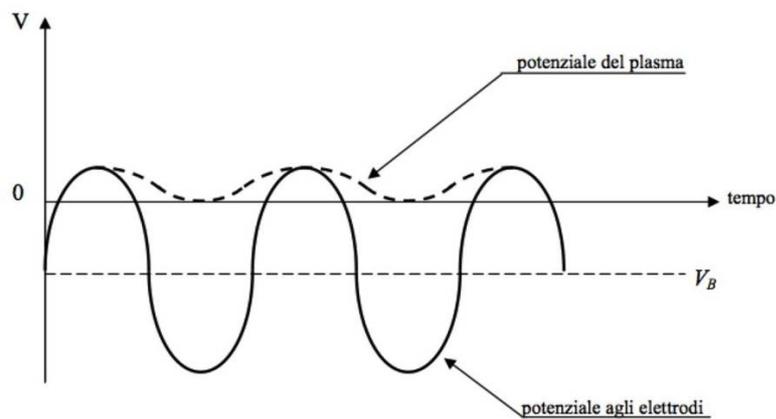


Figura 3. 5: Andamento del potenziale nel sistema asimmetrico.

3.3 Tipologie di trattamento superficiale tramite PECVD

Come detto nei paragrafi precedenti, mediante la tecnica PECVD si possono ottenere vari trattamenti superficiali. In particolare, scegliendo le opportune configurazioni e condizioni di innesco della scarica, dei flussi dei gas o del precursore, si hanno:

- La MicroPulizia (Etching): un trattamento che provoca l'asportazione di materiale superficiale con formazione di prodotti volatili. Questa applicazione è generalmente impiegata per la pulizia di superfici contaminate da composti organici.
- Il processo di Plasma-Grafting, che permette di modificare le caratteristiche chimiche superficiali di polimeri, inserendo particolari gruppi chimici. Esponendo polimeri naturali e sintetici a specifici plasmi, si ottengono superfici chimicamente diverse da quelle di partenza. Il risultato è un nuovo prodotto, con le stesse caratteristiche meccaniche e fisiche, ma con una diversa funzionalità superficiale. Questo trattamento è frequentemente usato per migliorare le proprietà di adesione e bagnabilità dei polimeri permettendo così di trasformare una superficie, da idrorepellente in idrofilica. Viceversa l'impiego di gas a base fluoro trasformano la superficie in un materiale simile al Politetrafluoroetilene (teflon), ovvero con spiccate caratteristiche d'idrofobicità e di oleorepellenza.
- Le polimerizzazioni in fase plasma mediante PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), che consentono di rivestire con film sottili pressoché qualsiasi tipo di materiale. Il reagente principale (monomero), miscelato eventualmente con altri gas, una volta innescato il plasma, si frammenta e reagisce con altre molecole per formare il polimero, che crescerà sulla superficie dell'oggetto da trattare.

Inoltre, i trattamenti al plasma hanno il vantaggio interagire solo con la superficie degli oggetti, non alterando quindi alcuna caratteristica “bulk” e sono ritenuti ecocompatibili in quanto non impiegano solventi e non generano sottoprodotti che richiedono smaltimenti appropriati, operano in medio vuoto, la temperatura che interessa il substrato trattato è prossima a quella ambiente, perciò possono essere applicati a qualsiasi tipo di materiale, dal metallo alla plastica.

3.4 Polimerizzazione via plasma

La tecnica PECVD è molto utilizzata per la *polimerizzazione al plasma* e corrisponde ad un processo che converte monomeri di precursore in polimeri, attraverso la formazione di radicali in fase gas in vuoto, che vanno poi a ricombinarsi, determinando la crescita del film polimerico.

Da un punto di vista macroscopico, le condizioni operative del processo di polimerizzazione possono essere descritte dal fattore di Yasuda Y [6]:

$$Y = \frac{W}{FM} \quad (3.6)$$

dove F è il flusso del monomero, W la potenza di accensione e M il peso molecolare del monomero.

Attraverso il parametro W si definiscono due diversi regimi di polimerizzazione:

- elevati valori di W corrispondono al regime ad elevata potenza, la quale è tale da essere sufficiente per creare un polimero stabile ma con composizione molto diversa da quella del precursore di partenza usato: i gruppi funzionali caratteristici del precursore non vengono mantenuti nel film depositato;
- bassi valori di W definiscono il regime a bassa potenza, il quale determina la deposizione di un film polimerico con proprietà chimiche molto simili a quelle del precursore ma con scarse proprietà meccaniche e limitata stabilità chimica, perché poco ramificato.

Quando la scarica a bagliore è generata con una potenza elevata e quindi il plasma è più denso, i composti presenti nell’atmosfera, e quindi anche quelli appartenenti al precursore, sono sottoposti a un numero maggiore di urti: avvengono con maggiore frequenza quindi fenomeni di dissociazione delle molecole, formazione di radicali e reazioni chimiche in fase gassosa. Questo influisce anche sui gruppi funzionali caratteristici del precursore, la cui concentrazione diminuisce drasticamente una volta innescata la scarica ma contemporaneamente determina la presenza di un gran numero

di specie reattive. Il film polimerico derivato è molto stabile chimicamente, ma con caratteristiche molecolari completamente diverse da quelle del suo precursore.

Quando invece la potenza fornita per la scarica d'innescò è contenuta, la densità di plasma è minore; i composti reattivi mantengono una struttura molecolare simile a quella del precursore, hanno una maggiore massa rispetto alle specie che si ottengono in un plasma ad elevata potenza e sono presenti in minore concentrazione. La struttura molecolare del precursore non risulta, quindi, particolarmente alterata e i gruppi funzionali sono mantenuti tali all'interno del composto polimerico finale, la cui stabilità chimica è però inferiore di quella raggiunta con l'altro regime.

Al fine di ottenere film con una buona stabilità ma anche con la funzionalità chimica desiderata, è importante regolare i parametri del processo nel modo adeguato, dipendente di volta in volta dal substrato trattato, dal tipo di applicazione a cui è destinato e dal precursore scelto.

3.4.1 Parametri di processo

Uno dei parametri che influenza i trattamenti è la *potenza*. Un aumento provoca un aumento della densità del plasma. Contemporaneamente, si verifica anche un aumento del potenziale di self-bias nelle configurazioni asimmetriche, cioè l'energia con cui le specie reattive giungono alla superficie. Inoltre la potenza determina indirettamente la temperatura raggiunta dal materiale trattato, in quanto parte dell'energia del plasma viene dissipata in modo termico.

Nella configurazione RF capacitiva, la densità del plasma e il potenziale di self-bias sono sempre correlati, dipendendo entrambi dalla potenza e dalla geometria dell'impianto.

La *pressione di esercizio*: in generale va da 10^{-2} mbar a 10^0 mbar. A bassa pressione vengono limitate le collisioni statistiche tra le particelle e di conseguenza si hanno meno reazioni in fase gassosa, si evita la formazione di polveri e si ottengono rivestimenti più densi e compatti, a scapito però della velocità di deposizione e del costo di impianto. Inoltre, mantenendosi a bassa pressione è possibile controllare la temperatura del campione ed evitare surriscaldamenti.

La pressione di processo è controllata mediante la regolazione del flusso di gas entrante in camera e dalla apertura della valvola che mette in comunicazione la camera da vuoto con il sistema di pompaggio e dal sistema di pompaggio stesso.

La scelta del *gas* introdotto in camera, ha un ruolo fondamentale nella determinazione delle caratteristiche del trattamento superficiale. Tali *gas* si suddividono in due categorie in base ai ruoli che occupano all'interno del processo. I *gas* di processo determinano l'atmosfera a cui avviene il trattamento. Gli ioni di tali *gas* partecipano attivamente al processo in quanto interagiscono con i prodotti della dissociazione e con i radicali formati precursori. Quest'ultimi al contrario, forniscono le specie che determinano la formazione di film che si depositano sulla superficie dell'oggetto da trattare modificandone direttamente le caratteristiche chimiche e fisiche superficiali. Con *tempi di trattamento* più lunghi si hanno spessori maggiori dei rivestimenti. Infine, il *potenziale di self-bias* definisce, come si è visto, l'energia effettiva con cui gli ioni colpiscono la superficie; questo parametro non può essere variato direttamente ma in maniera correlata alla potenza fornita dal generatore.

3.4.2 Modalità pulsata vs Modalità continua

Il regime a plasma pulsato fu introdotto da Yasuda proprio per aumentare allo stesso tempo la funzionalità e la stabilità del film depositato: la radio frequenza (13.56 MHz) propria per il voltaggio, viene pulsata in modo discreto con una frequenza che può andare da qualche Hz a qualche decina di kHz. Questo determina un intervallo di tempo in cui il plasma è attivo e un periodo in cui risulta spento; durante il periodo di accensione hanno luogo la rottura delle molecole di precursore, la formazione delle specie reattive tipicamente presenti all'interno di un plasma e le conseguenti reazioni di polimerizzazione; nel secondo periodo, invece, la catena radicalica formata in precedenza si diffonde mantenendo i gruppi funzionali caratteristici del precursore inserito, favorendo processi di reazione chimica rispetto a quelli di pura dissociazione e condensazione generati dal plasma.

I parametri caratteristici di questo regime di lavoro sono il *periodo di pulsazione* e il *duty cycle DC*, questo definito come:

$$DC = \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})} \quad (3.7)$$

cioè la frazione del periodo di accensione del plasma rispetto la durata totale del periodo di pulsazione $(t_{on} + t_{off})$.

In condizioni pulstate, le specie reattive che si formano durante il periodo di attivazione t_{on} sono in seguito consumate durante il periodo di spegnimento t_{off} . In genere, le specie

più reattive vengono consumate rapidamente durante il momento iniziale dello spegnimento e la concentrazione dei radicali presenti durante questo periodo è inferiore a quella tipica del periodo di accensione del plasma; in questo modo i processi competitivi che coinvolgono ricombinazioni radicale-radicali andranno diminuendo con l'aumentare dell'entità di t_{off} , favorendo così le reazioni radicale-monomero.

Come si è visto prima, l'innesco del plasma è accompagnato dalla formazione di fotoni, che implicano emissioni luminose con lunghezza d'onda λ compresa tra il visibile e l'UV nel vuoto. Alcuni di questi fotoni energetici vengono assorbiti sia dalle specie presenti in fase gas, che dal film polimerico in formazione a partire dalle specie reattive formate durante la scarica. Poiché il loro contenuto energetico è sufficiente per dissociare anche legami di una certa entità, questi fenomeni giocano un ruolo importante nella composizione chimica dei film ottenuti in condizioni continue; le reazioni fotochimiche indotte possono, per esempio, aggiungersi alle reazioni chimiche che si verificano durante il processo, contribuendo all'ottenimento di film maggiormente ramificati.

In condizioni pulsate, invece, tali processi hanno effetti trascurabili in quanto le specie elettronicamente eccitate hanno tempi di vita dell'ordine dei millisecondi, corrispondenti al periodo di accensione del plasma; in questo modo non hanno luogo reazioni addizionali di natura fotochimica che perturbano la polimerizzazione del film, in quanto questa avviene in prevalenza durante il periodo di spegnimento del plasma.

In condizioni pulsate, inoltre, l'entità del surriscaldamento del substrato è minore di quella che si verifica in continuo. Questo è dovuto a due ragioni principali, cioè al fatto che le potenze di input necessarie sono inferiori in pulsato e per la possibilità che il calore ha di trasferirsi dal substrato alle zone circostanti durante il periodo di spegnimento del plasma.

Basse temperature del substrato promuovono una minore frammentazione dei monomeri dei film in formazione e permettono l'attivazione delle sole reazioni a bassa energia di attivazione, introducendo così un meccanismo di selettività delle reazioni che avvengono sul substrato, ottenibile con i processi pulsati piuttosto che con quelli continui.

SECONDA PARTE: FASE SPERIMENTALE

4. Strumentazione e materiali

4.1 L'apparato di deposizione e parametri di processo

L'impianto *PECVD* (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) con cui è stata seguita la fase sperimentale è del modello PORTA 900, prodotto da Plasma Electronic di Neuemburd (D), riportato nelle figure 5.1 e 5.2, e si presenta nella configurazione asimmetrica capacitiva.

L'impianto è costituito da una camera di $1 \times 1 \times 1 \text{ m}^3$, un sistema di pompaggio per la realizzazione del vuoto, un sistema di immissione di gas e precursori chimici sfruttati nei processi di deposizione, un generatore di RF, una matching box, necessaria per la massimizzare la potenza trasferita al plasma adattando l'impedenza ed infine un'interfaccia di controllo e un generatore DC pulsato.

Il sistema di pompaggio comprende tre diverse pompe, cioè una pompa rotativa (R), una a vite (V) ed una turbomolecolare (T), attraverso le quali vengono espresse due diverse modalità di impiego:

- **(R+T):** pompa rotativa con pompa turbo-molecolare
- **(R+V):** pompa rotativa con pompa a vite

Con il sistema (R+T) il vuoto massimo raggiungibile è pari a 0,001 Pa e le pressioni di lavoro tipico sono comprese tra 0,1 e 3 Pa.

In questo tipo di configurazione, il catodo coincide con la piastra porta campioni, di dimensioni pari a $500 \times 500 \times 3 \text{ mm}^3$, molto inferiori rispetto all'area delle pareti restanti della camera, le quali costituiscono l'anodo.

Il catodo è isolato dal fondo della camera da supporti di teflon, i quali la mantengono distaccata di qualche millimetro dall'anodo, evitando l'innescio di scariche o del plasma stesso in questa zona.

L'impianto è dotato di 4 linee di immissione per i gas e 3 per i precursori, il cui flusso è regolato da un flussimetro (MKS B1179) e di un sistema di evaporazione, necessario per l'introduzione in camera dei precursori con elevata tensione di vapore. L'evaporatore permette, infatti, di preriscaldare il precursore a una temperatura adeguata e di evaporarla nella camera.



Figura 4.1: Immagine dell' impianto per la deposizione PECVD.

Il plasma può essere generato attraverso quattro diverse modalità: DC, DC pulsato, RF e MW a seconda del caso, viene usato un generatore Huttinger 10KW (DC e DC pulsato), un generatore Dressler Caesar (RF 13,56 MHz) o due generatori forniti direttamente dal costruttore per la generazione in MW a 2,45 GHz.

Le specie che vanno a formarsi all'interno della camera possono essere monitorate con l'ausilio dello spettrometro di massa di cui è dotato il sistema, il quale permette quindi il controllo del processo in situ.

Nell'attività trattata in seguito, si è operato in condizioni RF continuo e pulsato. Tutti i processi sono stati eseguiti cambiando alcuni parametri, determinanti per l'esito del processo [2], [3], [8], quali:

- la potenza applicata tra i due elettrodi;
- la pressione di esercizio;
- il flusso dei gas introdotti in camera;

- le caratteristiche di tali gas;
- il tempo di trattamento;
- il potenziale di self-bias.

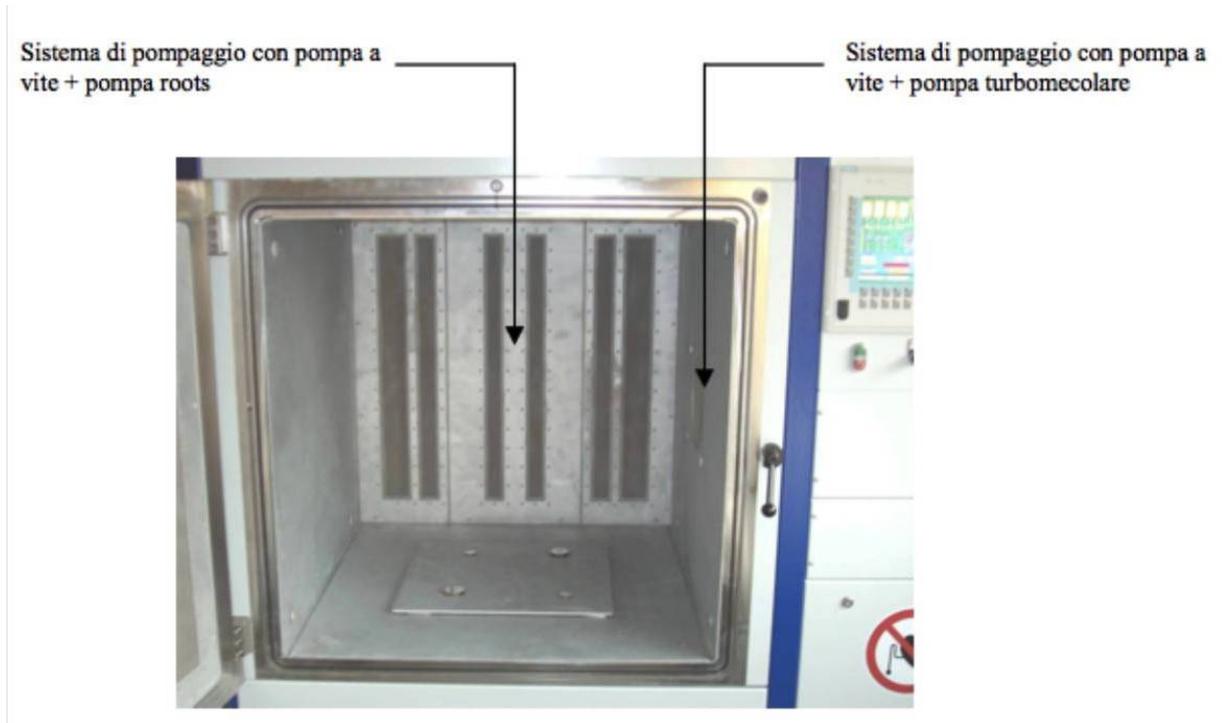


Figura 4.2: Interno della camera di deposizione dell'impianto PECVD.

4.2 Strumenti di caratterizzazione utilizzati

Come si è detto, il film polimerico che si deposita sul substrato ha proprietà dipendenti dai parametri del processo, perciò per ottenere una correlazione tra proprietà superficiali post trattamento e i parametri di processo, è necessario sottoporre i campioni ottenuti a delle prove di caratterizzazione.

Nel caso specifico, il fine della caratterizzazione è quello di determinare la densità di gruppi carbossilici depositati sulla superficie. Lo spessore di tale film è però molto sottile, ossia dell'ordine della decina di nanometri, perciò le tecniche di analisi da seguire devono essere adeguate a questa condizione. L'indagine è stata eseguita mediante misure di spessore, cambio bagnabilità e di composizione del film (FT-IR e XPS). Abbiamo inoltre monitorato la composizione del gas costituente il plasma durante i vari trattamenti, trovandone la dipendenza dalla variazione dei parametri.

Di seguito sono presentati gli strumenti che sono stati utilizzati durante questa fase.

4.2.1 Spettrometro di massa

Microvision Plus di MKS Spectra Products; spettrometro di massa, integrato nell'impianto PECVD, che permette il monitoraggio delle specie presenti all'interno della camera durante i processi di trattamento effettuati.



Figura 4.3: Strumento integrato all'impianto utilizzato per la spettroscopia di massa.

Questo strumento riesce ad individuare masse atomiche e molecolari mediante la misura del rapporto m/z tra massa e carica dello ione positivo.

La sostanza in esame viene bombardata da un fascio di elettroni. Gli ioni prodotti per frammentazione vengono accelerati da un campo elettrico, focalizzati da un campo magnetico in base al loro rapporto m/z e rivelati da un collettore di ioni, il cui segnale è amplificato e registrato. Ciò che si ottiene è uno spettro di massa con i rapporti m/z in ascissa e le intensità del segnale in ordinata, proporzionale alla quantità dello ione presente, nel quale appaiono accanto al picco corrispondente alla massa della molecola analizzata anche le masse degli ioni prodotti dalla sua frammentazione. Ogni sostanza chimica ha uno spettro di massa caratteristico. L'analisi spettroscopica di massa è stata eseguita in situ durante il processo.

4.2.2 Spettrometro FTIR

Spectrum One di Perkin Elmer; spettrofotometro infrarosso in trasformata di Fourier che consente di analizzare materiali in film, polveri e liquidi rilevando quelli che vengono comunemente chiamati modi di vibrazione IR attivi dei gruppi molecolari presenti. I numeri d'onda indagabili sono compresi tra i 7800 e i 350 cm^{-1} , ma l'intervallo di nostro interesse è circa quello dai 4200 ai 700 cm^{-1} .



Figura 4.4: Spettrometro FTIR Spectrum One- Perkin Elmer.

La radiazione policromatica infrarossa che colpisce il campione, dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove è divisa in due parti: una va a uno specchio fisso e l'altra ad uno mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. Quando le due radiazioni riflesse si riuniscono avvengono fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, poiché esse hanno percorso cammini ottici diversi.

La posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, allora varieranno con questi anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda (pari al reciproco della lunghezza d'onda).

Da qui si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura.

4.2.3 Misuratore di bagnabilità

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica definita dell'angolo presente tra una superficie solida e la tangente all'interfaccia liquido-vapore di una goccia di liquido; la sua misura è generalmente utilizzata per determinare la bagnabilità di una superficie.

Le misure ottenute possono, quindi, fornire informazioni relative ai primi Å superficiali di un film sottile; in particolare, le misure effettuate con acqua possono essere usate per verificare se la superficie di un materiale è idrofilica (basso angolo di contatto) o idrofobica (alto angolo di contatto).

Nelle misure statiche l'angolo di contatto θ è valutato relativamente ad un fronte liquido stazionario, simile a quello riportato in figura.

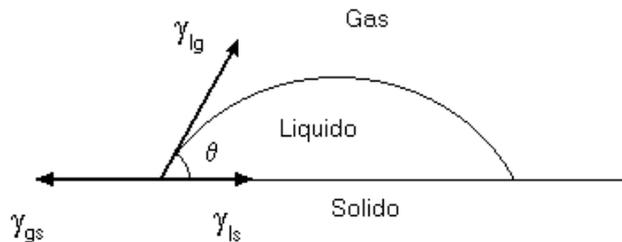


Figura 4.5: Tensioni caratteristiche per un sistema di equilibrio solido-liquido-gas.

Nella sezione di una goccia di liquido depositata su un solido si individuano tre diverse tensioni, riportate in figura 5.3, relative alle energie interfacciali presenti:

- γ_{sl} tensione tra solido e liquido,
- γ_{lg} tensione all'interfaccia liquido-vapore, cioè tensione superficiale del liquido
- γ_{gs} tensione all'interfaccia solido-vapore, cioè tensione superficiale del solido .

L'angolo di contatto può essere valutato come la grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera superficiale del sistema ed è fisicamente descritto dalla legge di Young 5.1, che corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (4.1)$$

Lo strumento usato nella caratterizzazione è FTA 1000 C Class di First Ten Angstrom; permette la misura dell'angolo di contatto tra una superficie piana e la superficie di un liquido. Attraverso valutazioni geometriche effettuate da appositi software di interpretazione di immagine è possibile valutare l'affinità di una superficie con liquidi specifici e definire l'energia superficiale di un materiale mediante il cambio di bagnabilità

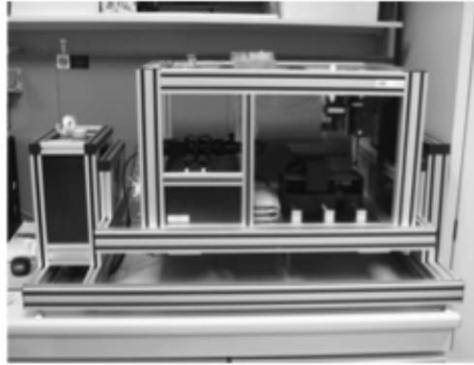


Figura 4.6: Misuratore di angolo di contatto FTA 1000 C Class di First Ten Angstrom.

Il fluido usato durante la nostra ricerca è acqua distillata e l'angolo di contatto viene misurato tra la superficie di una goccia di 12 μL fatta cadere sulla superficie del materiale trattato e la superficie stessa. In questo modo si ricavano informazioni riguardo l'idrofilicità del film polimerico che ricopre tale superficie e si pone una relazione con la presenza eventuale di gruppi carbossilici.

4.2.4 Profilometro a stilo

Alpha-Stepper IQ di KLA Tencor; profilometro a stilo con step height repeatability di 7.5\AA (1σ) o 0.1% e risoluzione nanometrica, punta con raggio $2\mu\text{m}$ e angolo conico a 40° .



Figura 4.7: Immagine del profilometro a stilo utilizzato nella caratterizzazione.

Attraverso questo strumento è stato possibile misurare lo spessore del film depositato e verificare l'effettiva presenza di un rivestimento.

4.2.5 Marcatura con indicatori fluorescenti

Per ottenere informazioni che evidenzino direttamente l'effettiva presenza dei gruppi ricercati nel nostro deposito polimerico, ci si deve affidare a tecniche di analisi più specifiche, secondo un protocollo descritto in seguito.

Il campione funzionalizzato è stato sonicato in una soluzione di EDC 75 mM e NHS 15 mM in una soluzione tampone di fosfato di sodio 50 mM a pH 6,1 per 3 minuti. Sia EDC che NHS sono sostanze organiche ramificate, in grado di attaccare il film depositato in superficie e sostituire i gruppi -OH delle funzionalità carbossiliche, per creare così dei buoni gruppi uscenti, molto reattivi con i marcatori.

Dopodichè, il protocollo prevede che il campione venga sciacquato in acqua e immerso, per tutta la notte al buio, in una soluzione di AMF (aminometilfluoresceina) 1 mM in tampone fosfato di sodio 50 mM a pH 8 con DMSO, in rapporto 9:1.

Si sciacqui nuovamente nella soluzione di buffer a pH 8 con DMSO (9:1), due volte nel buffer soltanto e poi con acqua. Infine, il tutto venga asciugato con azoto.

In seguito a queste operazioni, il protocollo prevede lo stacco della fluoresceina legata ai gruppi carbossilici immergendo il campione in una soluzione acquosa al 4% di HF per 15 minuti. La soluzione ottenuta viene basicizzata fino a raggiungere un pH 9 con KOH 8 M.

La fluorescenza di questa soluzione viene misurata aggiungendo delle aliquote di questa a una quantità di soluzione tampone di carbonato di sodio 0,1 M a pH 9 e confrontandola con quella di una retta di calibrazione ottenuta da soluzioni di fluorescenza a concentrazioni note.

4.2.6 Analisi XPS

La spettroscopia di fotoemissione a raggi X è stata condotta usando una sorgente Mg K α non monocromatica di fotoni di energia caratteristica di 1253,6 eV. La risoluzione energetica finale è di 0,95 eV mentre il limite di detenzione relativo alla stechiometria è generalmente inferiore all' 1% in peso atomico.

La rilevazione elettronica avviene con un angolo di 0° rispetto alla normale alla superficie, mentre l'incidenza del bombardamento fotonico con un angolo di 54,7°.

Le energie di legame sono state calcolate in riferimento al livello Au 4f a 84,0 eV di una superficie in oro sputterata. La precisione delle energie dei picchi ricavati è tipicamente pari a $\pm 0,05$ eV.

La spettroscopia di fotoemissione è una tecnica di indagine molto usata per ottenere informazioni quantitative sulla composizione chimica dello strato superficiale dei campioni analizzati (fino a circa un nanometro di profondità).

Il suo principio di funzionamento si basa sull'effetto fotoelettrico: quando un fascio luminoso di frequenza opportuna incide sulla superficie di un materiale, esso viene assorbito e cede la propria energia agli elettroni del materiale stesso. Se l'energia fornita è sufficiente, gli elettroni vengono fotoemessi, cioè riescono ad uscire dalla superficie costituendo una corrente che può essere misurata.

L'energia cinetica E_k degli elettroni fotoemessi è legata alla loro energia di legame E_b , cioè all'energia con cui sono legati al nucleo all'interno degli atomi del materiale, dalla relazione 4.2:

$$E_k = h\nu - E_b - W \quad (4.2)$$

dove $h\nu$ è l'energia della luce incidente (h è la costante di Planck e ν la frequenza della luce) e W è la funzione lavoro del materiale, cioè l'energia minima che occorre fornire per estrarre un elettrone dal materiale stesso, dipendente dal tipo di materiale e in genere intorno a qualche elettronvolt.

La radiazione incidente è data da raggi X, il valore di $h\nu$ è in questo caso dell'ordine delle migliaia di eV e l'energia fornita è sufficiente per liberare gli elettroni dei livelli energetici atomici (orbitali) più profondi (cioè quelli che, trovandosi più vicino al nucleo atomico, sono più fortemente legati ad esso). Per ogni specie atomica, l'energia di legame degli elettroni dei livelli atomici profondi (livelli di core) ha valori ben precisi, caratteristici di ciascun elemento, e ne costituisce una sorta di carta di identità.

Gli elettroni provenienti da un particolare livello atomico, se riescono a raggiungere la superficie del campione senza subire urti, escono dal campione con energia cinetica E_k legata all'energia di legame che possedevano all'interno del materiale dalla equazione scritta sopra.

Misurando l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi, è possibile risalire alla loro energia di legame, individuando così in modo univoco la specie chimica degli atomi presenti nel campione.

Sullo spettro è riportato il numero di elettroni fotoemessi e raccolti dall'analizzatore in funzione dell'energia di legame che essi avevano all'interno del materiale. Lo spettro è costituito da diversi picchi ad energie ben precise: ciascuno di essi corrisponde ad un livello energetico e quindi ad un elemento chimico.

Per esempio, il picco a 284.6 eV corrisponde al livello 1s del carbonio e quello a 532.5 corrisponde al 1s dell'ossigeno.

I valori delle energie di legame di ciascun orbitale sono tabulati ed è quindi facile individuare a partire da uno spettro XPS gli elementi presenti nel campione.

Questa tecnica è molto sensibile ed è in grado di rilevare elementi presenti con concentrazioni dell'ordine dello 0.1%.

5. Descrizione sperimentale

Come si è visto, con la deposizione PECVD è possibile polimerizzare uno specifico monomero, contenente i gruppi funzionali cercati, sotto forma di film sottile depositato sulla superficie di un materiale, che funge a sua volta da substrato. Questa tecnica è stata utilizzata per ottenere la funzionalizzazione con gruppi $-\text{COOH}$ della superficie di substrati di nitruro di silicio, mediante deposizione superficiale di acido acrilico (AA), acido organico con funzionalità carbossilica.

Per migliorare l'adesione del film di PPAA (plasma polymerized acrylic acid) al substrato, sono state effettuate delle prove di trattamento superficiale, con il fine di funzionalizzare il substrato utilizzato mediante la presenza di gruppi amminici $-\text{NH}_x$, che andranno poi a reagire con i gruppi carbossilici. A tale fine sono stati considerati i due seguenti tipi di trattamento:

- pretrattamento di etching con plasma di idrogeno e azoto.
- pretrattamento di deposizione superficiale al PECVD con dietilammina (EDA) e Ar (funzione di gas vettore e anche in miscela con EDA).

5.1 Materiali utilizzati

I *materiali* sui quali si sono condotte le prove sono di quattro diversi tipi, tutti a base di silicio; in particolare abbiamo usato wafer di:

- Si_3N_4 stechiometrico
- SiN_x non stechiometrico
- SiON
- wafer di Si

I wafer dei nitruri e del nitruro ossido sono ottenuti mediante deposizione superficiale del corrispondente composto su wafer di silicio elementare. Nella seguente tabella in figura 5.1, sono riportate le diverse tecniche di deposizione usate per ogni tipo di wafer e il relativo spessore depositato con il trattamento. L'utilizzo di quattro tipi diversi di substrati ha il fine di ottenere un confronto delle caratteristiche finali ottenute in dipendenza dal substrato utilizzato. Questi substrati sono stati forniti dalla Fondazione Bruno Kessler (FBK) di Trento.

Materiale	Tecnica	Spessore
SiON	PECVD	100 nm
SiN _x	PECVD	
Si ₃ N ₄	LPCVD	

Figura 5.1: Sintesi dei substrati utilizzati, delle loro relative tecniche di ottenimento e spessori.

I campioni sono stati preparati in forma rettangolare, con area pari a $2 \times 1,5 \text{ cm}^2$ e poi puliti mediante un flusso di CO₂ superficiale.

Al fine di ottenere la funzionalizzazione carbossilica sulle superfici, come *precursore* abbiamo utilizzato acido acrilico, in particolare C₃H₄O₂ Acros Organics ($\delta=1,056 \text{ g/cm}^3$, MW=72,06), con formula di struttura come quella della figura 5.2:

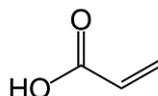


Figura 5.2: Formula di struttura della molecola di acido acrilico

La scelta è motivata dal fatto che l'acido acrilico è un acido carbossilico insaturo contenente un gruppo -COOH ed un doppio legame tra l'atomo di carbonio 2 e l'atomo di carbonio 3. La bassa energia necessaria per la rottura di questo doppio legame, implica la tendenza alla formazione di omopolimeri e copolimeri con gruppi carbossilici legati alla catena idrocarburica principale. D'altra parte, il fatto che il monomero sia l'acido carbossilico insaturo più corto in natura lo rende particolarmente adatto alle applicazioni nei processi a PECVD, nei quali i precursori devono entrare nella camera allo stato di vapore; dalla composizione chimica deriva anche il fatto che questo acido abbia una temperatura di liquefazione pari a 12°C, cioè è liquido a temperatura ambiente. In vista di queste proprietà, per l'introduzione del precursore nella camera sotto forma di vapore è stato sufficiente utilizzare un evaporatore preriscaldato a 45°C; se si utilizzasse un acido carbossilico insaturo a catena più lunga, la temperatura di preriscaldamento dovrebbe essere aumentata con un conseguente rischio di condensazioni in camera di processo che non può essere riscaldata ed è quindi a temperatura ambiente. Come gas di trasporto si è deciso di utilizzare Ar.

In ogni processo è stato introdotto in camera un campione parzialmente schermato con nastro adesivo in Kapton per ognuno dei diversi substrati, riservato alla misurazione dello spessore del film depositato superficialmente.

5.2 Fase preliminare: deposizione di acido acrilico su Si con tecnica PECVD

Prove preliminari su wafer di silicio, con deposizione diretta di AA sul substrato, hanno permesso di comprendere una connessione tra i processi effettuati e le proprietà superficiali ottenute.

In particolare, tali prove possono essere suddivise in diverse serie di deposizione, in funzione delle variabili di processo, quali la **potenza**, la **pressione** in camera, la **RF** continua o pulsata, il **flusso di precursore** in entrata.

Grazie all'analisi e alla caratterizzazione del plasma, con spettrometro di massa, e dei campioni trattati, con FTIR e angolo di contatto, si sono ottenute informazioni sulle caratteristiche dei film depositati.

Tra le analisi, la spettroscopia di massa in-situ durante il processo ha consentito l'individuazione delle specie presenti di volta in volta in camera, evidenziando in particolare le differenze tra la situazione in regime continuo e pulsato.

Gli spettri in figura 5.3 sono stati raccolti mantenendo costanti 60g/h di acido acrilico, 300 sccm di Ar e la potenza 500 W e cambiando l'innesco del plasma:

- assenza del plasma (potenza nulla);
- plasma in regime continuo;
- plasma pulsato (duty cycle 10%).

Osservando lo spettro dell'acido acrilico in assenza di plasma si osserva come il legame che si rompe per interazione con gli elettroni sia principalmente quello C-C tra il gruppo carbonile ed il resto della molecola. È infatti possibile osservare la parte alchilica e la parte carbossilica separate. È presente inoltre un segnale intenso sia della molecola quasi inalterata sia dei radicali privi del gruppo ossidrilico. Quindi monitorando il segnale di $-\text{CO}_2-$ e $-\text{COOH}$ si deduce che la frammentazione del precursore è minima in assenza di plasma ed aumenta passando alla modalità pulsata, fino ai valori massimi relativi alla modalità continua. Infatti in modalità pulsata lo spettro rimane simile a quello in assenza di plasma mentre in modalità continua si osserva un aumento intenso sia del segnale dell'idrogeno che dell'acqua che dei gruppi CO e CO_2 . La molecola in modalità plasma continuo si rompe in diversi punti e si possono osservare diversi

prodotti di reazione. In modalità continua si perdono quindi i gruppi funzionali tipici dell'acido acrilico.

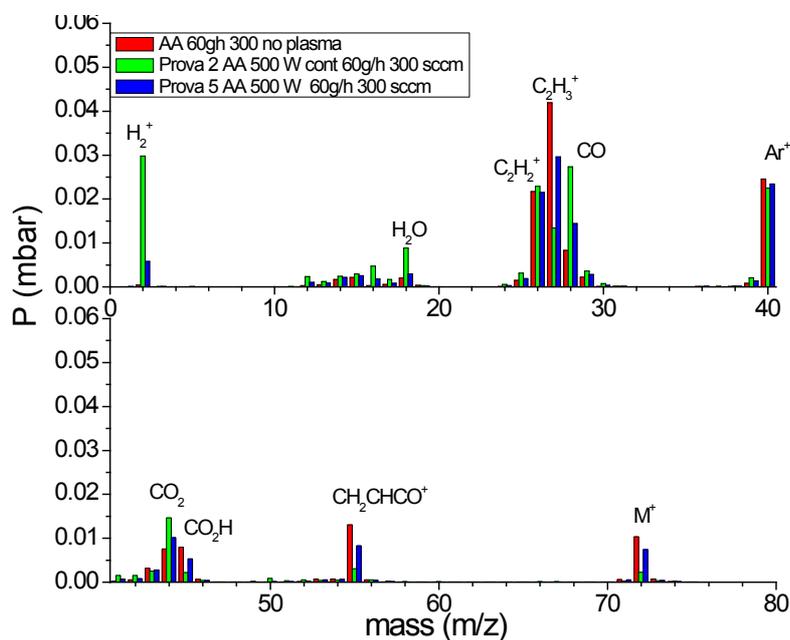


Figura 5.3: Spettri di massa relativi alle specie derivanti dalla dissociazione del precursore acido acrilico, in funzione della modalità di applicazione del plasma. In rosso è riportato il caso in assenza di plasma attivo, in verde il caso in regime continuo, in blu il regime pulsato.

L'obiettivo del progetto è quello di ottenere una funzionalità carbossilica sulla superficie del substrato trattato, in altre parole un film polimerico stabile depositato sul campione, con gruppi carbossilici legati alla catena principale ed esposti verso l'esterno. All'interno della camera è opportuno ottenere le condizioni ideali per favorire un grado di frammentazione del monomero introdotto tale da mantenere il gruppo $-\text{COOH}$ integro; in particolare si vuole che la concentrazione superficiale di gruppo funzionale sia la più alta possibile.

Si è appena visto dagli spettri di massa riportati che una maggiore concentrazione di CO_2^- è sinonimo di maggior frammentazione dei gruppi $-\text{COOH}$; attraverso la spettroscopia di massa controlliamo la quantità in camera di specie derivate dalla frammentazione del gruppo carbossilico, come $-\text{CO}-$ e $-\text{CO}_2-$, e regoliamo la potenza in modo da minimizzarne la concentrazione.

Al fine di favorire una maggiore presenza di gruppi carbossilici si è deciso di operare in modalità pulsata piuttosto che continua.

In seguito a tali trattamenti si ottiene effettivamente una deposizione superficiale di materiale con caratteristiche idrofiliche, come risulta dalla caratterizzazione dei campioni. Le misure dell'angolo di contatto eseguite mostrano che l'energia superficiale rimane circa costante dopo aver bagnato il campione con acqua ma l'aspetto del film polimerico risulta visivamente alterato in molti casi.

Risulta perciò necessario trovare un modo per migliorare l'adesione del film al substrato e la stabilità del rivestimento. A tale scopo, sono state effettuate delle nuove serie di trattamenti PECVD, al fine di creare una funzionalizzazione amminica dei substrati, ottenendo così gruppi $-NH_x$ superficiali, che possano poi reagire con i gruppi carbossilici dell'acido acrilico, depositato successivamente per migliorare stabilità e adesione.

5.3 Pre-trattamenti

5.3.1 Etching con plasma di N_2 e H_2

Per quanto riguarda i pretrattamenti, la scelta è stata quella di cercare di ottenere gruppi $-NH_x$ sulla superficie mediante un plasma di N_2 e H_2 .

Infatti, in questo processo il plasma è stato innescato in modalità continua, radio frequenza di 13,56Hz, con presenza in camera di N_2 e H_2 .

I parametri di deposizione ottimali per una migliore funzionalizzazione del substrato con gruppi amminici ($-NH$) sono stati determinati effettuando diverse prove, in figura 5.4 sono riportati i parametri di processo utilizzati durante le prove.

PROVA	H_2 [sccm]	N_2 [sccm]	p_{H_2} [Pa]	p_{N_2} [Pa]	N_2/H_2	Rf [W]	t [min]	valvola
1	450	85	2x2	1x2	0,5	500	20	30%
2	300	150	1x3	1x3	1	500	20	30%
3	280	250	1x2	2x2	2	500	20	30%
4	280	470	1x1.5	3x1.5	3	500	20	30%
5	280	250	1x2	2x2	2	500	5	30%
6	280	250	1x2	2x2	2	500	10	30%
3	280	250	1x2	2x2	2	500	20	30%
7	280	250	1x2	2x2	2	500	40	30%
8	280	250	1x2	2x2	2	200	10	30%
6	280	250	1x2	2x2	2	500	10	30%
9	280	250	1x2	2x2	2	800	10	30%
10	280	250	1x2	2x2	2	200	10	20%
8	280	250	1x2	2x2	2	200	10	30%
11	280	250	1x2	2x2	2	200	10	100%

Figura 5.4: Parametri adottati per ciascuna prova di trattamento di etching in plasma di N_2 e H_2 .

Angolo di contatto

Le informazioni fornite da questa tecnica sono basate sulla supposizione che sulla superficie dei substrati utilizzati siano presenti gruppi amminici responsabili del cambiamento di bagnabilità della stessa. In particolare, come ci si attende, l'angolo di contatto del campione trattato è minore rispetto a quello misurato sullo stesso campione prima del trattamento, come si vede confrontando i dati riportati nelle tabelle in Figura 5.5. Le caratteristiche migliori sono ottenute nella prova 10, cioè con tempi di deposizione medi (10 min), potenza relativamente bassa (200 W), basso grado di vuoto (valvola operante al 20%), cioè pressione di lavoro maggiore, e prevalenza di N_2 rispetto ad H_2 (in rapporto $N_2 : H_2 = 2 : 1$).

PROVA	$\theta_{SiON} [^\circ]$	$\theta_{Si_3N_4} [^\circ]$	$\theta_{SiNx} [^\circ]$
1	33,0	35,0	32,0
2	25,1	24,8	26,9
3	20,7	22,3	22,1
4	27,3	25,5	25,2
5	21,1	22,6	22,1
6	20,9	21,9	20,8
3	20,7	22,3	22,1
7	23,4	25,0	23,3
8	19,0	19,3	20,2
6	20,9	21,9	20,8
9	21,8	23,5	22,1
10	13,3	13,2	13,9
8	19,0	19,3	20,2
11	23,9	26,0	23,3

Figura 5.5a: Angoli di contatto ottenuti per ciascun substrato nelle diverse prove effettate, deviazione standard di $\sigma=0,5^\circ$.

$\theta_{SiON,NT} [^\circ]$	$\theta_{Si_3N_4,NT} [^\circ]$	$\theta_{SiNx,NT} [^\circ]$	$\theta_{Si,NT} [^\circ]$
47	50	52	43

Figura 5.5b: Angoli di contatto misurati per i substrati non trattati, deviazione standard di $\sigma=0,5^\circ$.

In ogni caso, i valori ottenuti si devono considerare con un errore di circa il 10% sulla misura. L'analisi effettuata in questo modo è ovviamente una misura indiretta della densità di gruppi amminici sulla superficie e può dare solo un'idea qualitativa dei parametri da utilizzare nel pretrattamento di etching.

5.3.2 Deposizione superficiale di un film sottile amminico

Una seconda tipologia di processo di pretrattamento eseguita è la deposizione di gruppi amminici.

Il substrato è stato trattato mediante un plasma di argon contenente specie reattive con la funzionalità cercata, derivanti dalla rottura delle molecole di EDA (diethylammina) introdotta in camera con Ar come gas di trasporto, per mezzo dell'evaporatore riscaldato a 60°C.

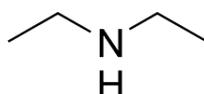


Figura 5.6: Formula di struttura di molecola di EDA.

Prima di ogni trattamento è stato effettuato un etching di Ar per 15 min per rimuovere le possibili specie esterne presenti sul substrato, mentre alla fine di ogni deposizione si sono fatti fluire 200 sccm di Ar a plasma spento, in modo da eliminare eventuali specie reattive residue presenti nell'atmosfera della camera.

Anche in questo caso, sono stati variati parametri di deposizione quali le quantità relative di EDA e Ar e la pressione nella camera, la potenza adottata, il tempo di trattamento e l'eventuale frequenza di pulsazione del plasma, come si vede dalla tabella in figura 5.7 che elenca tutti i parametri delle diverse prove effettuate; in seguito si sono determinate le migliori condizioni di trattamento.

PROVA	C ₂ H ₈ N ₂ [gr/h]	Ar [sccm]	Rf [W]	t [min]	p (valvola)	Freq puls [Hz]	DC (%)
1	10	200	300	10	1	0	100
2	10	200	800	10	1	0	100
3	10	200	1200	10	1	0	100
4	10	200	300	10	0.3	0	100
5	10	200	300	10	0.2	0	100
6	10	200	500	10	1	30	10
7	10	200	300	10	1	30	10
8	10	200	800	10	1	30	10

Figura 5.7: Parametri di deposizione delle prove di deposizione di EDA.

Angolo di contatto

La bagnabilità caratteristica dei campioni ottenuti dalle diverse deposizioni sono state ricavate dalla misura dell'angolo di contatto per ognuno di essi.

I valori di degli angoli di contatto ottenuti sono riportati nella Figura 5.8:

PROVA	$\theta_{\text{SiON}}^\circ$	$\theta_{\text{Si}_3\text{N}_4}^\circ$	$\theta_{\text{SiN}_x}^\circ$	θ_{Si}°
1	17,5	15,6	16,3	16,9
2	25,2	22,9	24,7	20,5
3	32,6	30,2	31,9	30,9
4	9,7	11,9	11,1	7,6
5	12,1	10	13,1	11,7
6	17,5	17,5	15,4	20
7	14	12,3	13,6	15,1
8	34,8	32,5	34,0	36,4

Figura 5.8: Angoli di contatto ottenuti per le prove con EDA, $\sigma_s=0,5^\circ$.

Nei diagrammi in figura 5.9 si può invece vedere che la serie effettuata in funzione della potenza riporta angoli di contatto minori a potenze più basse; nella serie in funzione della pressione di lavoro in camera, gli angoli più bassi si ottengono a pressioni di lavoro maggiori, cioè a minor grado di vuoto.

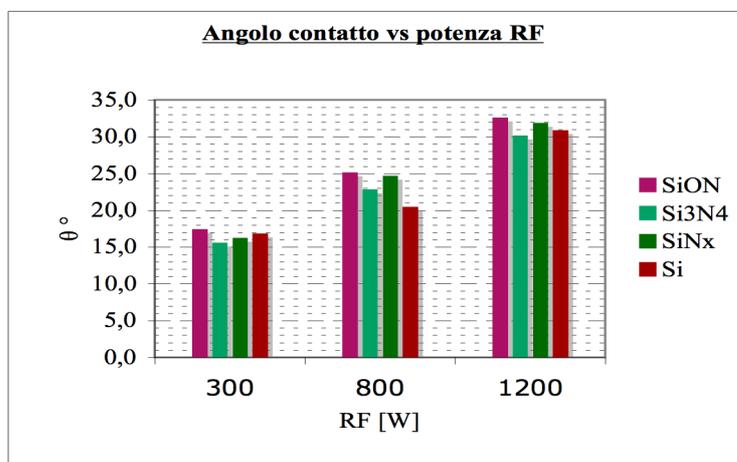


Figura 5.9a: Andamento della bagnabilità (angolo di contatto θ) in funzione della potenza RF di attivazione.

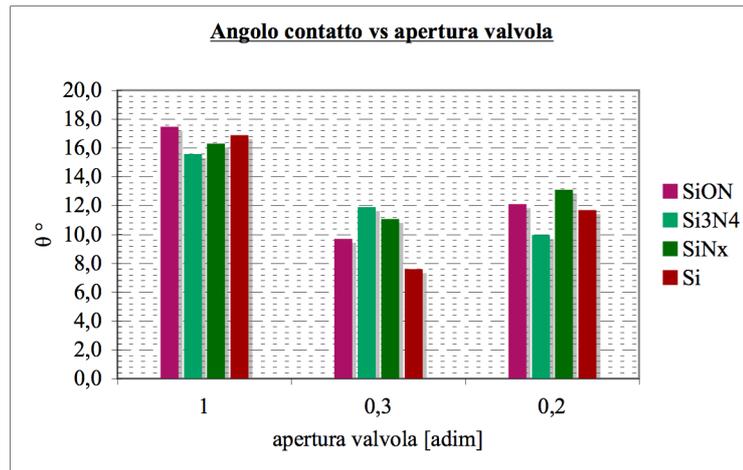


Figura 5.9b: Andamento della bagnabilità in funzione della potenza di della pressione di processo.

Profilometria stilo

Le misure ottenute al profilometro danno informazioni riguardo l'entità dello spessore ottenuto in seguito al trattamento superficiale sul campione non trattato.

I valori di tale altezza misurata sono quelli in Figura 5.10.

Tale caratterizzazione rivela che in questo tipo di trattamento si ha una deposizione superficiale di film sottile di EDA polimerizzato, con velocità media di crescita dello spessore pari circa a 1nm/min.

PROVA	$h_{profilo(Si)}$ [nm]
1	8,90
2	7,50
3	5,50
4	36,90
5	55,00
6	5,20
7	4,80
8	3,7

Figura 5.10: Valori delle altezze del profilo nanometrico del materiale depositato $\sigma_h=2,5$ nm.

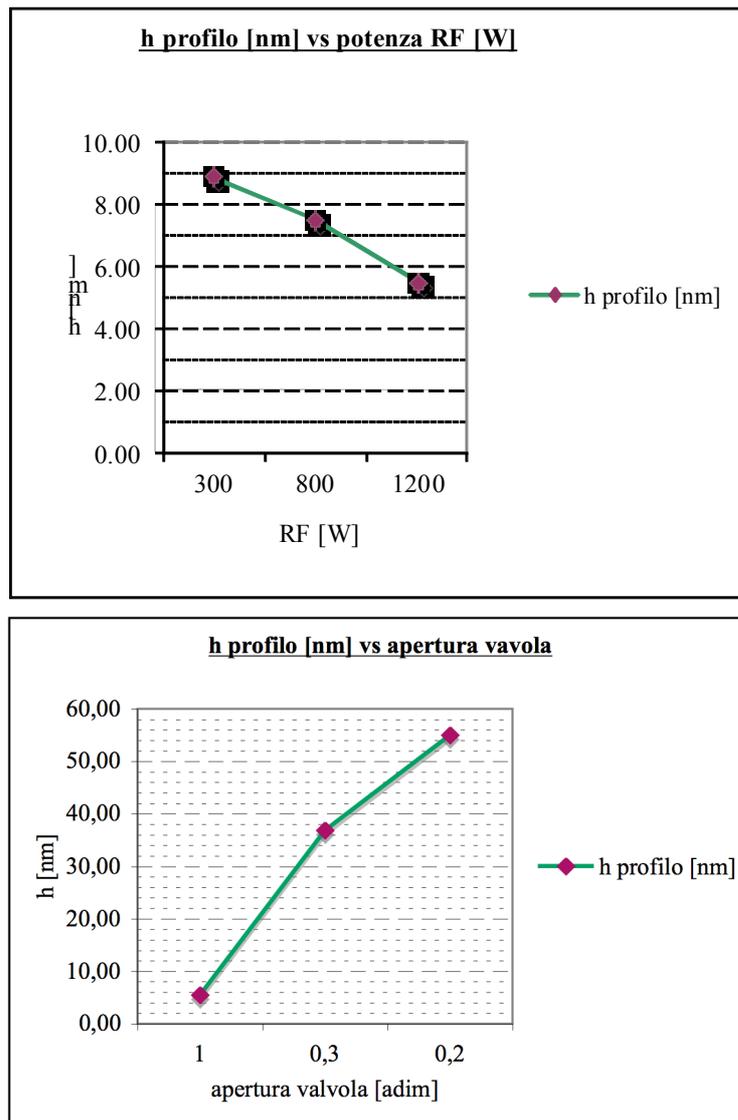


Figura 5.11: Andamento dell'altezza del film di deposizione in funzione della potenza RF (in alto) e della pressione di processo (in basso).

Questo trattamento, quindi, produce substrati nei quali si può andare incontro a distacco o degradazione del film depositato in superficie, come si è visto, per esempio, dopo immersione in acqua per 2 ore; tale danneggiamento del rivestimento determinerebbe la perdita della funzionalizzazione dopo un certo periodo di utilizzo.

A conclusione di questa fase di sperimentazione di un trattamento per la funzionalizzazione amminica, si è deciso di pretrattare i substrati mediante plasma di N_2 e H_2 , che ha mostrato essere più resistente e stabile in ambiente acquoso. Infatti il campione 10 della serie prodotta con atmosfera di N_2 e H_2 dopo 2 ore in ultrasuoni l'angolo di contatto è pari a circa 20° rispetto ai circa 13° dei campioni "as deposited".

5.4 Funzionalizzazione carbossilica

Dopo aver individuato i parametri migliori per l'attivazione amminica del substrato, abbiamo proceduto con il deposito finale di gruppi carbossilici mediante acido acrilico, su substrato preattivato con N₂ e H₂.

Come deriva dalle prove preliminari, in modalità pulsata la concentrazione del monomero decresce all'aumentare del tempo di lavoro del plasma, chiara prova della presenza di una sua frammentazione in corso.

In modalità continua si ha la maggior frammentazione del monomero di partenza.

Per questa ragione, durante le deposizioni di AA abbiamo ritenuto opportuno lavorare con una frequenza di pulsazione del plasma di 35 Hz e Duty Cycle DC=10%.

Anche in questa fase, l'indagine è stata suddivisa in serie di deposizione nelle quali è variato uno dei parametri tra

- potenza
- pressione in camera
- flusso di AA (A Ac in tabella)
- tempo di deposizione

Gli altri parametri sono mantenuti costanti.

La pressione del processo è stata variata attraverso la regolazione dell'apertura della valvola presente tra la camera di deposizione e il sistema di pompaggio.

Le serie eseguite sono riportate nella tabella in Figura 5.11; sono stati variati la potenza, la pressione in camera e il tempo di trattamento.

	A Ac [g/h]	Ar [sccm]	t [min]	valvola	Rf _{pulsato} [W]	p _{prima pl} [Pa]
serie in funzione di Rf (modalità pulsata) e t=2 min						
1	10	300	2 (+25sec)	100%	1000	4.0
2	10	300	2	100%	600	4.0
3	10	300	2	100%	1700	4.1
serie in funzione di Rf (modalità pulsata) e t=5 min						
5	20	300	5	100%	500	5.1
4	20	300	5	100%	1000	5.1
6	20	300	5	100%	1800	5.1
7 *	20	300	5	100%	1800 --> 500	4.8
serie in funzione della pressione in camera						
8	20	300	5	20%	1800	19.3
9	20	300	5	30%	1800	9.8
6	20	300	5	100%	1800	5.1

Figura 5.12: Tabella dei parametri caratteristici delle serie considerate per la deposizione di acido acrilico.

5.4.1 Caratterizzazione

Tutte le deposizioni sono state analizzate mediante:

- spettroscopia di massa
- valutazione dell'angolo di contatto
- spettro FTIR
- velocità di crescita con profilometro a stilo
- marcatura con amminometilfluorescein (AMF), fluoresceina e rodamina

Inoltre, sui campioni più significativi, in specifico quelli trattati con i parametri delle prove indicate con 5,6 e 7 in tabella 5.11, è stata eseguita anche l'analisi XPS.

Spettroscopia di massa

L'analisi in situ delle specie presenti in camera è resa possibile dalla presenza dello spettrometro di massa integrato al sistema di deposizione; in questo modo abbiamo potuto registrare gli effetti della potenza applicata per l'innescò del plasma e della modalità di applicazione di questo sulla frammentazione del precursore utilizzato.

I substrati utilizzati sono quelli elencati sopra, tutti sottoposti ad etching di N₂ e H₂, secondo i parametri ottimali individuati nelle prove precedenti, prima del trattamento con AA.

Nello spettro seguente in figura 5.13 sono messe a confronto le specie derivate da frammentazione con plasma attivato a potenza crescente, ma con flusso di precursore e di gas inerte in entrata costante (20 g/h di acido acrilico; 300 sccm di argon).

Come si vede, all'aumentare della potenza applicata aumenta il grado di frammentazione del monomero e le specie reattive maggiormente presenti hanno massa molecolare minore. Possiamo, per esempio, considerare le specie $-CO_2-$ e $-COOH$ come parametro di confronto: a bassa potenza è più presente la specie $-COOH$, mentre a potenza maggiore prevale $-CO_2-$, cioè la specie che indica che il precursore è stato interessato da una maggiore frammentazione. Quando la concentrazione dei gruppi carbossilici in camera diminuisce, si ha un contemporaneo aumento dei gruppi $-CO_2-$.

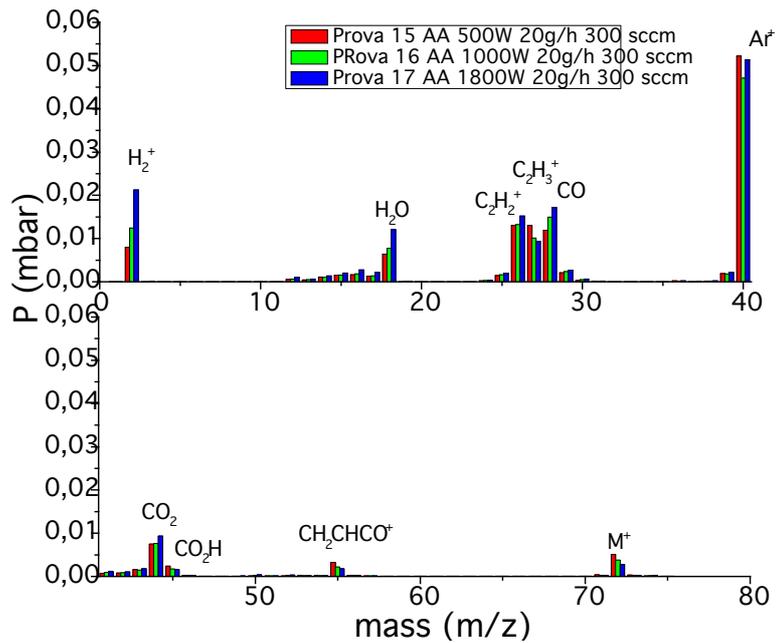


Figura 5.13: Spettri di massa dell'acido acrilico in funzione della potenza RF della scarica generante il plasma.

Abbiamo registrato anche lo spettro di massa ottenuto variando la pressione in camera, fissati la potenza del processo a 1800 W, il flusso dei precursori e il tempo di deposizione:

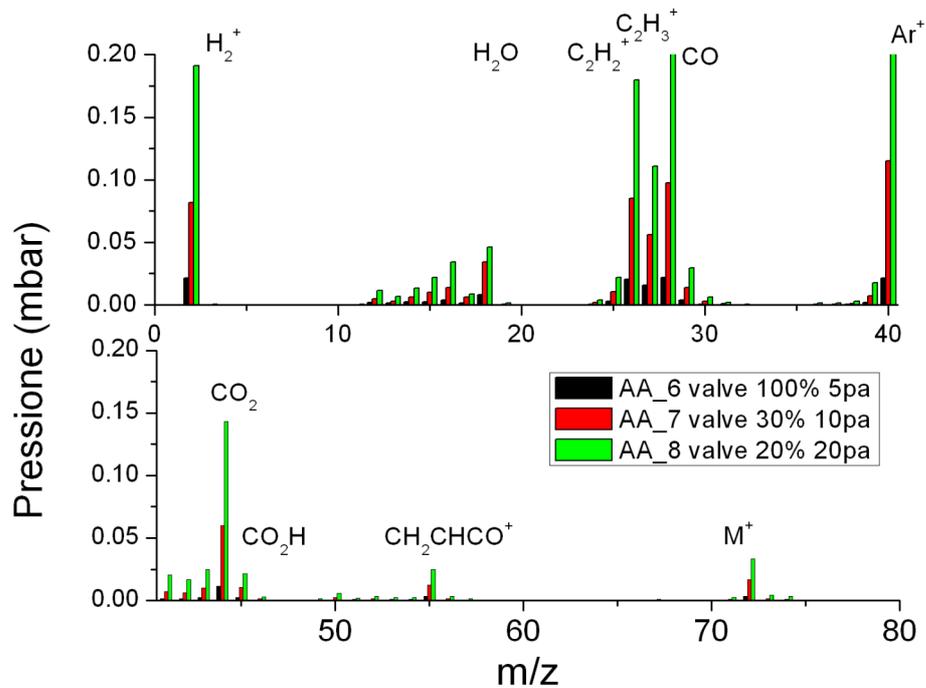


Figura 5.14: Spettri di massa dell'acido acrilico in funzione della pressione di processo RF.

In figura 5.14 sono mostrati gli spettri relativi alla serie ottenuta in funzione della pressione, come si può osservare ovviamente i segnali aumentano all'aumentare della pressione. I rapporti fra le diverse specie restano costanti entro gli errori di misura, la chimica e le specie presenti nel plasma rimangono quindi inalterate in funzione della pressione.

Profilometria stilo

In seguito al trattamento si ottiene una vera e propria deposizione di materiale sulla superficie del campione.

I valori di spessore del film polimerico depositato superficialmente sono riportati nella seguente figura 5.15.

	h profilo [nm]	dev st h [nm]
1	9,5	1,2
2	7,9	2,8
3	15,1	3,7
5	27,5	3,8
4	40,1	2,0
7 *	28,7	1,1
8	103,8	3,8
9	58,1	2,2
6	29,2	3,3

Figura 5.15: Spessore nanometrico del film di acido acrilico depositato nelle diverse prove e relativa deviazione standard sulla misura.

Dall'altezza del profilo del campione, risaliamo al *rate di deposizione* dello spessore del film depositato. Generalmente, si ottengono *fattori di crescita* maggiori a potenza maggiore e con bassa velocità di pompaggio.

La potenza del plasma influisce sul deposito in quanto a maggior potenza si ha maggiore frammentazione del precursore.

La velocità di pompaggio, invece, determina il grado di vuoto presente in camera: con velocità minore, le specie reattive restano in camera per tempi più lunghi prima di essere espulse e hanno di conseguenza più tempo per reagire. Da ciò, si può associare un *maggiore spessore* del deposito con un film. Ad alta potenza si presenta *meno idrofilico* e ben adeso mentre a bassa potenza meno adeso ma con carattere più idrofilico.

Per avere dei risultati interessanti, quindi, è necessario trovare un compromesso tra le due situazioni limite ottenute ad alta e a bassa potenza.

Angolo di contatto

Le caratteristiche idrofiliche dei campioni dopo il trattamento al plasma dipendono dai parametri tipici adottati per ogni prova; i valori di angolo di contatto, per ciascuna di queste prove, sono riportati in figura 5.16:

	θ_{SiON}°	$\theta_{Si_3N_4}^{\circ}$	θ_{SiNx}°	θ_{Si}°
1	27,9	28,8	29,5	36,2
2	36,9	35,3	35,2	37,4
3	41,0	44,2	43,9	52,4
5	25,5	28,3	25,2	27,2
4	38,1	38,3	44,3	40,8
7 *	35,8	29,3	33,1	29,6
8	31,7	31,1	31,2	32,7
9	36,1	33,3	41,4	42
6	53,8	56	50,3	53,6

Figura 5.16: Angoli di contatto ottenuti per ciascuna prova di deposizione effettuata, deviazione standard $\sigma=0,5^{\circ}$.

Le misure riportate presentano mediamente una deviazione di $0,5^{\circ}$. Le informazioni ricavate da questo tipo di analisi riguardano la bagnabilità del substrato; in particolare, se si ha una diminuzione dell'angolo di contatto tra la goccia d'acqua e il substrato rispetto al valore relativo al materiale non trattato, si può affermare che tale diminuzione è dovuta alla presenza di nuovi gruppi polari sulla superficie trattata. La superficie del substrato risulta più idrofilica.

Con la deposizione del rivestimento ci si aspetta sulla superficie la presenza di gruppi carbossilici, che sono tipicamente dei gruppi polari. La diminuzione dell'angolo di contatto rispetto al substrato non trattato sarebbe quindi una misura indiretta della densità di gruppi $-COOH$ depositati con il film polimerico, anche se le specie polari presenti sulla superficie possono essere diverse e derivanti per esempio dall'umidità dell'aria o dal naturale stato di ossidazione dovuto all'esposizione all'atmosfera.

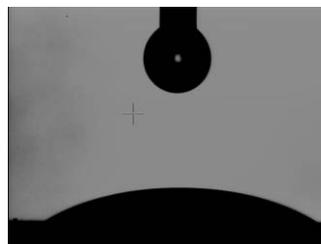


Figura 5.17: Fotogramma della misura dell'angolo di contatto per la prova 5 a bassa potenza.

I risultati migliori di idrofilicità sono relativi ai campioni ottenuti con i parametri della prova 5, cioè in condizione di relativamente bassa potenza; l'immagine 5.17 riporta il

fotogramma fatto all'angolo contatto su Si_3N_4 , pari a $28,3^\circ$; l'adesione e la stabilità però non sono accettabili, infatti dopo il contatto con l'acqua il film risulta danneggiato.

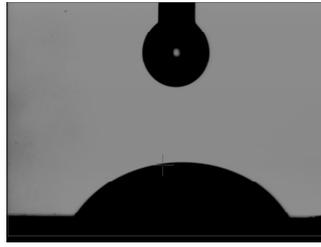


Figura 5.18: Fotogramma della misura dell'angolo di contatto per la prova 6 ad alta potenza.

A più alta potenza (parametri della prova 6), invece, l'angolo ha circa gli stessi valori che presentava prima del trattamento ma l'adesione e la stabilità sono di gran lunga migliori: dopo contatto con l'acqua il profilo della deposizione rimane inalterato. L'angolo di contatto riportato in figura 5.18 è relativo al substrato di Si_3N_4 e misura 56° . L'espedito utilizzato, al fine di ottenere una buona diminuzione dell'angolo di contatto e allo stesso tempo la stabilità del ricoprimento, è stato quello di utilizzare un plasma a potenza variabile, con valori decrescenti. In questo modo ci si aspetta che la deposizione iniziale ad alta potenza (1800W) possa migliorare l'adesione del film, che allo stesso tempo dovrebbe presentare gruppi carbossilici superficiali.



Figura 5.19: Fotogramma della misura dell'angolo di contatto per la prova 7 a potenza decrescente.

In effetti, come si vede dalla figura 5.19, un miglioramento di qualità della bagnabilità del film è tangibile: l'angolo di contatto presenta valori prossimi ai 30° , cioè minori del substrato non trattato, anche dopo mezz'ora di trattamento in bagno con ultrasuoni la sua misura varia solo di pochi gradi e il contatto con l'acqua non determina alcun deterioramento del film. In particolare, nel campione di Si_3N_4 l'angolo vale $29,3^\circ$ prima di essere sottoposto ad ultrasuoni e 35° dopo.

Spettrometria FTIR

La lettura degli spettri infrarossi ci consente di individuare i gruppi funzionali presenti nel composto polimerico superficiale, a partire dall'opportuna interpretazione delle lunghezze d'onda assorbite dal campione; un confronto tra gli spettri relativi alle diverse prove effettuate consente di comprendere la dipendenza del carattere idrofilico dai parametri di pressione in camera e potenza di processo, fissati tempo, flusso e quantità dei precursori.

Le bande di numero d'onda che interessano il deposito di acrilato sono:

- 3500-2800 cm^{-1} : stretching gruppi $-\text{OH}$;
- 2800-3000 cm^{-1} : stretching gruppi $-\text{CH}$;
- 1850-1630 cm^{-1} : stretching gruppi $\text{C}=\text{O}$;
- 1300-1060 cm^{-1} : gruppi $\text{C}-\text{O}$;
- 1000-1000 cm^{-1} : gruppi metilici generici $-\text{CH}_x$.

Si è già visto che, aumentando la pressione di lavoro in camera, aumenta anche il carattere acido del polimero, caratteristica che potrebbe corrispondere a maggiore idrofilicità grazie alla densità di gruppi $-\text{COOH}$ nel composto.

Nello spettro riportato si vede che diminuendo la percentuale di attività della valvola per il vuoto, i picchi dei gruppi $\text{C}=\text{O}$ e $-\text{CO}$ aumentano notevolmente, mantenendo una forma circa costante; anche la banda di assorbimento dei gruppi $-\text{OH}$, mostra un cambiamento della forma stessa del picco confermando un notevole aumento dei gruppi carbossilici.

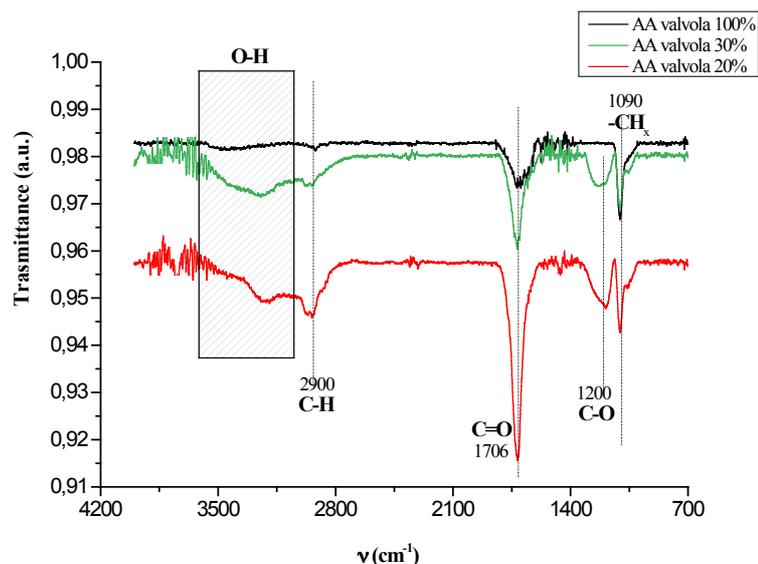


Figura 5.20: Spettri IR in trasmittanza per la serie in funzione della pressione in camera, numero d'onda compreso tra 4200 e 700 cm^{-1} .

Anche variando la potenza del processo si verifica una variazione delle caratteristiche di composizione.

A bassa potenza è marcata la banda di assorbimento dei gruppi -OH : nell'intervallo tra i 3500 e i 3000 cm^{-1} la trasmittanza della radiazione diminuisce in modo visibile; a questo si aggiungono anche picchi più marcati per i gruppi C=O . Entrambi i numeri d'onda interessati da questi picchi si riferiscono ad assorbimenti propri del gruppo carbossilico.

A potenza superiore, invece, le bande proprie del gruppo -COOH tendono a diminuire, fino quasi a scomparire quando si considerano potenze molto alte, le quali portano alla perdita della parte funzionale del precursore, una volta innescato il plasma; il film depositato è di carattere polimerico stabile.

Al contrario, i picchi caratteristici dei gruppi alchilici come quello a 2900 cm^{-1} per i C-H e quello a 1090 cm^{-1} più generico per i -CH_x , rimangono circa costanti al variare di entrambi i parametri considerati. Queste funzionalità sono infatti presenti nello scheletro polimerico indipendentemente dalla funzionalità carbossilica.

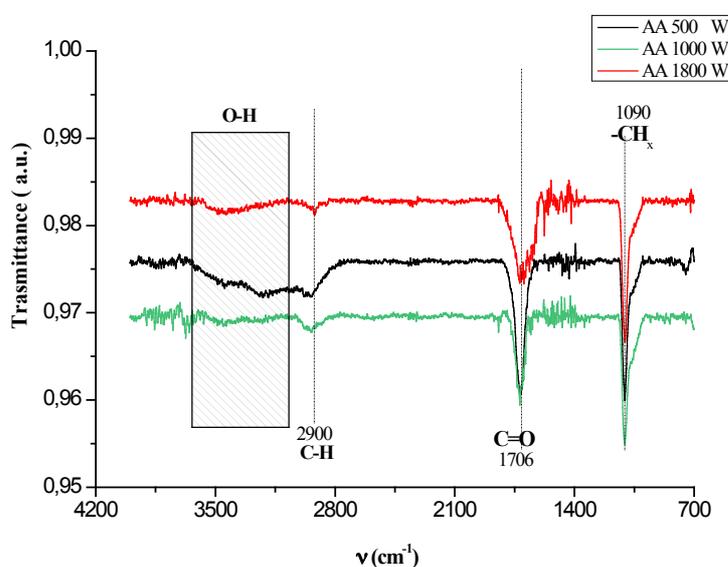


Figura 5.21: Spettri IR in trasmittanza per la serie in funzione della potenza di accensione del plasma, intervalli di numeri d'onda tra 4200 e 700 cm^{-1} .

Nella prova a potenza graduata la banda intorno ai $3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ e quella a 1700 cm^{-1} sono ben marcate e questo indica la presenza rispettivamente di gruppi -OH e C=O nel campione. Il processo di deposizione termina, infatti, a bassa potenza e quindi lo strato

più esterno del film presenta maggiore polarità (più gruppi $-\text{COOH}$), mentre lo strato a contatto con il substrato ha inerzia chimica superiore e risulta ben adeso alla superficie, benché praticamente apolare.

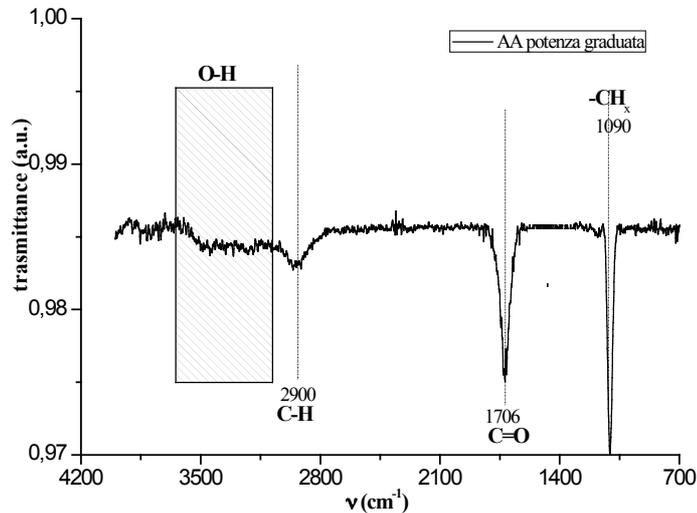


Figura 5.22: Spettro IR in trasmittanza per il trattamento a potenza graduata, numeri d'onda nell'intervallo tra 4200 e 700 cm^{-1} .

Marcatura fluorescente

Informazioni dirette sulla presenza dei gruppi ricercati sono ottenute da tecniche di analisi più specifiche, come quella della *marcatura fluorescente*.

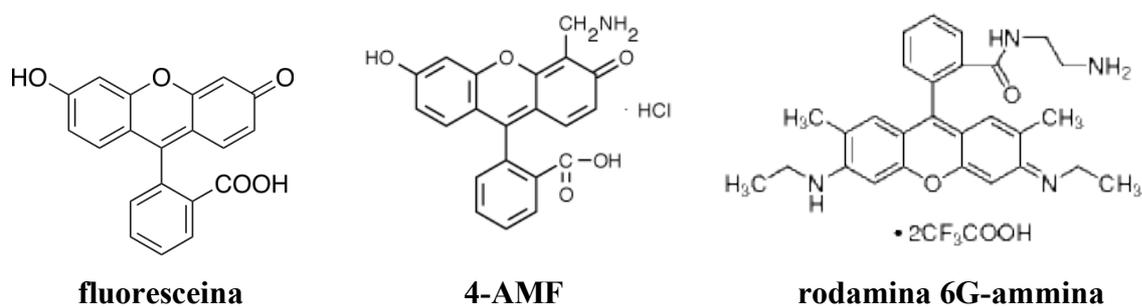
Dopo la fase di attivazione descritta al paragrafo 5.2.5 secondo il protocollo, sono state depositate delle gocce della sostanza fluorescente (AMF) sulla superficie del campione, il quale è stato analizzato poi con un apposito scanner (Genepix 4000B Axon Instruments) in condizione di pre-lavaggio e di post-lavaggio.

La presenza di gruppi carbossilici sulla superficie del campione è indicata da un segnale di fluorescenza, determinato dall'emissione proveniente dalla sostanza che ha sostituito i gruppi $-\text{COOH}$, una volta eccitata con una sua lunghezza d'onda caratteristica.

Da queste prove si è però visto che le lunghezze d'onda relative all'emissione caratteristica della fluoresceina (pH 8 e pH 8.9) non sono visibili con lo strumento a nostra disposizione.

Per questo motivo abbiamo eseguito delle altre prove utilizzando anche altre due sostanze fluorescenti: 4-AMF (4-amminometilfluoresceina pH 8 e pH 8.9) e rodamina-

6G (pH 3); abbiamo riscontrato che l'unica sostanza che emette lunghezze d'onda rivelabili dal tipo di scanner utilizzato è la rodamina-6G (pH 3).



Tuttavia, questa caratterizzazione non ha fornito alcuna informazione riguardo la presenza di gruppi carbossilici.

Per spiegarne la ragione, nella figura 5.23 si riportano le immagini ottenute allo scanner, per un campione della prova 7, a potenza graduata, marcato con la rodamina: quelle della colonna A, relative al campione attivato per l'attacco della rodamina, quelle della B, invece, relative al campione trattato solo con rodamina, senza attivazione.

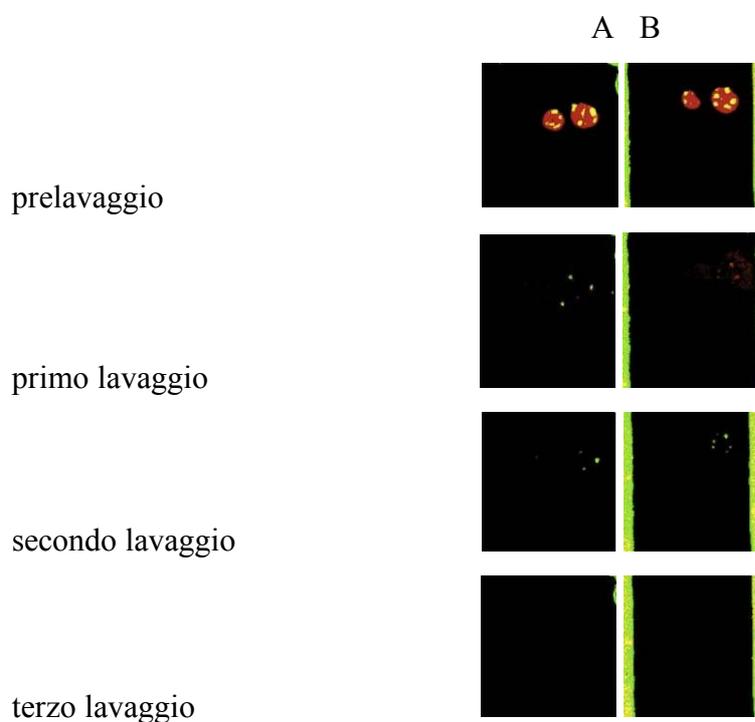


Figura 5.23: Immagini allo scanner del campione marcato con rodamina.

In seguito alla sostituzione dei gruppi carbossilici con l'indicatore, ci si attendeva che nel campione attivato la fluorescenza persistesse anche in seguito ad alcuni lavaggi mentre scompariva gradualmente nell'altro. Al contrario, come si può vedere, il segnale si è attenuato allo stesso modo nei due casi in ogni lavaggio, fino a scomparire completamente. Questo significa che la rodamina è solamente stata adsorbita dal substrato, senza però reagire con alcun gruppo funzionale; le ragioni possono essere diverse:

- il film polimerico può essere cresciuto sulla superficie del campione con i gruppi reattivi orientati verso il substrato, rendendoli in questo modo poco esposti all'attacco del marcatore;
- la concentrazione di gruppi carbossilici presenti nel film è troppo bassa ed effettivamente la rodamina può non aver reagito.

Analisi XPS

Per le misure XPS sono stati selezionati 3 campioni depositati con AA, tutti pretrattati con lo stesso processo di funzionalizzazione $-NH$, fornito anche come riferimento per l'analisi assieme ad un blank del substrato di SiN_x .

I tre campioni con AA (AA_5, 6 e 7 vedi tabella in figura 5.12) fanno parte della serie di prove in funzione della potenza della scarica RF generante il plasma:

- N_{A5} : SiN_x + trattamento parametri prova 5, ossia *BASSA POTENZA*;
- N_{A6} : SiN_x + trattamento parametri prova 6, ossia *ALTA POTENZA*;
- N_{A7} : SiN_x + trattamento parametri prova 7, ossia *POTENZA GRADUATA*.

Lo spessore dello strato di AA polimerizzato misura mediamente 30 nm.

Ci si aspetta che la quantità di gruppi $-COOH$ sulla superficie dei campioni vari nelle diverse prove, a conferma delle tendenze riscontrate nelle altre caratterizzazioni, per le quali si avrebbe una maggiore rottura dei legami della molecola di acido acrilico all'aumentare della potenza.

Sono riportati i grafici relativi al picco caratteristico dei livelli 1s di carbonio a 291 eV (fig.5.24) e ossigeno a 535 eV (fig. 5.25), per i tre substrati trattati.

Si ricorda che i picchi di intensità di fotoemissione riportati sugli spettri corrispondono a fenomeni di eccitazione di livelli energetici ben precisi, i quali coincidono con i livelli core dei vari elementi presenti sullo strato più superficiale.

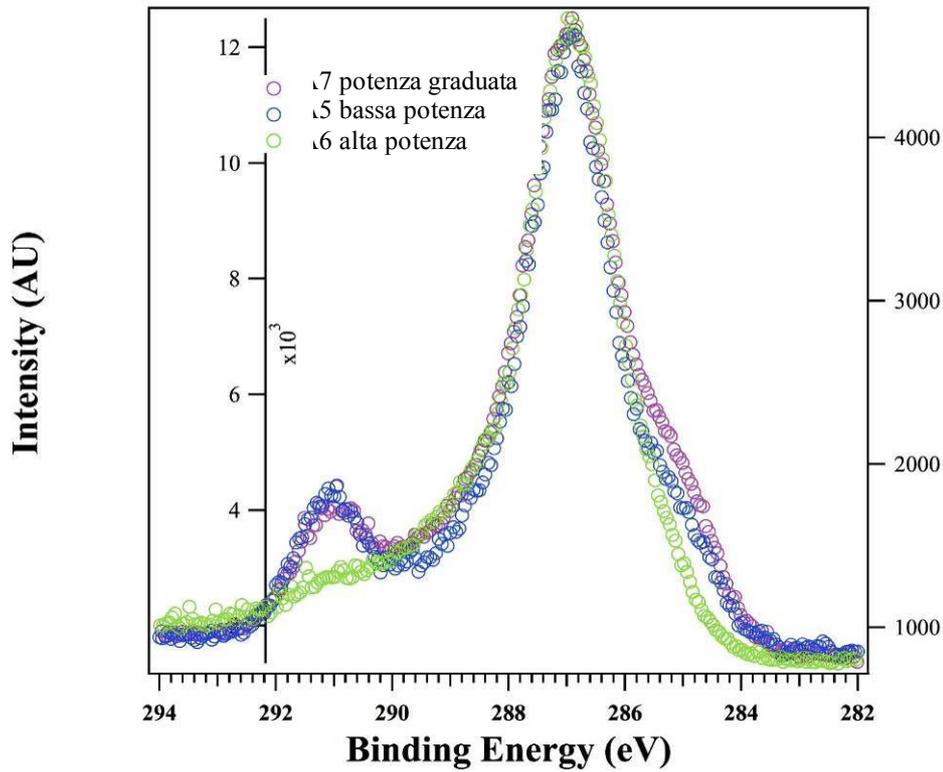


Figura 5.24: Picchi XPS del core level del C a 291 eV per il SiNx in funzione della potenza RF. Il rosso è relativo al trattamento a potenza graduata, il blu a quello a bassa potenza, il verde ad alta potenza.

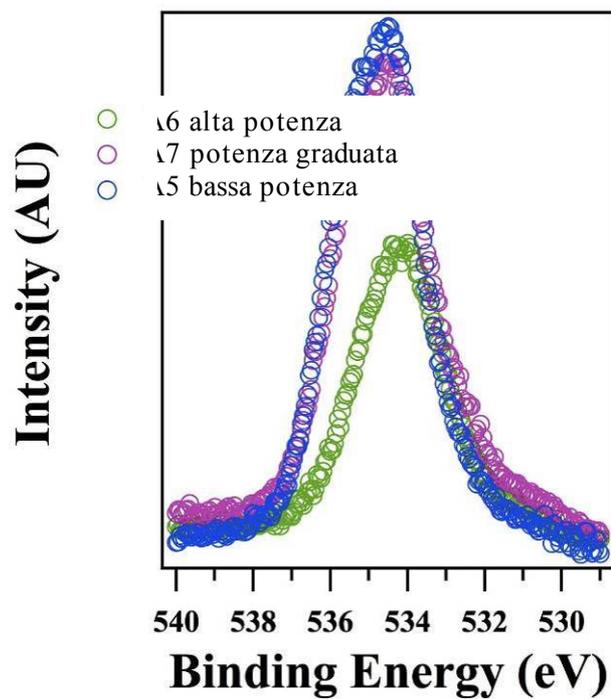


Figura 5.25: Picchi XPS a 535 eV del core level dell'O per il SiNx in funzione della potenza RF.

Come già detto, la concentrazione di gruppi carbossilici all'interno del film polimerico ha una relazione con la potenza utilizzata nel processo di deposizione e con il grado di frammentazione del precursore. Più alta è la potenza utilizzata, più piccole saranno le specie presenti in camera, sinonimo di una crescente dissociazione della specie molecolare iniziale.

Negli spettri XPS sono ben visibili le strutture relative ai core level di O e C, le quali indicano la presenza di -COOH superficiali, ma sembra esservi una parziale decomposizione della molecola dell'acido acrilico, probabilmente causata dall'azione del plasma di deposizione.

Il substrato di SiN_x non è visibile nell'analisi. Globalmente, i risultati sono in accordo con quanto detto finora e con quanto ci si attende.

Ad alta potenza il picco a 291 eV del C è poco visibile, mentre è marcato per il processo a bassa potenza e non presenta sostanziali differenze con quello della prova a potenza graduata.

La spalla del C a 284 eV è determinata dal carbonio avventizio, cioè quello proveniente da contaminazioni ambientali.

Anche il picco a circa 535 eV dell'O presenta un andamento simile.

Pare, quindi, che nel campione ottenuto nel processo a bassa potenza ci sia una maggiore presenza di gruppi COOH e che questa quantità sia confrontabile con quella propria delle prove a potenza graduata.

Dall'analisi XPS è stato inoltre possibile ottenere informazioni ulteriori riguardanti le caratteristiche del materiale presente sulla superficie del campione.

Per quanto riguarda la superficie del blank di nitruro di silicio, invece, si rileva che questa è ricoperta da uno strato di ossido superficiale.

Anche nel campione con funzionalizzazione amminica pare esservi soltanto un'ossidazione superficiale, mentre i gruppi -NH₂ non sono visibili. Questo significa che l'attivazione in N₂ e H₂ non ha rimosso lo strato di ossido e si è probabilmente degradata nel tempo.

Dalle misure XPS sembra in ogni caso che vi siano gruppi carbossilici sulla superficie e la loro densità è comparabile con quella ottenuta con altre tecniche. Il problema rimane quindi probabilmente anche per lo strato graduato la stabilità dei gruppi carbossilici stessi in seguito ai lavaggi. Una misura XPS del campione A6 ottenuto a bassa potenza mostra come effettivamente il rivestimento dopo un lavaggio in soluzione "buffer" e in acqua perda la funzionalità carbossilica.

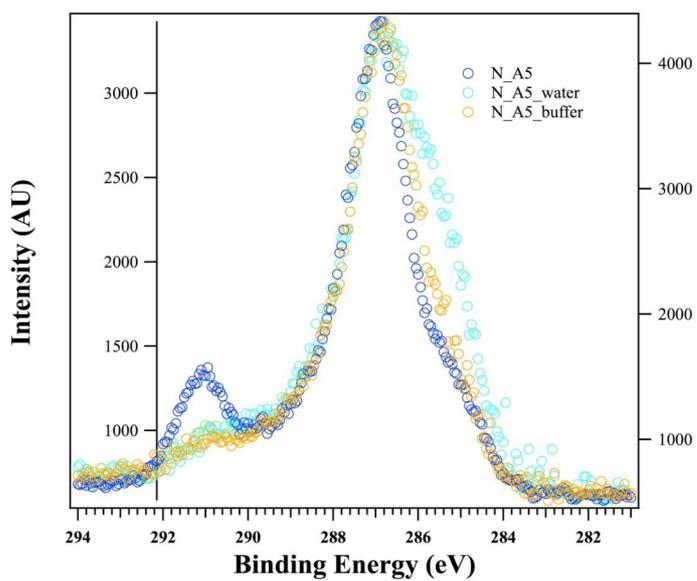


Figura 5.26: Picchi XPS del core level del C a 291 eV per il SiNx A5 ottenuto a bassa potenza prima e dopo il lavaggio tramite una soluzione “buffer” utilizzata in biologia e acqua.

CONCLUSIONI

Obiettivo di questa tesi è stato quello di ottenere su un substrato di nitruro di silicio una funzionalizzazione carbossilica mediante deposizione superficiale di un sottile film polimerico via PECVD, al fine di riuscire nell'attacco di specifiche proteine.

Tale substrato all'interno di un progetto più ampio sarà parte di un dispositivo di analisi di dimensioni molto ridotte, per monitoraggio ambientale. In vista di queste applicazioni, è necessario che il trattamento effettuato sul substrato porti alla formazione di un film polimerico superficiale che sia allo stesso tempo ben adeso, resistente e stabile in ambiente umido, ma anche caratterizzato da un'elevata affinità proteica, ottenuta grazie alla presenza di gruppi carbossilici chimicamente legati allo strato più superficiale del film, in concentrazioni non trascurabili.

L'attività di tesi si è quindi concentrata prima sull'attivazione della superficie di nitruro ricercando una funzionalizzazione amminica della superficie tramite plasma partendo da atmosfere di N_2 e H_2 e di EDA e Ar.

Trovate delle condizioni ottimizzate per l'attivazione si è proceduto quindi allo studio della deposizione di rivestimenti partendo da acido acrilico come precursore. Sono stati variati diversi parametri di processo, caratterizzando il processo in-situ e correlandolo con le proprietà e la struttura dei rivestimenti ottenuti.

Come parametri di processo sono stati variati: la potenza RF applicata, la pressione di lavoro all'interno della camera, il tempo di esposizione al plasma, modalità d'esercizio dello stesso (continua o pulsata), tipologia e flusso dei precursori organici e dei gas.

In particolare, si è visto che una maggiore potenza della scarica che innesca il plasma è sinonimo di maggiore rottura dei legami nella molecola di precursore e di una maggiore reattività dei radicali stessi. I risultati delle caratterizzazioni effettuate sui diversi campioni dopo i trattamenti sono in accordo tra di loro.

Le misure di idrofilicità, mediante angolo di contatto, e di altezza del profilo depositato, mediante profilometro, ci hanno consentito di dare una caratterizzazione immediata del campione ottenuto.

Variando la potenza applicata abbiamo una dipendenza diretta del valore dell'angolo di contatto: a bassa potenza l'angolo ha un valore più basso, ad indicare maggiore idrofilicità, ad alta potenza l'angolo aumenta ed è sinonimo di un comportamento più idrofobico di quello precedente. Allo stesso tempo l'adesione e la stabilità in acqua sono

buone per i processi ad alta potenza, mentre non sono adeguate quando la potenza utilizzata è più bassa e il film ottenuto è più idrofilico.

La conferma di tale comportamento è stato confermato dalle prove più specifiche di analisi FTIR e XPS, nelle quali i picchi caratteristici per i composti carbossilici si presentano in maniera più o meno evidente lavorando a bassa e ad alta potenza rispettivamente.

Tra le prove eseguite si è riusciti a trovare un compromesso tra stabilità e funzionalità del film depositato, anche se risultati migliori sono auspicabili con l'approfondimento e con successivi sviluppi del progetto, in quanto la componente carbossilica presenta in ogni caso una scarsa stabilità in ambiente acquoso.

Per incrementare l'aderenza e la resistenza del film, si potrebbe per esempio agire con l'eliminazione dello strato di ossido presente normalmente sulla superficie del substrato, in quanto responsabile dell'instabilità dello strato amminico, il quale dovrebbe invece assicurare una migliore aderenza del successivo ricoprimento carbossilico. Un metodo possibile potrebbe essere quello di etching con plasma di tetrafluoro metano CF_4 .

Anche la concentrazione superficiale dei gruppi funzionali di interesse a cui si è arrivati non è abbastanza elevata, come si può dedurre dai valori di angolo di contatto e dalle prove di marcatura con sostanze fluorescenti.

Le marcature fluorescenti non hanno individuato in modo ben visibile nessuno spot luminoso, ad indicare che forse il numero di gruppi $-COOH$ esposti sulla superficie del campione è troppo basso perchè sia individuato attraverso questo tipo di caratterizzazione.

Per aumentare la stabilità del ricoprimento si potrebbe inserire in camera il precursore acido acrilico con acetilene o etilene, in quanto si pensa che nel processo quest'ultimo dovrebbe reticolare creando uno strato di matrice polimerica ben adesa, all'interno della quale i gruppi carbossilici appartenenti all'acido acrilico vengono inglobati principalmente per adsorbimento fisico.

Altre vie potrebbero riguardare una scelta di diversi precursori per la generazione del plasma. Una proposta è quella di utilizzare un precursore organico come l'acido metacrilico, con temperatura di fusione di poco superiore a quella dell'acido acrilico, ma struttura molecolare leggermente più complessa (ha un C in più in catena). Ciò che si auspica è un aumento dell'adesione del film al substrato, oltre che della concentrazione superficiale di $-COOH$, grazie ad un'interazione più forte con i gruppi amminici derivanti dall'etching.

Un altro modo, potrebbe essere la deposizione dei gruppi carbossilici partendo da un plasma di CO₂ e CH₄.

In conclusione, la nostra attività di ricerca ha fornito importanti informazioni per quanto riguarda la correlazione tra i parametri di processo adottati e le caratteristiche del film polimerico che si ottiene sul substrato; anche se i risultati non hanno portato a un trattamento superficiale con caratteristiche adeguate, soprattutto per quanto riguarda la stabilità, questi saranno utilizzati come base per il futuro sviluppo del progetto e della ricerca in questo fronte.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. ZIANO, *Plasma Treatment for Biomedical Application on Polymeric Substrate* ;
- [2] T. ÖKTEM, N. SEVENTEKIN, H. AYHAN, E. PIŞKİN, *Modification of Polyester and Polyamide Fabrics by Different in Situ Plasma Polymerization Methods*, 275-285;
- [3] P. FAVIA, L. C. LOPEZ, E. SARDELLA, R. GRISTINA, M. NARDULLI, R. D'AGOSTINO, *Low Temperature Plasma Processes for Biomedical Applications and Membrane Processing*, *Desalination* 199 (2006), 268-270;
- [4] naomi.science.unitn.it
- [5] F.F. CHEN, *Introduction to Plasma Physics*, Plenum Press New York 1974;
- [6] H. BIEDERMAN, *Plasma Polymer Films*, Department of Macromolecular Physics Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic, 13-24;
- [7] M.R. ALEXANDER, T.M. DUC, *A Study of the Interaction of Acrylic Acid/ 1,7-octadiene Plasma Deposits with Water and Other Solvents*, *Polymer-London* 1999, 5479-5488;
- [8] P. FAVIA, E. SARDELLA, R. GRISINA, A. MILELLA, R. D'AGOSTINO, *Functionalization of Biomedical Polymers by Means of Plasma Processes: Plasma Treated Polymers with Limited Hydrophobic Recovery and PE-CVD of -COOH Functional Coatings*, 341-350;
- [9] J. BENNISCH, F. MEHDORN, A. HOLLANDER, H. ZIMMERMANN, *Mechanistic Approach to the Plasma Polymerization of Acrylic Acid by a Pulsed MW Plasma*, *Surface and Coatings Technology*, January 1998, Pages 875-878 ;
- [10] T. MEZIANI, P. COLPO, F. ROSSI, *PECVD Diamond-Like Carbon from the Decomposition of Methane in a High-Density Inductively Coupled Discharge*, 153;
- [11] J. BENNISCH, F. MEHDORN, A. HOLLÄNDER, H. ZIMMERMANN, *Surface and Coatings Technology*, 1998, 875-878;
- [12] R. JAFARI, M. TATOULIAN, W. MORSCHEIDT, F. AREFI-KHONSARI, *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 1757-1765;
- [13] B. CHAPMAN, *Glow Discharge Processes*, 1980;
- [14] R. FITZPATRICK, *Introduction to Plasma Physics-Institute for Fusion Studies*, 1998.