

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA IN

Applicazioni industriali dei plasmi M

TITOLO DELLA TESI

ANALISI DEGLI EFFETTI INDOTTI DALL'UTILIZZO DI PRECURSORI
AEROSOLIZZATI E VAPORIZZATI NEL PROCESSO DI DEPOSIZIONE
PLASMA ASSISTITA A PRESSIONE ATMOSFERICA DI FILM SOTTILI A
BASE DI SILICIO

Candidata:

Lucia Barbera

Relatore:

Prof. Matteo Gherardi

Correlatori:

Prof. Romolo Laurita
Ing. Giulia Laghi

Anno accademico

2022-2023

Sommario

Introduzione	3
Capitolo 1	5
STATO DELL' ARTE	5
1.1 Introduzione alla PECVD e differenze rispetto alle tecniche tradizionali.....	5
1.2 Caratteristiche e vantaggi sull'utilizzo di AP-PECVD in relazione a LP- low pressure.	6
1.3 Fattori coinvolti in un processo di AP-PECVD.....	6
1.3.1 Sorgenti plasma	7
1.3.2 Caratteristiche del precursore	12
1.3.3 Parametri di processo	14
Capitolo 2	17
MATERIALI E METODI	17
2.1 <i>Set-up</i> sperimentale	17
2.2 Caratterizzazione elettrica	20
2.2.1 Metodo classico	21
2.2.2 Metodo di Lissajous	21
2.3 Caratterizzazione superficiale	22
2.3.1 ATR-FTIR.....	22
2.3.2 WCA.....	23
2.3.3 Analisi SEM/EDS.....	23
2.3.4 Stabilità in immersione.....	24
Capitolo 3	25
RISULTATI E DISCUSSIONE	25
3.1 Caratterizzazione elettrica	25
3.2 Caratterizzazione superficiale	34
3.2.1 Analisi ATR-FTIR	34
3.2.2 Analisi EDS	38
3.2.3 Analisi WCA	39
3.2.4 Analisi SEM	40
3.3 Stabilità in immersione.....	43
Conclusioni.....	46
Bibliografia.....	48

Introduzione

Le richieste industriali necessitano sempre più dell'utilizzo di materiali all'avanguardia, capaci di mantenere standard elevati in termini di prestazioni e durabilità nelle varie applicazioni di interesse. La scoperta e il continuo sviluppo dei processi di realizzazione dei materiali nanostrutturati, ad esempio a base di nanoparticelle o in forma di film di spessori nanometrici (*coating*), ha permesso il miglioramento di molte proprietà dei materiali. In questo elaborato ci si focalizzerà sulla deposizione di film sottili di spessori nanometrici. In linea generale, attraverso questi film sottili è possibile, per esempio, modificare le proprietà di idrorepellenza di un generico substrato, intensificare proprietà di riflessione, trasmissione e rifrazione o preservare il materiale sottostante da erosione e agenti esterni. Aggiungendo quindi dei film nanometrici sul materiale di base (*bulk*) si possono modificare le seguenti proprietà:

- Elettriche
- Meccaniche
- Termiche
- Permeabilità nei confronti di gas
- Resistenza alla fiamma
- Biodegradabilità.

Il processo di deposizione di film sottili può essere eseguito attraverso processi di polimerizzazione convenzionali o assistiti da sorgenti plasma. La polimerizzazione convenzionale è ad oggi la soluzione industriale più utilizzata, ma avviene attraverso l'impiego di agenti chimici e spesso richiede tempistiche elevate. Per questo motivo, a livello industriale, sta nascendo un maggiore interesse per l'utilizzo di tecnologie di polimerizzazione plasma-assistite. Esse consentono di ridurre i tempi di processo e raggiungono temperature di processo limitate, risultando compatibili con il trattamento di substrati termosensibili. La tipologia di polimerizzazione plasma-assistita attualmente più studiata è quella a pressione atmosferica (AP), che permette di ridurre i costi di impianto (non necessitando di sistemi ausiliari per la produzione di vuoto) e offre la possibilità di lavorare in linea. Tuttavia, rispetto alla tipologia a bassa pressione (LP) l'utilizzo di una pressione atmosferica è estremamente sfidante a livello ingegneristico poiché il controllo delle reazioni in fase gas è più complesso e di conseguenza l'armonizzazione dei numerosi fattori coinvolti (sorgenti, parametri di processo e precursori) per ottenere *coating* con le caratteristiche desiderate non è banale. Ai fini della deposizione di *coating* si possono utilizzare svariate sorgenti. Tra queste i *jet* risultano particolarmente

interessanti perché consentono di rivestire geometrie tridimensionali complesse. Al fine di depositare con queste sorgenti film sottili con caratteristiche fisiche e chimiche adatte per la specifica applicazione è importante il controllo dei parametri di processo, quali ad esempio l'aggiunta di aria o il grado di frammentazione del precursore nella scarica. Inoltre, la scelta della natura chimica e dello stato fisico del precursore riveste un ruolo chiave, poiché determina l'interazione più o meno intensa con la scarica plasma e le conseguenti proprietà del deposito. Tale elaborato tratterà le differenze tra l'utilizzo di un precursore aerosol o vapore in un processo di deposizione assistito da una sorgente plasma di tipo *jet*. Nello specifico, verrà descritto ciò che è presente ad oggi in letteratura nello stato dell'arte, i materiali e metodi utilizzati ed i principali risultati ottenuti relativamente alla caratterizzazione elettrica della sorgente, all'analisi superficiale dei *coating* depositati e allo studio della stabilità dei *coating* in immersione.

Capitolo 1

STATO DELL' ARTE

In questo capitolo verranno descritte le basi del processo di deposizione/polimerizzazione di film sottili plasma assistito oppure chiamato PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*), mettendone in luce le differenze principali rispetto alle tecniche di polimerizzazione convenzionali.

Successivamente ci si focalizzerà sui sistemi PECVD a pressione atmosferica e verranno esposti i vantaggi principali rispetto alla PECVD a bassa pressione.

Dopo una presentazione delle principali sorgenti utilizzate e dei parametri di processo coinvolti, particolare attenzione sarà dedicata al ruolo dello stato fisico del precursore con un *focus* sulle differenze principali tra utilizzo di precursore vaporizzato o aerosolizzato.

In ultima istanza verranno riportate dettagliatamente le attività svolte nel presente lavoro di tesi.

1.1 Introduzione alla PECVD e differenze rispetto alle tecniche tradizionali

La polimerizzazione plasma-assistita avviene attraverso l'introduzione di precursori gassosi, vaporizzati o aerosolizzati nella scarica plasma [1]. Grazie all'azione della scarica plasma, tali precursori vengono disgregati in frammenti reattivi, che portano attraverso la loro ricombinazione, sia in fase gas che sulla superficie stessa, alla generazione di film sottili (con spessori nell'ordine di centinaia di nanometri) in tempi brevi.

La polimerizzazione plasma-assistita rappresenta una soluzione innovativa e promettente, con costi di attrezzatura ridotti e tempistiche di processo molto vantaggiose rispetto alle tecniche convenzionali.

Inoltre, i film sottili prodotti via plasma sono diversi da quelli prodotti dalla tecnica di sintesi convenzionale. Infatti [1]:

- I film sottili hanno un'elevata reticolazione
- La struttura chimica del monomero non è necessariamente preservata attraverso il processo di frammentazione e ricombinazione all'interno dell'ambiente plasmatico.

Infine, attraverso una manipolazione accorta dei parametri coinvolti nel processo, con la polimerizzazione plasma-assistita si possono ottenere film sottili con un ampio range di caratteristiche chimiche e fisiche, tali da conferire un vasto numero di proprietà interessanti ai

substrati, per esempio permettendo di rendere una superficie idrorepellente o idrofila, incrementando le proprietà di barriera, modificandone la rugosità, oppure consentendo di ottenere superfici autopulenti ed altro ancora [5].

Tutti questi processi possono essere eseguiti a differenti pressioni di esercizio, quali a pressione atmosferica e a bassa pressione (10-100 Pa)

1.2 Caratteristiche e vantaggi sull'utilizzo di AP-PECVD in relazione a LP- low pressure.

Primariamente, gli studi e le lavorazioni per la deposizione di film sottili venivano condotti principalmente a bassa pressione (LP). Negli ultimi due decenni l'utilizzo della pressione atmosferica e quindi di un sistema AP-PECVD (*atmospheric pressure plasma-enhanced vapor deposition*) ha rappresentato un'ottima alternativa al sistema *low-pressure* per i seguenti motivi [2]: consente continuità di processo, conferisce semplicità di processo e riduce i costi legati ai costosi sistemi di vuoto tipici della bassa pressione [2]. Inoltre, il sistema ad alta pressione conferisce la possibilità di trattare vaste aree per depositare e di avere un alto tasso di deposizione. Il sistema AP-PECVD, a differenza di quello LP, consente, inoltre, di utilizzare precursori in forma aerosolizzata, ossia in forma di gocce liquide sospese in un gas carrier per la generazione di film sottile.

Al contempo, in AP nascono problematiche relative alla gestione e al controllo della scarica [6]: dal momento che il libero cammino medio delle particelle è inferiore, la cinetica delle reazioni delle specie coinvolte è più repentina.

Inoltre, operare a pressione atmosferica aumenta la probabilità di avere contaminazione dei depositi dato che sono esposti all'aria ambiente, mentre i sistemi a bassa pressione consentono una lavorazione in un ambiente quasi ermetico perché limitano le infiltrazioni esterne e consentono quindi un film sottile esente da contaminazioni. Nonostante ciò, dati i grandi vantaggi, la ricerca è stimolata a studiare questo processo in AP.

1.3 Fattori coinvolti in un processo di AP-PECVD

Per poter ottenere dei film con le caratteristiche desiderate a pressione atmosferica, ci sono numerosi fattori che vanno armonizzati tra cui:

- sorgenti;
- parametri di processo;

- caratteristiche e proprietà del precursore;

Ognuno di questi fattori verrà analizzato dettagliatamente nel seguito.

1.3.1 Sorgenti plasma

Uno dei principali fattori che influenzano la qualità del film depositato è la geometria del reattore. Le sorgenti plasma utilizzate per la deposizione possono essere molteplici e in base all'esigenza applicativa si dividono in due macro-famiglie:

- DBD (*dielectric barrier discharge*) planari;
- *jet*.

La differenza principale e più importante tra le due tipologie di sorgenti è che tipicamente nel caso dei DBD il substrato è confinato all'interno di un *gap* di spessore 0.1-1 cm, mentre nel caso del *jet* non è confinato tra gli elettrodi.

In figura 1 viene presentato uno schema rappresentativo di un tipico sistema DBD.

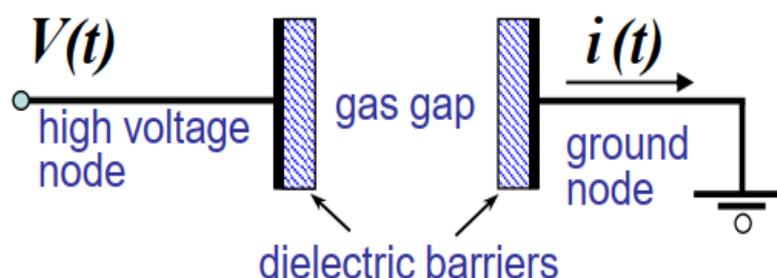


FIGURA 1: Schema rappresentativo di un sistema DBD [8]

Un sistema DBD planare è composto da due elettrodi metallici planari (uno connesso all'alta tensione e uno connesso a terra) posti a contatto con due elementi dielettrici, tra cui vi è uno strato di gas che determina uno specifico *gap* di gas. Come descritto in [3], le cariche elettriche si depositano sulle superfici dielettriche durante il funzionamento della sorgente. In altre parole, il dielettrico limita il trasferimento di carica attraverso il *gap* e previene la transizione ad arco della scarica che potrebbe determinare il danneggiamento della sorgente. La scarica ha delle caratteristiche autoestinguenti quando il campo elettrico non riesce a superare la resistenza al passaggio di carica indotta dalla deposizione stessa. Questo fa sì che il DBD presenti fasi attive e passive entro un periodo della tensione applicata, rispettivamente con e senza trasferimento di carica attraverso il *gap* del gas. I circuiti equivalenti associati alle due fasi sono riportati in figura 2.

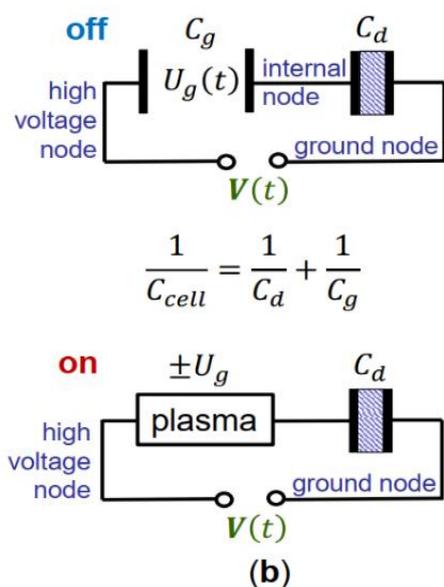


FIGURA 2: circuito equivalente di un sistema DBD (b); grafico Q-V (a) [13]

Nella figura 2 viene identificata una fase attiva (fase on in rosso) in cui è presente la scarica plasma che compete alla disgregazione del precursore e una fase passiva (fase off in blu) dove la scarica è spenta e viene rappresentata una capacità totale pari a C_{cell} (identificata dalla serie di C_d e C_g).

In figura 3 è riportato un sistema DBD planare con due elettrodi di alta tensione e un particolare ingresso per il flussaggio gas. Tali sistemi, in generale, sono un metodo consolidato per generare plasmi a pressione atmosferica [4] e di esso si possono avere numerose configurazioni.

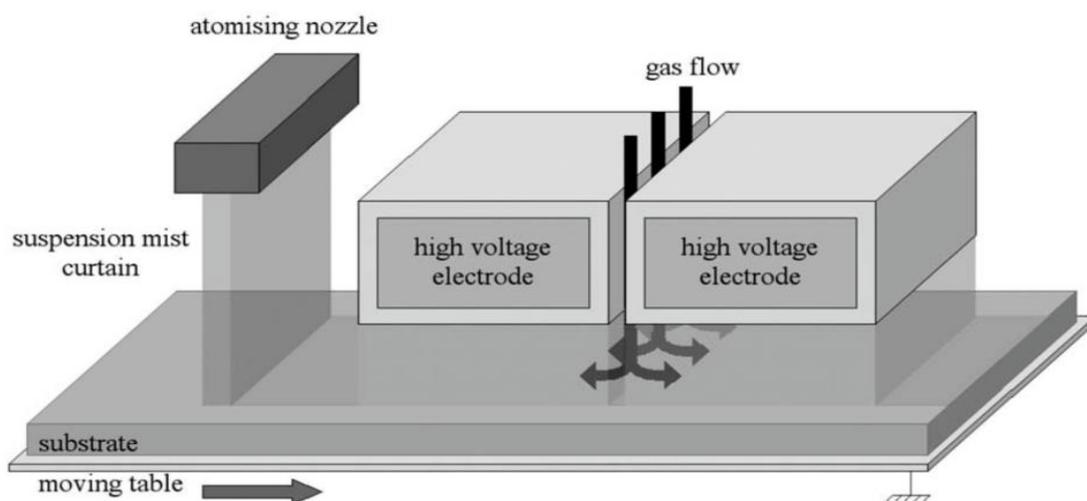


FIGURA 3: sorgente DBD- planare [10] (a)

Il sistema DBD planare classico viene utilizzato per trattamenti *large area*, ma risulta difficile avere delle caratteristiche omogenee se non si movimentata il film e per la tipologia di scarica che si presenta tipicamente nella forma filamentare.

La presenza o meno della scarica filamentare può avere un impatto negativo sulle caratteristiche di omogeneità del film sottile.

In figura 4 vengono presentate due configurazioni di tipo *jet*.

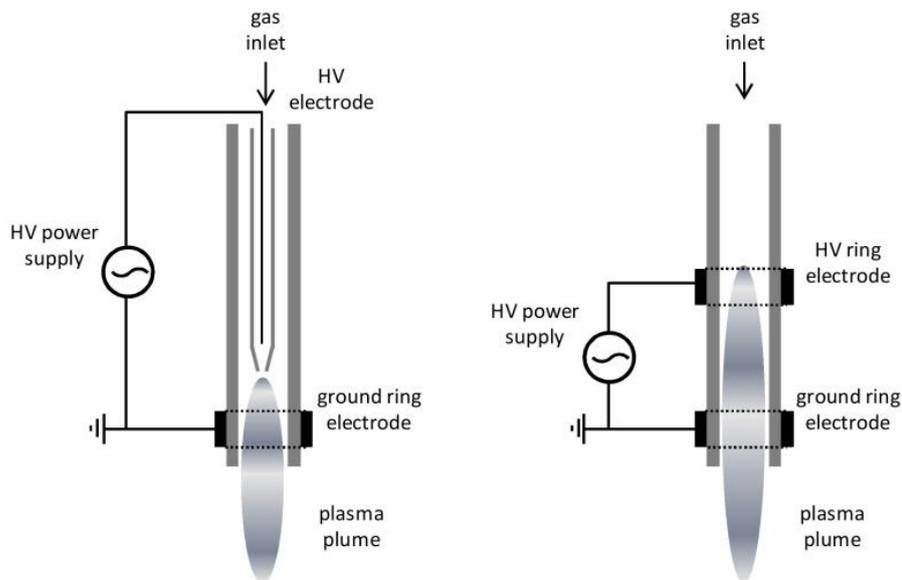


Figura 4: Configurazioni plasma *jet* a pressione atmosferica con tubo dielettrico in evidenza (in grigio) [21]

In linea generale, una configurazione di tipo *jet* (figura 4) è un sistema plasma che consente una lavorazione puntuale e permette, se movimentata, di rivestire superfici di geometria tridimensionale complessa [7]. Il vantaggio principale di tale sorgente è che siano facilmente movimentabili e gestibili [7].

Esistono moltissime configurazioni di tipo *jet* che possono essere classificate in quattro categorie: *dielectric-free electrode* (DFE), a scarica a barriera dielettrica (DBD) (figura 6), *DBD-like-jet* (in figura 7) e a singolo elettrodo (SE) [7]. La caratteristica principale del *jet* è la presenza di un flusso di gas che consente l'espulsione della scarica plasma dal corpo della sorgente in forma di piuma.

In figura 5 viene presentato uno schematico di sistema di tipo *jet* DFE sviluppato dal gruppo di Hicks [19, 20].

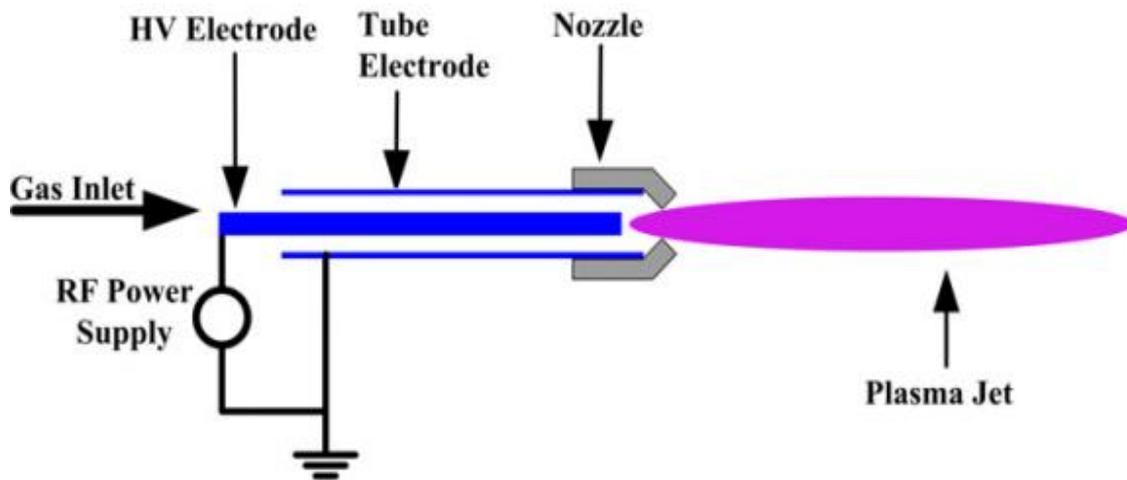


FIGURA 5: Schematico sistema DFE [11]

Il sistema, riportato in figura 5 è costituito da un elettrodo interno, che è accoppiato alla fonte di alimentazione e da un elettrodo esterno con messa a terra. La miscela di gas reattivi viene immesso nello spazio anulare tra i due elettrodi. L'acqua di raffreddamento è necessaria in questa specifica configurazione [7].

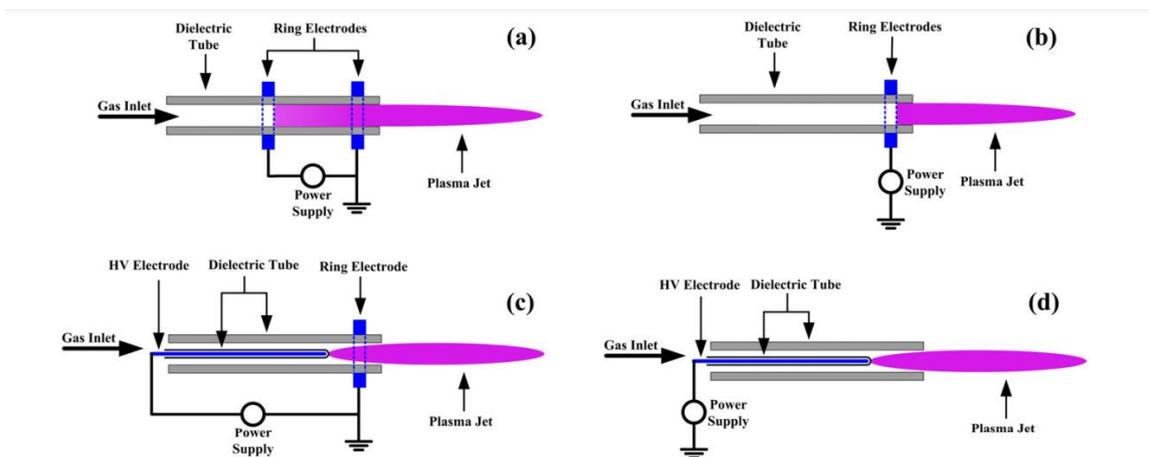


FIGURA 6: Schematico DBD-jet (a), (b), (c), (d)

Per il *DBD-jet* esistono molte configurazioni diverse: spesso è costituito da un tubo dielettrico con due elettrodi ad anello metallici collocati all'esterno del tubo. Il gas di lavoro scorre attraverso il tubo dielettrico e quando l'alimentazione è accesa, viene generato un getto di plasma freddo [7].

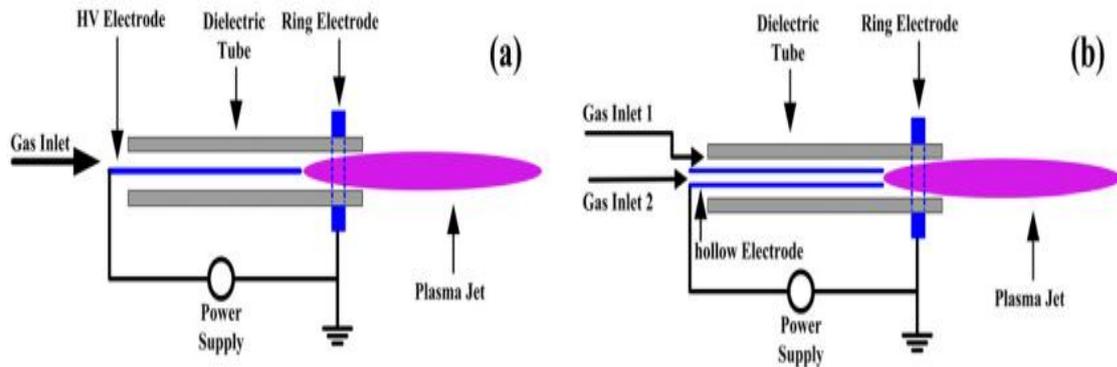


FIGURA 7: Configurazione DBD-like-jet (a) e (b).

In figura 8 viene riportato un sistema *single electrode*.

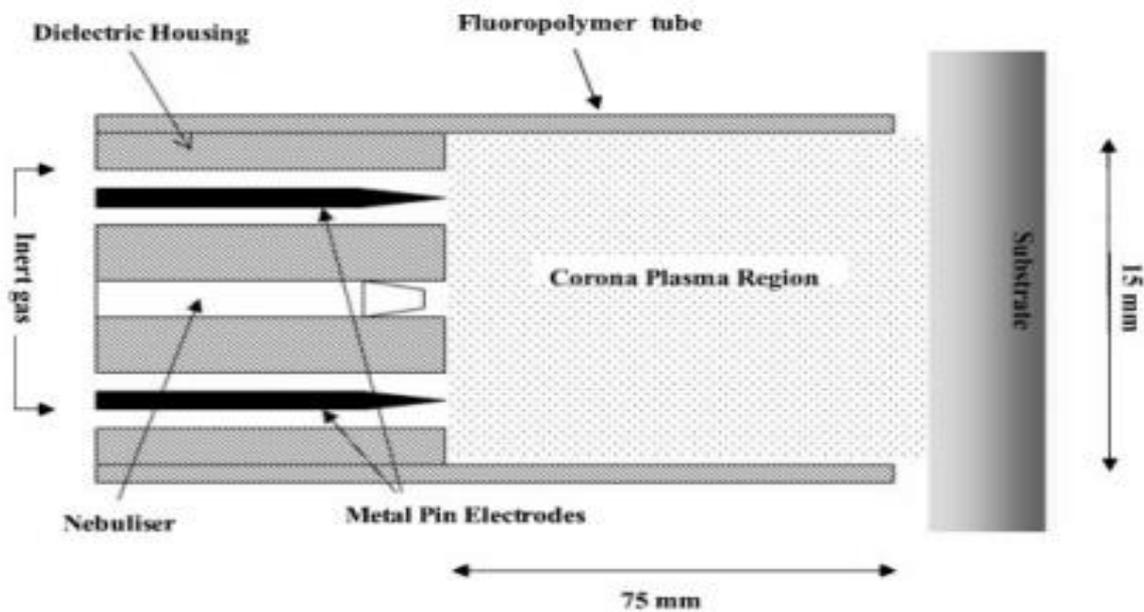


FIGURA 8: sistema *single electrode* [9]

La configurazione presentata in [9] è un sistema corona convenzionale del tipo punto-piano in cui è stata applicata un'alta tensione per generare il plasma dalla punta di aghi di tungsteno appuntiti posizionati verticalmente.

Nel caso in cui non fosse possibile utilizzare un contro-elettrodo fisico sotto forma di piano conduttivo viene utilizzato il substrato stesso come "piano di terra".

La differenza tra le due tipologie (*jet* o DBD) sta nella geometria spaziale in cui è confinata la scarica di plasma.

Indipendentemente dalla sorgente utilizzata, un altro parametro chiave che influenza la modalità di scarica è la tipologia di generatore di alta tensione. La tipologia di generatore utilizzato determina alcune caratteristiche nel deposito formato perché consente la gestione dei parametri elettrici fondamentali che influenzano la deposizione. I generatori pulsati e sinusoidali

differiscono per la tipologia delle forme d'onda di corrente e tensione in ingresso alla sorgente, agendo sulle specie reattive formate e sui tempi caratteristici della frammentazione.

1.3.2 Caratteristiche del precursore

Gli organo-silicati rappresentano la famiglia di precursori maggiormente utilizzata nel processo di deposizione poiché facilmente reperibili, a basso costo e privi di particolari problemi di sicurezza (non sono tossici e infiammabili). Vengono impiegati in diversi settori grazie alla capacità di conferire, ad esempio, proprietà di barriera e anticorrosive ed attribuire ulteriori caratteristiche spendibili nel campo farmaceutico e della microelettronica [1].

L'HMDSO (*Hexamethyldisiloxane*) è un organo-silicato spesso utilizzato per il suo carattere fortemente organico e la sua bassa tensione di vapore a temperatura ambiente (caratteristica degli organo-silicati) [1]. In figura 9 viene presentata la struttura dell'HMDSO.

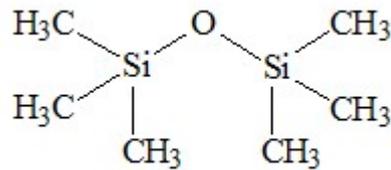


FIGURA 9: struttura HMDSO

L'HMDSO è un silil-etero e si presenta come un liquido a temperatura ambiente (quindi può essere facilmente vaporizzato o aerosolizzato). La struttura chimica risulta del tipo $[(CH_3)_3Si]_2-O$ e a seconda delle condizioni di processo può portare a *coating* con composizione chimica simile a quella della silice ($Si-O_x$), tipicamente se il precursore viene frammentato in maniera intensa, o del PDMS (polidimetilsilossano), se viene frammentato in maniera poco intensa. Le strutture chimiche dei due composti sono riportate in figura 10 e 11, rispettivamente.

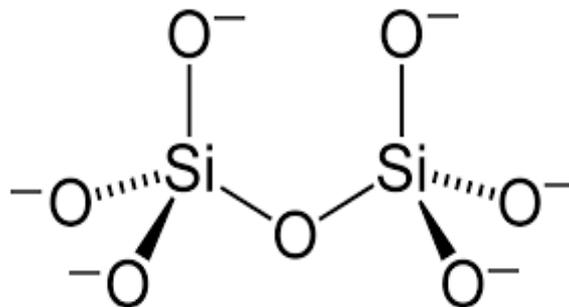


FIGURA 10: struttura chimica Si-Ox

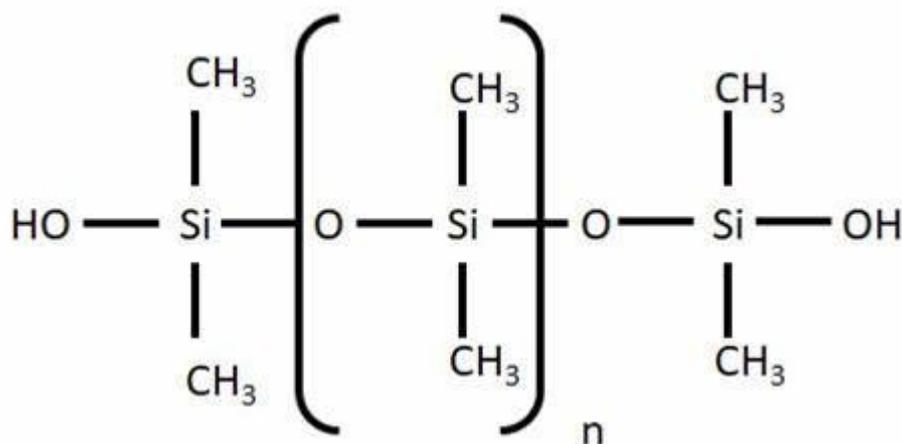


FIGURA 11: Struttura chimica PDMS.

In base alle proprietà di rivestimento volute si sceglie se usare un precursore aerosolizzato o vaporizzato. La scelta dello stato fisico del precursore riveste un ruolo chiave anche per la scelta degli strumenti che compongono il *set-up* sperimentale che ne consegue come ad esempio gli strumenti di erogazione gas e di flussaggio.

Inoltre, a differenza dei vaporizzati, se si aerosolizza possono essere usati precursori di qualunque natura, indipendentemente dalla volatilità.

Se si utilizza un precursore aerosol si riescono a conservare maggiormente i gruppi funzionali del precursore nel *coating* e si preserva l'integrità di eventuali biomolecole additate nella soluzione di partenza poiché la sua frammentazione risulta più difficile rispetto ad un vapore. L'interazione della scarica con una goccia è infatti più limitata rispetto a quella che si ha con un vapore.

Come mostrato in [9], i rivestimenti depositati utilizzando aerosol hanno mostrato una buona ritenzione della struttura molecolare del monomero e una scarsa stabilità in immersione in una soluzione di toluene (data dalla scarsa interazione con la scarica di plasma rispetto ad un precursore vapore e ad un inferiore livello di reticolazione del precursore aerosolizzato rispetto ai rivestimenti depositati utilizzando precursore vaporizzato). È stato osservato, infatti, un minore grado di *crosslinking* rispetto al caso vaporizzato derivante dall'interazione tra precursore e scarica nei due casi.

1.3.3 Parametri di processo

La scelta della miscela (gas carrier, additivi e precursore) influenza le modalità di scarica e quest'ultima a sua volta influenza le caratteristiche del deposito [2]. Scegliendo la giusta miscela, i rivestimenti in PE-CVD possono essere progettati per affrontare le proprietà superficiali come bagnabilità (superidrofobica e superidrofila), protezione dalla corrosione, durezza, la barriera di diffusione gas/vapore, l'attrito, resistenza all'usura e resistenza alla colonizzazione batterica [10].

Un fattore importante è per esempio il contenuto di aria. Come definito in Morent et al.[1] il *coating*, creato con l'utilizzo di esametildisilossano, si presenta in varie forme in base all'utilizzo di aria di diluizione nella corrente primaria di argon puro: con una quantità nulla di aria si forma uno strato polimerico con catena chiusa del tipo PDMS con caratteristiche idrorepellenti ed elevata conservazione dei gruppi funzionali del monomero di origine impiegato, mentre all'aumentare della portata di aria vi è un incremento dei gruppi SiO_x creando un film con proprietà barriera. In figura 12 e 13 vengono rispettivamente riportati gli spettri FTIR e gli angoli di contatto, condotti tramite analisi WCA, per film sottili ottenuti utilizzando diverse quantità di aria di diluizione entrambe presenti in [1].

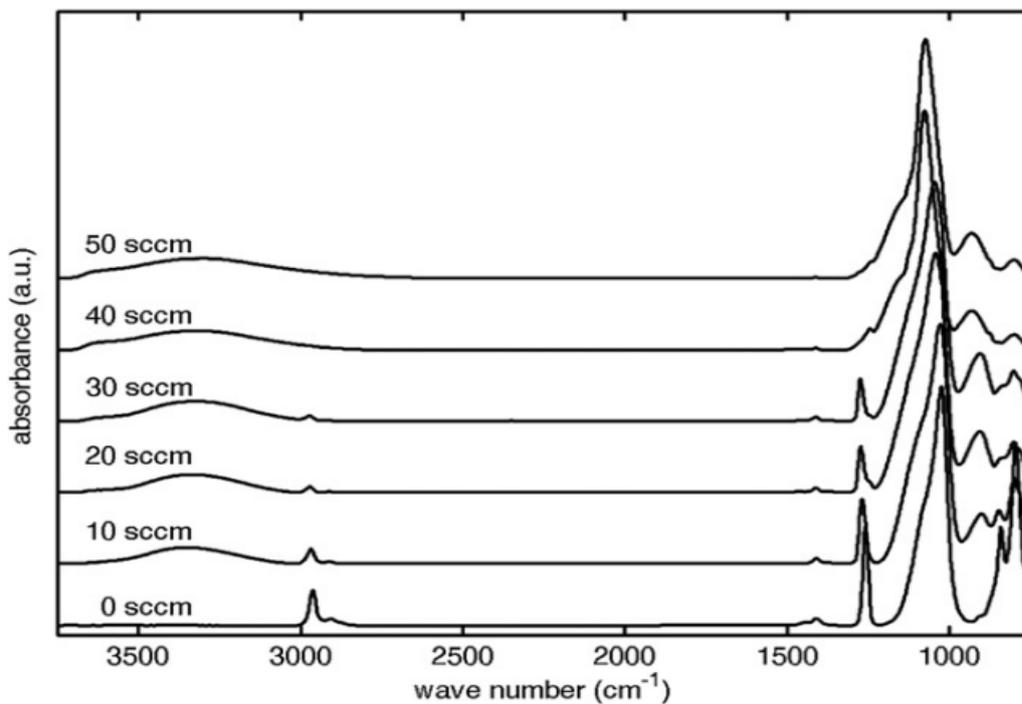


FIGURA 12: spettri FTIR di un *coating* con HMDSO in puro argon e secondo differenti quantità di aria di diluizione.[1]

Quando la polimerizzazione al plasma viene eseguita in argon puro, lo spettro del film depositato presenta forti bande di assorbimento a 2965, 1260, 1020, 850 e 800 cm^{-1} . Le bande di assorbimento a 2965 e 1260 cm^{-1} possono essere attribuite a *stretching* di CH_3 e *deformation vibrations* CH_3 rispettivamente [22]. La banda di assorbimento a 1020 cm^{-1} può essere assegnata allo *stretching vibrations* di Si–O–Si, mentre il picco a 850 cm^{-1} può essere attribuito a Si–C e a *rocking vibrations* di CH_3 .

Si può affermare che il numero di legami CH_3 diminuisce gradualmente con l'aumentare dell'aria di miscelazione e che quasi nessun legame di CH_3 è presente nei film depositati a portate d'aria di 40 e 50 sccm.

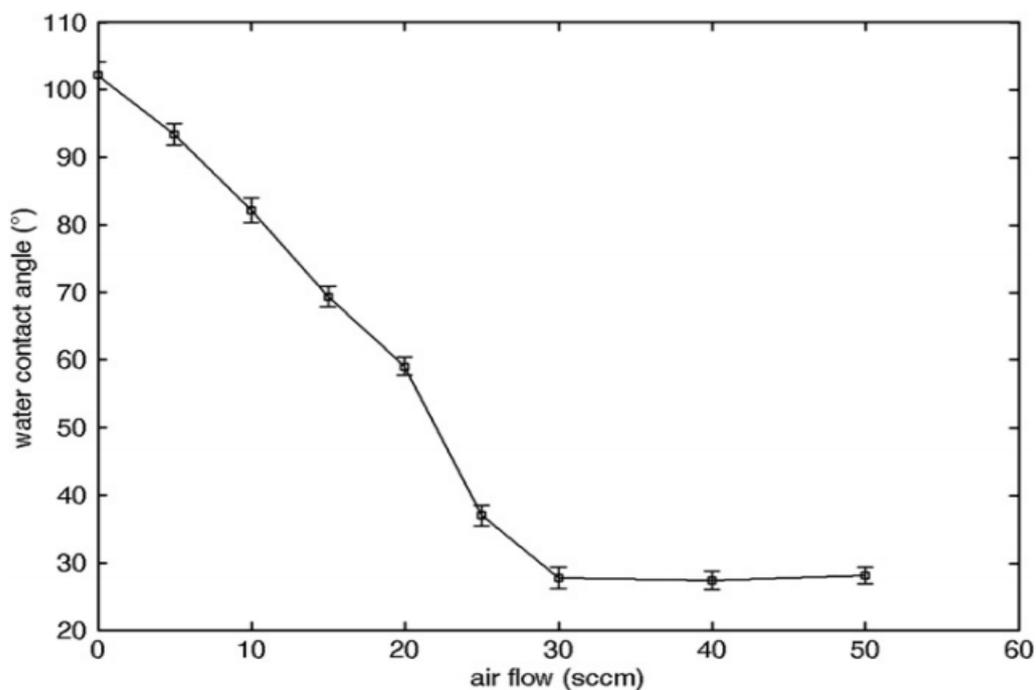


FIGURA 13: angoli di contatto con HMDSO con differenti tassi di aria di miscelazione.[1]

In figura 13 sono riportati gli angoli di contatto su film polimerizzati al plasma con HMDSO in 1 minuto di processo presente in [1] ottenuti in miscele di argon e argon/aria per diverse portate d'aria compresi tra 0 e 50 sccm. L'angolo medio di contatto sui rivestimenti depositati in argon puro è elevato (102,2°), mentre diminuisce gradualmente con l'aumentare portata d'aria (circa 28° con una portata di 30 sccm).

Si può concludere che cambiando la composizione del gas di lavoro utilizzata durante la polimerizzazione al plasma, si possono depositare film polimerici che vanno da altamente idrofobici ad altamente idrofili.

Un altro parametro di processo importante è il parametro di Yasuda che permette di valutare lo scambio energetico tra precursore e specie reattive. Esso è definito come il rapporto tra la potenza ceduta al plasma [W] e il prodotto tra la portata molare del precursore monomerico [mol/s] e il suo peso molecolare medio [kg/mol]. È indice del processo di frammentazione (specie reattive utili per unità di monomero) e a seconda del valore più o meno alto indica una buona efficienza di deposizione (più alto è il parametro, maggiore è la frammentazione del precursore).

Come definito in [17] è possibile definire tre regioni di deposizione osservando il *deposition rate* in funzione del parametro di Yasuda:

- *monomer sufficient region*: regione in cui il monomero si trova in quantità superiori rispetto alle specie reattive disponibili; in questo caso vengono preservati i gruppi funzionali di partenza e la potenza di scarica fa variare grandemente il tasso di deposizione;
- *monomer competition region*: regione in cui monomeri e specie reattive sono circa uguali e il tasso di deposizione non risente della variazione di potenza alla scarica;
- *monomer deficient region*: regione in deficit di monomero rispetto alle specie reattive presenti; i gruppi funzionali di partenza non sono preservati e il tasso di deposizione diminuisce anche all'aumentare della potenza.

Yasuda può essere un buon parametro di controllo ma ha delle limitazioni, ad esempio il fatto che lo stato fisico del precursore non sia tenuto in considerazione.

L'obiettivo di tale elaborato è quello di definire ed evidenziare le differenze tra l'utilizzo di un precursore (HMDSO) vaporizzato e aerosolizzato in un sistema di deposizione plasma-assistito da una sorgente di tipo *jet*. Sono stati utilizzati due differenti generatori di tensione (sinusoidale e pulsato) alla frequenza di 20kHz e nel *range* di tensioni da 6 a 12 kV. È stato utilizzato come fluido primario un flusso di argon puro al 99 % e precursore in quantità variabili. Attraverso gli studi di caratterizzazione elettrica (effettuati mediante ausiliari quali oscilloscopio e le sonde di corrente e tensione), di caratterizzazione superficiale attraverso l'ATR-FTIR, WCA, SEM, EDS e la stabilità in immersione è stato possibile estrapolare dati sufficienti al fine di determinare l'influenza dello stato fisico del precursore sulla scarica e sulle proprietà e caratteristiche del *coating*.

Capitolo 2

MATERIALI E METODI

In questo capitolo verrà mostrato e descritto il *set-up* sperimentale utilizzato per la caratterizzazione elettrica e la deposizione dei *coating*. Inoltre, verranno illustrate le tecniche utilizzate per la caratterizzazione superficiale dei depositi e le procedure seguite per testarne la stabilità in immersione.

2.1 *Set-up* sperimentale

Il *set-up* sperimentale utilizzato in questo lavoro si compone di una parte elettrica e di una parte legata al flusso del gas di plasma e del precursore. Per una maggiore comprensione, in figura 13 è riportato uno schematico del *set-up* sperimentale.

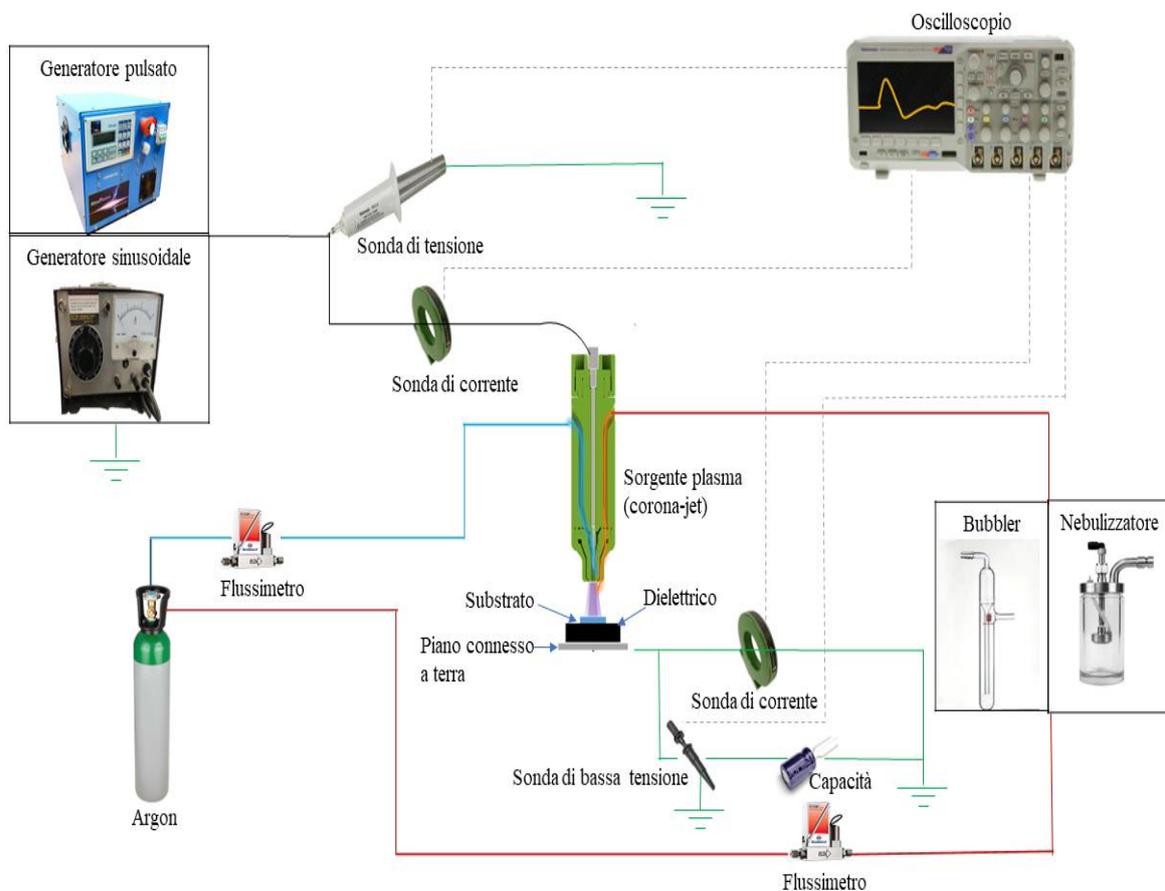


FIGURA 13: schematico del *set-up* sperimentale utilizzato per la caratterizzazione elettrica e la deposizione di film sottili.

L'elemento chiave del *set-up* sperimentale è rappresentato dalla sorgente plasma di tipo *corona-jet*, progettata e realizzata dal gruppo di ricerca per le Applicazioni industriali dei plasmi dell'Università di Bologna. Essa si compone di un corpo cilindrico in materiale dielettrico all'interno del quale si estende un elettrodo in acciaio inox di forma appuntita e di diametro pari a 2 mm. Tale elettrodo viene connesso ad un generatore di alta tensione, che in tale elaborato troviamo in due versioni: sinusoidale e pulsato. Il generatore pulsato in questione è del tipo micro-pulsato (*Almapulse, Almaplasma s.r.l*), utilizzato alla frequenza fissa di 20 kHz e nel range di tensioni di picco da 6 a 12 kV. Il generatore sinusoidale è del modello '*PVM500-2500, Information Unlimited*', utilizzato nelle medesime condizioni del pulsato.

La sorgente è, inoltre, dotata di due canali in cui il gas di plasma e il precursore possono essere immessi separatamente. L'ingresso del gas primario argon nella sorgente avviene per mezzo di un canale che porta il flusso gassoso a lambire l'elettrodo, mentre l'ingresso del flusso secondario avviene per mezzo di un canale che permette l'unione del flusso alla piuma di plasma 4 mm dopo che è stata formata (cioè a 4 mm dalla punta dell'elettrodo). Attraverso l'azione del campo elettrico e grazie al flussaggio opportuno dei gas, si crea la piuma di plasma che fuoriesce da un orifizio di diametro di 4 mm. Esternamente alla sorgente, nella parte sottostante alla zona di generazione plasma, si inserisce uno strato di dielettrico in PVC (polivinilcloruro) su cui viene appoggiato il substrato da trattare. Lo strato dielettrico viene posto ad una distanza fissa di 10 cm, su un piano metallico che funge da elettrodo di terra. La presenza di uno strato dielettrico esterno e di un elettrodo di terra fa sì che tale sorgente possa definirsi in realtà un ibrido tra una tipica sorgente corona ed una sorgente di tipo DBD (*dielectric barrier discharge*). Il processo di deposizione attraverso la sorgente plasma è stato effettuato su campioni test in polietilene di spessore di 0,5 mm e di dimensioni 1,5 x 2,0 cm². Le deposizioni sono state condotte in un range di tempo di 60 secondi.

Il gas primario utilizzato è argon puro al 99% ad una portata costante di 3 slpm, mentre il secondario è rappresentato da un flusso di argon carrier ad una portata di precursore (HMDSO) in due differenti fasi: aerosol e vapore. Per poter controllare e regolare i flussi di argon sono stati utilizzati specifici flussimetri termici (*Bronkhorst, EL-FLOW*) regolati tramite apposito software. I sistemi per la produzione di precursore HMDSO nello stato fisico desiderato, rappresentati in figura 1, sono un *bubbler* per la fase vapore e un nebulizzatore per la fase aerosol. Dal momento che la portata di precursore in uscita in g/h viene determinata dalla portata di argon in ingresso nei due strumenti, in entrambi i casi è stata creata una curva di calibrazione. Le curve di calibrazione sono state ottenute attraverso il metodo della pesata.

Attraverso l'utilizzo di una bilancia analitica, è stato pesato il nebulizzatore contenente 30 ml di HMDSO. In un secondo momento è stata flussata una portata di argon per 10 minuti e si è ripetuta la misurazione del peso. La differenza tra il peso iniziale e il peso finale (rettificata in base alla durata del flussaggio in argon) permette di ricavare la portata di precursore aerosolizzata in g/h. Questo procedimento è stato ripetuto per tre volte a parità di condizioni imposte. La stessa procedura è stata applicata per le portate di argon da 0,01 a 0,6 slpm, mentre per le portate da 0,8 a 1,4 slpm è stato dimezzato il tempo di trattamento a 5 minuti. In figura 14 viene riportato il grafico della curva di calibrazione risultante.

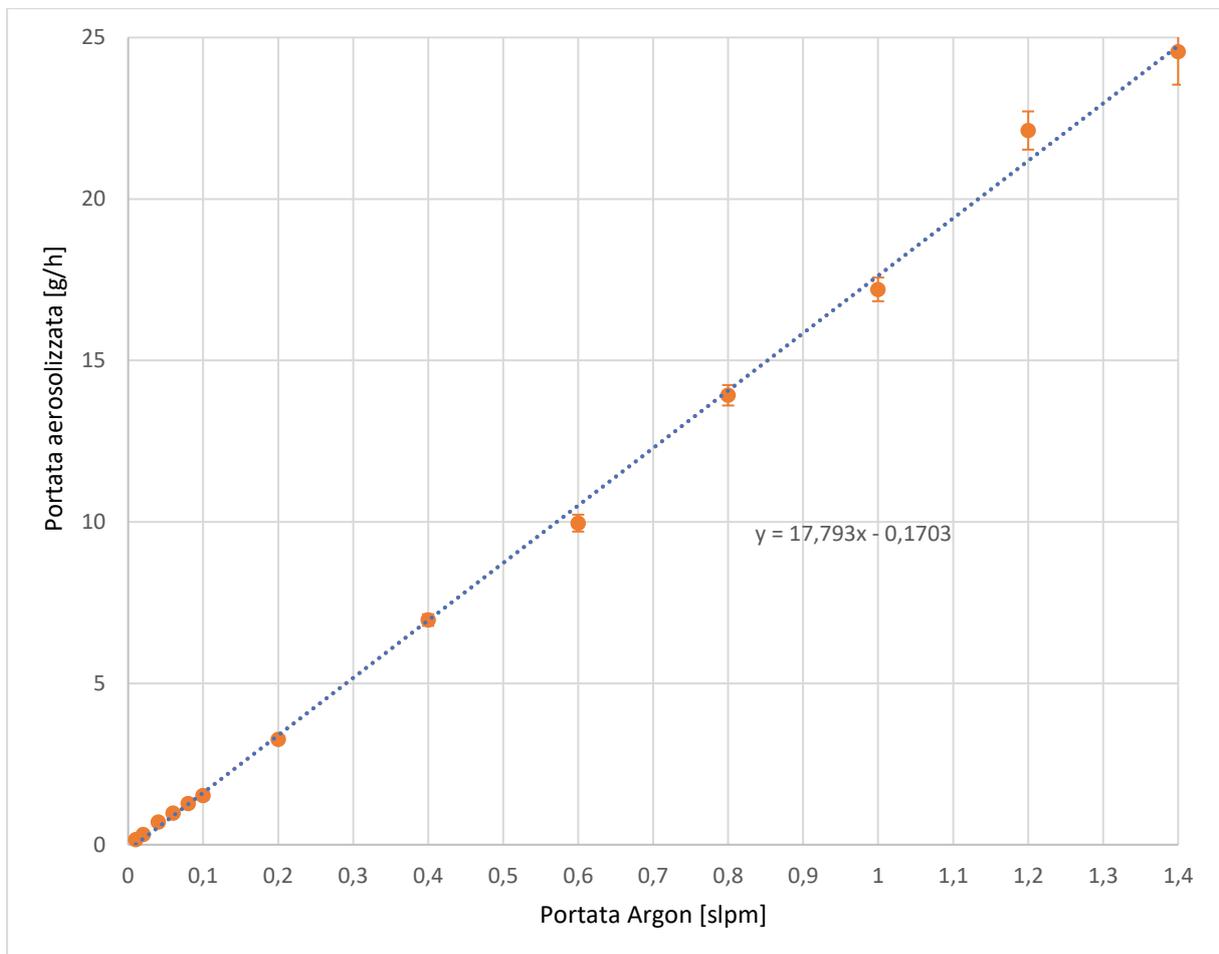


FIGURA 14: curva di calibrazione del nebulizzatore.

Si nota come la portata di precursore in fase aerosol cresce linearmente alla portata di argon introdotta. Attraverso la stessa procedura di calcolo del nebulizzatore è stato possibile determinare la portata di precursore vaporizzata in g/h, partendo questa volta da un quantitativo di liquido di 15 ml. In figura 15 viene presentata la curva di calibrazione del sistema di erogazione di precursore vaporizzato.

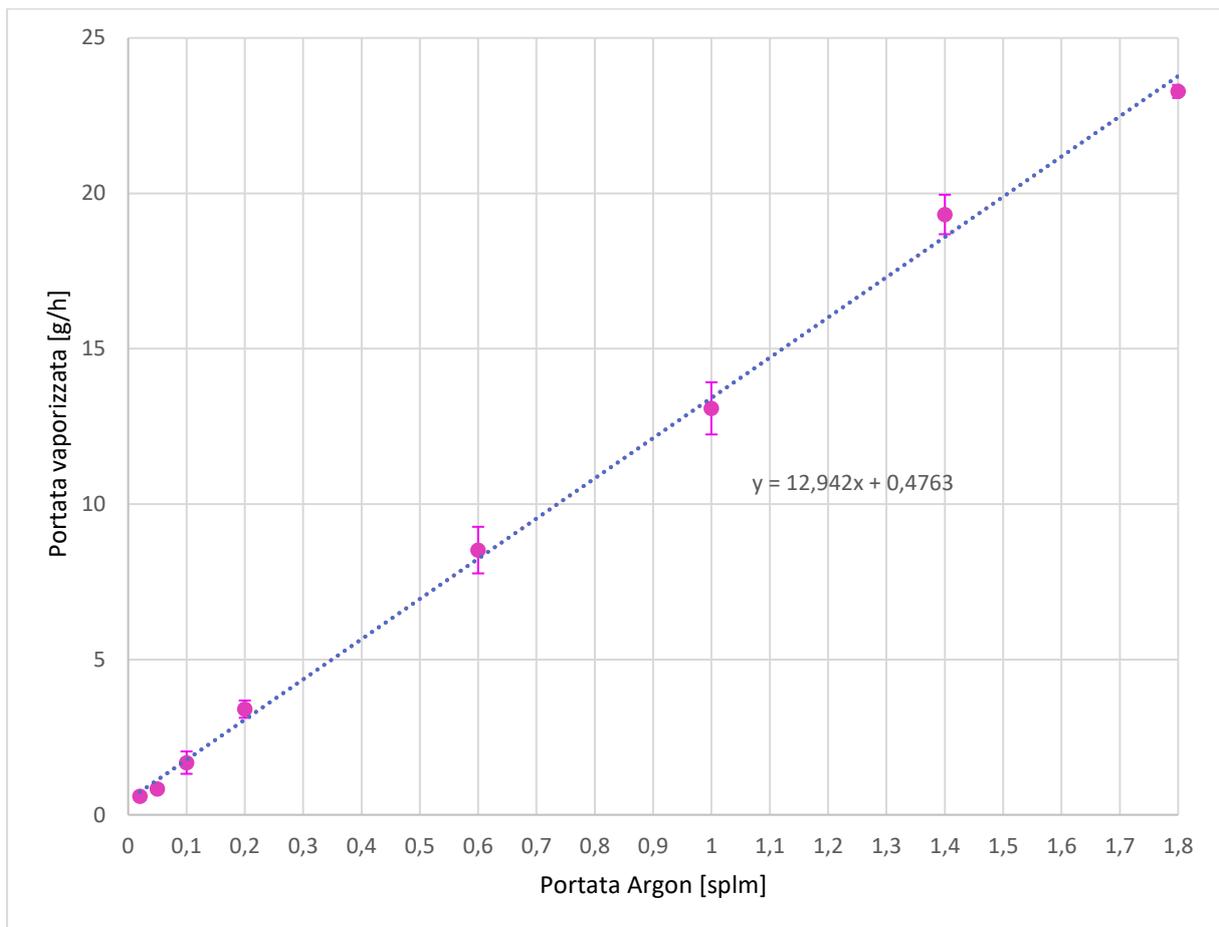


FIGURA 15: curva di calibrazione del *bubbler*.

Anche in questo caso l'andamento tra portata di argon e portata di precursore vaporizzata risulta lineare. Come si può notare le due curve di calibrazione mostrano pendenze diverse, 12,942 [(g/h) /slpm], per il caso vapore e 17,793 [(g/h)/slpm] per il caso aerosol. Ciò implica che nel caso di utilizzo di *bubbler* serve di base un quantitativo di argon maggiore per ottenere la stessa portata di precursore in uscita. Sono stati stabiliti i range utili delle portate per il caso aerosol e per il caso vapore tali da garantire una portata di 0,7 g/h e 7 g/h in entrambi i casi.

2.2 Caratterizzazione elettrica

Per poter effettuare la caratterizzazione elettrica sono state introdotte nel circuito varie sonde: una sonda di tensione (modello *Tektronix P6015A*) sul ramo di alta tensione, due sonde di corrente (modello Pearson 6586), una sul ramo di alta tensione ed una sul ramo di terra, ed

una sonda di bassa tensione (modello *Tektronix P6139A*). Tutti i parametri elettrici sono stati visualizzati ed acquisiti da un oscilloscopio (*Tektronix DPO 4034*).

Le prime indagini sono state condotte con l'utilizzo del solo gas primario, in modo da poter confrontare successivamente la variazione delle potenze medie in gioco con l'introduzione del precursore. Per effettuare il calcolo delle potenze medie sono stati utilizzati differenti metodi di calcolo: metodo classico e metodo di Lissajous. Attraverso l'utilizzo dell'oscilloscopio, delle sonde di tensione e delle sonde di corrente, sono state effettuate tre acquisizioni per ciascuna condizione di interesse: tensioni di picco da 6 a 12 kV, portate di 0, 0,7 g/h e 7 g/h di precursore.

2.2.1 Metodo classico

Il metodo classico consente la valutazione del valore di potenza media dissipata nel periodo (T) attraverso l'integrale sul periodo del prodotto di tensione e corrente nel tempo valutato nella equazione 1:

$$P = \left(\frac{1}{T}\right) * \int_0^T v(t) * i(t) dt \quad (1)$$

Dove $v(t)$ e $i(t)$ sono rispettivamente i valori di tensione e corrente calcolati nel tempo.

Per ogni valore di potenza media dissipata vi è un margine di incertezza/errore identificabile dalla deviazione standard espressa nell'equazione 2 (scarto quadratico medio) pari a:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{N} \quad (2)$$

Dove x_i è l' i -esimo elemento, oggetto di studio, μ è la media aritmetica e N le unità di cui si compone la popolazione in esame.

2.2.2 Metodo di Lissajous

Il metodo di Lissajous prevede l'inserimento di una capacità test all'interno del circuito, precisamente in serie con la sorgente, a monte della quale viene posta una sonda di bassa tensione. Con tale configurazione si è svolto un computo della carica accumulata nel dielettrico della sorgente, data dal prodotto della capacità per il valore di tensione in funzione del tempo, attraverso la seguente equazione 3:

$$Q(t) = C * v(t) \quad (3)$$

Per potere acquisire informazioni sulla carica senza alterare significativamente il comportamento elettrico del circuito, occorre selezionare una capacità serie che, se posta in serie con la sorgente, sia nel range di 100-10000 volte la capacità associata alla sorgente. Poiché la capacità associata alla sorgente è di circa 1 pF, per questo studio è stata selezionata una capacità test di 340 pF. La potenza media sul periodo risulta essere l'integrale del prodotto tensione e carica, valutati nel tempo, espressa in equazione 4:

$$P = (1/T) * \oint v(t) * dQ(t) \quad (4)$$

Dove $v(t)$ è la tensione istantanea, C la capacità inserita nel circuito e Q la carica.

2.3 Caratterizzazione superficiale

La caratterizzazione superficiale è stata condotta attraverso l'utilizzo di svariate tecniche, quali ATR-FTIR, WCA, analisi EDS e SEM e la stabilità in immersione al fine di identificare la chimica dei *coating* depositati.

2.3.1 ATR-FTIR

L'analisi chimica dei campioni è stata condotta tramite l'utilizzo di ATR-FTIR (spettroscopia ad infrarossi secondo trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata) che permette di valutare i legami chimici attraverso l'interferenza della radiazione infrarossa con il substrato oggetto di analisi. Gli spettri ATR-FTIR sono stati acquisiti in posizione centrale e nelle immediate vicinanze per un totale di tre acquisizioni per ogni condizione (alle tensioni di 6 e 12 kV e alle portate di 0,7 e 7 g/h).

Le analisi sono state svolte a temperatura ambiente e nel range di valori di assorbanza che vanno da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} con risoluzione di 4 cm^{-1} , secondo 32 scansioni effettuate per ogni spettro valutato. Per consentire un utilizzo ottimale dello strumento e una rilevazione degli spettri attendibile, lo strumento richiede un'acquisizione preventiva del *background*, in modo da eliminare possibili effetti dovuti allo strumento stesso e alle condizioni ambiente.

Lo spettrometro IR secondo trasformata di Fourier utilizzato, in tale studio, è il modello *Agilent Cary 660*, dotato di comparto ATR (riflettanza totale attenuata).

2.3.2 WCA

Il WCA (*water contact angle*) consente la misurazione degli angoli di contatto tra l'interfaccia di una superficie solida (in questo caso il substrato in polietilene in presenza o meno di deposito) e una particella di acqua liquida distillata di diametro variabile (per tale studio si è imposta una portata fissa di 2 μ l).

Il valore degli angoli permette di valutare il carattere di bagnabilità, sia esso idrofilo (basso angolo di contatto ed elevata energia superficiale) o idrorepellente (alto angolo di contatto e bassa energia superficiale). La strumentazione utilizzata in questo studio è un '*Drop shape analyser*' del modello Krüss-DSA30, dotato di un sistema per l'erogazione delle gocce di acqua secondo le dimensioni volute e di un software per la misura dell'angolo di contatto.

Per ciascun campione sono state analizzate tre differenti zone ed è stato applicato il modello di Laplace-Young, presente nel software di calcolo, per il computo degli angoli di contatto.

2.3.3 Analisi SEM/EDS

Il SEM (microscopio a scansione elettronica) permette di ricostruire la morfologia effettiva e la struttura dei *coating* attraverso l'eccitazione degli elettroni presenti nel substrato da analizzare, mentre l'esame EDS (spettroscopia a dispersione di energia) permette il computo degli elementi presenti. Prima di eseguire le analisi, i campioni destinati al SEM sono stati metallizzati attraverso l'applicazione di uno strato di oro. Successivamente, i campioni metallizzati sono stati introdotti dentro al SEM (modello: *Phenom PROx*) ed è stata imposta una tensione interna di 10 kV nello strumento. Grazie all'azione degli elettroni è stato possibile ricostruire le immagini identificanti la morfologia dello strato di film applicato.

Tale procedura è stata eseguita ad una risoluzione di 2000x e 15000x su più punti del deposito e sono state acquisite almeno 3 immagini per campione. Tramite l'utilizzo dello spettrometro a raggi X e di un rilevatore a dispersione di energia è stata condotta un'indagine chimica percentuale degli elementi presenti, quali carbonio, silicio e ossigeno e oro (successivamente rimosso dal bilancio dei conteggi finali), a partire dalle immagini acquisite con il SEM.

2.3.4 Stabilità in immersione

Nella parte finale dello studio si è condotta un'analisi preliminare della stabilità in immersione, la quale permette di conoscere la conservazione delle caratteristiche del *coating* nel tempo a contatto con il liquido.

L'esame è stato condotto ad una temperatura fissa di 37°C, immergendo cinque campioni in una soluzione tampone di PBS (*Phosphate buffered saline solution*) avente un ph di 7,4 e contenente cloruro di sodio e fosfato di sodio.

I sali contenuti e la capacità della soluzione di mantenere un ph costante sono in grado di simulare l'ambiente del corpo umano. Questo rende il test utile per una futura applicazione dei *coating* nell'ambito biomedicale.

I campioni sono stati estratti dalla soluzione in modo cronologico dopo 1 ora, 17, 24 e 65 ore e dopo 11 giorni. Successivamente sono stati posti in un essiccatore per far evaporare il liquido residuo presente sul substrato e si è condotta nuovamente l'analisi dei campioni con ATR-FTIR per poterne studiare l'evoluzione della composizione chimica nel tempo.

Capitolo 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo saranno mostrati i risultati relativi alla caratterizzazione elettrica della sorgente plasma jet in presenza o meno di precursore nella scarica. Inoltre, saranno presentati gli output più rilevanti della caratterizzazione superficiale dei depositi ottenuti con questa sorgente, evidenziando le principali differenze nell'utilizzo di precursore in fase aerosol e vapore. Infine, saranno mostrati risultati preliminari relativi all'analisi della stabilità in immersione dei *coating*.

3.1 Caratterizzazione elettrica

L'analisi dei risultati sulla caratterizzazione elettrica consente la valutazione del funzionamento elettrico della sorgente plasma sia con il solo utilizzo di gas puro sia con l'introduzione del precursore. Nel caso in cui sia presente il precursore al fine di depositare un film sottile, le informazioni derivanti dalla caratterizzazione elettrica possono essere utili per la corretta interpretazione dei processi di frammentazione del precursore nella scarica. In questo lavoro, la caratterizzazione elettrica della sorgente è stata condotta dapprima in solo argon al fine di poter poi valutare l'effetto dell'aggiunta di precursore HMDSO (esametildisilossano), vaporizzato o aerosolizzato, sulle caratteristiche elettriche della scarica.

In figura 16 viene riportato il confronto tra la potenza media di “alta” (ottenuta attraverso il posizionamento della sonda di corrente sulla linea di alta tensione e indicata come ‘PA_h’) e di “terra” (ottenuta attraverso il posizionamento della sonda di corrente sul collegamento di terra e indicata come ‘PA_g’) in funzione della tensione applicata. Lo studio è stato condotto utilizzando due differenti generatori, sinusoidale e pulsato (figura 5 a e b, rispettivamente), nel *range* di tensione di picco compreso tra 6 e 12kV, al fine di rilevare le differenze indotte dalle diverse forme d'onda di tensione sulle caratteristiche elettriche.

Entrambe le potenze sono state calcolate utilizzando il metodo classico che si basa sul calcolo della potenza tramite l'integrale del prodotto della tensione e della corrente moltiplicato per la frequenza (una spiegazione più dettagliata su questo si trova nel capitolo ‘Materiali e metodi’).

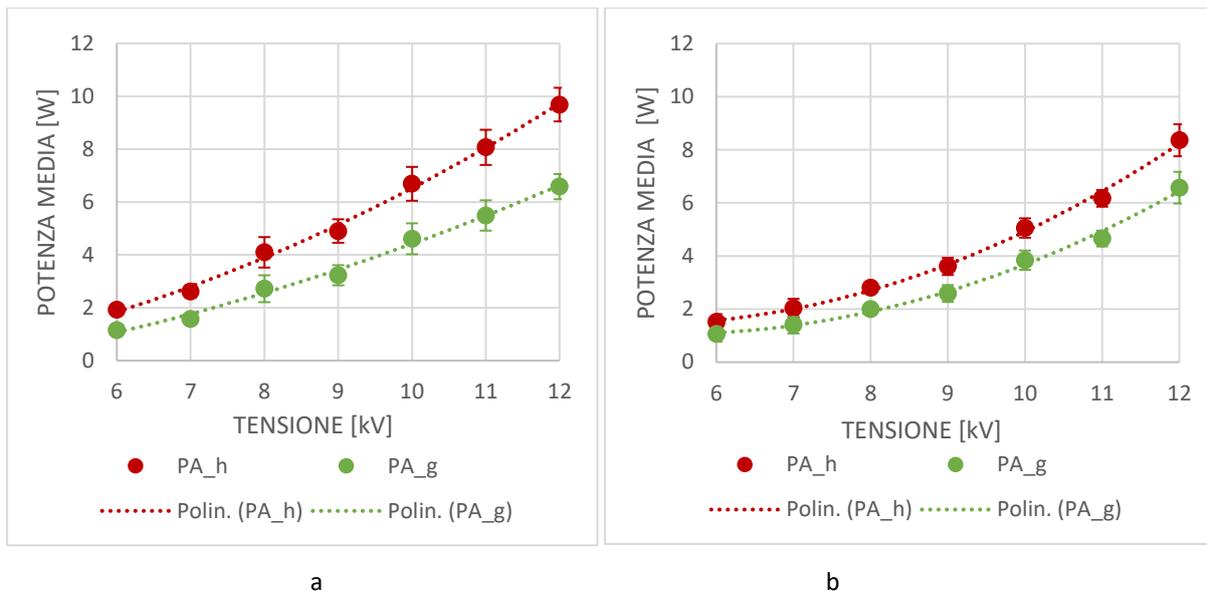
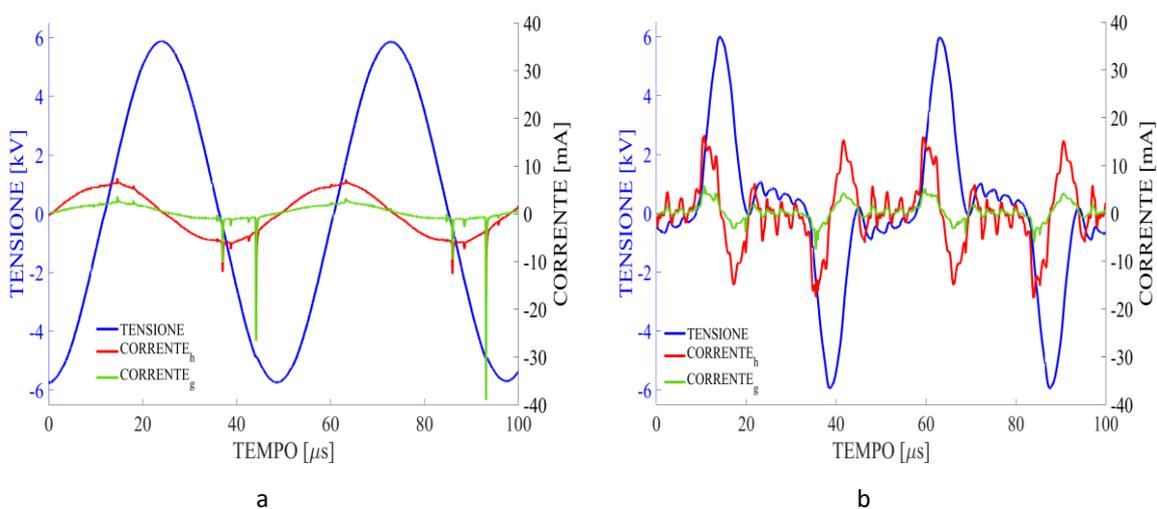


FIGURA 16: Potenze medie di terra e di alta tensione in funzione della tensione con l'utilizzo di: generatore sinusoidale (a); generatore pulsato (b).

Per entrambi i generatori, all'aumentare della tensione imposta aumenta anche il valore della potenza rilevata, con una dipendenza di tipo quadratico tra le due grandezze. Si nota anche che la curva che identifica la potenza di alta (in rosso) riporta sempre valori più alti a pari tensione rispetto a quella di terra (in verde). Questo delta di potenza, più pronunciato nel caso del generatore sinusoidale, è probabilmente dovuto alla presenza di effetti parassiti nel circuito.

La differenza nell'utilizzo di diversi generatori di tensione si osserva chiaramente nelle forme d'onda di tensione e corrente presenti in figura 17, relative a due diversi valori di picco di tensione (6 e 12 kV).



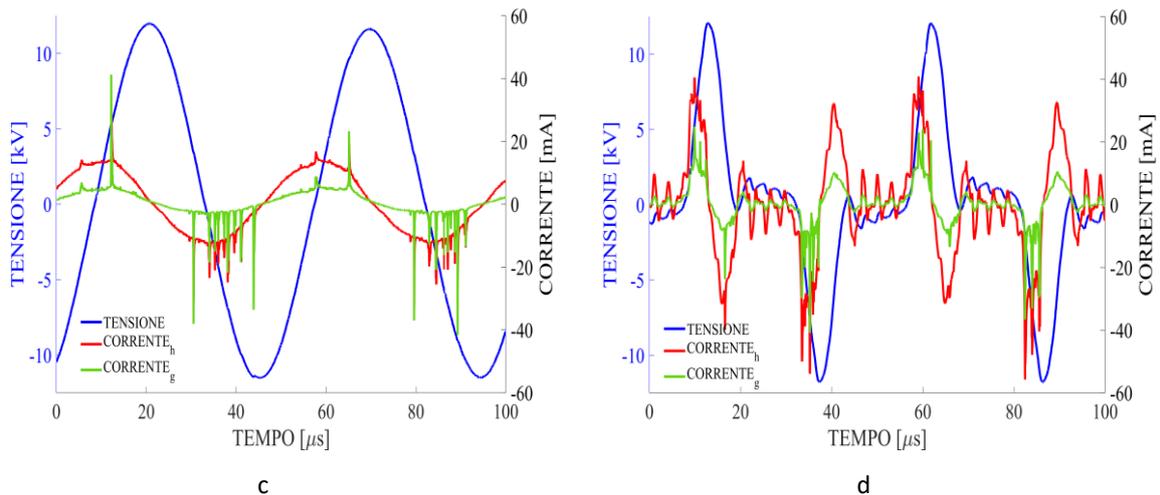


FIGURA 17: grafici delle forme d'onda di tensione e corrente con generatore sinusoidale a 6 kV(a); generatore pulsato a 6 kV(b); generatore sinusoidale a 12 kV(c); generatore pulsato a 12 kV(d).

Le curve blu rappresentano le forme d'onda della tensione, le curve verdi quelle di corrente di terra ($Corrente_g$) e le curve rosse quelle di corrente di alta ($Corrente_h$). Le forme d'onda di tensione presentate risultano essere molto differenti con il diverso utilizzo dei due generatori; sono caratteristiche di un segnale di tensione che vede una continuità nell'erogazione nel caso del generatore sinusoidale, mentre prevedono un segnale che si mantiene stabilmente intorno allo zero tra una pulsazione e l'altra nel caso del generatore pulsato. Le forme d'onda dei due generatori si differenziano anche per il numero di fasi attive per periodo (riconoscibili dalla presenza di *spike* di corrente), infatti, nel caso del generatore sinusoidale si distinguono due fasi attive per periodo, mentre nel caso del pulsato se ne identificano quattro. Per entrambi i generatori, si osserva come nel caso con tensione di picco maggiore (12 kV), le curve di corrente presentino picchi più numerosi e generalmente più intensi.

Per quanto concerne la valutazione delle potenze medie nelle due differenti linee di tensione, risulta più interessante l'analisi della sola potenza di terra poiché rappresenta più fedelmente ciò che avviene nella scarica di plasma ed è quindi più utile per interpretare i fenomeni caratteristici di quest'ultima. Per questo motivo, nel resto della trattazione si è scelto di focalizzarsi solamente sulla potenza di terra.

Per verificare i risultati ottenuti con il metodo classico, è stato utilizzato un ulteriore metodo di calcolo delle potenze descritto nel capitolo Materiali e Metodi: il metodo di Lissajous. Tale metodo prevede l'introduzione di una capacità test all'interno del circuito elettrico al fine di valutare la carica Q (data dal prodotto della capacità test C e della tensione V misurata sulla capacità test) accumulata al dielettrico della sorgente. Per l'analisi, sono stati

impiegati i medesimi due generatori di tensione (sinusoidale e pulsato) nel *range* di tensioni tra 6 e 12kV.

I risultati ottenuti con il metodo di Lissajous utilizzando una capacità monitor di 340pF sono riportati in figura 18 (curva nera PA_I) insieme a quelli ottenuti con il metodo classico (PA_g).

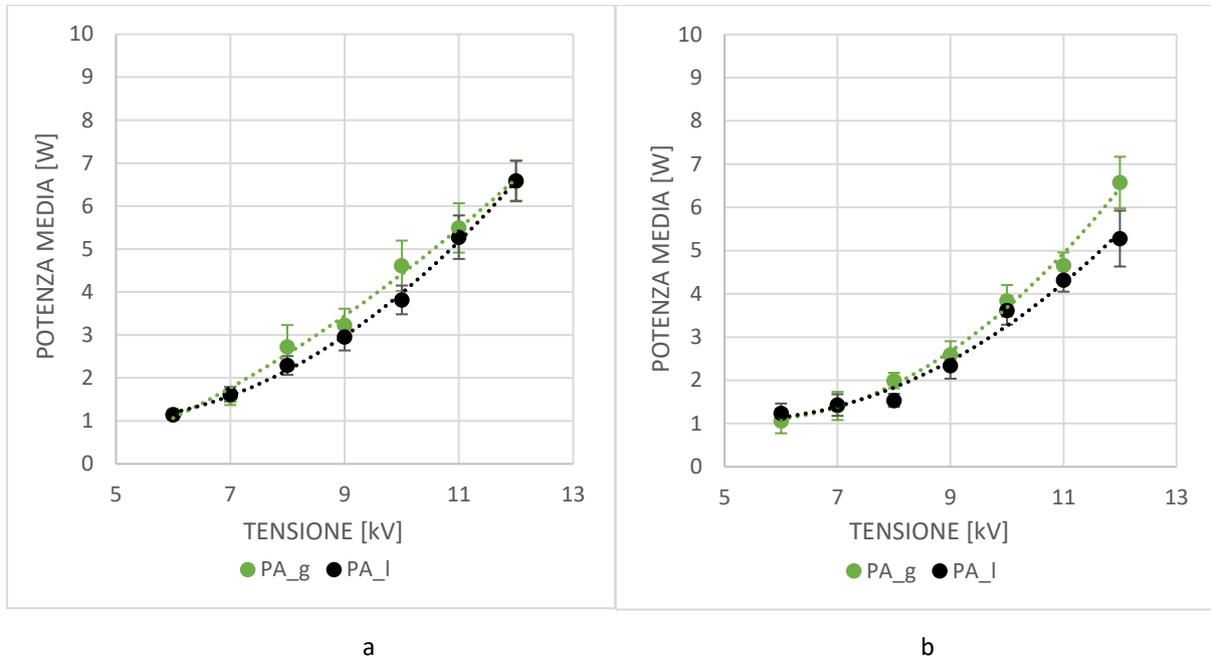


FIGURA 18: Confronto tra potenze di terra e di Lissajous: generatore sinusoidale(a); generatore pulsato(b).

Considerando anche le sovrapposizioni delle deviazioni standard, dalle figure si evince che l'andamento tra PA_g (potenza media di terra) e tra PA_I (potenza media di Lissajous) sia molto simile.

In figura 19 vengono riportate anche le figure di Lissajous (costruite graficando la carica in funzione della tensione applicata) a differenti tensioni (6 e 12 kV) e per i due generatori investigati in questo lavoro.

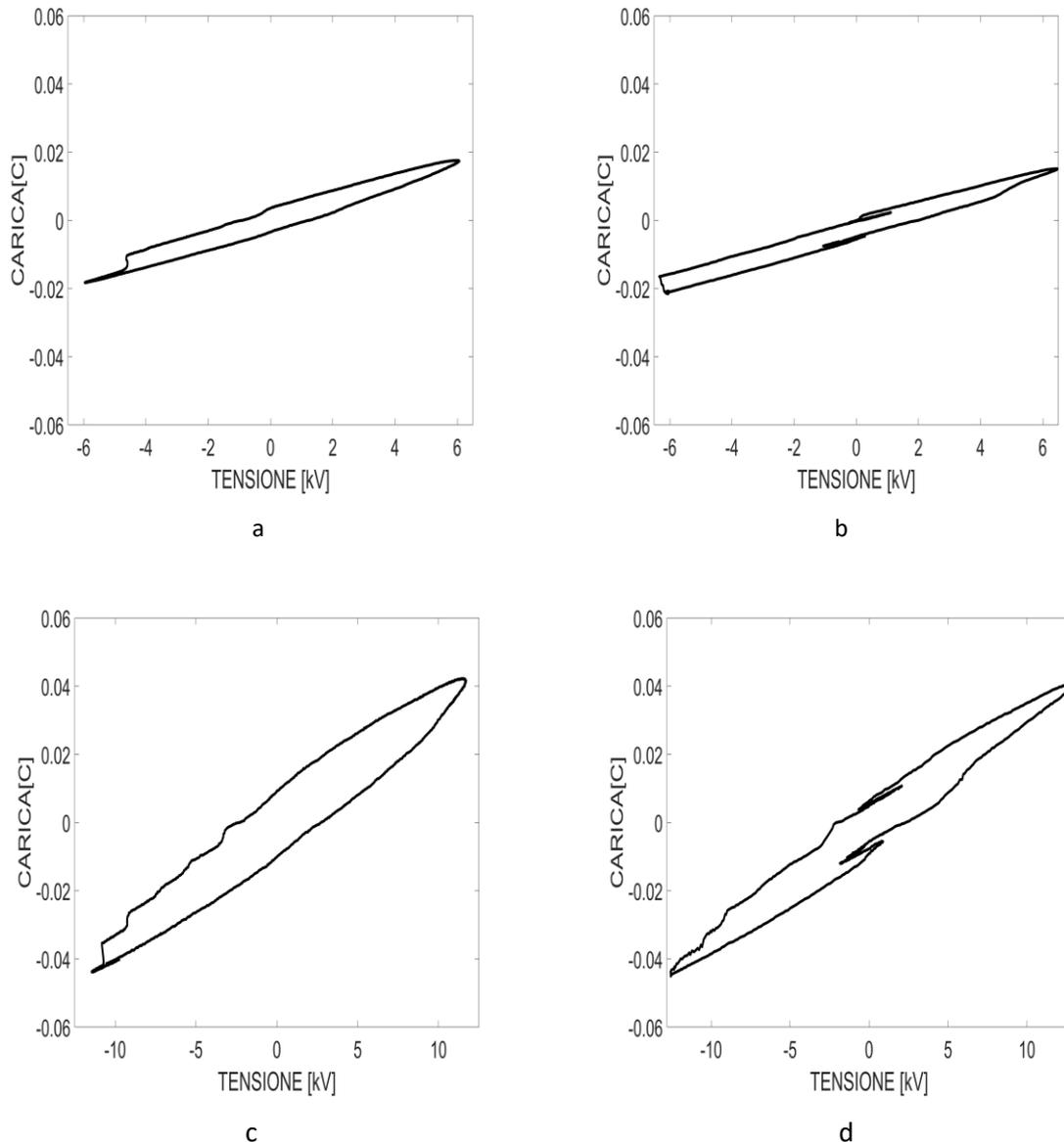


FIGURE 19 di Lissajous: a 6 kV generatore sinusoidale(a), a 6 kV generatore pulsato(b); a 12 kV generatore sinusoidale(c), a 12 kV generatore pulsato(d).

Dalle figura 18 si vede che la potenza media di Lissajous fornisce risultati simili a quelli ricavabili attraverso l'utilizzo del metodo classico. Le figure 19, tuttavia, si presentano molto lontane da parallelogrammi ideali e non permettono, quindi, di ricavare informazioni più dettagliate sulle capacità caratteristiche della sorgente. Per tale motivo nel resto dell'elaborato si presenteranno risultati relativi esclusivamente alla potenza ottenuta con il metodo classico.

In ultimo, dal momento che i risultati tra l'uno o l'altro generatore non presentano significative differenze e per una più semplice trattazione e rielaborazione dei dati, si è preferito continuare lo studio utilizzando esclusivamente un generatore sinusoidale, visto che l'interpretazione delle forme d'onda risulta essere più semplice in quel caso.

Successivamente alla caratterizzazione elettrica della sorgente in puro argon, si è condotto uno studio delle caratteristiche elettriche in presenza di precursore in due diversi stati fisici per studiare i risultati ottenuti tra il primo e il secondo caso e valutarne le differenze.

In figura 20 viene rappresentato l'andamento della potenza media, nel range di tensioni da 6 a 12 kV al variare della portata di precursore HMDSO, introdotta in fase aerosol o in fase vapore.

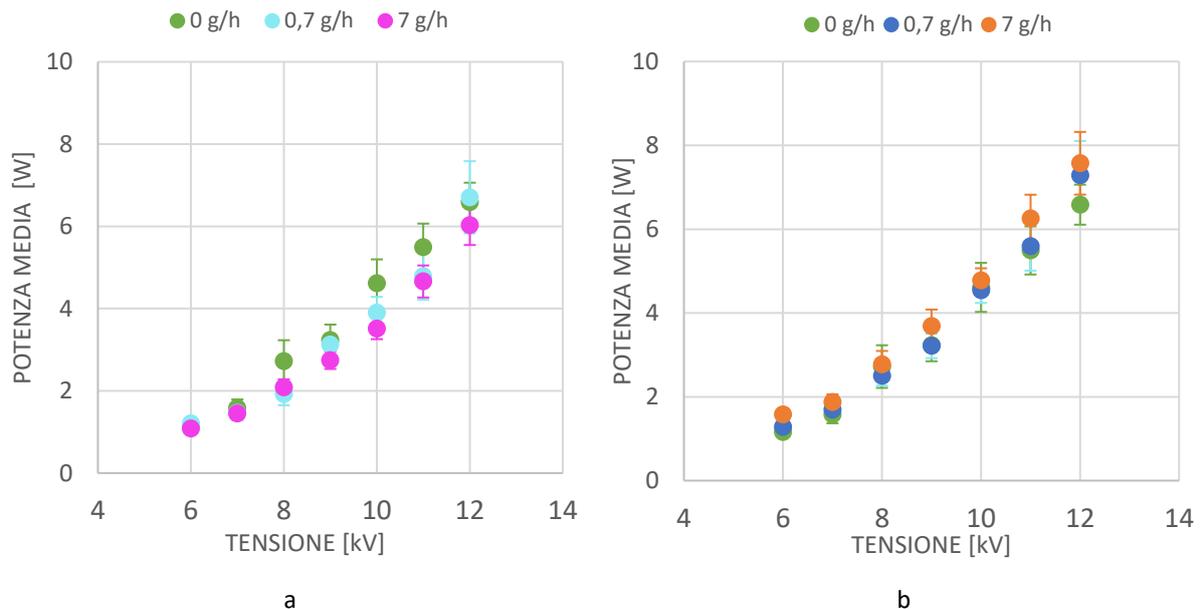
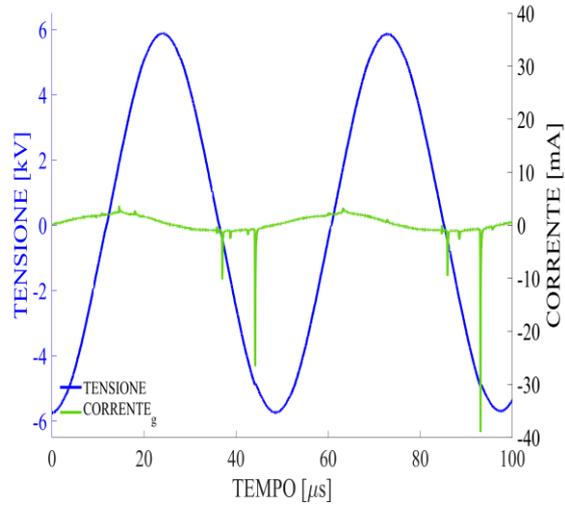


FIGURA 20 Andamento della potenza in funzione della tensione applicata al variare della portata di precursore: precursore vaporizzato (a); precursore aerosolizzato (b)

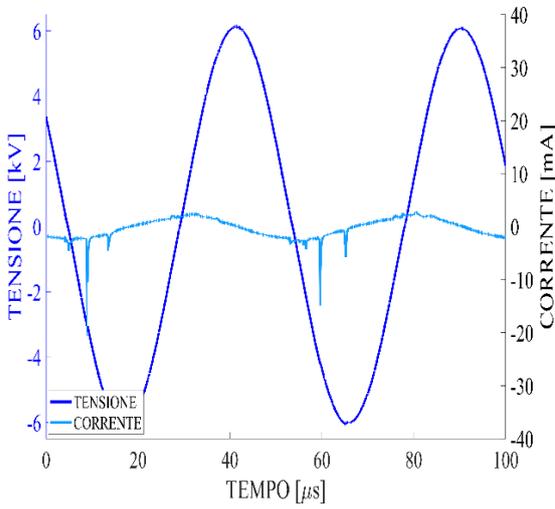
I risultati mostrati in figura 20 sono relativi a tre diverse portate di precursore: 0 g/h, 0,7 g/h e 7 g/h. In tutti i casi si identifica un medesimo andamento, visto che le deviazioni standard sono tra loro sovrapponibili.

Tale analisi elettrica mostra come l'aggiunta di precursore, nel range di portate analizzate e qualunque sia lo stato fisico, non determina cambiamenti significativi a livello di potenza media.

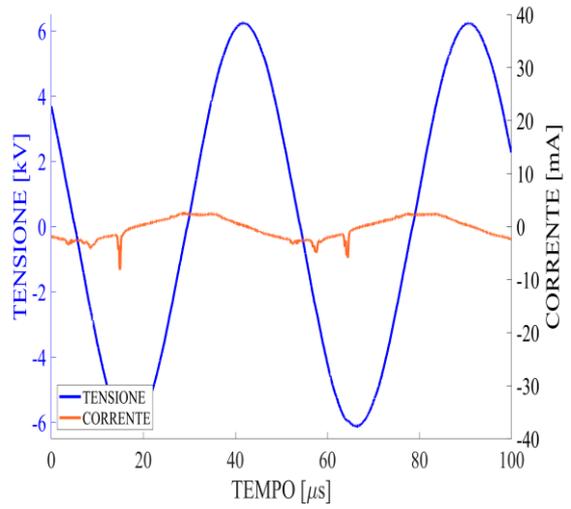
Per maggiore completezza vengono riportate nelle figure 10 e 11 le caratteristiche di tensione e corrente del caso di tensione di picco di 6 e 12 kV con l'utilizzo di precursore alle portate di 0, 0,7 e 7 g/h. Nello specifico la figura 21 identifica il caso di utilizzo di precursore in fase aerosol.



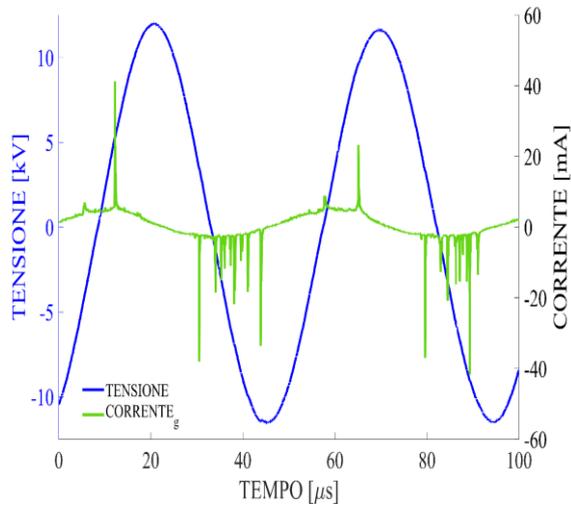
a



b



c



d

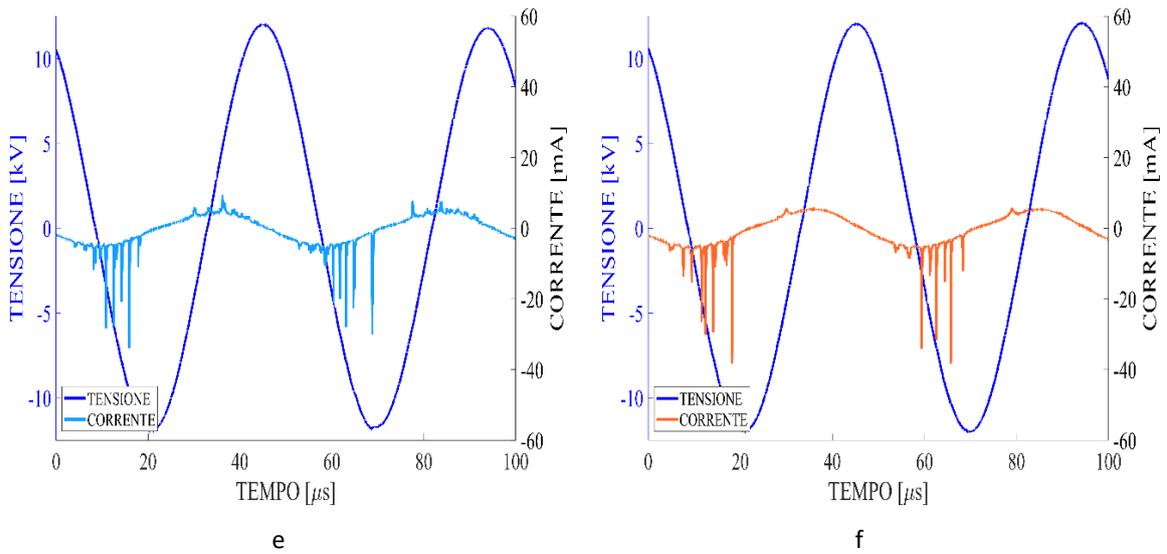
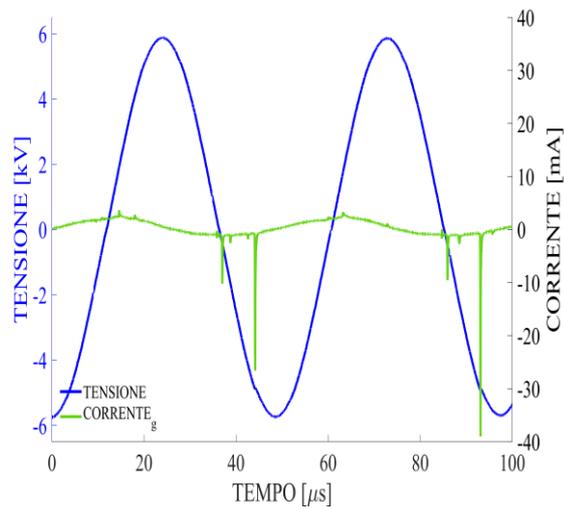


FIGURA 21 grafici delle forme d'onda di tensione e corrente a 6kV aerosol: 0g/h (a); 0,7 g/h (b); 7 g/h (c); grafici delle forme d'onda di tensione e corrente a 12 kV aerosol: 0 g/h (d); 0,7 g/h (e); 7 g/h (f).

Le curve blu identificano la caratteristica di tensione, mentre le curve rappresentate nei tre casi con colori differenti (verde, blu chiaro e arancione) rappresentano la caratteristica di corrente con la sonda posta sul collegamento di terra, al variare della portata di precursore immessa (0 g/h, 0,7 g/h e 7 g/h, rispettivamente).

La figura 22 invece identifica il caso con precursore in fase vapore.



a

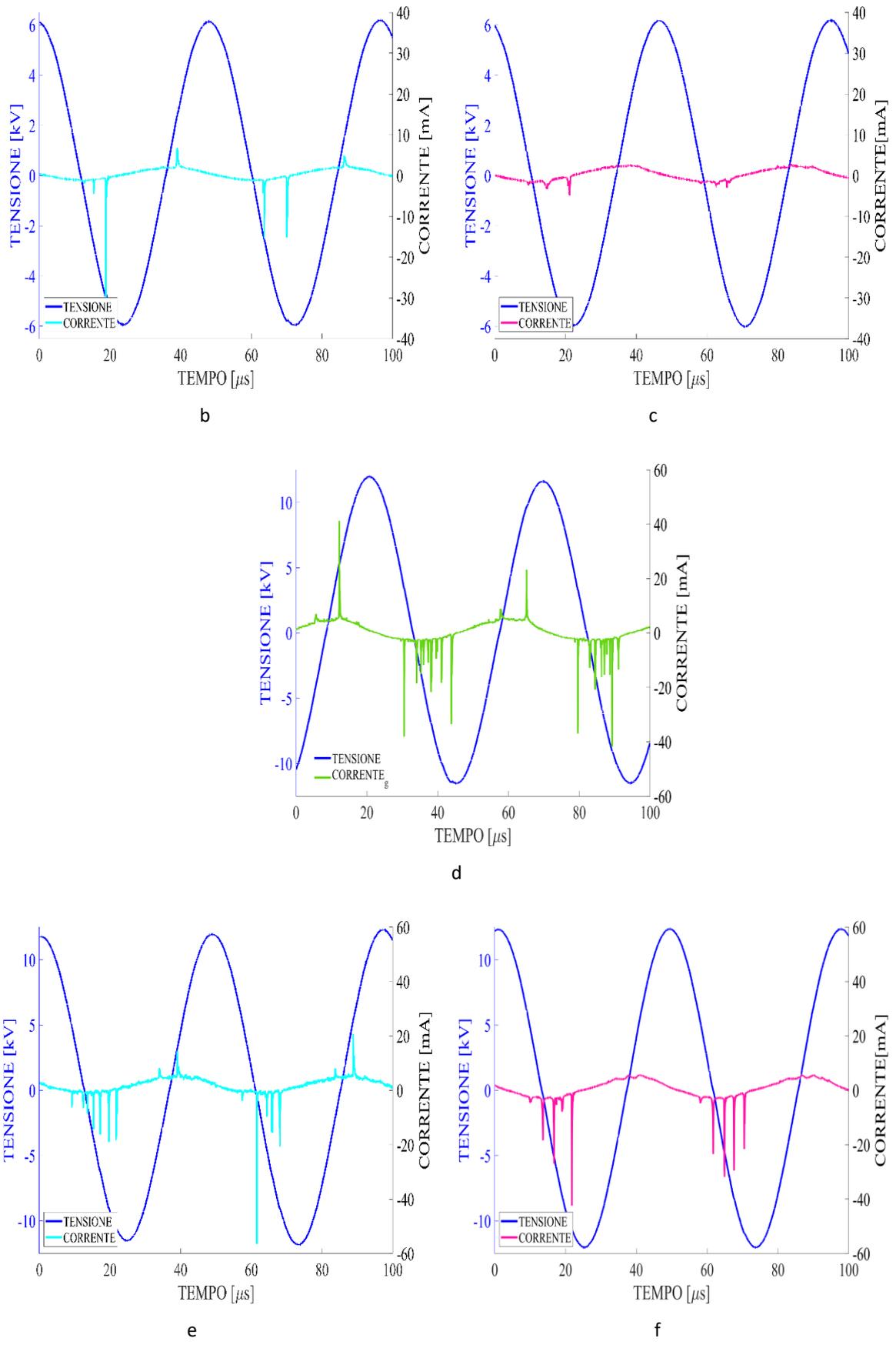


FIGURA 22: grafici delle forme d'onda di tensione e corrente a 6kV: 0g/h-vapore(a); 0,7 g/h-vapore(b); 7 g/h(c); grafici delle forme d'onda di tensione e corrente a 12 kV: 0 g/h-vapore(d); 0,7 g/h-vapore(e); 7 g/h-vapore(f)

In linea generale, si osserva come l'aggiunta di precursore, sia aerosolizzato che vaporizzato, nel range di portate analizzato, non induca cambiamenti drastici nelle forme d'onda e spieghi quindi le potenze simili calcolate.

Il ridotto impatto della presenza di precursore sulle caratteristiche di corrente potrebbe essere dovuto al fatto che l'ingresso di HMDSO, tramite canale secondario, avvenga nella porzione più esterna della piuma di plasma e non abbia interazione significativa con gli elettroni maggiormente concentrati nella parte centrale della piuma.

3.2 Caratterizzazione superficiale

L'analisi superficiale consente una valutazione delle caratteristiche fisiche e chimiche dei *coating* depositati. Attraverso l'utilizzo di strumentazioni specifiche quali ATR-FTIR, WCA, EDS e SEM è possibile valutare i legami chimici, la bagnabilità e la natura chimica, gli elementi presenti e la morfologia del deposito, rispettivamente.

3.2.1 Analisi ATR-FTIR

Gli spettri ATR-FTIR, espressi come valori di assorbanza in funzione dei numeri d'onda [cm^{-1}], permettono di identificare la presenza di alcuni legami chimici secondo lo studio dettagliato dei picchi presenti.

In figura 23 viene presentato lo spettro del substrato in polietilene non trattato.

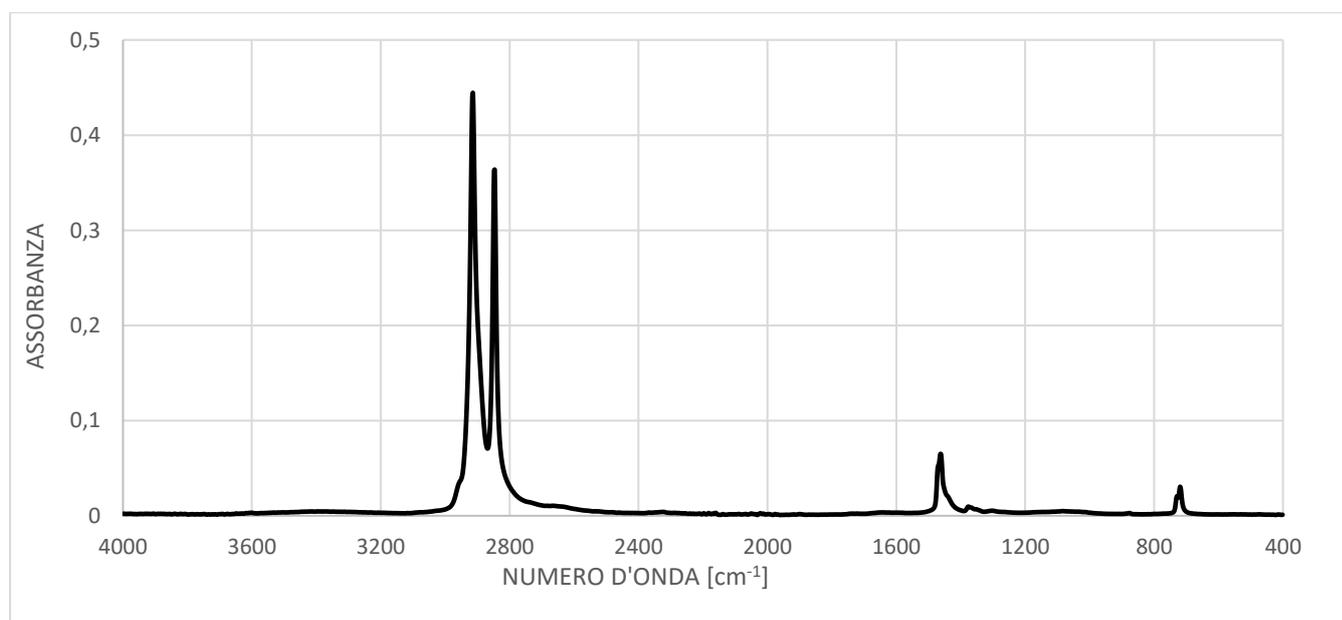


FIGURA 23: spettro FTIR del substrato in polietilene non trattato.

Lo spettro presenta dei picchi a determinati da specifici numeri d'onda caratteristici di alcuni legami nomi, quali:

- 2913 cm^{-1} e 2844 cm^{-1} dovuti allo *stretching* del gruppo C-H₃ e alla vibrazione di deformazione dei gruppi C-H₃ ;
- 1461 cm^{-1} corrispondenti al *bending* dei gruppi C-H;
- 717 cm^{-1} alla vibrazione e deformazione del gruppo C-H in C-H₃;
- Nel campione in solo polietilene non sono presenti picchi con numero d'onda maggiore di 3000 cm^{-1} .

L'analisi ATR-FTIR è stata condotta nel punto centrale del campione non trattato e dei campioni trattati con portata di precursore di 7 g/h (sia aerosol che vapore) nei casi di 6 e 12 kV. In figura 24 viene presentato il caso con precursore nelle quantità di 7g/h e 6kV di tensione, sia per l'aerosol che per il vaporizzato, con tempo di trattamento pari a 1 minuto.

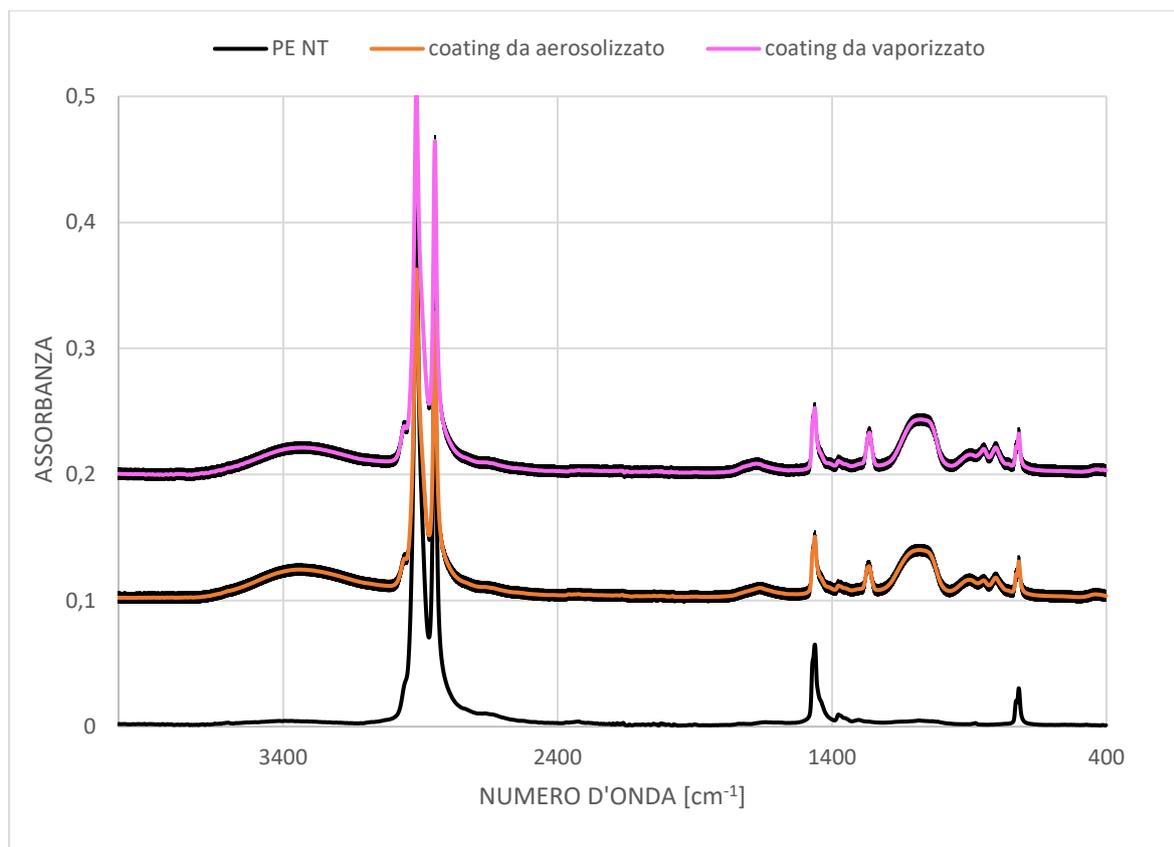


FIGURA 24: spettri FTIR rilevati sul substrato in polietilene con l'aggiunta di una portata di precursore pari a 7g/h.

Dove la curva nera rappresenta il caso del substrato non trattato, la curva arancione il caso aerosol con le relative deviazioni standard (in nero) e quella rosa il caso vaporizzato con relativa deviazione standard (in nero).

L'aggiunta del precursore comporta l'attenuazione dei picchi presenti nel solo substrato in polietilene e la comparsa di nuovi picchi:

- $>3100\text{ cm}^{-1}$: legami di Si-OH;
- nell'intorno di $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$: vibrazioni di deformazione dei gruppi C-H₃ in Si-CH₃;
- nell'intorno di $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$: vibrazione di *stretching* del legame Si-O-Si;
- nell'intorno di 900 cm^{-1} : *bending* nel legame Si-OH;
- nel *range* di $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$: *bending* nel legame Si-O-Si.

I picchi sopracitati indicano la presenza di molti legami funzionali del precursore di partenza, suggerendoci che la frammentazione nella scarica, in entrambe i casi, non sia avvenuta presumibilmente in modo molto intenso. Sebbene dagli spettri FTIR non sia possibile avere una misura quantitativa dello spessore dei *coating*, una misura indiretta qualitativa si può avere considerando l'assorbanza dei picchi relativi al substrato (più attenuati sono i picchi caratteristici del campione in polietilene maggiore è lo spessore del *coating*) nella zona di 2900 cm^{-1} . In questo caso, prendendo come riferimento il picco a $2900,39\text{ cm}^{-1}$ si rileva un'assorbanza 0,21 per il substrato e di circa 0.16 per entrambi gli stati fisici del precursore.

In figura 25 viene riportato il caso con portata di 7 g/h di HMDSO, aerosolizzato e vaporizzato, con tensione di 12 kV e tempo di trattamento di 1 minuto.

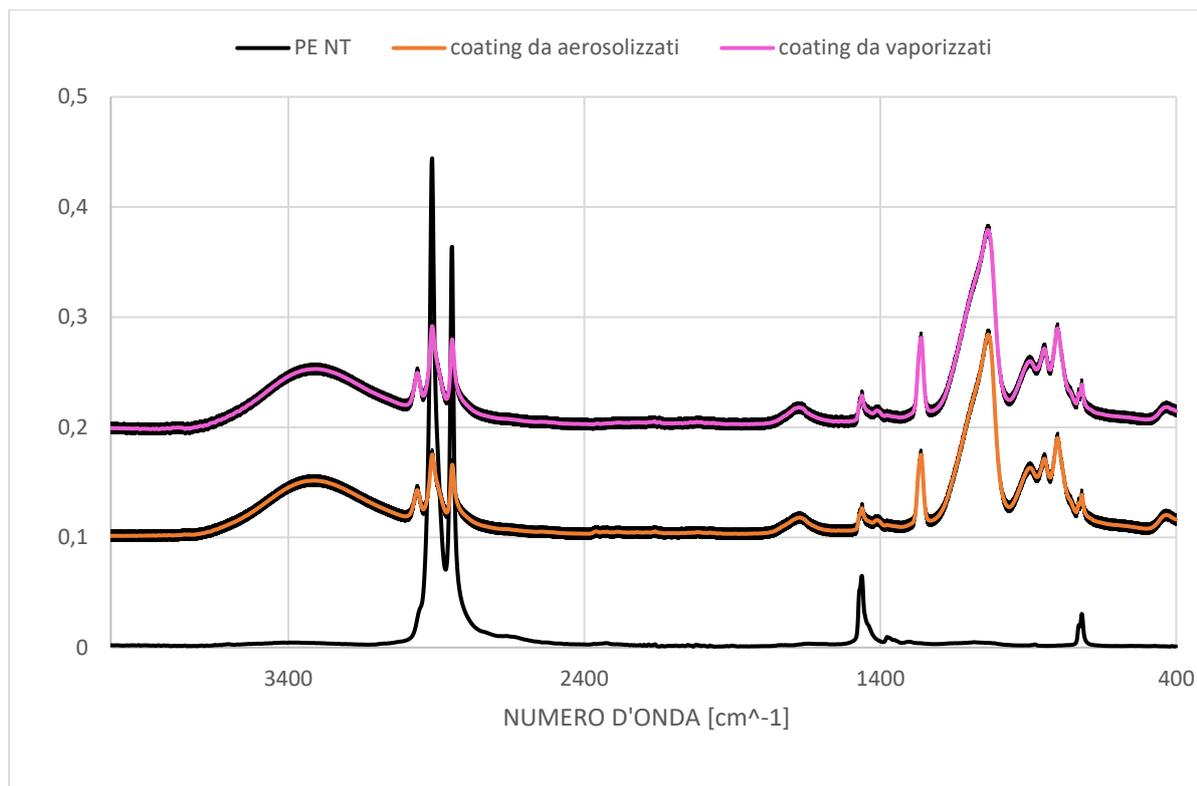


FIGURA 25: spettri FTIR a 12 kV e 7 g/h al variare della fase del precursore.

Nel caso a 12kV i picchi presenti risultano essere gli stessi osservati nel caso a 6kV, ma si assiste a un notevole aumento dell'intensità dei picchi, soprattutto si apprezza un maggior sviluppo della zona a 1000-1100 che permette di distinguere la tipica forma dei *coating* con composizione chimica simile al PDMS (polidimetilsilossano). Analizzando l'assorbanza nell'intorno di 2900 cm^{-1} ($2900,391\text{ cm}^{-1}$ con relativa assorbanza del PE di 0,213) nelle condizioni operative di 12 kV e 7 g/h, per la valutazione dello spessore si osservano anche in questo caso valori molto vicini in entrambe i casi (intorno a 0,06).

Questi valori indicano una variabilità nello spessore secondo la variazione delle condizioni operative (a 12 kV lo spessore è maggiore rispetto al caso a 6kV a parità di portata), mentre si mantiene costante con l'utilizzo di precursore in fasi diverse.

Dall'analisi dei risultati non si evincono sostanziali differenze tra l'andamento degli spettri FTIR nel caso aerosol e nel caso vapore a parità di tensione, sia nelle condizioni di 6 che 12kV. Questo fa ipotizzare che l'interazione tra precursore e scarica si mantenga inalterata nei due casi.

In sintesi, in tutti i casi riportati, la chimica del deposito non cambia in base alla variazione dello stato del precursore, bensì in funzione delle condizioni operative come, ad esempio, la

variazione del valore di tensione che permette di avere spessori differenti del *coating* a pari tempo di trattamento.

3.2.2 Analisi EDS

L'analisi EDS ha permesso di identificare, a livello percentuale, la presenza degli elementi come carbonio, silicio e ossigeno presenti nei *coating* depositati.

In figura 26 vengono presentati gli istogrammi che riportano le percentuali degli elementi presenti in base alla variazione dello stato del precursore ad una tensione di 12kV e una portata di 7g/h.

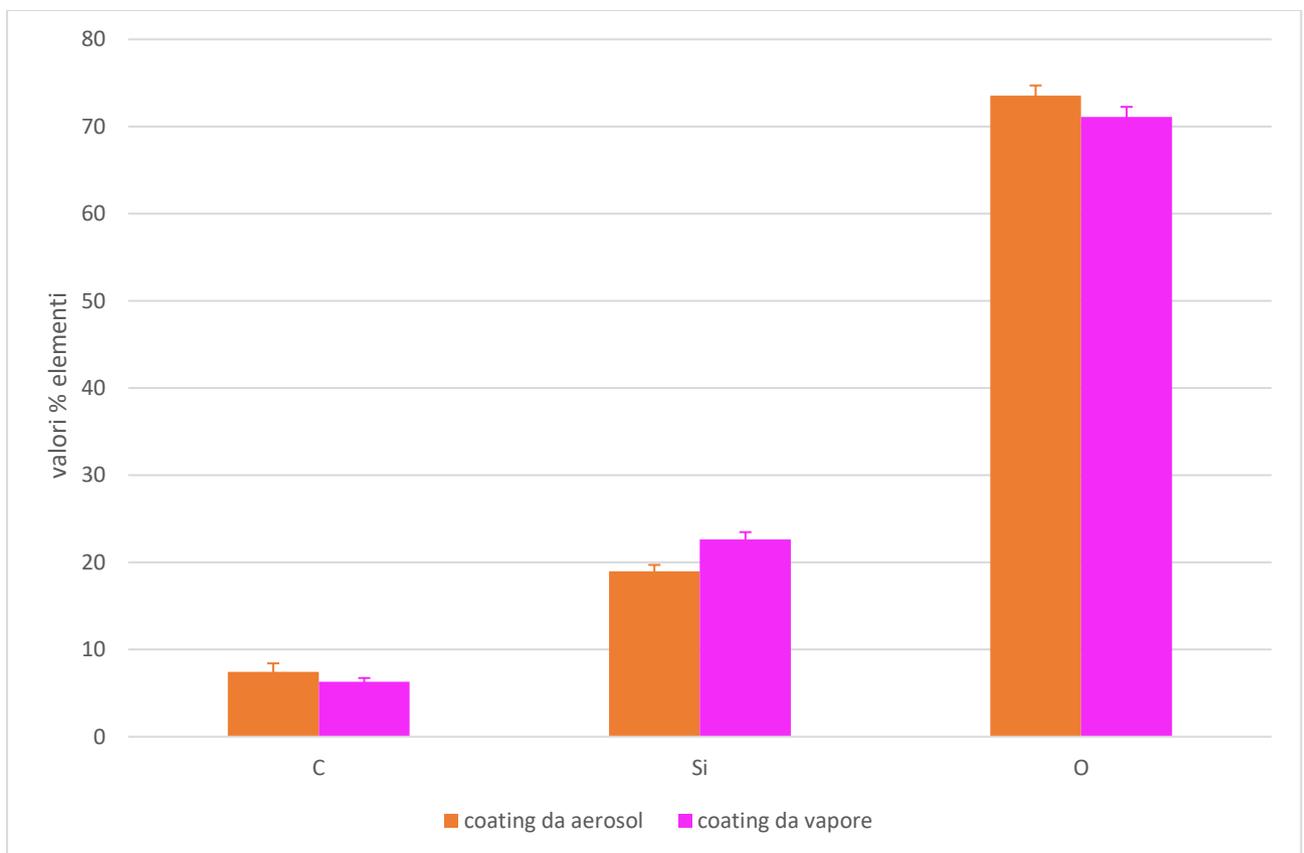


FIGURA 26: % elementi a 12 kV e 7 g/h al variare della fase del precursore.

Anche tale analisi conferma i risultati rilevati con la ATR-FTIR: non si evidenziano sostanziali differenze tra l'utilizzo di precursore in fase vapore e aerosol nel computo della % degli elementi presenti.

3.2.3 Analisi WCA

L'analisi WCA (*water contact angle*) ha permesso di stabilire le caratteristiche di bagnabilità e di natura chimica del deposito. Tale valutazione è stata condotta attraverso il computo degli angoli di contatto dei campioni.

I risultati rilevati dall'analisi vengono presentati in figura 27 per *coating* ottenuti a partire da precursore in fase vapore e aerosol, al variare della tensione (6 e 12 kV) e con una portata di HMDSO di 7 g/h.

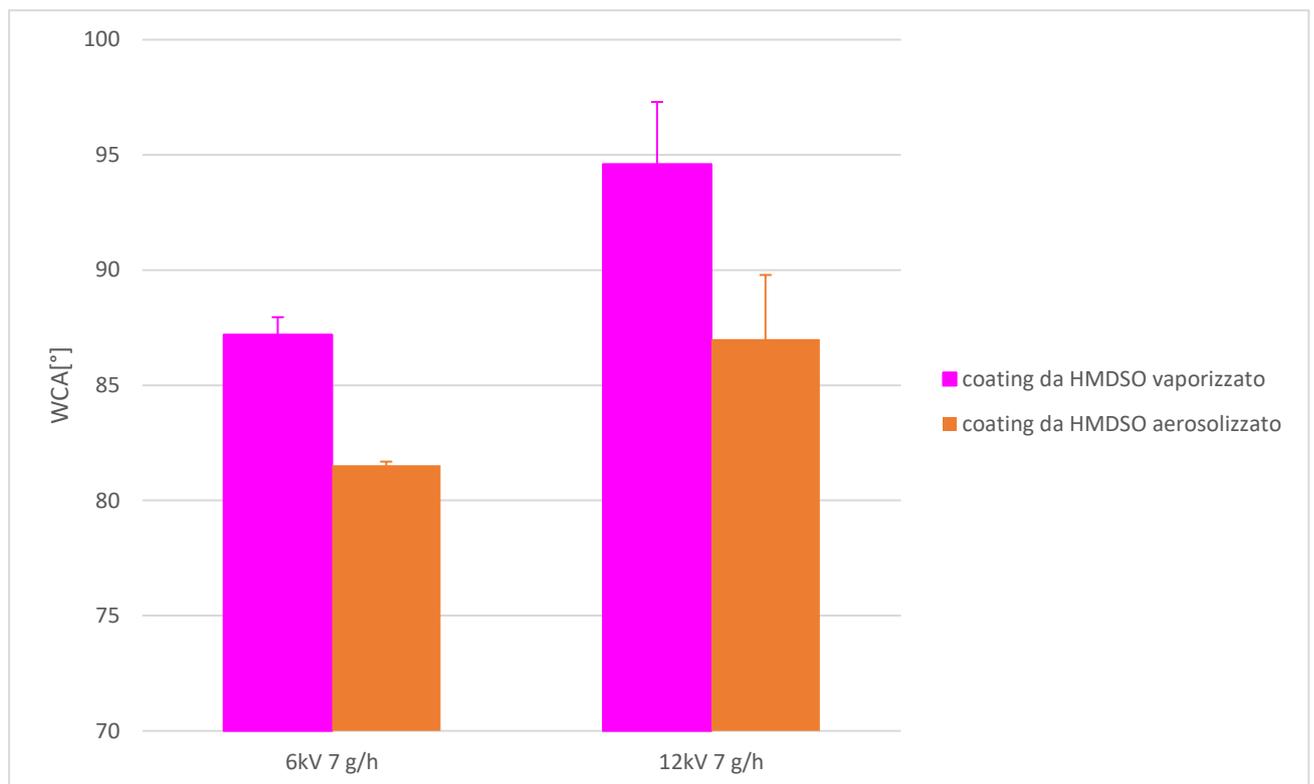


FIGURA 27: Analisi WCA (*water contact angle*) con HMDSO in fase aerosol e vapore al variare delle condizioni operative.

Dall'istogramma, si può notare come l'andamento degli angoli di contatto si mantenga pressochè simile sia per il caso di precursore aerosolizzato che vaporizzato al variare del valore della tensione operativa (6 e 12kV) e che quindi vengano mantenute le caratteristiche di idrofobicità in entrambe i casi. Nelle analisi WCA, però, non vengono tenute in conto eventuali rugosità superficiali o la morfologia dei *coating*.

3.2.4 Analisi SEM

Tramite l'indagine SEM è stato possibile investigare la morfologia del deposito. Le immagini sono state acquisite secondo due differenti ingrandimenti (2000x e 15000x).

Le condizioni operative utilizzate sono state di 6 e 12 kV e 7 g/h di precursore sia aerosolizzato che vaporizzato.

Il primo caso in esame riportato identifica la morfologia del substrato in polietilene senza l'utilizzo del precursore presente in figura 28.

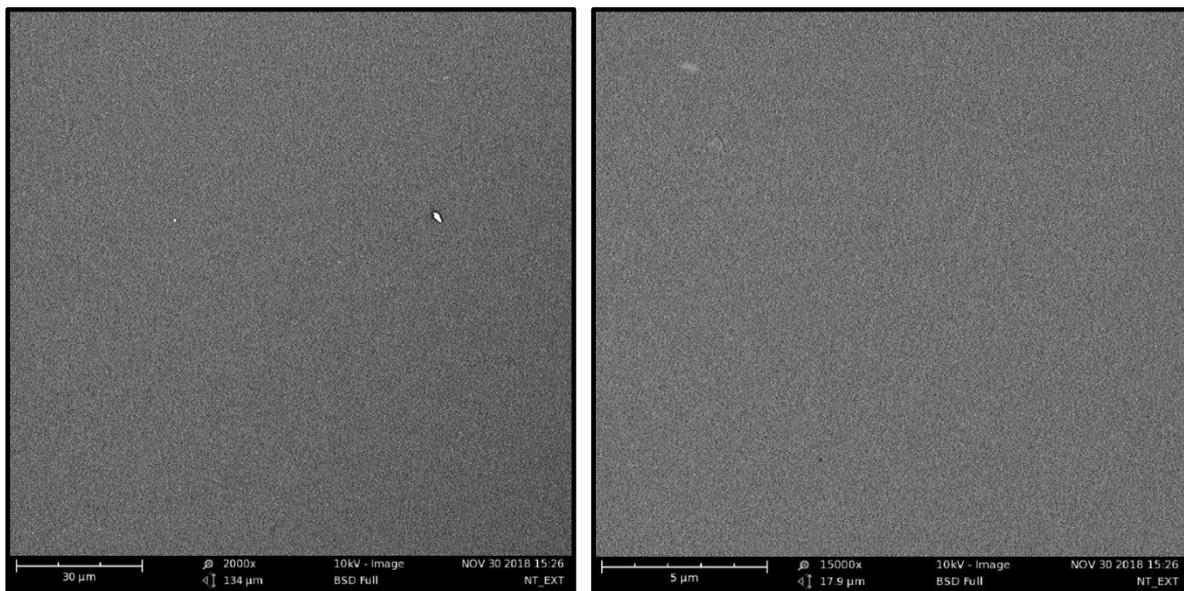


FIGURA 28: Analisi SEM del substrato in solo polietilene - Risoluzione 2000x a sinistra e 15000x a destra

Nelle immagini SEM rappresentate (figura 28), si vede come il substrato in polietilene si presenti omogeneo, liscio e privo di difetti.

Vengono riportate in figura 29 le immagini SEM relative a *coating* depositati a partire da precursore HMDSO in fase aerosol e vapore a 7 g/h e alla tensione di 6 kV.

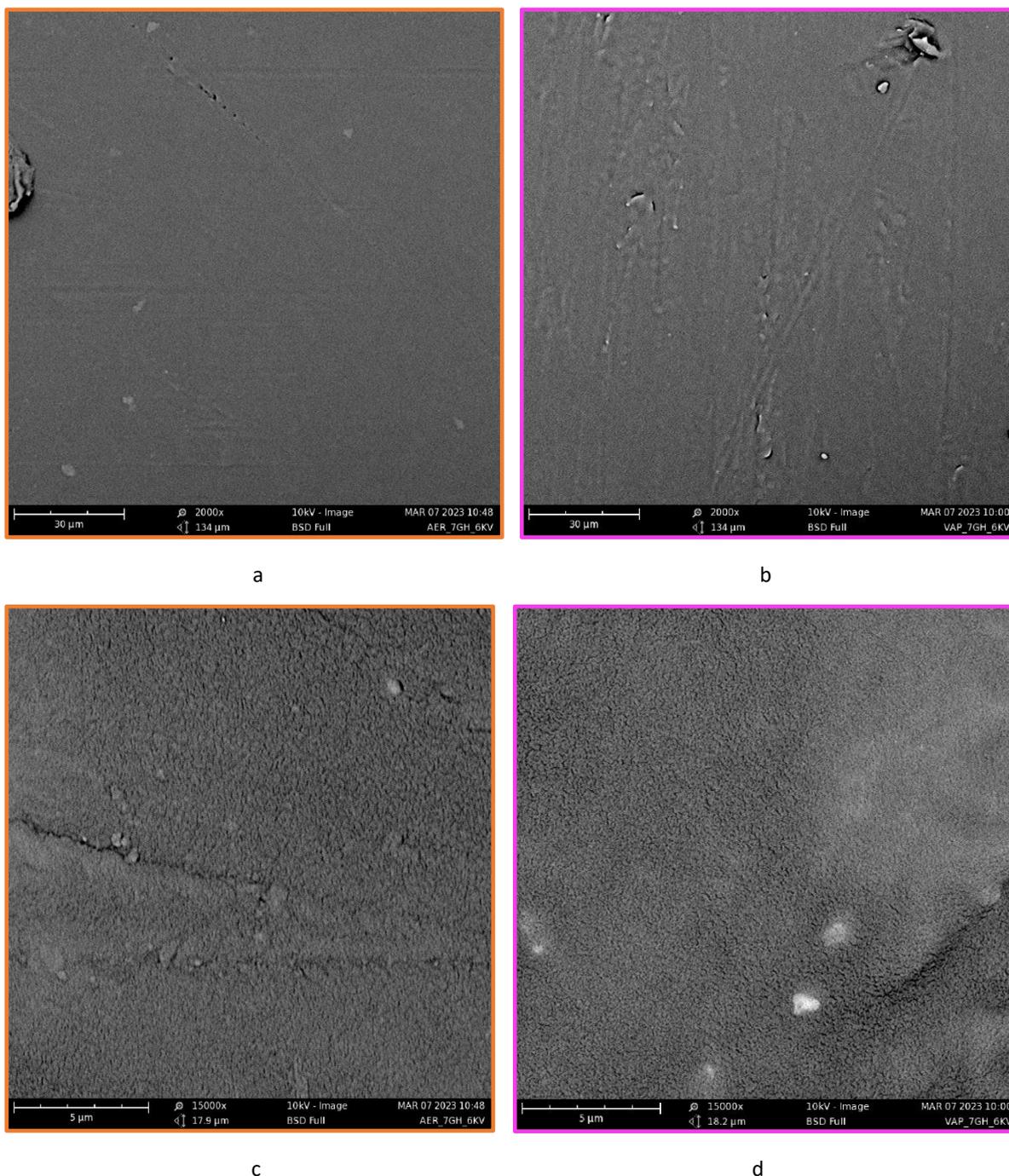
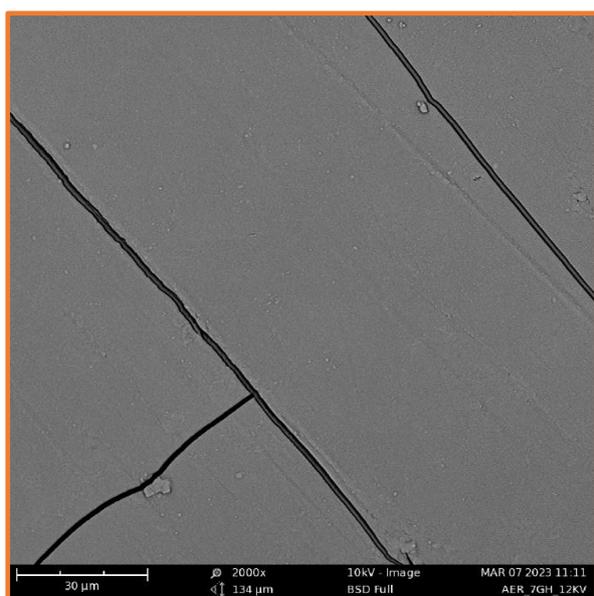


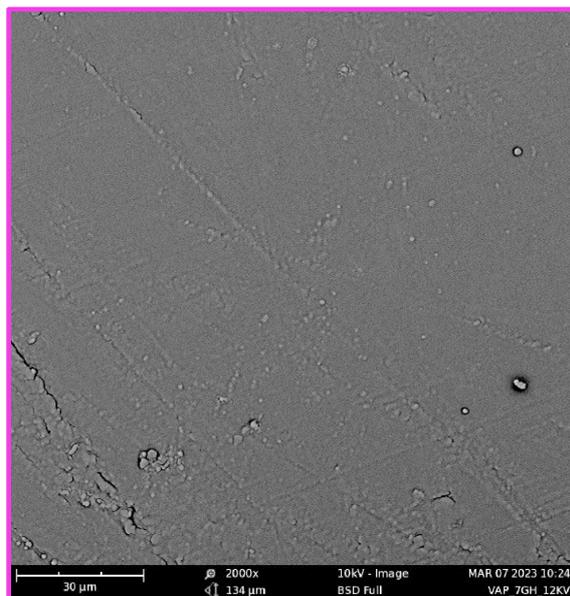
FIGURA 29 Analisi SEM del coating ottenuto a 6 kV e 7 g/h di :HMDSO aerosolizzato- 2000x (a) e 15000x (c); vaporizzato- 2000x (b) e 15000x (d)

Entrambi i film sottili analizzati presentano una superficie compatta e priva di fratture (*crack*). Ad alto ingrandimento (figura 29 (c) e (d)), si osservano alcune particelle bianche nel coating nel caso del precursore vaporizzato. È possibile che questi siano gli aggregati dei frammenti del precursore.

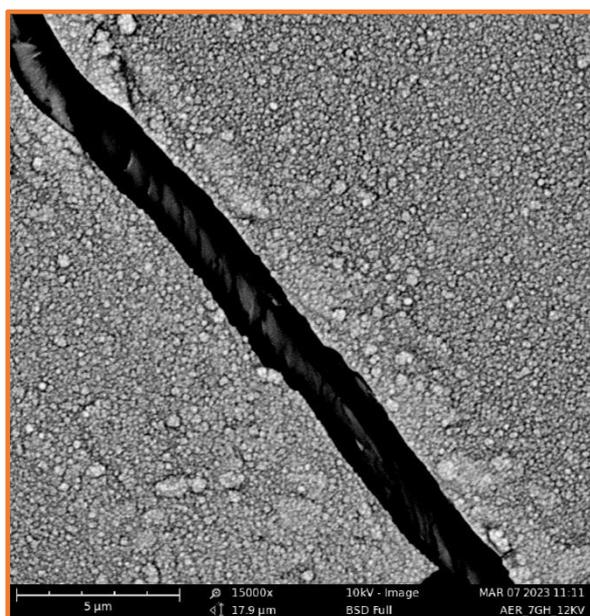
Viene riportato anche il caso di precursore a 7 g/h alle tensione di 12 kV sia per aerosol che vapore in figura 30.



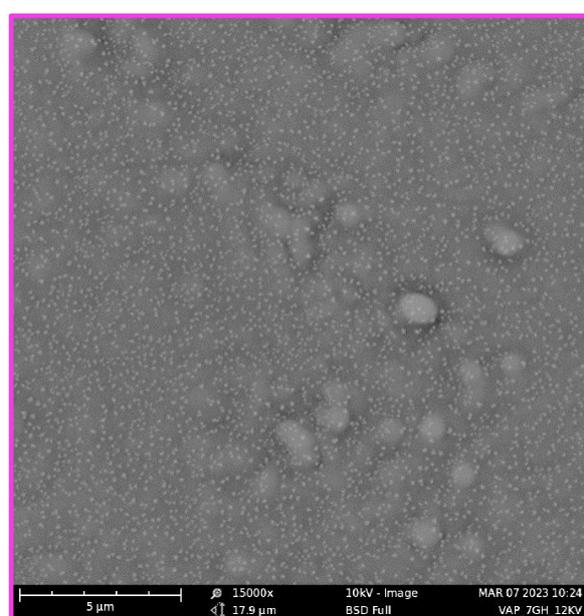
a



b



c



d

FIGURA 30 Analisi SEM del coating ottenuto a 12 kV e 7 g/h di :HMDSO aerosolizzato- Risoluzione 2000x (a) e 15000x (c); vaporizzato- 2000x (b) e 15000x (d)

Le immagini riguardanti le condizioni di 12kV, presentano nel caso aerosol (figura (a) e (c) con diverse risoluzioni) grandi e profonde fratture con una matrice composta quasi interamente da polveri, mentre nel caso vaporizzato (figure (b) e (d)) non si rilevano fratture e si nota una formazione elevata di microparticelle accompagnata dalla comparsa, nella matrice, di corpi globulari di grande dimensione. Questa differenza tra i due casi suggerisce una

differenza nel processo di deposizione provocata dall'utilizzo del precursore in differenti forme (vapore o aerosol).

3.3 Stabilità in immersione

In ultimo, sono stati svolti dei test preliminari di stabilità immergendo i campioni in 'Phosphate buffered saline solution' a ph 7,4 e ad una temperatura fissa di 37°C.

I film sottili depositati sono stati osservati dopo intervalli di tempo di 1, 17, 24 e 65 ore e dopo 11 giorni, sia per il caso studio con precursore in fase aerosol che in fase vapore.

Nelle figure 31 e 32 vengono riportati gli spettri FTIR a 12kV con precursore nelle diverse fasi ad una portata di 7 g/h.

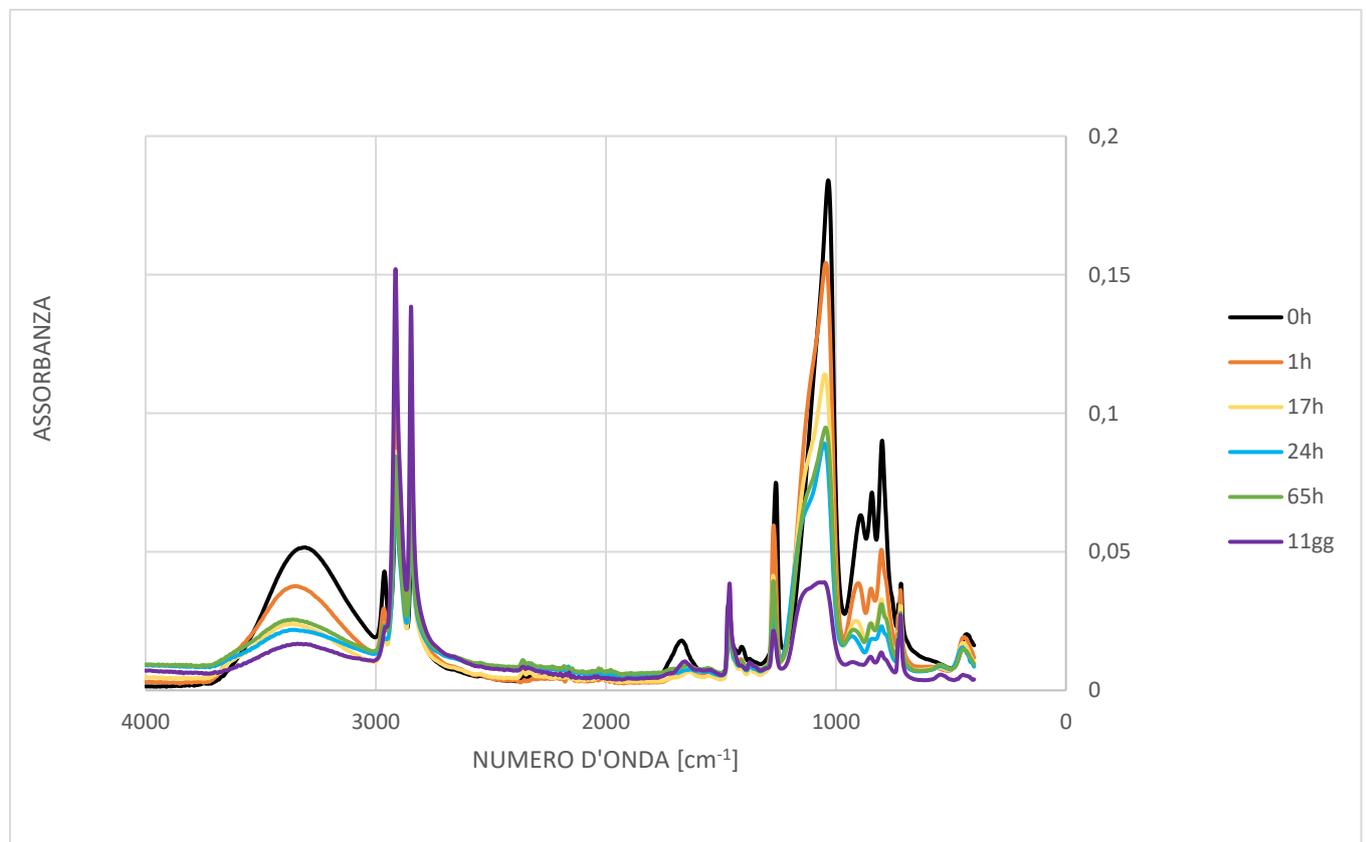


FIGURA 31: spettri FTIR a 12 kV e 7 g/h con precursore aerosolizzato dopo 0, 1, 17, 24 e 65 ore e 11 giorni in immersione.

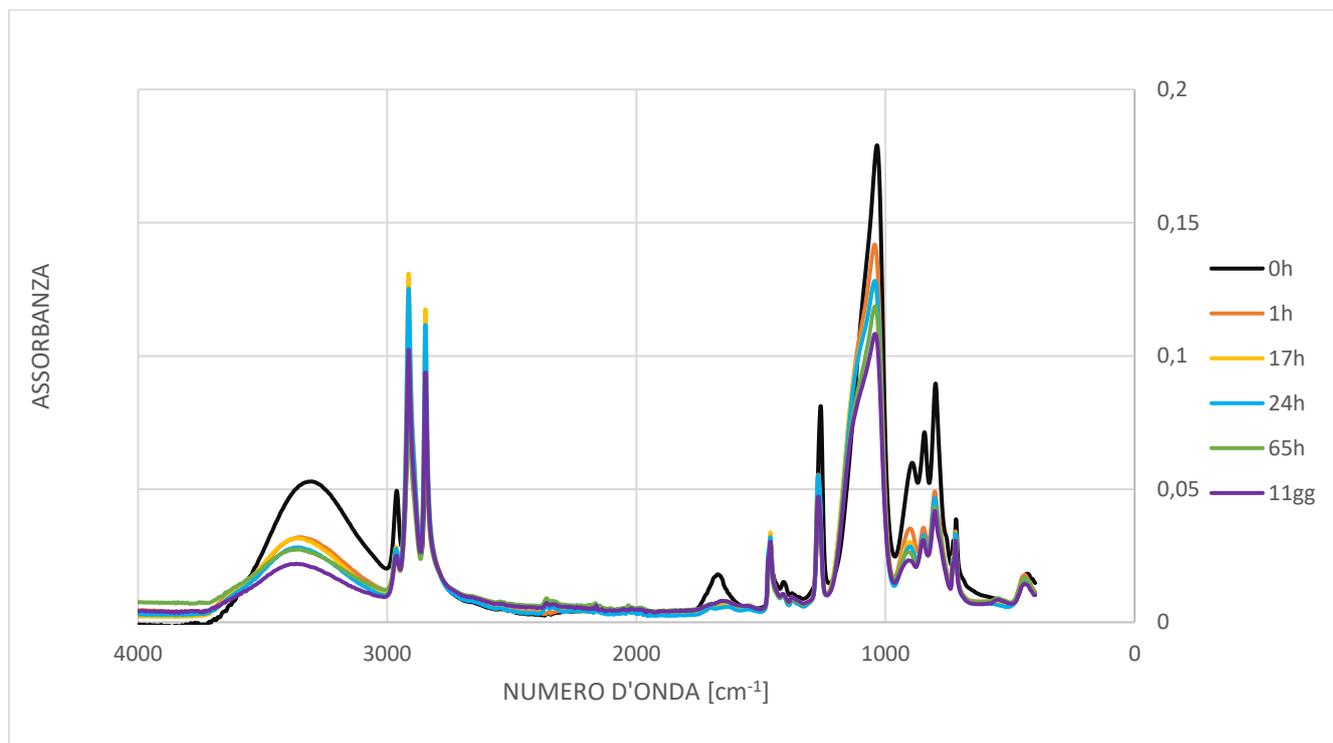


FIGURA 32: spettri FTIR a 12 kV e 7 g/h con precursore vaporizzato dopo 0, 1, 17, 24 e 65 ore e 11 giorni in immersione.

Da tale analisi si rileva una netta differenza tra l'utilizzo di un precursore in fase aerosol o vapore.

Infatti, in figura 31 indicante il caso aerosol si nota come i picchi degli spettri FTIR decadano molto più repentinamente che nel caso di utilizzo di un precursore vaporizzato (figura 32).

Dopo 11 giorni di immersione del campione con precursore aerosolizzato, si assiste ad un decremento molto pronunciato e ad una deformazione dei picchi presenti nel campione di partenza, mentre nel caso di precursore vaporizzato le caratteristiche degli spettri FTIR decrescono ma mantengono un andamento pressoché invariato rispetto alla curva del campione non immerso.

La stabilità chimica del *coating*, quindi, risulta essere maggiore con l'utilizzo di HMDSO in forma vaporizzata in un processo di deposizione plasma-assistito.

Quindi, nonostante la chimica sembri uguale nei due casi studio, il grado di *crosslinking* risulta essere maggiore nel caso vapore. Questo potrebbe derivare da una maggiore interazione tra scarica plasma e precursore in forma vaporizzata piuttosto che in forma aerosol.

In Figura 33 viene inoltre riportato l'andamento dei valori di assorbanza al variare del tempo sia con HMDSO in fase aerosol e vapore rispettivamente nel picco di 1039,4 cm^{-1} .

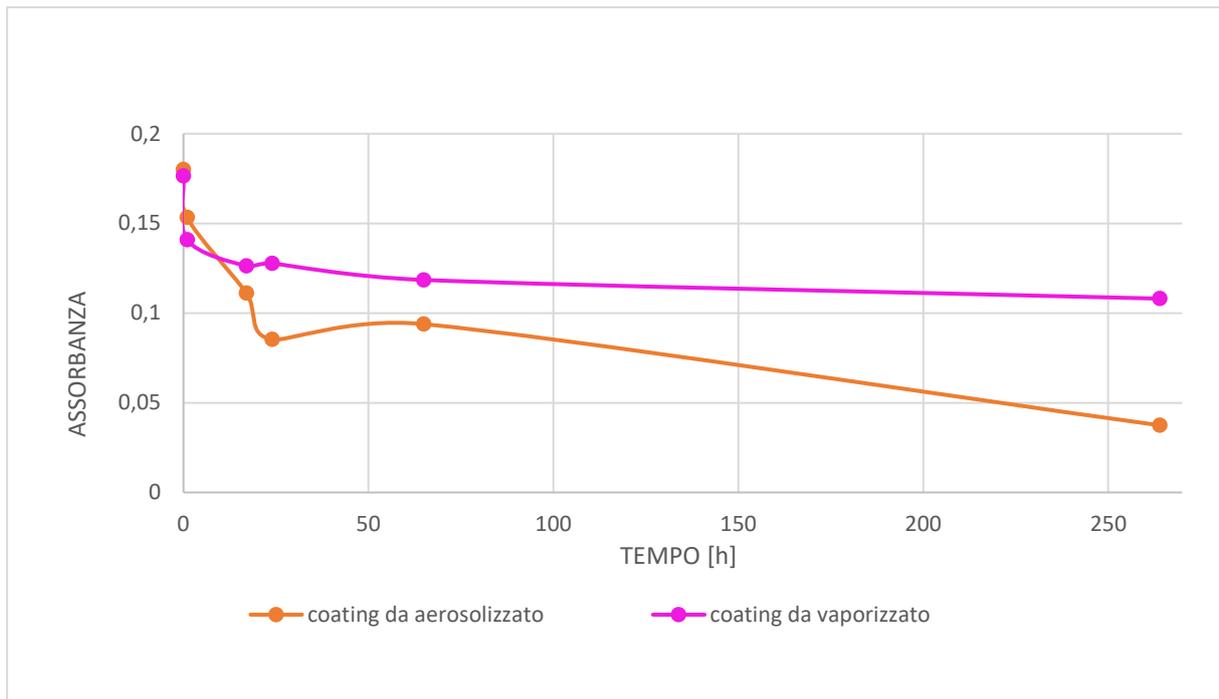


FIGURA 33: Andamento valori di assorbanza in funzione del tempo con HMDSO aerosolizzato - vaporizzato

Con la figura 33 si nota che nel caso del vaporizzato vi sia un calo importante tra il valore di assorbanza valutato dopo 1 ora e dopo 17 ore, ma che successivamente alle 17 ore l'andamento dell'assorbanza si mantenga pressoché costante. Nel caso dell'aerosolizzato invece si nota chiaramente un andamento più spinto del decadimento nel tempo della stabilità in immersione del *coating* identificato da una maggiore pendenza della curva risultante.

Conclusioni

In questa tesi è stato condotto uno studio sulla deposizione di film sottili assistita da una sorgente plasma *jet* utilizzando due generatori di tensione (sinusoidale e pulsato) alla frequenza fissa di 12 kHz. L'obiettivo del lavoro era quello di evidenziarne le maggiori differenze a livello elettrico e a livello di caratteristiche dei coating depositati nell'utilizzo di precursore HMDSO in due stati fisici: vaporizzato e aerosolizzato. Le condizioni operative utilizzate sono state quelle di 6 e 12 kV di tensione di picco, una portata fissa di argon di 3 slpm come gas primario e una portata di 0, 0,7 e 7 g/h per il precursore.

Attraverso l'utilizzo di sonde di tensione, di corrente e un oscilloscopio sono state condotte le caratterizzazioni elettriche nelle varie condizioni di esercizio sopraelencate al fine di definire i valori di potenza media valutata sul periodo. Per effettuare il calcolo sono stati applicati il metodo classico per la valutazione della caratteristica $V \cdot I$ e il metodo di Lissajous attraverso l'introduzione di una capacità test di 340 pF in serie ad una sonda di bassa tensione nella linea di terra. Nella valutazione delle potenze medie con il metodo classico e di Lissajous non sono state evidenziate differenze di rilievo e anche il confronto delle potenze medie calcolate per il caso aerosol e vapore non ha evidenziato discrepanze importanti.

Grazie alle analisi ATR-FTIR si è potuta investigare la presenza di legami chimici del film sottile; attraverso le analisi WCA le caratteristiche di bagnabilità; attraverso le indagini SEM la morfologia e secondo le analisi EDS la percentuale degli elementi presenti. Tutti i risultati rilevati dalle analisi sopracitate non hanno evidenziato sostanziali differenze nell'utilizzo di HMDSO in fase aerosol o vapore, suggerendo che l'interazione precursore-scarica fosse simile in entrambi i casi.

Tuttavia, i test preliminari di stabilità in immersione hanno rivelato un risultato differente. Essi sono stati condotti in una soluzione di PBS (*Phosphate buffered saline solution*) avente un pH di 7,4, alla temperatura fissa di 37 °C in modo da simulare un ambiente simile a quello di un essere umano. Cinque campioni sono stati immessi in soluzione e sono stati estratti secondo range temporali differenti (dopo 1, 17, 24, 65 ore e dopo 11 giorni) e successivamente sono stati sottoposti ad essiccazione. Si è condotta nuovamente l'analisi ATR-FTIR per i campioni estratti dalla soluzione ed è stata valutata la degradazione del film nel tempo. Si è riscontrato un netto distacco tra la stabilità dei *coating* depositati con HMDSO in forma vaporizzata o aerosolizzata. Nel processo di deposizione con precursore in fase vapore si è

riscontrata una maggiore stabilità in immersione nel film sottile rispetto al caso di deposizione con precursore in fase aerosol.

In conclusione, nonostante i risultati ottenuti dalle varie analisi denotino caratteristiche chimiche e fisiche molto simili in entrambe i casi per *coating* depositati a partire da precursore in due stati diversi, il grado di *crosslinking* del *coating*, che determina la sua stabilità a contatto con il liquido, sembrerebbe essere maggiore nel caso di precursore vaporizzato. Questo significa che è possibile che ci sia una differenza nell'interazione con la scarica non percepibile dagli output delle altre tecniche di analisi.

Per quanto questo studio sia molto promettente al fine della deposizione di film sottili poiché fornisce interessanti spunti sul ruolo dello stato fisico del precursore nella scarica, ci sono numerosi ulteriori aspetti che potrebbe essere utile esplorare in futuro, quali ad esempio la stabilità in immersione di coating depositati per portate di precursore diverse da 7 g/h o con precursore aerosolizzati con dimensioni delle gocce differenti. Un altro parametro di confronto da investigare potrebbe essere il *deposition rate*.

Bibliografia

- [1] Rino Morent a,*, Nathalie De Geyter a, Sandra Van Vlierberghe b,1, Peter Dubruel b, Christophe Leys a, Etienne Schacht b , Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure, Article history: Received 3 October 2008 Accepted in revised form 4 November 2008 Available online 17 November 2008, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1366–1372
- [2] Francoise Massines,* Christian Sarra-Bournet, Fiorenza Fanelli, Nicolas Naude', Nicolas Gherardi, Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition, *Plasma Process. Polym.* 2012, 9, 1041–1073 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI:10.1002/ppap.201200029.
- [3] Andrei V. Pipa * and Ronny Brandenburg, The Equivalent Circuit Approach for the Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges: The Classical Theory and Recent Developments Received: 30 November 2018; Accepted: 15 January 2019; Published: 23 January 2019, *Atoms* 2019, 7, 14; doi:10.3390/atoms7010014
- [4] Kogelschatz, U. Advanced Ozone Generation. In *Process Technologies for Water Treatment (Earlier Brown Boveri Symposia)*; Stucki, S., Ed.; Plenum: New York, NY, USA, 1998; pp. 87–118, doi:10.1007/978-1-4684-8556-1_9
- [5] S. A. Starostin, M. Creatore, J. B. Bouwstra, M. C. M. van de Sanden, and H. W. de Vries, “Towards roll-to-roll deposition of high quality moisture barrier films on polymers by atmospheric pressure plasma assisted process,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 12, no. 6, pp. 545–554, Jun. 2015, doi: 10.1002/ppap.201400194.
- [6] M. Azizi *et al.*, “The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources Related papers Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review Delphine Merche Status and potential of atmospheric plasma processing of materials Daphne Pappas Numerical and experimental investigation of seam welding with a pulsed laser The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources,” 1998.

- [7] X. Lu, M. Laroussi, and V. Puech, "On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 21, no. 3, Jun. 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/3/034005
- [8] Pipa, A.V.; Koskulics, J.; Brandenburg, R.; Hoder, T. The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 115112, doi:10.1063/1.4767637.
- [9] Peter Anthony Fry Herbert,* Liam O'Neill, Justyna Jaroszyn'ska-Wolin'ska, Charlie Patrick Stallard, Amsarani Ramamoorthy, Denis Pius Dowling, 'A Comparison between Gas and Atomized Liquid Precursor States in the Deposition of Functional Coatings by Pin Corona Plasma', DOI: 10.1002/ppap.201000119
- [10] Fabio Palumbo 1,* , Chiara Lo Porto 2, Francesco Fracassi 1,2 and Pietro Favia 1,2, 'Recent Advancements in the Use of Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Plasma Deposition, Received: 2 April 2020; Accepted: 26 April 2020; Published: 29 April 2020, doi:10.3390/coatings10050440
- [11] Babayan S E, Jeong J Y, Tu V J, Park J, Selwyn G S and Hicks R F 1998 *Plasma Sources Sci. Technol.* 7 286
- [12] Wu S, Lu X, Xiong Z and Pan Y 2010 *IEEE Trans. Plasma Sci.* 38 3404
- [13] Floran Peeters and Tom Butterworth,'Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges' DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80433>
- [14] M. E. Ryan, A. M. Hynes, J. P. S. Badyal, *Chem. Mater.* 1996, 8, 37.
- [15] S. Schiller, J. Hu, A. T. A. Jenkins, R. B. Timmons, F. S. SanchezEstrada, W. Knoll, R. Forch, *Chem. Mater.* 2002, 14, 235
- [16] R. Forch, Z. Zhang, W. Knoll, *Plasma Processes Polym.* 2005, 2, 351
- [17] R. Morent *et al.*, "Plasma-polymerization of HMDSO using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge," in *Plasma Processes and Polymers*, 2009, vol. 6, no. SUPPL. 1. doi: 10.1002/ppap.200931101
- [19] Babayan S E, Jeong J Y, Tu V J, Park J, Selwyn G S and Hicks R F 1998 *Plasma Sources Sci. Technol.* 7 286

[20] Jeong J Y, Babayan S E, Tu V J, Park J, Henins I, Hicks R F and Selwyn G S 1998
Plasma Source Sci. Technol. 7 282

[21] Trizio, I.; Garzia Trulli, M.; Lo Porto, C.; Pignatelli, D.; Camporeale, G.; Palumbo, F.; Sardella, E.; Gristina, R.; Favia, P. Plasma Processes for Life Sciences. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier Inc.: Waltham, MA, USA, 2018; pp. 1–24

[22] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex — England, 2001.