Politecnico di Torino

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale
In Ingegneria dei Materiali

A.a. 2020/2021
Dicembre 2020

Tesi di Laurea Magistrale

Fabbricazione di superfici funzionali nanostrutturate mediante film sottili e plasma

Relatore:
Prof. Davide Luca Janner

Candidato:
Andrea Tiano

Indice

Elenco delle figure **5**

Introduzione **9**

1 Idrofobicità **11**
1.1 Bagnabilità 12
1.1.1 Tipologie di superfici 14
1.2 Superfici reali e l'effetto della rugosità 15
1.2.1 Modello di Wenzel 15
1.2.2 Modello di Cassie-Baxter 17
1.2.3 Teorie alternative 21
1.3 Realizzazione di superfici superidrofobiche 24

2 Deposizione di film tramite Magnetron sputtering **27**
2.1 Plasma 27
2.2 Analisi del funzionamento dello Sputtering 30
2.3 Deposizione di film sottili 34
2.3.1 Preparazione substrati 34
2.3.2 Misurazione degli spessori 35

3 Reactive ion etching e dewetting di film sottili **41**
3.1 Dry Etching 41
3.1.1 Reactive Ion Etching 42
3.2 Interazione luce-materia 44
3.2.1 Bande di energia 44
3.2.2 Interazione della radiazione con i metalli 46
3.3 Dewetting di film metallici sottili 47
3.3.1 Dewetting allo stato solido 47
3.3.2 Dewetting allo stato liquido 49
3.4 Dewetting di film di Rame e creazione maschere per attacchi RIE 50
3.4.1 Preparazione Substrati 50
3.4.2 Deposizione dei film e trattamento con laser 51
3.5 Etching tramite RIE di vetro soda-lime 57

3.5.1 Ruolo dei parametri di processo 57
3.5.2 Processo di attacco e risultati sperimentali 59

4 Trattamenti di silanizzazione e misure di angolo di contatto 63
4.1 Proprietà degli organosilani 63
4.2 Modifica superficiale 65
4.2.1 Preparazione substrati 67
4.2.2 Trattamento con Octadeciltriclorosilano 68
4.2.3 Trattamento con Perfluorooctiltrietossisilano 69
4.3 Caratterizzazione del substrato 69
4.3.1 Misura dell'angolo di contatto 70
4.3.2 Misura dell'angolo di scorrimento 71

Conclusioni 73

Bibliografia 75

Elenco delle figure

1.1 Immagine SEM di una foglia di Nelumbo nucifera. 11
1.2 Rappresentazione delle interfacce di separazione con relative energie superficiali. 12
1.3 Rappresentazione degli angoli di avanzamento e recessione di una goccia su un piano con angolo di scorrimento α. 15
1.4 Configurazione descritta dal modello di Wenzel. 16
1.5 Angolo di contatto per una superficie ideale a sinistra e angolo di Wenzel a destra. 16
1.6 Dipendenza dell'angolo di Wenzel dal fattore di rugosità. 17
1.7 Configurazione descritta dal modello di Cassie-Baxter. 18
1.8 a) Dipendenza dell'angolo di contatto per superfici idrofiliche dal fattore di rugosità a diverse frazioni di aria nelle asperità. b) Dipendenza dell'angolo di contatto per superfici idrofobiche dal fattore di rugosità a diverse frazioni di aria nelle asperità. c) F_{la} necessaria per ottenere caratteristiche di idrobibicità da una superficie idrofilica in funzione del fattore di rugosità. . 19
1.9 Rappresentazione dei pilastri presenti in un ideale superficie nanostrutturata. 21
1.10 Esempio di struttura gerarchica. 22
1.11 Rappresentazione della curva di Kock. 23

2.1 Andamento del potenziale tra anodo e catodo. 28
2.2 Curva di Paschen per diversi gas. 29
2.3 Rappresentazione della geometria interna della camera da sputtering. . . . 31
2.4 Impatto sulla resa di sputtering delle diverse condizioni operative. 32
2.5 Resa di sputtering a 500eV in plasma di Argon per i tre materiali trattati. 32
2.6 Schematizzazione di un sistema di sputtering in a) DC b) AC. 33
2.7 Immagine che mostra wafer di silicio simili a quello da cui si sono ricavati i substrati. 35
2.8 Spessore depositato in funzione del tempo di processo per a) Rame, b) Titanio e c) Cromo. Deposizioni effettuate a 1 Pa. 36
2.9 Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati. 37
2.10 Spessore depositato in funzione della potenza per a) Rame, b) Cromo e c) Titanio. Deposizioni effettuate a 1 Pa. 37

2.11 Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati. 38
2.12 Spessore depositato in funzione della pressione di lavoro per a) Rame, b) Cromo e c) Titanio. Le deposizioni sono state effettuate a 75 Watt per 350 secondi nel caso di Rame e Cromo mentre a 104 Watt per 700 secondi nel caso del Titanio. 39
2.13 Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati. 39

3.1 Rappresentazione di una configurazione tipo di un substrato da attaccare con il RIE. 42
3.2 Esempio di undercutting durante un processo RIE. 42
3.3 Rappresentazione dei profili riscontrabili in substrati attaccati con un processo a) guidato dai radicali b) assistito dagli ioni. 43
3.4 Grafico dell'andamento del velocità di etching in funzione dell'energia degli ioni per le tre diverse metodologie di erosione. 43
3.5 Generazione delle bande di energia a causa dell'avvicinamento degli N-atomi che formano un materiale. 44
3.6 Rappresentazione delle bande di energia per le tre diverse classi di materiali: isolanti, semiconduttori e metalli. 45
3.7 Rappresentazione di un bordo di grano e della rientranza che si genera nelle prime fasi del fenomeno di dewetting. 48
3.8 Grafico della temperatura di innesco del dewetting in funzione dello spessore del film per diversi materiali. 48
3.9 Andamento sperimentale (linea rossa) e teorico (linea nera) del diametro delle nanoparticelle rispetto allo spessore del film per un layer sottile di oro. 50
3.10 Precision cutter C-100 della bitech utilizzata per il taglio dei vetrini. 51
3.11 Esempio di vetrino utilizzato per la deposizione dei film di rame. 51
3.12 A sinistra il FESEM Supra 40 della Zeiss, a destra l'interno della camera dello strumento. 52
3.13 Film di rame da 5nm trattato con laser a diverse potenze: a) 0,4 Watt; b)1 Watt; c)1,4 Watt; d)2 Watt. 53
3.14 Immagini FESEM delle nanoparticelle formate dopo trattamento laser dei film da: a) 4nm, b)5nm, c)6nm e d)7nm. I parametri del laser utilizzati sono : potenza di 2.6 Watts, frequenza di ripetizione impulso di 20KHz, larghezza impulso di 4ns, velocità del fascio di 3mm/sec e distanza tra le linee di scansione di 20 μm. 53
3.15 Dimensione media delle nanoparticelle per ogni spessore di film di rame. . 54
3.16 Funzione di densità di probabilità con adattamento gaussiano dei dati, per: a) film da 4nm, b)5nm e c)6nm e d)7nm. 54
3.17 Andamento teorico e sperimentale del diametro delle nanoparticelle in funzione dello spessore del film. 55
3.18 AFM Multiview 2000 della Nanonics, utilizzato per le misure. 56

3.19 Immagini AFM dei campioni realizzati (da sinistra 4, 5, 6 e 7 nm). Le 4 immagini in alto danno indicazioni sull'altezza delle nanoparticelle, quelle centrali danno indicazioni sulla variazione della fase della punta, mentre quelle in basso danno una visione 3D dell'altezza delle nanoparticelle. . . . 56
3.20 Schema dei reagenti e prodotti che si formano durante un'attacco RIE con gas fluorurati. 57
3.21 Modello di RIE utilizzato nel lavoro di tesi. 58
3.22 Andamento del tasso di etching in funzione della percentuale di Argon in miscela con CHF_3. 59
3.23 Andamento del tasso di etching in funzione della pressione in camera, utilizzando come gas di processo una miscela contenente il 60% di Argon e il 40% di CHF_3. 59
3.24 Gas e parametri di processo utilizzati per l'attacco della Silice. 60
3.25 Immagine FESEM del campione attaccato per 6 minuti a sinistra e 9 minuti a destra. 60
3.26 Vista con angolo di inclinazione di 50° del campione attaccato per 6 minuti a sinistra e 9 minuti a destra. 60

4.1 Energie superficiali critiche di alcuni materiali 64
4.2 Struttura chimica tipo di un'organosilano. I tre gruppi idrolizzabili di destra possono essere differenti in funzione del tipo di silano. 64
4.3 Rappresentazione delle fasi della reazione tra l'organosilano e il substrato. . 65
4.4 Substrati inorganici ordinati in funzione dell'efficacia della reazione. 66
4.5 Rappresentazione della struttura chimica di: Octadeciltriclorosilano (in alto) e del Perfluorooctiltrietossisilano (in basso). 67
4.6 Substrato soda-lime modificato tramite la soluzione ODTS a concentrazione 0.2 M. 68
4.7 Immagini FESEM dell'ODTS a concentrazione 0.2 M su vetrino soda-lime a diversi ingrandimenti. A sinistra è mostrata la microstrutturazione mentre a destra la nanostrutturazione. 69
4.8 Schema della tecnica della goccia sessile per la determinazione dell'angolo di contatto. 70
4.9 Immagine ottenuta tramite la videocamera e analizzata tramite ImageJ. . 71
4.10 Andamento dell'angolo di scorrimento in funzione del volume della goccia. 72

Introduzione

Le nuove tecniche di nanofabbricazione hanno ormai raggiunto un livello di precisione tale da permettere di emulare le strutture presenti in natura, al fine di ottenere proprietà che fino a un decennio fa erano esclusive del mondo naturale. Un esempio di superficie naturale nanostrutturata è quella mostrata dalle foglie di alcune piante; queste hanno la capacità di essere completamente idrorepellenti e autopulenti, in modo da massimizzare l'interazione con la luce solare, fondamentale per la loro sopravvivenza. Negli anni si è scoperto che tali proprietà fossero dovute, non solo alla cera che riveste le foglie, ma anche alla particolare nanostrutturazione presente sulla superficie delle stesse.
Le metodologie applicabili sperimentalmente per ottenere morfologie simili a quelle presenti in natura sono molteplici [1][2][3][4]. In questo lavoro di tesi si sfrutteranno delle tecniche di micro e nanofabbricazione, normalmente utilizzate nell'industria elettronica, al fine di nanostrutturare la superficie di un vetro soda-lime e impartirgli caratteristiche superidrofobiche. Una tecnica simile è stata già utilizzata da D. Infante et al [5], con risultati interessanti dal punto di vista delle proprietà idrofobiche e antiriflettenti assunte dalla substrato modificato.
Superfici di questo tipo trovano un'applicazione importante nel campo della produzione di energia solare, nella fattispecie come rivestimenti dei pannelli solari. Le proprietà superidrofobiche offerte da questo tipo di materiali, infatti, garantiscono un'autopulizia del rivestimento del pannello e di conseguenza un incremento della produttività dello stesso. Altri compi di applicazioni sono: nell'industria tessile, automotive, navale, medicale ed elettronica.
Nel primo capitolo di questa tesi verranno introdotti i principi base dell'interazione tra un liquido e una superficie solida, entrando nel merito del concetto di bagnabilità e angolo di contatto. Verrà posta particolare attenzione al ruolo che una nanostrutturazione superficiale ha nell'interazione con il liquido, enunciando i modelli che descrivono i comportamento delle superfici reali.
Nel secondo capitolo si analizzerà il funzionamento del magnetron sputtering, tecnica largamente utilizzata per la deposizione di film sottili e fondamentale in questo lavoro di tesi.
Nel terzo capitolo verrà descritta la parte sperimentale di nanostrutturazione del substrato tramite l'ausilio di tecniche come: dewetting laser di film sottili e Reactive Ion etching (RIE). In questo lavoro, il laser dewetting verrà condotto su film sottili di rame al fine di

creare una maschera utilizzabile per gli attacchi tramite RIE.
Nel quarto capitolo si analizzeranno le proprietà dei trattamenti idrofobici a base di organosilani, scendendo nel dettaglio della reazione di quest'ultimi con il substrato da rivestire. Nella parte finale del capitolo verranno descritte le misure di angolo di contatto e di scorrimento eseguite sul campione finale realizzato.

Capitolo 1

Idrofobicità

In questo capitolo verranno analizzati i concetti principali riguardanti la bagnabilità delle superfici e le varie tipologie esistenti in relazione alla loro interazione con l'acqua, entrando poi nel dettaglio del concetto di idrofobicità e superidrofobicità. Verrà inoltre analizzata la dipendenza del comportamento di una determinata superficie in funzione della sua rugosità superficiale, tramite i modelli classici che descrivono le superfici reali. Infine verranno descritte le metodologie utilizzabili attualmente per l'ottenimento di una superficie superidrofobica.
La superidrofobicità è una caratteristica già presente in natura ed è propria di alcune foglie di particolari piante come il Nelumbo nucifera (Loto) (figura 1.1).

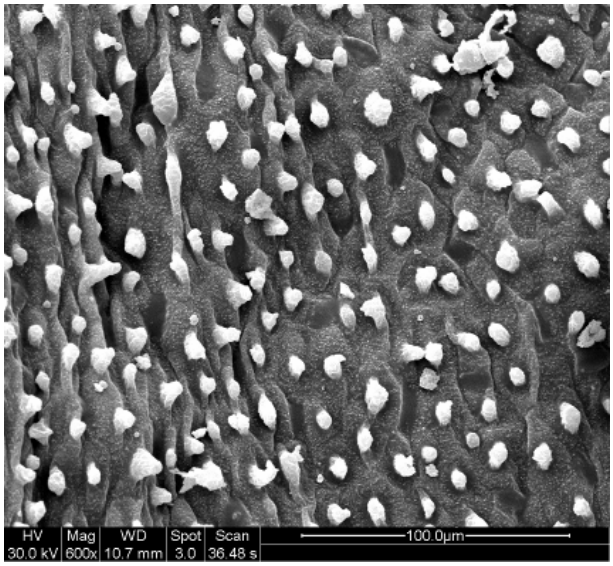

Figura 1.1: *Immagine SEM di una foglia di Nelumbo nucifera. Immagine tratta da [6].*

Questa pianta presenta sulle sue foglie uno strato cerato e delle microasperità, con dimensione compresa tra i 5 e 10 μm, che conferisco le caratteristiche di idrofobicità. Tale proprietà è ulteriormente enfatizzata da delle strutture nanometriche che si sviluppano su queste microasperità.
Questa tipologia di superfici sono di particolare interesse perché trovano applicazioni in numerosi campi, tra cui quello delle superfici resistenti alla corrosione, anti-appannanti e

autopulenti.
Questa sezione sarà utile per comprendere la parte sperimentale di questo lavoro di tesi presente nei successivi capitoli, soprattutto per quando riguarda le misure di angolo di contatto che verranno trattate nel capitolo 4.

1.1 Bagnabilità

Introdurre il concetto di bagnabilità è di fondamentale importanza per comprendere il comportamento di un liquido in contatto con una determinata superficie; la bagnabilità di un solido viene definita come la sua capacità di mantere il contatto con determinato liquido.
La forma che una goccia di liquido, posta in contatto con una superficie solida, assume, può essere spiegata con considerazioni di tipo energetico, infatti, ogni superficie che sia quella del liquido o quella del solido con cui la goccia è in contatto, presenta una sua specifica energia. Tale energia dipende dal fatto che le molecole sulla superficie di qualsiasi materiale, essendo in contatto con l'ambiente esterno e quindi con molecole diverse, risentono di una forza netta verso l'interno del volume non nulla, mentre le molecole all'interno, essendo circondate in ogni direzione dalla medesima specie chimica, risentono di una forza che nel complesso è pari a zero [4]. Questa condizione fa si che si generi una sorta di pellicola sulla superficie che tende a contrarsi verso l'interno. Quando un liquido viene messo in contatto con una superficie solida, si creano delle interfacce di contatto tra i materiali in gioco, in particolar modo si ha la generazione di tre interfacce: una tra la superficie e la goccia di liquido, una tra la superficie e l'aria e una tra la goccia e l'aria. Ciascuna di queste interfacce presenta una sua energia superficiale che è proporzionale all'estensione dell'interfaccia stessa. L'energia superficiale definita come γ viene misurata in N/m e può essere vista come il lavoro per unità di superficie necessario a creare una nuova superficie, a volume e temperatura costante [7].
L'immagine 1.2 mostra le energie superficiali delle relative interfacce che si creano quando una goccia di liquido viene messa in contatto con una superficie solida.

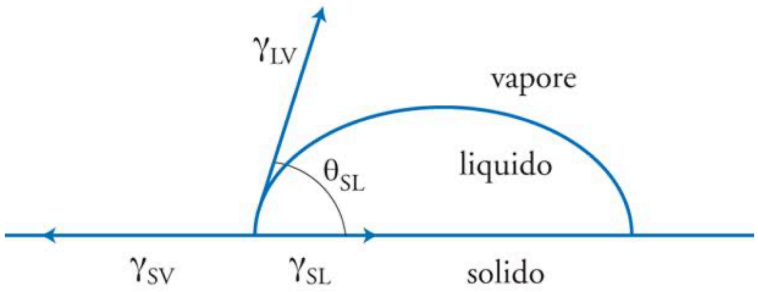

Figura 1.2: *Rappresentazione delle interfacce di separazione con relative energie superficiali.*
Immagine tratta da: https://people.unica.it/michelesaba/files/2018/09/Energia_ di_ superficie.pdf. Data di ultimo accesso: 18/10/2021.

La formazione di un interfaccia comune tra solido e liquido che si genera nel momento in cui la goccia viene messa in contatto con il liquido, in sostituzione alle due interfacce separate, tende a minimizzare l'energia totale del sistema facendolo evolvere verso una condizione di equilibrio [7]. Come detto precedentemente, trattandosi di una trasformazione a volume e temperatura costante, si può considerare come energia totale del sistema l'enegia libera di Helmholtz (F) e scrivere [1]:

$$F_{tot} = \gamma_{lv}(A_{lv} + A_{sv}) - W_{sl}A_{sl} \tag{1.1}$$

dove:

- γ_{sv} è la tensione interfacciale tra solido e vapore;
- γ_{sl} è la tensione interfacciale tra solido e liquido;
- γ_{lv} è la tensione interfacciale tra liquido e vapore;
- A_{lv} è l'area di contatto tra liquido e aria $[m^2]$;
- A_{sl} è l'area di contatto tra solido e liquido $[m^2]$;
- A_{sv} è l'area di contatto tra solido e aria $[m^2]$;
- W_{sl} è il lavoro di adesione per unità di area ed è definito dall'equazione di Duprè come $W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$ [7].

Per ottenere la condizione di equilibrio e quindi la configurazione stabile della goccia di liquido sulla superficie solida, bisogna trovare il minimo di tale energia imponendo che la derivata di F rispetto all'impronta della goccia sulla superficie sia pari a 0:

$$0 = \frac{\delta F}{\delta a} = \gamma_{sl} \cdot \frac{\delta A_{sl}}{\delta a} + \gamma_{lv} \cdot \frac{\delta A_{lv}}{\delta a} + \gamma_{sv} \cdot \frac{\delta A_{sv}}{\delta a} \tag{1.2}$$

dove, a è il raggio dell'impronta che la goccia forma con la superficie.
A questo punto è utile esplicitare le aree di contatto in funzione dell'impronta della goccia.

$$A_{sl} = \pi a^2 \rightarrow \frac{\delta A_{sl}}{\delta a} = 2\pi a \tag{1.3}$$

$$A_{sv} = A_{totale} - \pi a^2 \rightarrow \frac{\delta A_{sv}}{\delta a} = -2\pi a \tag{1.4}$$

Per quanto riguarda A_{lv} si necessitano di passaggi ulteriori per ottenere la sua derivata rispetto all'impronta, in quanto si ha una dipendenza dall'altezza della goccia (h), infatti:

$$A_{lv} = \pi(a^2 + h^2) \rightarrow \frac{\delta A_{lv}(a)}{\delta a} = \frac{\delta A_{lv}(a,h)}{\delta a} + \frac{\delta A_{lv}(a,h)}{\delta h} \cdot \frac{\delta h}{\delta a} \tag{1.5}$$

quindi per ottenere la derivata dell'area è necessario esplicitare la dipendenza di h da a. Da considerazioni geometriche sul volume della goccia è possibile scrivere (non fornendo

informazioni fisiche aggiuntive, viene mostrato il risultato finale di tali calcoli):

$$\frac{\delta h}{\delta a} = \frac{2 \cdot a \cdot h}{a^2 + h^2} = -\frac{a}{R} \tag{1.6}$$

dove, $R = \frac{a}{sin\theta_{sl}}$, con θ_{sl} mostrato in figura 1.2.
Sostituendo l'equazione 1.6 nella 1.5, si ottiene:

$$\frac{\delta A_{lv}(a)}{\delta a} = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot \cos\theta_{sl} \tag{1.7}$$

dove risulta la sola dipendenza da a.
Da queste derivazioni e sostituendo le equazioni 1.7, 1.3 e 1.4 nella 1.2 può essere ricavata l'equazione di Young [8], la quale fornisce un importante informazione circa l'angolo che la goccia di liquido forma con la superficie (θ_{sl}) al raggiungimento della condizione di equilibrio, tale equazione è definita come:

$$\cos\theta_{sl} = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \tag{1.8}$$

dove θ_{sl} è detto angolo di contatto.

1.1.1 Tipologie di superfici

Il tipo di interazione tra un solido e un liquido a contatto può essere classificata in base al valore dell'angolo di contatto. Considerando come liquido in questione l'acqua, una superficie può essere:

- superidrofilica se $0°<\theta<10°$
- idrofilica se $10°<\theta<90°$
- idrofobica se $90°<\theta<150°$
- superidrofobica se $150°<\theta<180°$

Un'altra caratteristica che una superficie deve possedere per essere definita superidrofobica è un'angolo di scorrimento o "tilting angle"(α) minore di 5°, definito come l'inclinazione a cui la goccia inizia a scivolare sulla superficie [9], minore è questo angolo e maggiore sarà la tendenza della goccia a scivolare sulla superficie senza rimanervi attaccata. Tale inclinazione è legata a due altri importanti angoli che possono essere misurati quando la superficie viene inclinata e che sono definiti come angolo di avanzamento (θ_{adv}) e angolo di recessione (θ_{rec}) e sono mostrati nella figura 1.3

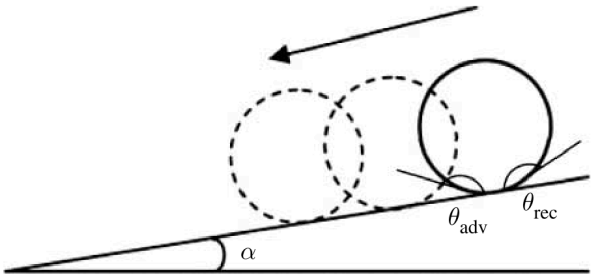

Figura 1.3: *Rappresentazione degli angoli di avanzamento e recessione di una goccia su un piano con angolo di scorrimento α. Immagine tratta da [3]*

La differenza tra questi due angoli è definita come isteresi dell'angolo di contatto, minore è tale valore maggiore è la facilità con cui la goccia rotolerà sulla superficie inclinata. La correlazione tra questi tre angoli (θ_{rec}, θ_{adv} e α) è espressa dall'equazione di Furmidge [10],

$$mg \sin \alpha = \gamma_{lv} \omega (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \tag{1.9}$$

dove m è la massa della goccia e ω è la lunghezza dell'impronta della goccia sulla superficie. Come verrà illustrato nel prosieguo di questo capitolo l'ottenimento delle caratteristiche di superidrofobicità è possibile unicamente per superfici che presentano un certo grado di rugosità superficiale.

1.2 Superfici reali e l'effetto della rugosità

Le considerazioni fatte fino ad ora sulla bagnabilità, sono relative al caso di superfici ideali, ovvero, perfettamente lisce e che non presentano etereogeneità chimiche. Nel momento in cui per applicazioni reali si deve tenere conto del fatto che qualsiasi tipo di materiale presenta una rugosità superficiale, bisogna introdurre dei fattori correttivi nell'equazione 1.8. Per l'analisi teorica dell'effetto della rugosità sulla bagnabilità delle superfici reali esistono due modelli classici: il modello di Wenzel e quello di Cassie-Baxter.

1.2.1 Modello di Wenzel

Il modello di Wenzel è quello più semplice e permette di descrivere la dipendenza dell'angolo di contatto dalla rugosità superficiale per una superficie chimicamente omogenea [11]. Per capire il modello è necessario introdurre il concetto di superficie reale (S_r) e superficie geometrica (S_g). La superficie reale è l'estensione dell'interfaccia che considera anche le eventuali rugosità della stessa, mentre, la superficie geometrica è un confine ideale e quindi può essere visto come completamente liscio e privo di eterogeneità.
In una superficie ideale, in quando priva di asperità e eterogeneità chimiche, la superficie reale e superficie geometrica coincidono, mentre in un solido reale questi due valori posso differire, anche di molto[7], andando a incrementare l'effettiva area di contatto tra il solido

e un eventuale goccia di liquido depositata su di esso. Proprio per questo motivo Wenzel introdusse un fattore di rugosità (r) definito come [11]:

$$r = \frac{S_r}{S_g} \tag{1.10}$$

Tale fattore di rugosità vale 1 per i solidi ideali mentre è sempre maggiore per i solidi reali e gioca un ruolo importante nelle condizioni di bagnabilità di una superficie, questo perchè, essendo l'area reale di contatto maggiore rispetto al caso ideale, si avrà un incremento dell'energia superficiale e quindi una variazione nell'angolo di contatto rispetto all'idealità. Questa condizione è mostrata nella figura 1.4.

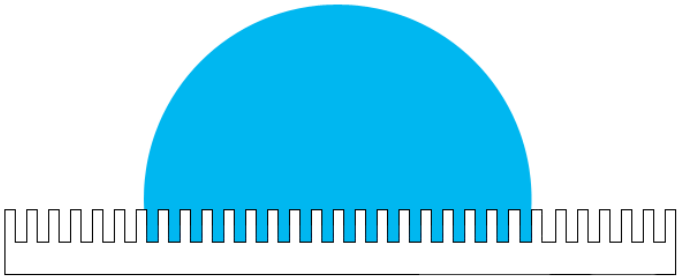

Figura 1.4: *Configurazione descritta dal modello di Wenzel. Immagine tratta da : https : //en.wikipedia.org/wiki/Wetting. Data di ultimo accesso: 18/10/2021.*

Come si può notare dall'immagine, la condizione per cui tale modello può essere applicato è quella in cui la goccia è in contatto unicamente con il solido nella zona interfacciale e che quindi non vi siano sacche d'aria nelle zone tra le asperità della superficie, questa condizione è definita come regime omogeneo [4].
La dipendenza dell'angolo ideale di equilibrio (θ), definito dall'equazione 1.8, dall'angolo apparente o angolo di Wenzel che la goccia forma con la superficie rugosa (θ_w), è espresso dalla seguente equazione [11]:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \tag{1.11}$$

Nell'immagine 1.5 viene mostrata la differenza tra l'angolo di contatto di equilibrio e quello di Wenzel.

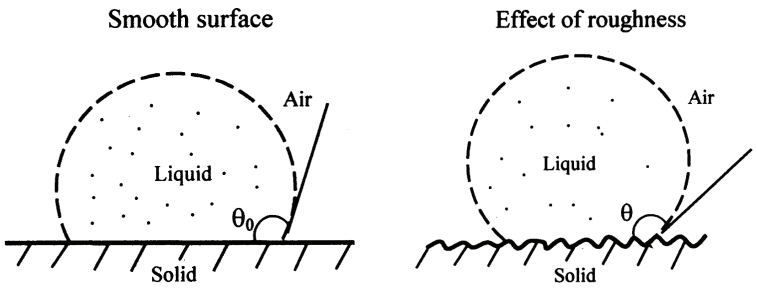

Figura 1.5: *Angolo di contatto per una superficie ideale a sinistra e angolo di Wenzel a destra. Immagine tratta da [1].*

Facendo una valutazione quantitativa sull'angolo di Wenzel in funzione dell'angolo di contatto di equilibrio, si può notare che per valori di θ<90° θ_w risulta minore di θ, questo significa che per superfici idrofiliche la tendenza della rugosità è quella di aumentare la bagnabilità della superficie, mentre per θ>90° risulterà che $\theta_w > \theta$, aumentando quindi l'drofobicità della superficie.
Per avere un idea della dipendenza dell'angolo di Wenzel dal fattore di rugosità a diversi angoli di equilibrio, è utile analizzare il grafico 1.6 [1].

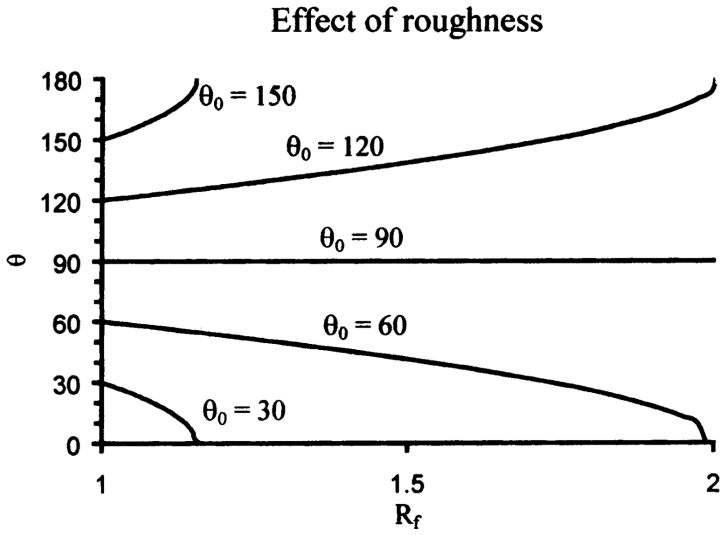

Figura 1.6: *Dipendenza dell'angolo di Wenzel dal fattore di rugosità. Immagine tratta da [12].*

Come si può notare dal grafico, maggiore è il fattore di rugosità maggiore è l'enfatizzazione del comportamento della superficie, ottenendo quindi rispettivamente superfici superidrofiliche e superidrofobiche.

1.2.2 Modello di Cassie-Baxter

Il modello di Wenzel fornisce risultati che si discostano molto dalle evidenze sperimentali nel caso di superfici chimicamente eterogenee e nel caso in cui ci sia aria intrappolata nell'interfaccia di separazione solido-liquido, in questi casi è utile introdurre un modello più accurato che tenga conto di queste eterogeneità. Cassie e Baxter proposero un nuovo modello che si basa su due considerazioni principali:

- la goccia in realtà non è in contatto unicamente con la superficie solida ma anche con sacche d'aria presenti nelle rugosità superficiali;
- l'energia superficiale di una superficie chimicamente eterogenea, è la media pesata (sulla frazione superficiale di quella determinata specie) delle energie dei materiali che la compongono[4].

Nell'immagine 1.7 è mostrata l'interfaccia di contatto liquido-aria-solido nel modello di Cassie-Baxter che come si può notare, differisce dall'interfaccia in figura 1.4 per il fatto

che in questo caso il liquido non è in contatto unicamente con il solido all'interfaccia, ma anche con l'aria.

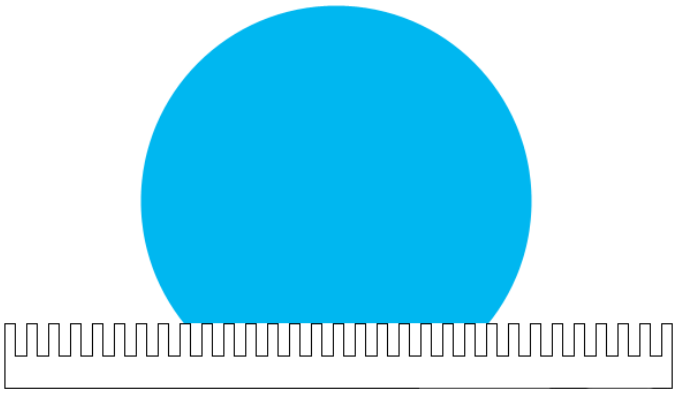

Figura 1.7: *Configurazione descritta dal modello di Cassie-Baxter. Immagine tratta da: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Cassie-Baxter.png. Data di ultimo accesso: 18/10/2021.*

Prendendo un sistema in cui sono presenti frazioni di tre materiali si può dire che l'angolo di contatto reale (θ_{CB}) è [13]:

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 + f_3 \cos\theta_3 \tag{1.12}$$

dove:

- f_1 è la frazione superficiale del primo materiale che compone il composito;
- f_2 è la frazione superficiale del secondo materiale che compone il composito;
- f_3 è la frazione superficiale del terzo materiale che compone il composito;
- θ_1 è l'angolo che la goccia forma con il primo materiale;
- θ_2 è l'angolo che la goccia forma con il secondo materiale;
- θ_3 è l'angolo che la goccia forma con il terzo materiale;
- θ_{CB} è l'angolo di Cassie-Baxter medio della liquido sul composito.

Essendo f_1, f_2, f_3 frazioni del solido in questione, si ha che f_1+f_2+f_3=1.
Se invece si ricade nel caso di figura 1.7, ovvero con la presenza di sacche d'aria nelle asperità, è possibile tenerne conto considerandola come una frazione del solido totale (f_{LA}) e ponendo il $\cos\theta_{LA} = 1$, infatti, combinando l'equazione di Wenzel 1.11 con la 1.12 si può scrivere [7]:

$$\cos\theta_{CB} = r f_{SL} \cos\theta + f_{SL} - 1 \tag{1.13}$$

dove f_{SL} è la frazione di liquido in contatto con il solido. Si può facilmente notare che se $f_{SL} = 1$ e che quindi non è presente aria tra le asperità, si ricade nell'equazione di Wenzel

1.11.

Un'interessante considerazione da fare è quella di valutare la dipendenza dell'angolo θ_{CB} dal fattore di rugosità a diversi valori di f_{LA}. Si può notare che per angoli minori di 90° la variazione del coefficiente di rugosità può portare una superficie a cambiare il suo comportamento da idrofilica a idrofobica e viceversa. Questo non avviene per angoli di contatto superiori a 90° dove invece la variazione del fattore di rugosità porta a un enfatizzazione della caratteristica della superficie, mentre, non causa nessuna variazione della natura dell'interazione nel caso di angoli pari a 90° [7]. Il ruolo della frazione di aria presente nelle asperità è molto simile a quella del coefficiente di rugosità, ovvero, esalta le caratteristiche della superficie nel caso di materiale idrofobico, mentre, tende a modificare la natura delle superfici idrofiliche in idrofobiche. Si può quindi concludere che, per una superficie ideale che per sua natura è idrofobica, l'aumento di rugosità e della frazione di aria presente nelle asperità, può portarla ad assumere caratteristiche superidrofobiche, quindi con angoli di contatto maggiori di 150°.

La dipendenza sopra-descritta è mostrata nei grafici 1.8.

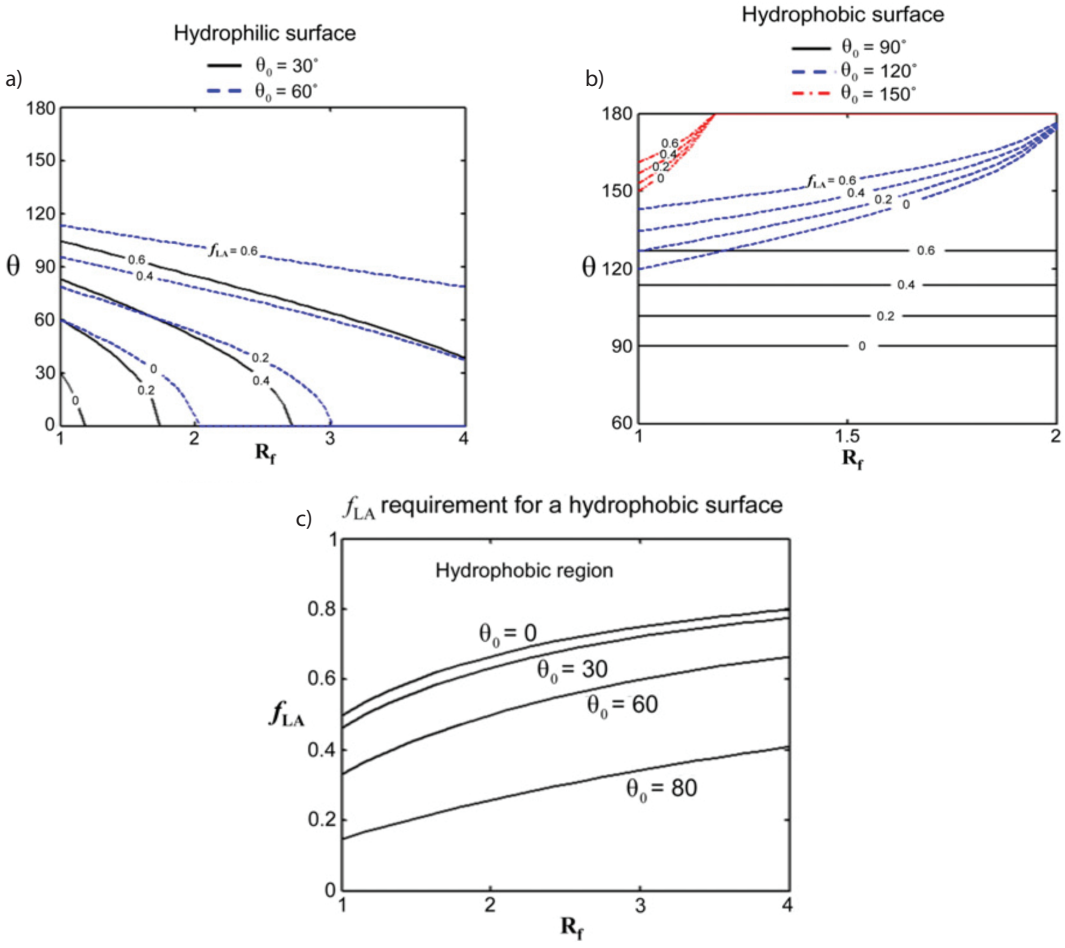

Figura 1.8: *a) Dipendenza dell'angolo di contatto per superfici idrofiliche dal fattore di rugosità a diverse frazioni di aria nelle asperità. b) Dipendenza dell'angolo di contatto per superfici idrofobiche dal fattore di rugosità a diverse frazioni di aria nelle asperità. c) F_{la} necessaria per ottenere caratteristiche di idrobibicità da una superficie idrofilica in funzione del fattore di rugosità. Immagine tratta da [12].*

Ritornando al concetto di isteresi dell'angolo di contatto, a questo punto è possibile fare delle interessanti considerazioni circa la dipendenza di quest'ultimo dalla rugosità e dalla frazione dell'interfaccia solido-liquido [1]. Si può scrivere che:

$$\theta_{adv} - \theta_{rec} = \sqrt{f_{sl}} r \frac{\cos\theta_{r0} - \cos\theta_{a0}}{\sqrt{2(r\cos\theta + 1)}} \tag{1.14}$$

dove θ_{r0} e θ_{a0} sono gli angoli di avanzamento e recessione per superfici lisce riferite al medesimo sistema. Come è facile notare dall'equazione sopra mostrata, per un interfaccia solido-liquido che rispetta la configurazione di Wenzel, il valore della frazione di interfaccia solido-liquido è uguale a 1, questo comporta che, aumentando la rugosità superficiale anche l'isteresi dell'angolo di contatto tenderà ad aumentare causando una maggiore difficoltà nel rotolamento della goccia. La situazione è invece differente se si considera un interfaccia che rispetta la condizione di Cassie-Baxter, dove il valore della frazione di interfaccia solido-liquido è compresa tra 0 e 1, infatti, in questo caso, piccoli valori di f_{sl} garantiscono contemporaneamente un ampio angolo di contatto e una piccola isteresi dello stesso.
Da queste considerazioni risulta evidente che la condizione di Cassie-Baxter è fondamentale per l'ottenimento di tutte le caratteristiche richieste dalla superidrofobicità, ma essendo una condizione non stabile è possibile incorrere nella transizione verso il regime di Wenzel. Valutando la differenza tra il modello di Wenzel e quello di Cassie-Baxter, è possibile stabilire le condizioni che determinano la transizione tra la configurazione rappresentata in figura 1.7, dove sono presenti sacche di aria tra goccia e superficie del solido (descritta dal modello Cassie-Baxter) e la configurazione in figura 1.4, con la goccia in contatto unicamente con la superficie del solido (descritta dal modello di Wenzel).
Localmente quando la goccia entra in contatto con la superficie viene deformata dall'interazione con le asperità, infatti, se si considera una superficie nanostrutturata formata da pilastri equispaziati, si avrà che nella zona tra due pilastri diagonalmente adeacenti, la goccia subisce la massima deformazione (δ). Se tale deformazione eguaglia l'altezza del pilastro, allora la goccia entra in contatto con la superficie ricadendo nel caso del modello di Wenzel. La deformazione mostrata in figura 1.9 può essere scritta come [3]:

$$\delta = \frac{(\sqrt{2}P - D)^2}{R} \tag{1.15}$$

dove R è il raggio della goccia mentre D e P sono mostrati in figura 1.9.

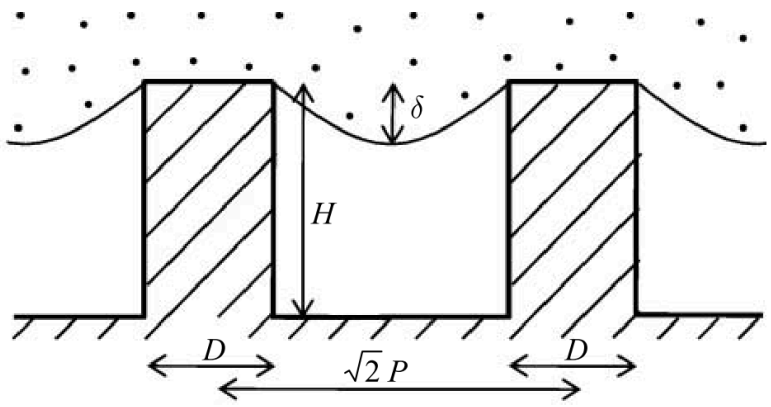

Figura 1.9: *Rappresentazione dei pilastri presenti in un ideale superficie nanostrutturata. Immagine tratta da [3].*

La velocità con cui la goccia tocca la superficie è un parametro essenziale nella definizione della configurazione finale dell'interfaccia, esiste infatti una velocità critica oltre la quale l'interfaccia evolve verso la configurazione di Wenzel [14]. Per valutare la velocità critica è di fondamentale importanza considerare le pressioni in gioco quando la goccia entra in contatto con le asperità della superficie. Se si considera una goccia perfettamente sferica è possibile correlare la sua curvatura alla pressione all'interno della stessa secondo l'equazione di Laplace [14]:

$$P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{16\gamma\delta}{(\sqrt{2}P - D)^2} \tag{1.16}$$

Dal momento che si stanno valutando gli effetti dinamici va introdotta la pressione dinamica (rappresenta l'incremento di pressione derivante dalla energia cinetica del fluido), definita come [14]:

$$P_d = \frac{1}{2}\rho v \tag{1.17}$$

dove, ρ è la densità del liquido e v è la velocità della goccia.
Eguagliando le due pressioni si ottiene la velocità critica [14]:

$$v = \sqrt{\frac{32\gamma H}{\rho(\sqrt{2}P - D)^2}} \tag{1.18}$$

dove, H è l'altezza delle asperità.
Come è possibile notare dall'equazione, più i pilastri sono lontani più la velocità decresce rendendo meno stabile la configurazione di Cassie-Baxter.

1.2.3 Teorie alternative

Nel tempo sono stati sviluppati dei modelli alternativi a quelli classici descritti in precedenza, con l'obbiettivo di rafforzare e stabilizzare lo stato di superidrofobicità di una superficie mediante particolari tipi di nanostrutturazioni superficiali.

Strutture Gerarchiche

Il modello delle strutture gerarchiche porta delle modifiche alle già esistenti formule di Wenzel e Cassie-Baxter e si basa su osservazioni di strutture superidrofobiche naturali, le quali presentano più gradi di nanostrutturazione. Si è osservato che, aumentando i gradi di nanostrutturazione la condizione di superidrofobicità diventava più stabile [4].
Un esempio di struttura gerarchica è mostrata in figura 1.10 dove è presente un primo pilastro micrometrico con delle strutture nanometriche sulla superficie .

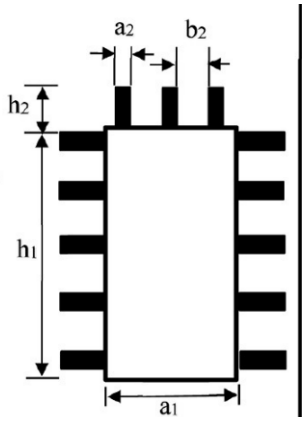

Figura 1.10: *Esempio di struttura gerarchica. Immagine tratta da [4].*

Le nanostrutturazioni secondarie garantiscono una diminuzione della frazione dell'interfaccia solido-liquido che garantisce un aumento dell'angolo di contatto, mentre, le microstrutturazioni primarie hanno ruolo nel controllo del regime di bagnabilità e dell'isteresi dell'angolo di contatto [7]. Facendo riferimento alla figura è possibile scrivere le equazioni di Wenzel 1.19 e Cassie-Baxter 1.20 modificate come [4]:

$$\cos\theta_W = \left(1 + \frac{4A_1}{(a_1/h_1)}\right)\cos\theta \tag{1.19}$$

$$\cos\theta_{CB} = A_1(\cos\theta + 1) - 1 \tag{1.20}$$

dove, h_1, a_1, b_1 sono mostrati in figura 1.10 mentre A_1 è la frazione delle asperità solide in contatto con il liquido ed è definita come $A_1 = \frac{1}{[(b_1/a_1)+1]^2}$ [7].

Strutture Frattali

I frattali sono degli oggetti matematici particolari, dove sono presenti ripetizioni infinite su scala sempre più piccola delle intere strutture o di una parte di esse. Un esempio di struttura frattale è la curva di Kock mostrata in figura 1.11 dove si possono notare cinque iterazioni, ovvero la ripetizione di triangoli equilateri più piccoli sui lati dei triangoli primari.

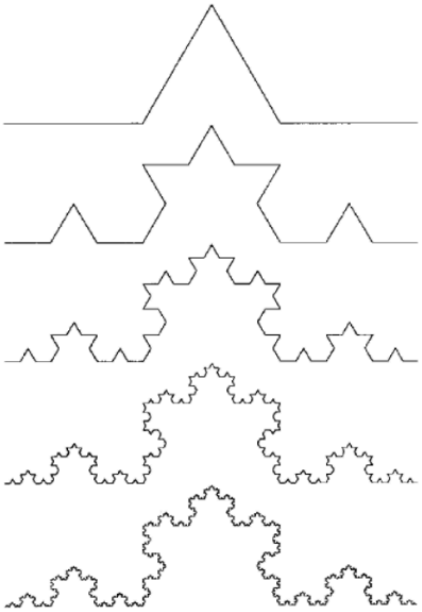

Figura 1.11: *Rappresentazione della curva di Kock. Immagine tratta da [7].*

Il concetto di frattale è stato introdotto per la prima volta da Benoit B. Mandelbrot [15] ed è stato dimostrato che possono imitare delle strutture naturali. Ne è un esempio la foglia di Loto che se osservata al microscopio elettronico mostra una sorta di struttura ripetuta che come detto nella parte iniziale del capitolo le garantisce ottime proprietà di superidrofobicità e autopulizia [7].
Da allora si è cercato di imitare artificialmente tali strutture naturali per ottenerne le medesime proprietà e sono state proposte delle equazioni modificate rispetto a quelle standard di Wenzel 1.11 e Cassie-Baxter 1.12, in modo da tenere conto dell'iterazione della struttura [4].

$$\cos\theta_W = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos\theta \tag{1.21}$$

$$\cos\theta_{CB} = f_{sl}\left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos\theta - f_{la} \tag{1.22}$$

dove:

- L è la dimensione della scala massima del frattale;
- l è la dimensione della scala minima del frattale;
- D è la dimensione di Hausdorff ed è un numero tipico di ogni struttura frattale.

Come si può notare dalle formule modificate, il fattore di rugosità standard r è stato sostituito con $\left(\frac{L}{l}\right)^{D-2}$ che descrive la struttura frattale in questione.

1.3 Realizzazione di superfici superidrofobiche

Come visto nelle sezioni precedenti l'ottenimento della superidrofobicità è possibile adoperando sinergicamente materiali idrofobici e superfici nanostrutturate che ne enfatizzano le proprietà. Operativamente sono possibili due approcci per ottenere superfici superidrofobiche: partire da una superficie composta da un materiale idrofobico e creare su di essa una nanostrutturazione, oppure modificare chimicamente con un materiale idrofobo una superficie precedentemente nanostrutturata.
Tra le tecniche di modifica superficiale si possono trovare: Etching chimico, Plasma etching, tecniche litografiche e modifiche laser [16].

Etching chimico

Questa tecnica sfrutta delle soluzioni acide o basiche per attaccare la superficie del substrato di interesse e creare cosi una nanostrutturazione superficiale [16]. Successivamente al trattamento i substrati sono trattati superficialmente in modo da depositarvi lo strato idrofobico.
In un lavoro di Qian e Shen [17] è stato usato l'etching chimico per nanostrutturare la superficie di un substrato di alluminio, il quale è stato successivamente immerso in una soluzione contenente un fluorosilano (materiale per sua natura idrofobo). Tale trattamento ha permesso di ottenere una superficie superidrofobica con angoli di contatto di circa 160°.

Plasma etching

E' una tecnica che sfrutta l'azione di un plasma generato all'interno di una camera in vuoto, dove viene insufflata una specifica mistura di gas per attaccare un substrato su cui è stata preventivamente posizionata una maschera. Le tecniche per generare una maschera sono molteplici, nel capitolo 3 verrà analizzata nel dettaglio la tecnica del dewetting di film sottili essendo quella utilizzata in questo lavoro di tesi. La mistura di gas e appositamente scelta in modo da attaccare selettivamente il substrato di interesse.
Il plasma etching verrà approfondito nel capitolo 3 in quanto è stato sperimentalmente utilizzato in questo lavoro di tesi.
In un lavoro di Barshilia e Gupta [18] è stato usato un plasma di ossigeno e argon per trattare una superficie di PTFE, riuscendo ad ottenere angoli di contatto di 158° con un trattamento di 4 ore.

Tecniche Litografiche

Le tecniche litografiche rivestono un'importanza particolare nell'ambito dell'elettronica, in quanto è la tecnica più utilizzata per realizzare percorsi circuitali nell'industria dei semiconduttori. La litografia si basa sul trasferimento di un pattern su un resist polimerico (preventivamente depositato su un substrato), il quale se irradiato tramite una specifica

radiazione modifica la sua struttura chimica (per esempio reticolando). Segue una fase di sviluppo, ovvero, di rimozione con l'ausilio di solventi specifici del resist non irradiato e successivamente tramite tecniche di etching, questo pattern viene trasferito al substrato. In base alla metodologia di sensibilizzazione del resist si possono suddividere varie tipologie di tecniche litografiche: fotolitografia, litografia a fascio elettronico e litografia a raggi X [16].

Modifiche laser

La modifica della rugosità superficiale tramite l'ausilio di un fascio laser ha importanti vantaggi, in quanto permette un ottimo controllo della rugosità dalla micro alla nanoscala tramite la variazione della potenza, inoltre è un processo veloce e molto flessibile in quanto può essere impiegato con un ampia gamma di materiali [19]. Le tipologie di laser utilizzati per questi processi sono a impulsi ultraveloci, tipicamente al nano o femtosecondo

Capitolo 2

Deposizione di film tramite Magnetron sputtering

In questo capitolo si descrive la strumentazione utilizzata per la deposizione dei film sottili, nella fattispecie il plasma sputtering. Dapprima verrà fornita un'introduzione al principio di funzionamento e si descriveranno poi le tipologie di configurazioni di processo possibili e i materiali utilizzati. Successivamente verrà trattata la parte sperimentale svoltasi con questa strumentazione, in particolar modo verrà studiata la dipendenza degli spessori dei film depositati dai parametri di processo quali potenza, tempo di deposizione e pressione di lavoro.

2.1 Plasma

Prima di entrare nel merito della tecnica utilizzata è necessario analizzare il principio fisico su cui essa si basa, ovvero, la generazione di un plasma. Tale trattazione sarà utile anche per i capitoli successivi dove si tratterà la tecnica di Dry-Etching nota come Reactive Ion Etching (RIE).
Il plasma è un gas ionizzato, tipicamente generato all'interno di una camera a vuoto dove viene iniettata una piccola quantità del gas da ionizzare in un range di pressioni che va da 0.015 a 133 Pascal[20]. All'interno della camera sono presenti due elettrodi, un anodo ed un catodo tra i quali viene applicata una differenza di potenziale in corrente continua tale da generare il movimento degli elettroni degli atomi del gas presente in camera (Break-down del dielettrico). Gli elettroni vengono attratti dall'elettrodo positivo e quando essi entrano in contatto con gli atomi del gas insufflato nella camera, ne causano, tramite collisione anelastica, la ionizzazione. Questo avviene se l'elettrone possiede un energia maggiore del potenziale di ionizzazione del gas in esame, proprio per questo motivo si necessità di un preciso range di pressione, infatti, se la pressione è troppo alta l'elettrone non viene accelerato a sufficienza dal potenziale a causa del cammino libero medio troppo basso affinché esso raggiunga un energia tale da ionizzare il gas. Di contro a pressioni troppo basse l'elettrone non incontrerebbe atomi di gas da ionizzare nel suo percorso fino

all'anodo, andando semplicemente a collidere con quest'ultimo.
La ionizzazione del singolo atomo del gas genera quindi uno ione e un secondo elettrone i quali risentiranno del campo elettrico applicato tra i due elettrodi e quindi verranno accelerati rispettivamente verso l'elettrodo negativo e positivo , tale processo avviene per ogni singolo elettrone o ione presente all'interno della camera. Gli elettroni generati sono però destinati ad essere catturati sull'anodo, a ricombinarsi con gli ioni e a diffondere attraverso le pareti della camera da vuoto [21], quindi è necessaria un ulteriore sorgente di generazione di elettroni per fare in modo che il plasma si autosostenga. La generazione ulteriore di elettroni e garantita dal processo di emissione di elettroni secondari, derivanti dall'impatto degli ioni sul catodo. Quando il quantitativo di elettroni persi eguaglia quello degli elettroni generati si raggiunge uno stato stabile, in cui la zona di camera tra i due elettrodi assume le caratteristiche di un buon conduttore[21], acquisendo il bagliore tipico del plasma. La colorazione del plasma, essendo dipendente da fenomeni di eccitazione e rilassamento degli atomi, varia in base alla tipologia di gas insufflato all'interno della camera. Raggiunta la condizione di stabilità, nella zona di bagliore, si ha che il potenziale assume un valore costante. Dalla figura in basso si può notare l'andamento del potenziale tra i due elettrodi nel caso di un tipico plasma utilizzato per etching o sputtering deposition.

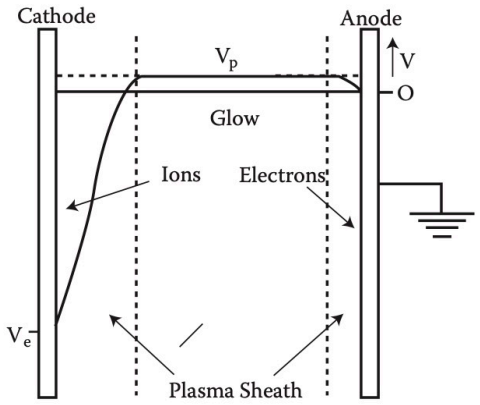

Figura 2.1: *Andamento del potenziale tra anodo e catodo. Immagine tratta da: [21].*

L'andamento del potenziale risulta dapprima crescente nella zona vicina al catodo, questa porzione di plasma viene definita come "cathode dark space" (zona di buio catodica), successivamente la curva si appiattisce assumendo un valore di potenziale leggermente positivo tipico della zona di bagliore o "negative glow" (la zona di potenziale costante è quella che propriamente viene definita plasma), per poi ritornare a zero in prossimità dell'anodo[21]. Presso l'anodo è presente la seconda zona di buio definita come "Anode dark space" (zona di buio anodica).
Le aree di buio presenti tra gli elettrodi sono delle porzioni di camera dove gli elettroni non posseggono abbastanza energia da causare fenomeni di ionizzazione ed eccitamento e quindi appaiono scure. La positività del potenziale nella zona centrale può essere spiegato con considerazioni di tipo cinetico [21], infatti, avendo gli ioni una velocità inferiore

rispetto agli elettroni a causa della loro massa, il loro flusso risulta nettamente più basso rispetto a quello degli elettroni. L'implicazione diretta di tale ragionamento è che il plasma perde elettroni con una velocità maggiore rispetto agli ioni acquisendo una leggera carica positiva.
Come è stato precedentemente detto, le condizioni di generazione del plasma hanno una forte dipendenza dalle condizioni presenti all'interno della camera, in particolar modo è stato fatto riferimento alla dipendenza dalla pressione come parametro discriminante per l'acquisizione di energia da parte degli elettroni responsabili della ionizzazione del gas. La pressione non è l'unico parametro che entra in gioco nel processo, infatti, altre grandezze sono di cruciale importanza per identificare le condizioni operative:

- Differenza di potenziale tra anodo e catodo
- Distanza tra anodo e catodo
- Gas da ionizzare

Per quanto riguarda il potenziale, risulta evidente la dipendenza da quest'ultimo, essendo la grandezza responsabile dell'accelerazione degli elettroni nella camera. Esiste però un preciso potenziale di soglia al di sopra del quale si verifica il breakdown del dielettrico. Tale potenziale che è funzione della pressione all'interno della camera, dalla distanza tra gli elettrodi e dal tipo di gas utilizzato, è calcolato come:[20]:

$$V_b = \frac{A(Pd)}{(C + ln(Pd))} \tag{2.1}$$

dove: P [Torr] e d [cm] sono rispettivamente pressione nella camera e distanza tra gli elettrodi mentre A e C sono delle costanti di proporzionalità dipendenti dal gas [20]. Il grafico in basso mostra il voltaggio di brackdown in funzione del prodotto $P \cdot d$ (Pressione per distanza). Le curve cosi ottenute vengono dette curve di Pashen:

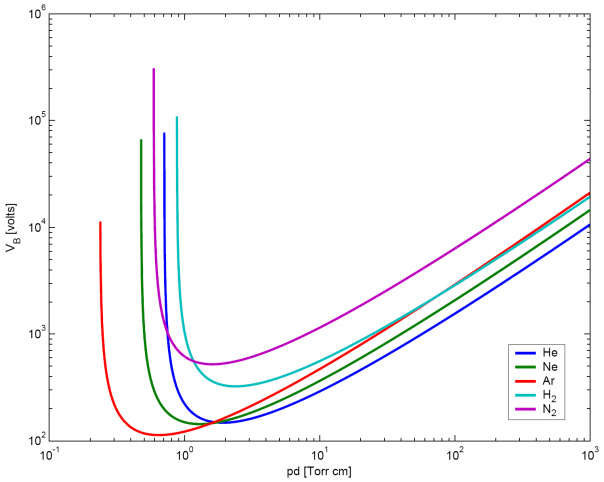

Figura 2.2: *Curva di Paschen per diversi gas. Immagine tratta da: https://www.micro-la.com/open/tech-pills/40/plasma, data di ultimo accesso 22/07/2021.*

Come si evince dall'immagine, esiste un preciso valore del prodotto $P \cdot d$, dipendente dal gas di processo, tale per cui il voltaggio di breackdown è minimo. Anche se la condizione di minimo rappresenta la situazione ideale di lavoro, come si vedrà in seguito, per applicazioni dove si sfrutta l'azione del plasma per depositare materiale su un substrato presente sull'anodo, le condizioni operative si discostano dall'idealità per permettere dei rate di deposizione più elevati.
Nelle applicazioni di dry etching e sputtering che verranno approfondite nelle sezioni successive l'azione del plasma viene sfruttata per erodere substrati posti sul catodo tramite l'azione degli ioni del gas che, accelerati dalla carica negativa presente sul catodo, impattano sul substrato e per trasferimento di energia strappano atomi dalla superfice. Il fine ultimo di questo processo, nel caso dello sputtering, non ha lo scopo di erodere il materiale ma di ridepositarlo sotto forma di film sottile su un substrato posizionato sull'anodo. La criticità nell'usare plasmi in corrente continua per queste applicazioni, sorge quando il materiale da attaccare o da ridepositare (sempre posto sul catodo) è un isolante, in questo caso, non avendo la capacità di smaltire la carica positiva proveniente dagli ioni del plasma, il materiale tende a caricarsi positivamente e quindi a repellere gli ulteriori ioni in arrivo, portando non solo alla mancata azione di erosione ma anche allo spegnimento del plasma.
Per ovviare ovviare a tale problematica si è iniziato a sviluppare dei plasmi che funzionassero in corrente alternata. Utilizzare una tecnologia di questo tipo porta a far si che nel momento in cui si inizia ad accumulare carica sul materiale dielettrico si inverta la polarità degli elettrodi, permettendo cosi la scarica del dielettrico. Tipicamente un elettrodo viene collegato a un generatore di corrente alternata mentre l'altro a terra, la frequenza di oscillazione della correte alternata deve essere abbastanza alta in modo che la metà del suo periodo sia più breve della velocita di carica del materiale dielettrico [21] (in base alla normativa vigente, la frequenza utilizzata è pari a 13.56 MHz). Il processo fisico alla base della generazione del plasma in RF è il medesimo di quello precedentemente descritto per il caso DC, l'unica differenza risiede nel fatto che gli elettroni in questo caso non sono attratti unicamente verso un'elettrodo ma si muovono all'interno della camera seguendo il moto dettato dal cambiamento di polarità della corrente, mentre, per quando riguarda gli ioni, essi risultano troppo pesanti per seguire l'andamento della polarità. Il plasma in corrente alternata si può autosostenere senza l'ausilio dell'emissione di elettroni secondari da parte del catodo, proprio perché gli elettroni generati non vanno persi ma rimangono nella zona tra gli elettrodi grazie all'inversione di polarità e causano cosi la ionizzazione del gas.

2.2 Analisi del funzionamento dello Sputtering

Lo sputtering è una tecnica che fa parte della famiglia delle deposizioni fisiche da fase vapore (PVD) ed è una tra le tecniche più utilizzate per la deposizione di film sottili nel

settore industriale dei semiconduttori o dei ricoprimenti superficiali. In molte applicazioni lo sputtering è preferito alla deposizione tramite evaporazione perché permette l'utilizzo di una più ampia classe di materiali, permette un miglior ricoprimento morfologico del substrato e una migliore adesione con lo stesso [21]. Il principio di funzionamento si basa sul trasferimento di energia dagli ioni presenti nel plasma (generato in una camera mantenuta a pressioni di circa $0,01$ Pa) a un target con la composizione del materiale che si intende depositare, posto sul catodo, comportando l'emissione di atomi dello stesso. La situazione è diversa nel caso di sputtering reattivo, dove la composizione del target non è quella del film finale per via dell'azione chimica di specifici gas reattivi insufflati nella camera.
Gli atomi liberi cosi generati tendono a ridepositarsi ovunque all'interno della camera a causa della metodologia di espulsione che avviene in modo casuale (trasferimento di energia cinetica degli ioni al target), quindi anche sul substrato da ricoprire, tipicamente posizionato sull'anodo della camera. Un esempio di geometria della camera dello sputtering è mostrata in figura 2.3

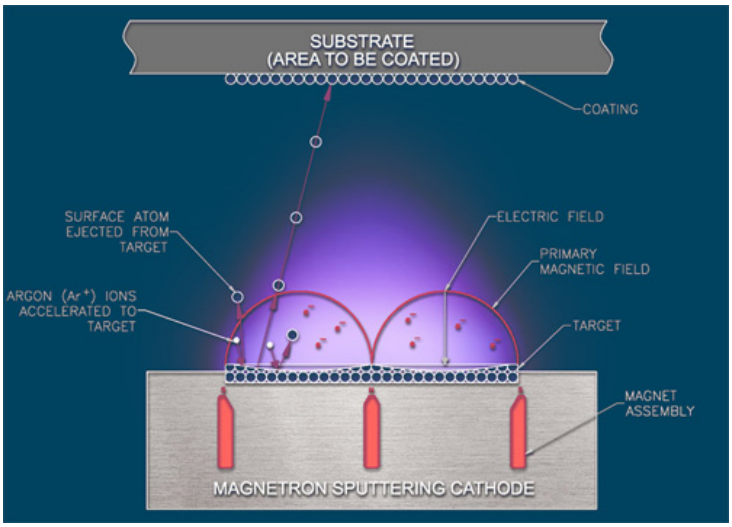

Figura 2.3: *Rappresentazione della geometria interna della camera da sputtering. Immagine tratta da: https://it.wikipedia.org/wiki/Polverizzazione_catodica, data di ultimo accesso: 13/05/2021*

L'energia degli ioni in arrivo sul target determina in modo stringente la tipologia di interazione che può verificarsi con il materiale del target. A energie inferiori a 3-5 eV, le particelle in arrivo vengono riflesse o fisisorbite. Ad energie comprese tra 4 e 10 eV, si verificano migrazione superficiale e danni superficiali. A energie >10 eV (ad esempio, da 5 a 5000 eV), si verificano riscaldamento del substrato, danni alla superficie ed espulsione del materiale, ovvero sputtering o incisione ionica. A energie ancora più elevate ovvero 10.000 eV, si verifica l'impianto di ioni, cioè il doping [21]. Un parametro fondamentale da considerare quando si lavora con questa tecnica è la resa di sputtering (Sputtering yield S), ovvero, il rapporto tra atomi emessi su ioni incidenti. Tale rapporto dipende da vari parametri di processo come mostrato in figura 2.4.

Factor		Effect on Sputter Yield S
Target material	Binding energy U	Higher U means lower S
	Atomic number $Z_{material}$	Higher Z means lower S
Sputtering gas	Atomic number Z_{gas}	S increases for heavier gases
	Incident energy E	S increases for higher energy
Geometry		S reaches a maximum 20–30° of glancing

Figura 2.4: *Impatto sulla resa di sputtering delle diverse condizioni operative. Immagine tratta da [21].*

La resa dipende sia dal materiale del target che dal gas utilizzato per generare il plasma (oltre che da caratteristiche geometriche riguardanti l'angolo di incidenza degli ioni sul target), questo è spiegato da considerazioni di tipo energetico, infatti, a parità di materiale da erodere, ioni più pesanti tendono a trasferire più energia al target incrementando la resa. Per quanto riguarda il materiale da erodere, di contro, si osserva un decremento della resa per atomi più pesanti e per materiali con energia di legame maggiore.
L'importanza della resa di sputtering risulta evidente quando si vanno a considerare i rate di deposizione dei vari materiali, i quali risultano proporzionali a tale valore.
Nella tabella in basso sono mostrate le rese di sputtering in un plasma di Argon per i tre materiali trattati in questo lavoro.

Materiale	Resa di sputtering
Cu	1,751
Cr	1,131
Ti	0,577

Figura 2.5: *Resa di sputtering a 500eV in plasma di Argon per i tre materiali trattati.*

La quantità di materiale emessa dal catodo è dipendente anche da altre variabili di processo, mostrati nell'equazione seguente [21]:

$$W = \frac{K \Delta V i}{P d} \tag{2.2}$$

dove:

- W è la quantità di materiale emessa dal catodo;
- P è la pressione all'interno della camera;
- ΔV è la d.d.p. applicato tra anodo e catodo;
- d è la distanza tra anodo e catodo;
- i è la corrente di scarica;

- K è una costante di proporzionalità.

Risulta abbastanza evidente il perché della dipendenza da questi parametri, infatti, per quanto riguarda la d.d.p., si ha che un suo aumento comporta un'accelerazione ad energia più elevata degli ioni. Ragionamento analogo può essere fatto per la pressione che essendo collegata alla quantità di particelle nella camera va ad influenzare il cammino libero medio degli ioni o degli atomi emessi all'interno della camera.
La qualità del film depositato dipende anch'essa dai parametri di processo, principalmente pressione in camera e distanza tra gli elettrodi. Pressioni elevate garantiscono una maggiore facilità nella generazione di un plasma che si autosostenga essendoci più particelle da ionizzare, di contro, pressioni di lavoro più basse garantiscono un'adesione migliore del film grazie alla maggiore energia posseduta dagli atomi e una minore contaminazione del film da parte delle molecole presenti in camera. Per ottenere un film uniforme è richiesta una certa distanza fra anodo e catodo che è dipendente dalla grandezza del target utilizzato, nella fattispecie, per target piccoli, <15 cm di diametro, la distanza ottimale è di qualche centimetro, mentre, per target più grandi la distanza sale a decine di centimetri [22].
Come anticipato nella sezione 1.1, è possibile avere due tipologie di sistemi di generazione del plasma: in corrente continua (DC) e in alternata (AC), questa suddivisione è prettamente dovuta alla tipologia di materiale che si intende depositare, infatti, per il trattamento di materiali dielettrici non è possibile adoperare il plasma in corrente continua a causa dell'accumulo di carica sul target che interromperebbe il processo di etching dello stesso. Tale criticità viene risolta con l'ausilio della corrente alternata che, grazie all'inversione di polarità, permette la scarica del dielettrico durante il processo. L'immagine seguente mostra una rappresentazione delle due configurazioni.

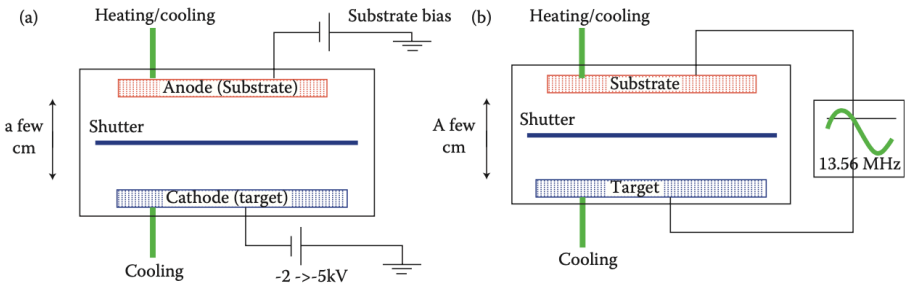

Figura 2.6: *Schematizzazione di un sistema di sputtering in a) DC b) AC. Immagine tratta da [21].*

Esiste anche un'altra tipologia di sputtering chiamata "Magnetron sputtering" che sfrutta la mutua azione di un magnete posto sotto al target e del campo elettrico instaurato tra gli elettrodi per costringere gli elettroni a percorrere delle rotte elicoidali (secondo la legge di Lorentz) di raggio [22]:

$$r = \frac{mv \sin\theta}{e^{-}B} \tag{2.3}$$

Dove m è la massa dell'elettrone, v è la velocità degli elettroni (impressa dal campo elettrico), θ è l'angolo di emissione, e è la caria dell'elettrone e B è l'intensità del campo di induzione magnetica [22].
L'effetto complessivo è quello di garantire agli elettroni un cammino più lungo prima dell'impatto con l'anodo in modo che essi riescano a generare più fenomeni di ionizzazione all'interno della camera. Un effetto secondario ma comunque positivo di questa tecnica è quello del minor riscaldamento del substrato dovuto all'impatto elettronico [21] [22].
Il vantaggio maggiore di questa configurazione è quello di permettere il sostentamento del plasma anche a pressioni molto basse (fino a 0,06 Pa [21]), portando con se tutti i vantaggi delle deposizioni a bassa pressione descritti precedentemente, in termini di rate di deposizione e qualità del film depositato.

2.3 Deposizione di film sottili

La deposizione di film sottili è stata eseguita sfruttando un magnetron sputtering con tre sorgenti (quindi tre target differenti inseribili nella camera) in corrente alternata della Moorfield Nanotechnology, equipaggiato con una pompa rotativa per il basso vuoto e una turbomolecolare per il medio-alto vuoto, collegate in serie per permette di raggiungere l'alto vuoto, fondamentale per la deposizione.
Il lavoro sperimentale riguardante lo sputtering è consistito nella deposizione di diversi materiali, nella fattispecie Rame, Cromo e Titanio al variare dei parametri di processo quali tempo di deposizione, pressione e potenza. Tutte le deposizioni sono state eseguite adoperando un plasma di Argon.
Questa prima parte del lavoro di tesi è stata eseguita principalmente per l'ottenimento di curve di deposizione dei materiali più utilizzati dal gruppo di ricerca, agevolando cosi l'utilizzo dello strumento ma anche per analizzare la dipendenza dello spessore del film al variare dei parametri fondamentali gestibili dall'utente.
Le deposizioni sono state eseguite previo trattamento di "presputtering" o pre-pulizia del target, con tempistiche variabili in base al materiale a alla loro tendenza a formare ossidi molto compatti e in breve tempo. Le pulizie sono state eseguite con il campione inserito all'interno della camera ma mantenendo gli shutter chiusi, impedendo al flusso di atomi provenienti dal target di raggiungere il substrato.

2.3.1 Preparazione substrati

Operativamente le deposizioni sono state eseguite su un wafer di silicio (figura 2.7) preventivamente diviso in pezzi di dimensione *1 mm x 1 mm* tramite punta diamantata (per clivaggio), successivamente alla fase di taglio i substrati sono stati sottoposti a tre step di sonicazione in acetone, etanolo e acqua distillata per 5 minuti ciascuno, in modo eliminare eventuali tracce di impurità derivanti dal taglio o proprie del substrato.
Su ogni substrato prima dell'inserimento nella camera di deposizione è stata tracciata

una linea con un pennarello ad inchiostro non indelebile che è stata poi in seguito rimossa mediante bagno in EtOH andando così a creare uno scalino e permettere quindi la misurazione dello spessore.

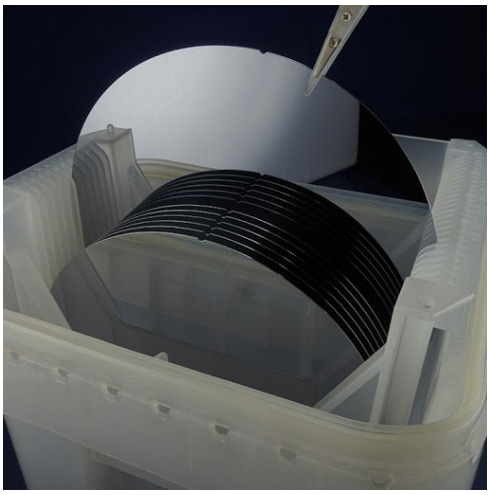

Figura 2.7: *Immagine che mostra wafer di silicio simili a quello da cui si sono ricavati i substrati.*

2.3.2 Misurazione degli spessori

Per quanto riguarda la misura degli spessori depositati è stato adoperato un profilometro della Taylor Hobson che ha permesso di eseguire del misure lungo un singolo asse e restituire, tramite la variazione di forza risentita dalla punta dello strumento (a contatto con il campione), l'andamento dell'altezza dello spessore. Come detto in precedenza la misura è stata eseguita sullo scalino risultante dalla rimozione della linea eseguita a monte della deposizione e successivamente dal grafico restituito dallo strumento. Eseguendo una media delle altezze nella zona depositata e in quella non depositata, è stato possibile ricavare gli spessori dei vari film. Nei dati ottenuti bisogna considerare comunque un errore nell'ordine di qualche nanometro a causa dell'alta sensibilità dello strumento alle vibrazioni circostanti, le quali causano una misura rumorosa.

Dipendenza dal tempo

Dalla teoria, ci si aspetta che la dipendenza dello spessore del film rispetto al tempo di deposizione, in condizioni di pressione, potenza e distanza target-substrato costanti, sia di tipo lineare. E' quindi possibile ricavare un rate di deposizione espresso come spessore di materiale depositato per unità di tempo. Per questioni legate alla sensibilità del profilometro, sono stati scelti tempi di deposizione piuttosto lunghi, nella fattispecie 350, 500 e 700 secondi che, considerando le diverse rese di sputtering dei tre materiali, sono stati ritenuti idonei per una corretta misurazione degli spessori. I dati ottenuti dalle misurazioni con il profilometro sono stati riportati in grafico e successivamente, tramite software di analisi, è stata calcolata la retta di regressione ai minimi quadrati (figura 2.8).

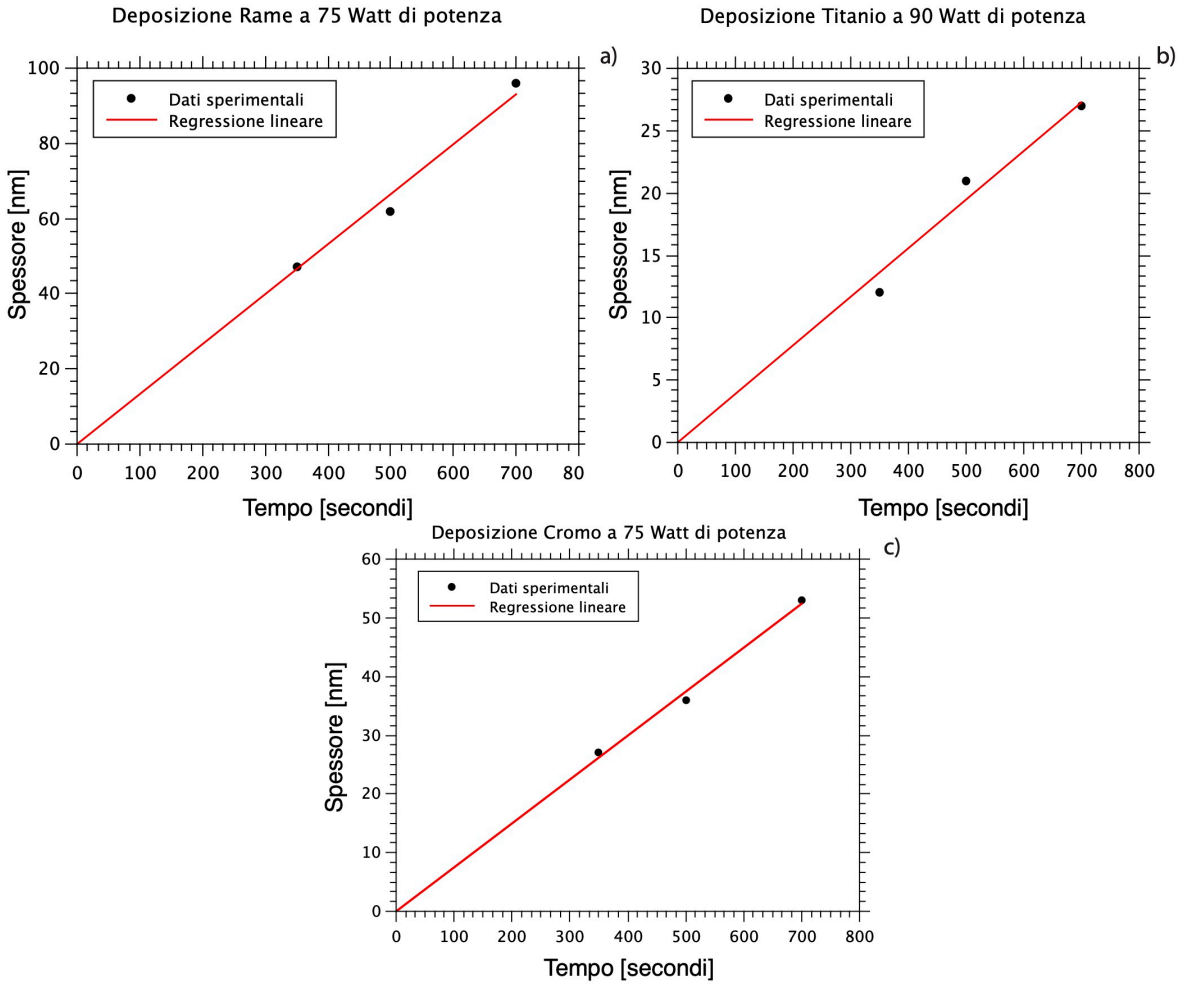

Figura 2.8: *Spessore depositato in funzione del tempo di processo per a) Rame, b) Titanio e c) Cromo. Deposizioni effettuate a 1 Pa.*

Come si evince dai grafici è stato utilizzato come quarto punto sperimentale l'intersezione degli assi, questo perchè, la non linearità della deposizione è presente solo nei primi secondi quando inizia a formarsi il primo layer atomico, quindi, nelle tempistiche normalmente utilizzate, si può considerare nulla questa prima fase. Le deposizioni di Rame e Cromo sono state eseguite a 1 Pascal e 75 Watt di potenza (corrispondenti al 50% della potenza massima dello strumento), mentre per quanto riguarda il Titanio si è deciso di adoperare una potenza maggiore di circa 90 Watt (60% della potenza dello strumento) a causa della resa di sputtering nettamente inferiore rispetto agli altri due materiali. Un'altra particolarità che ha distinto i diversi materiali trattati è stato il tempo di pre-pulizia del target durante la prima deposizione, infatti, se per il Rame, l'ossido superficiale che si viene a formare sul target, viene eliminato dopo circa 90 secondi di deposizione (a 50 Watt), per quanto riguarda il Cromo, ma soprattutto il Titanio, i tempi richiesti sono nettamente maggiori. In particolare sono stati necessari 350 secondi a 60 Watt per il Cromo e 700 secondi a 70 Watt per il Titanio. Questa differenza è dovuta alla tendenza del Cromo e del Titanio a passivarsi formando uno strato ossidico superficiale molto compatto e quindi molto difficile da eliminare. Dall'adattamento lineare sui dati dei tre materiali possiamo

ricavare il rate di deposizione del singolo target a una determinata potenza e pressione. I dati sono mostrati nella tabella 2.9.

Materiale	Pressione (Pa)	Potenza (Watt)	Rate di deposizione (Å/sec)
Cu	1	75	1,33
Cr	1	75	0,75
Ti	1	90	0,39

Figura 2.9: *Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati.*

Come volevasi dimostrare le velocità di deposizione dei 3 materiali rispecchiano la loro resa di sputtering riportata nella tabella 2.5.

Dipendenza dalla potenza

La dipendenza dello spessore dalla potenza, facendo riferimento all'equazione 2.2 risulta lineare. Le deposizioni sono state eseguite a tre potenze differenti, ovvero 75, 90 e 104 Watt e successivamente sono stati misurati gli spessori con la metodologia descritta in precedenza. I dati ottenuti dalle misure profilometriche sono stati graficati e linearizzati in funzione della potenza come mostrato nei grafici sottostanti (figura 2.10).

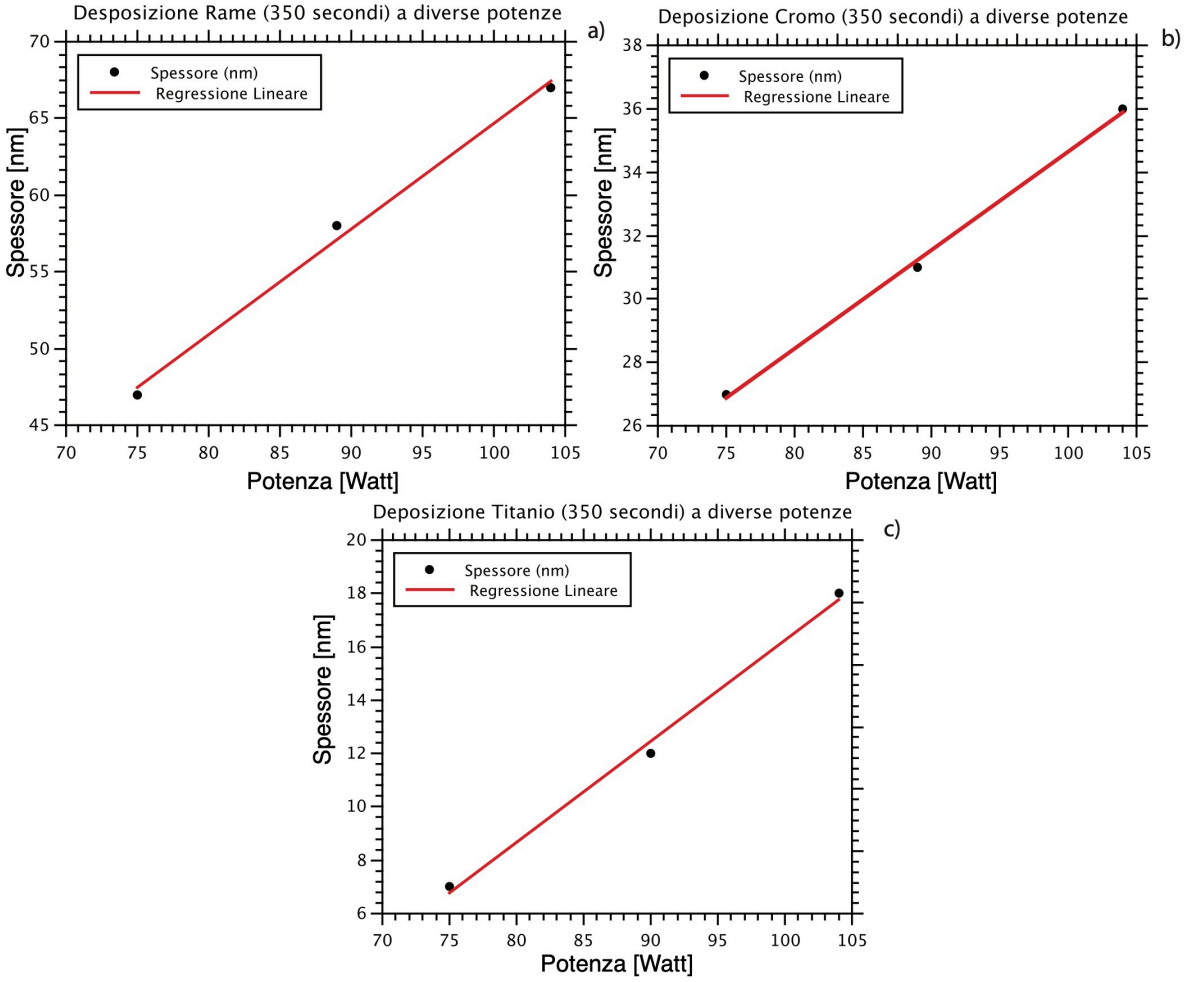

Figura 2.10: *Spessore depositato in funzione della potenza per a) Rame, b) Cromo e c) Titanio. Deposizioni effettuate a 1 Pa.*

Un interessante considerazione che si può fare sui grafici è che la retta non passa per l'origine degli assi per nessuno dei tre materiali ma esiste una potenza tipica per ogni materiale sotto la quale non si innesca il fenomeno di rimozione di atomi dalla superficie del target e quindi di deposizione di materiale sul substrato. Appurata precedentemente la dipendenza lineare dal tempo di deposizione è possibile, anche in questo caso, estrapolare il rate di deposizione a diverse potenze come riportato nella tabella sottostante.

Materiale	Potenza (Watt)	Pressione (Pa)	Rate di deposizione (Å/sec)
Cu	90	1	1,66
Cu	104	1	1,91
Cr	90	1	0,89
Cr	104	1	1,03
Ti	75	1	0,2
Ti	104	1	0,51

Figura 2.11: *Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati.*

Dipendenza dalla pressione

Sempre osservando l'equazione 2.2, risulta una proporzionalità di tipo inverso tra lo spessore depositato e la pressione di lavoro. La verificare di tale dipendenza è stata effettuata eseguendo la deposizione a tre pressioni differenti (1,2 e 3 Pa) per ognuno dei tre materiali, mantenendo costanti la potenza e il tempo di deposizione. Le deposizioni di Rame e Cromo sono state effettuate ad un potenza di 75 Watt per 350 secondi mentre, per il Titanio, a causa del suo sputtering yield inferiore, si sono sfruttate potenze e tempi maggiori, ovvero si è lavorato a 104 watt per 700 secondi, questo è servito ad agevolare la misura dello spessore altrimenti troppo sottile per la rilevazione da parte del profilometro. Dai risultati ottenuti dalle misure si è riscontrata una decrescita dello spessore all'aumentare della pressione in camera ma, come si evince dai grafici sottostanti, non si è ottenuto un grafico tipico di un iperbole ma la diminuzione dello spessore risulta, anche se presente, non risulta seguire un andamento di tipo $\frac{1}{x}$. Si noti che le linee di congiunzione tra i punti in figura hanno significato di "guide for eyes".
Il discostamento dei dati sperimentali dall'andamento teorico può essere spiegato dal fatto che, se da una parte, un'aumento di pressione comporta che una minore quantità di materiale raggiunga il substrato per un impedimento fisico derivante dall'aumento del numero di specie gassose presenti nella camera, d'altra parte, una pressione maggiore garantisce un aumento della corrente ionica tra anodo e catodo e quindi una maggiore erosione del target (per via del maggior numero di specie ioniche generate).
Anche in questo caso è possibile ricavare i rate di deposizione dei 3 materiali alle tre differenti pressioni, come mostrato in tabella 2.13.

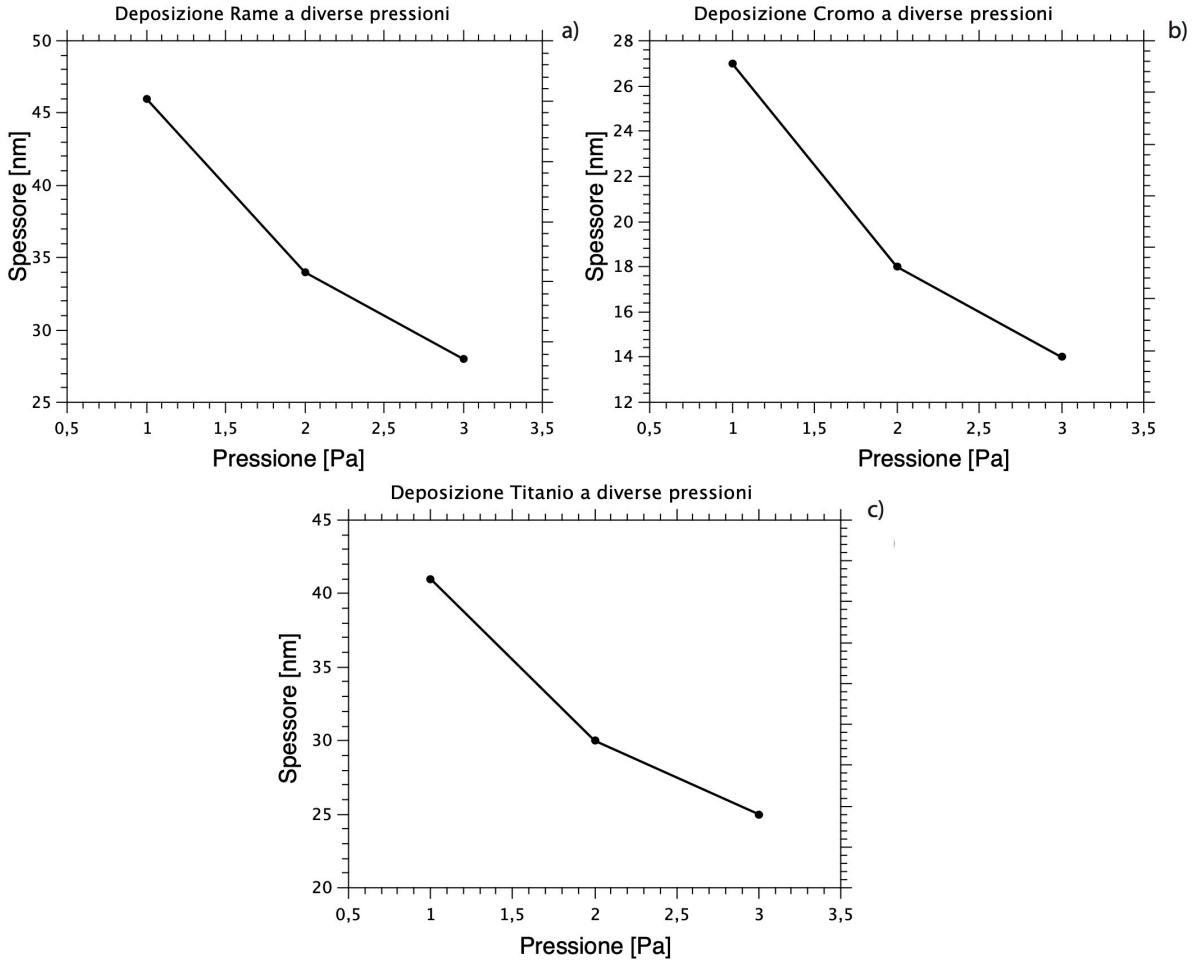

Figura 2.12: *Spessore depositato in funzione della pressione di lavoro per a) Rame, b) Cromo e c) Titanio. Le deposizioni sono state effettuate a 75 Watt per 350 secondi nel caso di Rame e Cromo mentre a 104 Watt per 700 secondi nel caso del Titanio.*

Materiale	Potenza (Watt)	Pressione (Pa)	Rate di deposizione (Å/sec)
Cu	75	2	0,97
Cu	75	3	0,8
Cr	75	2	0,51
Cr	75	3	0,4
Ti	104	2	0,42
Ti	104	3	0,35

Figura 2.13: *Rate di deposizione per i 3 materiali analizzati.*

Capitolo 3

Reactive ion etching e dewetting di film sottili

In questo capitolo si analizzerà la tecnica di Dry etching nota come Reactive Ion Etching (RIE), dapprima fornendo una panoramica generale sul funzionamento dello strumento e successivamente entrando nel merito delle prove sperimentali effettuate e dei risultati ottenuti.
Nella seconda parte del capitolo si descriverà il fenomeno del dewetting dei film metallici sottili (depositati con la tecnica di magnetron sputtering) tramite fascio laser, per l'ottenimento di nanoparticelle metalliche utilizzabili come maschera per successivi trattamenti di etching.

3.1 Dry Etching

Le tecniche di nanofabbricazione che sfruttano l'azione di un plasma per erodere dei substrati fanno parte della famiglia Dry etching e sono delle tecniche che, usate in sinergia con processi litografici permettono il trasferimento di pattern su substrati tramite rimozione selettiva di materiale dallo stesso. Il principio alla base del funzionamento è il medesimo di quello della tecnica di deposizione del magnetron sputtering descritta nel capitolo 2. Gli ioni presenti all'interno del plasma vengono accelerati verso l'elettrodo negativo dove viene posizionato il materiale da erodere e tramite trasferimento di energia da parte degli ioni al substrato, si ha la rimozione del materiale per un'azione meccanica erosiva. La differenza sostanziale tra le due tecniche è che il magnetron sputtering è una tecnica di deposizione, quindi il materiale eroso viene ridepositato su un substrato posto sull'elettrodo opposto, mentre in questo caso, l'azione erosiva del plasma è volta al trasferimento di un pattern su un substrato, generalmente fornito di una maschera preventivamente applicata sullo stesso (come mostrato in figura 3.1).

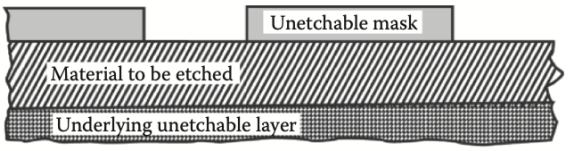

Figura 3.1: *Rappresentazione di una configurazione tipo di un substrato da attaccare con il RIE. Immagine tratta da [21].*

Il Dry etching si differenzia dalle tecniche di Wet etching, dove vengono adoperate soluzioni che generano una corrosione preferenziale del substrato rispetto alla maschera, perché permette di ottenere delle azioni erosive più anisotropiche, ovvero, una velocità di rimozione del materiale nella direzione perpendicolare che è nettamente maggiore rispetto alla rimozione nella direzione parallela al substrato. Questo è dovuto al fatto che gli ioni vengono accelerati preferenzialmente lungo una direzione, la quale determina l'orientamento dell'etching. L'azione anisotropica permette di evitare i cosiddetti undercutting (mostrati in figura 3.2) ovvero la rimozione del materiale anche al di sotto della maschera, inoltre, essendo una tecnica Dry e che quindi non impiega soluzioni, si ha anche un minore rischio di corrosioni indesiderate [21].

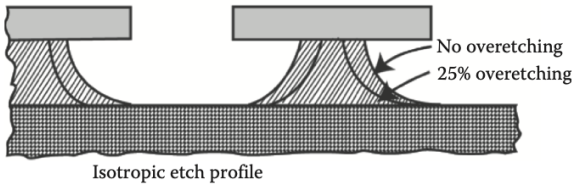

Figura 3.2: *Esempio di undercutting durante un processo RIE. Immagine tratta da [21].*

3.1.1 Reactive Ion Etching

Il RIE è un particolare tipo di tecnica Dry etching che oltre all'azione di rimozione del materiale data dal trasferimento del momento degli ioni, sfrutta anche un'azione chimica in fase gassosa, utilizzando dei composti reattivi specificatamente con il substrato che si intende scavare. Il vantaggio nell'utilizzare gas reattivi è quello di aumentare la velocità di erosione rispetto a un semplice attacco fisico e inoltre l'introduzione di una certa selettività di erosione del substrato rispetto alla maschera [23]. Il processo segue degli step ben definiti: per prima cosa si ha la generazione all'interno del plasma di ioni e radicali reattivi derivanti dal gas di processo insufflato in camera, successivamente, tramite il trasporto verso il substrato e l'interazione di queste specie con il materiale asportato, si verificano le reazioni chimiche che portano alla formazione di sottoprodotti volatili che desorbono dalla superficie erosa [24].
Questa tipologia di processo permette di monitorare la natura dell'attacco passando da un etching caratterizato da un alta isotropia (chimico) ad uno anisotropico (fisico). La differenziazione si ha in base alla tipologia di specie che dominano il processo, infatti, se

l'attacco è guidato dai radicali, quindi specie molto reattive, si avranno caratteristiche chimiche, mentre se il processo è assistito dagli ioni l'attacco presenterà delle caratteristiche fisiche [24]. L'immagine in basso mostra la differenza tra le due metodologie.

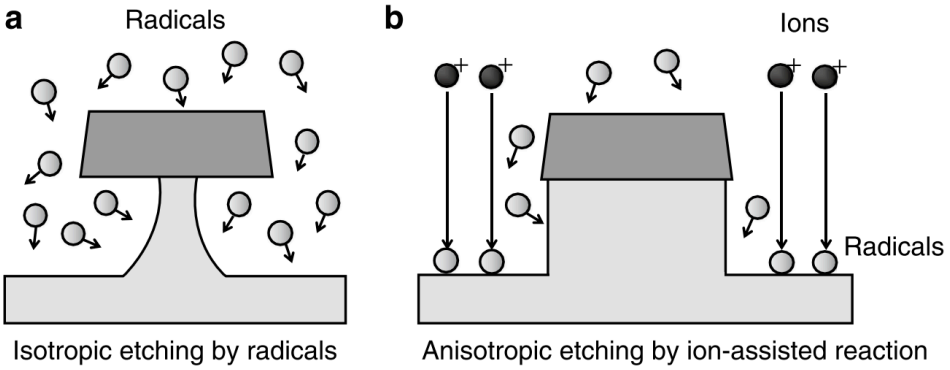

Figura 3.3: *Rappresentazione dei profili riscontrabili in substrati attaccati con un processo a) guidato dai radicali b) assistito dagli ioni. Immagine tratta da [24].*

Se si analizzano sperimentalmente i rate di erosione delle due metodologie sopraindicate si evince una differenza, infatti, in un processo dove viene sfruttata l'azione sinergica dei radicali e degli ioni la velocità di erosione risulta nettamente più alta [24]. La spiegazione più accreditata di questo fenomeno è che gli ioni in arrivo sulla superficie del substrato tendono a riscaldare maggiormente lo stesso, facendo si che le reazioni con i radicali avvengano più velocemente [24]. Nel grafico sottostante viene mostrata la differenza nei rate.

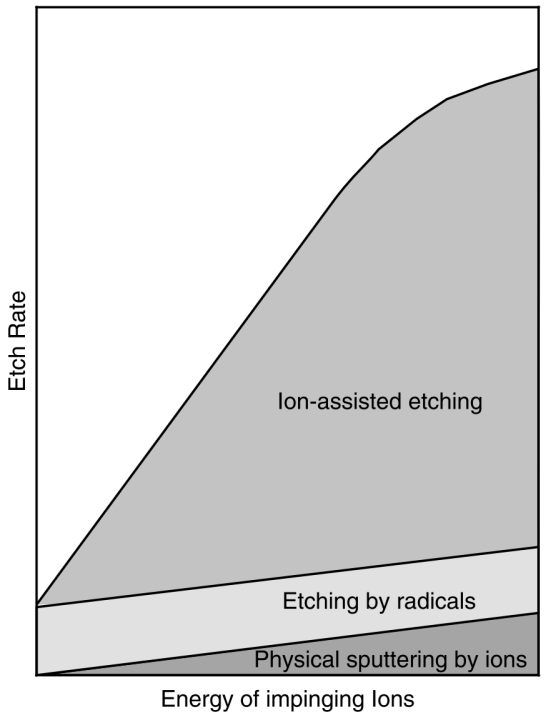

Figura 3.4: *Grafico dell'andamento del velocità di etching in funzione dell'energia degli ioni per le tre diverse metodologie di erosione. Immagine tratta da [24]*

3.2 Interazione luce-materia

Indagare i processi fisici alla base dell'interazione fra onda elettromagnetica e materia è utile per comprendere le sezioni successive, dove, il calore generato da tale interazione viene sfruttato per riscaldare dei film metallici e generare una nanostrutturazione negli stessi.
Un'onda elettromagnetica che interagisce con un materiale genera degli effetti diversi in base alla natura dello stesso, per questo motivo, bisogna suddividere i materiali in tre famiglie: metalli, isolanti e semiconduttori. Questa suddivisione è frutto della struttura delle bande di valenza e conduzione dei materiali in questione.

3.2.1 Bande di energia

La teoria delle bande permette di descrivere il comportamento e l'energia degli elettroni all'interno dei solidi, esse sono frutto della sovrapposizione dei livelli elettronici dei numerosi atomi o molecole che compongono il materiale nel suo complesso. Quando due atomi (per semplicità si considerano due atomi identici) si avvicinano tra di loro per formare un legame, i livelli energetici degeneri che descrivono l'energia degli elettroni dei due atomi, a causa di perturbazioni delle funzioni d'onda dei singoli elettroni, si suddividono in due livelli non più degeneri che vengono chiamati di legame e di anti-legame. Questo fenomeno se ripetuto N-volte (per tutti gli atomi che compongono un materiale), porta alla generazione di N livelli energetici come mostrato in figura 3.5 [25].

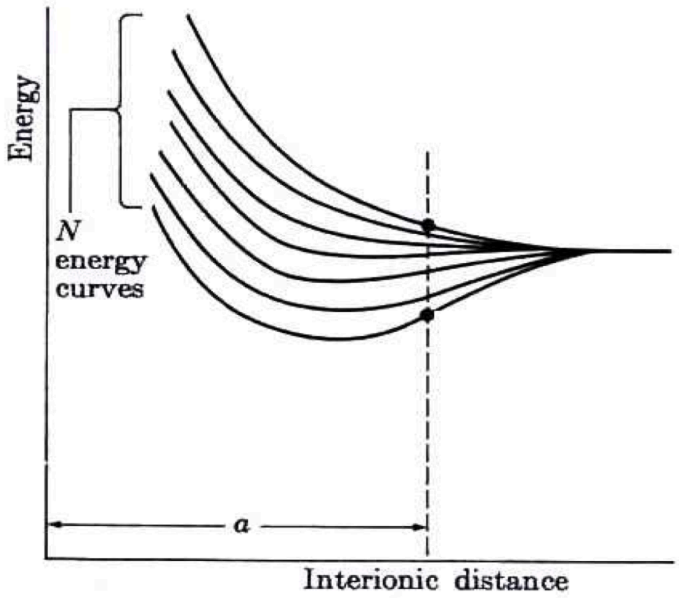

Figura 3.5: *Generazione delle bande di energia a causa dell'avvicinamento degli N-atomi che formano un materiale.*
Immagine tratta da: http://webusers.fis.uniroma3.it/ ~meso/Fisica_solidi2006.pdf. Data di ultimo accesso : 18/10/2021.

Maggiore è il numero di atomi che compongono il sistema, maggiore sarà la densità dei

livelli che si formano, portando alla formazione di una banda continua di livelli energetici. Il numero di bande che si formano dipende dai livelli energetici che possiede il singolo atomo o molecola che compone il sistema finale.
L'insieme di tutti i livelli energetici occupati da elettroni a più alta energia, forma la suddetta banda di valenza, mentre l'insieme dei livelli non occupati a più bassa energia, forma la banda di conduzione. Le bande di energia hanno differente ampiezza in base alla tipologia di elettroni coinvolti nella formazione, tipicamente, le bande formate dalle funzioni d'onda degli elettroni più interni degli atomi sono più strette, a causa di una minore sovrapposizione dei livelli. Le bande sono separate da delle zone che vengono chiamate "bande proibite" ed essenzialmente sono energie che non vengono descritte da alcuna funzione d'onda e che quindi non possono essere occupate da elettroni.
Le bande di valenza e di conduzione sono quelle di maggiore importanza per la descrizione delle proprietà fisiche di un determinato materiale, nella fattispecie si possono distinguere, sulla base dell'estensione della banda proibita tra valenza e conduzione, le tre grandi famiglie di materiali sopracitate.
Nell'immagine 3.6 viene rappresentata la differenza nelle bande energetiche delle tre famiglie di materiali: metalli, isolanti e semiconduttori.

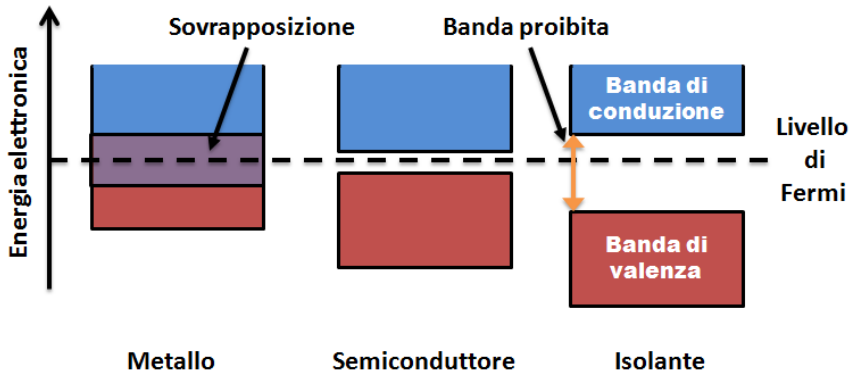

Figura 3.6: *Rappresentazione delle bande di energia per le tre diverse classi di materiali: isolanti, semiconduttori e metalli.*
Immagine tratta da: https://it.wikipedia.org /wiki/Banda_di_conduzione. Data di ultimo accesso: 13/04/21

Se la distanza tra la banda di valenza e conduzione non è superione a circa 1,6 eV, si parla di semiconduttori, infatti, per tali materiali a temperatura ambiente esiste una probabilità non nulla che un'elettrone passi dalla banda di valenza a quella di conduzione tramite agitazione termica. Quando questa distanza assume un valore più elevato il materiale viene definito isolante.
Un ragionamento diverso va fatto per i metalli, dove la banda di valenza e di conduzione sono sovrapposte e quindi gli elettroni sono sempre in grado di passare a un livello energetico infinitesimamente superiore in energia, questa alta mobilità degli elettroni nei metalli è la causa della loro elevata conducibilità elettrica.

3.2.2 Interazione della radiazione con i metalli

La distinzione fatta nella precedente sottosezione, influisce anche sul comportamento di questi materiali quando interagiscono con una radiazione elettromagnetica. Poichè l'obbiettivo di tale sezione è quello di introdurre i concetti fisici utili per spiegare il riscaldamento dei film metallici tramite sorgente laser, si analizzerà prettamente l'interazione della radiazione con quest'ultima classe di materiali.
La capacità di un materiale di trasmettere o assorbire la radiazione è direttamente collegata alla configurazione dei livelli elettronici dello stesso, infatti, se l'energia della radiazione è pari a quella tra due livelli elettronici, il fotone viene assorbito dal materiale e causa una promozione di un elettrone a un livello energetico più alto. Nei metalli puri, non avendo un gap energetico tra gli ultimi livelli occupati e i primi liberi, la radiazione può sempre eccitare gli elettroni a livelli più alti, per frequenze che vanno dall'infrarosso fino a parte dell'ultravioletto. La maggior parte dell'energia assorbita da questi elettroni viene riemessa nella diseccitazione sottoforma di luce riflessa, di energia pari a quella tra i due livelli coinvolti dall'eccitazione (decadimento radiativo), mentre, parte della stessa viene trasformata in calore tramite collisioni tra gli elettroni eccitati liberi di muoversi nel materiale e i fononi (decadimento non radiativo) [26]. Il rilassamento termico e quindi l'interazione tra elettroni e fononi del reticolo è dell'ordine dei picosecondi [26], questo significa che se si usa un laser con durata dell'impulso più elevata di questo lasso di tempo (laser al nanosecondo) [27], gli elettroni e il reticolo raggiungono entrambi la medesima temperatura di equilibrio e quindi l'evento di eccitazione e di rilassamento termico possono essere visti come un unico evento. Nel caso di laser con impulso più veloce (pico o femtosecondo), i due eventi non possono essere trattati come simultanei perchè, tra due impulsi, non si raggiunge l'equilibrio termico e quindi gli elettroni e il reticolo non possiedono la medesima temperatura [26]. Nel caso specifico di questo lavoro di tesi si ricade nel primo caso essendo stato utilizzato un laser al nanosecondo per riscaldare i film metallici.
Per semplicità si analizzerà il caso dei laser al nanosecondo, dove il fenomeno di trasporto di energia all'interno del metallo può essere descritto da un singolo modello di diffusione [28]. L'equazione che descrive l'andamento della temperatura nel materiale soggetto è la seguente [26]:

$$C_i \frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\delta(k_0 \frac{\delta T}{\delta z})}{\delta z} + I_a \alpha exp(-\alpha z) \tag{3.1}$$

dove, z è la direzione perpendicolare alla superficie del metallo [m], I_a è l'intensità del laser [Watt/m^2], α è il coefficiente di assorbimento del materiale, C_i è la capacità termica del reticolo del metallo [J/K] e K_0 è la conduttività termica del materiale [$\mathrm{W} \cdot m^1 \cdot K^1$]. Risolvendo l'equazione 3.1 é possibile ottenere il profilo della temperatura lungo lo spessore del materiale.

3.3 Dewetting di film metallici sottili

I film sottili di dimensioni nanometriche, depositati tramite tecniche di deposizione fisica in fase vapore "PVD" (evaporazione o sputtering), sono alla base dello sviluppo di device per l'industria elettronica. Questi film mostrano un comportamento metastabile, infatti, se si fornisce loro una certa quantità di energia sotto forma di calore, sufficiente a incrementare la mobilità atomica, tendono a evolvere verso una configurazione più stabile [29]. Questa instabilità morfologica si può ripercuotere negativamente sul funzionamento del device finale portando anche a un fallimento dello stesso [30]. La metastabilità dei film è dovuta all'alto rapporto Superficie/Volume e alle condizioni di formazione del film che limitano il movimento degli atomi sul substrato durante la deposizione [31] (un esempio è la deposizione tramite sputtering trattata nel capitolo 2). La forza motrice che guida questo processo, chiamato dewetting, è la minimizzazione dell'energia superficiale tra il film e l'ambiente esterno e tra i film e substrato, questo fa si che il sistema tende ad evolvere verso configurazioni più stabili come possono essere degli agglomerati di materiale (tipicamente sferoidi).
Tale fenomeno che come detto precedentemente in molti casi è un effetto indesiderato, può essere prodotto volutamente e trovare delle applicazioni interessanti in molti altri campi, tra cui: la produzione di "array" di nanoparticelle per sensori, nel campo della catalisi di nanotubi di carbonio [31] e per la produzione di maschere utilizzabili per attacchi tramite RIE.
Il fenomeno del dewetting può essere suddiviso in due sottofamiglie, dipendentemente alla fase in cui si trova il materiale durante il processo: solido o liquido. Tipicamente il dewetting allo stato solido viene eseguito in fornaci o piatti riscaldanti, mentre, per garantire il dewetting allo stato liquido o semplicemente un controllo maggiore sulla zona da trattare, si necessita di strumenti come i laser.

3.3.1 Dewetting allo stato solido

Il processo di Dewetting consiste nella generazione di vuoti all'interno del film continuo, i quali tendono a crescere e ad agglomerare portando alla formazione di isole di materiale e zone di substrato esposto [32]. Nella generazione dei vuoti giocano un ruolo molto importante i bordi di grano presenti nel film metallico, infatti, è proprio nelle zone tra i grani cristallini che si ha la generazione dei vuoti. Questo avviene per un processo di minimizzazione dell'energia superficiale che porta alla formazione di una curvatura della superficie esterna del film e quindi a una rientranza dello stesso verso il substrato [31], come mostrato in figura 3.7.

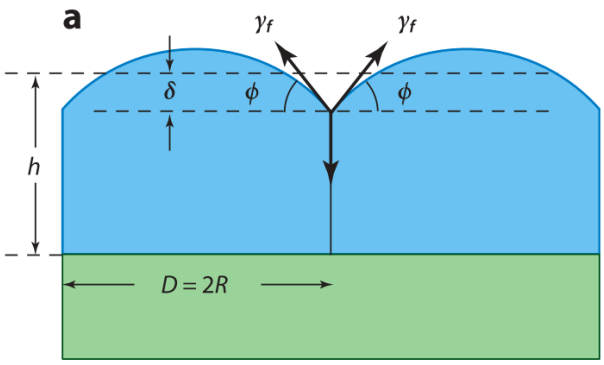

Figura 3.7: *Rappresentazione di un bordo di grano e della rientranza che si genera nelle prime fasi del fenomeno di dewetting. Immagine tratta da [31].*

L'entità di tale rientranza è calcolata in base a considerazioni di equilibrio delle energie superficiali, infatti, facendo riferimento all'immagine di sopra, si può scrivere che:[31]

$$\phi = \sin^{-1}(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_f}) \tag{3.2}$$

dove, γ_{gb} è l'energia interfacciale tra i grani e γ_f è l'energia superficiale. Sempre considerando l'immagine di sopra si può definire la profondità del solco tra i grani δ tale che:

$$\delta = R\frac{(2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi)}{3\sin^3\phi} \tag{3.3}$$

Quando tale profondità raggiunge lo spessore h del layer, il solco arriva fino al substrato e si ha la separazione dei grani[31].
Lo spessore del film è un fattore fondamentale dell'intero processo e determina la temperatura a cui la mobilità degli atomi è abbastanza alta da dare inizio al processo, tale dipendenza è mostrata nel grafico 3.8 [31].

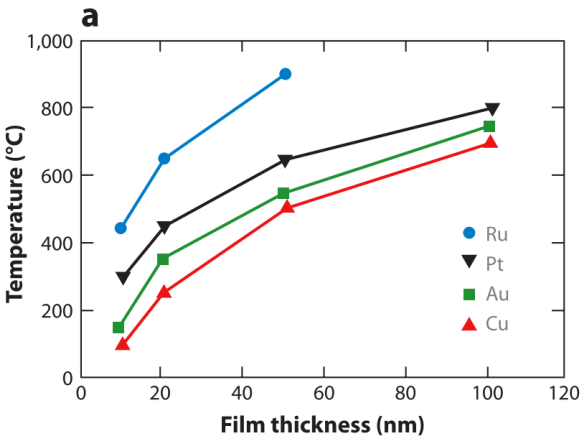

Figura 3.8: *Grafico della temperatura di innesco del dewetting in funzione dello spessore del film per diversi materiali. Immagine tratta da [31].*

In film sottili metallici che presentano stati di stress residui dopo la deposizione (molto

comune riscontrare questa condizione in film depositati con tecniche PVD), la generazione dei vuoti sopra-descritti è facilitata dal parziale rilassamento degli stati di sforzo presenti [31].

3.3.2 Dewetting allo stato liquido

Come detto in precedenza, quando si utilizzano sorgenti di energia laser, non è più possibile parlare di dewetting allo stato solido perchè il film metallico raggiunge la temperatura di fusione. Le dinamica dei due processi sono molto simili solo che in questo caso la mobilità degli atomi è maggiore e quindi il processo risulta più rapido [29]. Il processo di dewetting segue un meccanismo di decomposizione spinodale causato da fluttuazioni nello spessore del film durante il riscaldamento [29], se tali fluttuazioni eccedono una lunghezza d'onda specifica, ricavabile tramite le equazioni di Navier-Stokes, inizia il processo secondo le considerazioni già viste nel caso del dewetting allo stato solido. L'espressione della lunghezza d'onda della fluttuazione critica è mostrata di seguito [33]:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma}{A_H}}h^2 \tag{3.4}$$

dove:

- A_H è la costante di Hamaker, nella quale si tengono conto delle interazioni film-film e film-substrato [J];
- γ è la tensione superficiale del metallo al punto di fusione;
- h è lo spessore del film.

Tale teoria permette di ricavare la dipendenza del diametro degli agglomerati (nanoparticelle) dallo spessore del film tramite l'equazione 3.5 [33].

$$D = \left(\frac{192\pi^2\gamma}{A_H}\right)^{\frac{1}{3}} h^{\frac{5}{3}} \tag{3.5}$$

Tale dipendenza è mostrata nel grafico 3.9.
Con considerazioni simili si può ricavare la dipendenza della densità superficiale delle nanoparticelle dallo spessore, secondo l'equazione sottostante[33].

$$N = \frac{1}{\Lambda^2} = \frac{A_H}{16\pi^3\gamma}h^{-4} \tag{3.6}$$

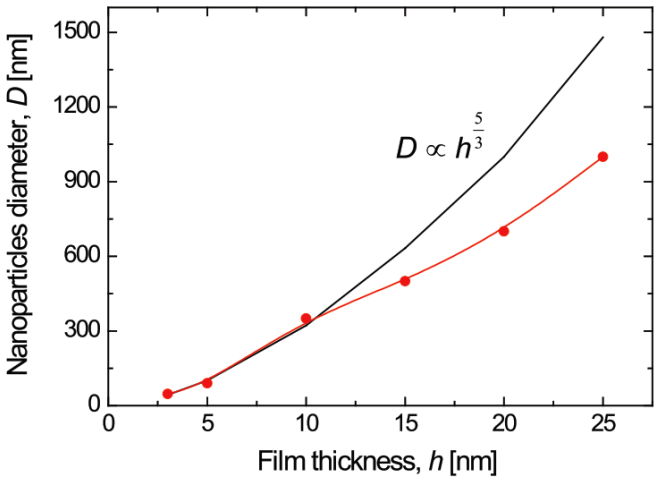

Figura 3.9: *Andamento sperimentale (linea rossa) e teorico (linea nera) del diametro delle nanoparticelle rispetto allo spessore del film per un layer sottile di oro. Immagine tratta da [33].*

3.4 Dewetting di film di Rame e creazione maschere per attacchi RIE

Per questo lavoro di tesi, si è analizzato sperimentalmente il fenomeno del dewetting nel caso specifico di film di rame depositati su vetrini soda-lime per microscopio, in modo da poter sfruttare la morfologia sferoidale, derivante da tale fenomeno, come una maschera per successivi attacchi RIE.
Il riscaldamento del film, nel caso specifico, è stato eseguito con un laser al nanosecondo con fascio nello spettro IR.
Nella fattispecie, è stata analizzata la dipendenza del diametro delle nanoparticelle formatesi tramite dewetting rispetto allo spessore del film metallico di partenza.

3.4.1 Preparazione Substrati

Le deposizione dei film di rame sono state eseguite su vetrini soda-lime da microscopio preventivamente tagliati in pezzi di dimensione 1 mm x 1.5 mm tramite una precision cutter C-100 della bitech, mostrato in figura.

Figura 3.10: *Precision cutter C-100 della bitech utilizzata per il taglio dei vetrini.*

Successivamente è seguito il medesimo processo di pulizia descritto nel paragrafo 2.3.1 per eliminare i residui di olio derivanti dal taglio.
L'immagine 3.11 mostra il vetrino dopo il processo di pulizia.

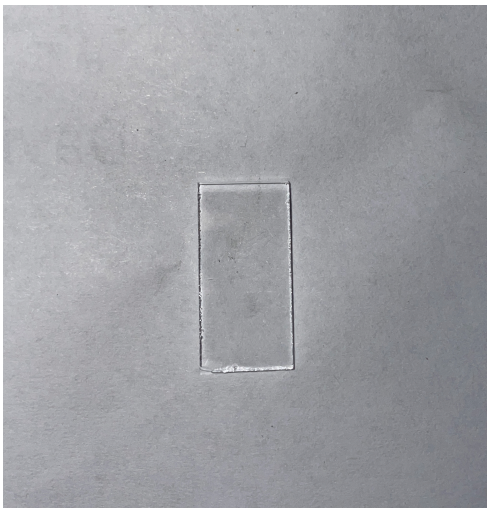

Figura 3.11: *Esempio di vetrino utilizzato per la deposizione dei film di rame.*

3.4.2 Deposizione dei film e trattamento con laser

Per lo studio del fenomeno del dewetting tramite trattamento laser, sono stati depositati 3 diversi spessori di rame: 4, 5, 6 e 7 nm rispettivamente a tempi di deposizione di 30, 38, 46 e 54 secondi. Questi tempi sono stati ottenuti sfruttando le curve di calibrazione estrapolate nel capitolo 2 a pressione di 1 Pa e con una potenza del 50%.
Le modifiche tramite laser dei film depositati sono state effettuate subito dopo la deposizione, questo per evitare l'ossidazione degli stessi e quindi la modifica di un layer ossidico

invece che metallico che avrebbe reagito diversamente alla fase di trattamento con laser. In una prima fase si è eseguita una prova a diverse potenze del fascio laser su 4 vetrini di uguale spessore (5 nm), per evidenziale la potenza ottimale di trattamento che permettesse la formazione delle nanoparticelle senza danneggiare il substrato. I vetrini cosi trattati, sono stati analizzati tramite microscopio elettronico a emissione di campo (FESEM) della Zeiss modello Supra 40 mostrato in figura 3.12.

Figura 3.12: *A sinistra il FESEM Supra 40 della Zeiss, a destra l'interno della camera dello strumento.*

I campioni cosi ottenuti dopo il trattamento, mostrano ampie zone di substrato vetroso esposto, quindi, inserendoli tal quali all'interno del microscopio elettronico, si incorrerebbe in fenomeni di accumulo di carica tipici dei substrati dielettrici. Per evitare questo inconveniente i campioni vengono preventivamente sottoposti a un processo di metallizzazione con cromo tramite magnetron sputtering. La metallizzazione consiste nella deposizione di uno strato conduttivo di pochi nanometri (tipicamente non più di 5 nm) in modo da permettere agli elettroni, utilizzati dal microscopio per sondare il campione, di fluire sulla superficie, evitando il caricamento della stessa. Nel caso in esame sono stati depositati circa 3 nanometri di cromo, sfruttando le curve di calibrazione ottenute nel capitolo 2, a 3 Pascal e a una potenza del 50% per 60 secondi.
Le immagini dei tre campioni, ottenute tramite FESEM utilizzando il detector inlens, sono mostrate in figura 3.13. Come si evince dalle immagini, il campione modificato con il laser impostato sulla potenza minore (caso **a** figura 3.13), mostra una struttura ancora non completamente separata in agglomerati sferici, infatti, anche se presenti, risultano occupare un area nettamente inferiore rispetto alla zona di layer ancora parzialmente continua. Questa caratteristica va ad invertirsi aumentando la potenza del laser, fino ad ottenere una trasformazione completa nel caso **d** della figura 3.13.
Appurata la potenza corretta da utilizzare per ottenere una trasformazione completa, il passaggio successivo è stato quello di andare ad analizzare la dipendenza della dimensione delle nanoparticelle al variare dello spessore dal film.

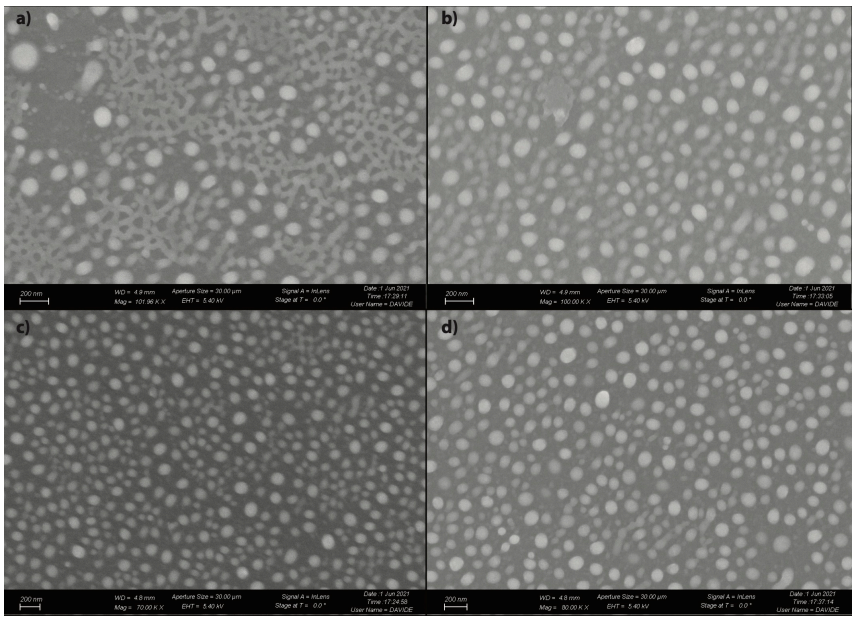

Figura 3.13: *Film di rame da 5nm trattato con laser a diverse potenze: a) 0,4 Watt; b)1 Watt; c)1,4 Watt; d)2 Watt.*

Questo perchè, come dimostrato da Ratautas et al. [33], la dimensione delle nanoparticelle che si formano, quando il processo è completato, è pressochè indipendente dalla potenza del laser adoperato. Le uniche discrepanze dimensionali riscontrabili sono dovute al fatto che a potenze maggiori le nanoparticelle più piccole tendono ad evaporare, spostando leggermente la distribuzione dimensionale a diametri maggiori [33]. Di seguito vengono mostrate le immagini FESEM per i quattro diversi spessori analizzati.

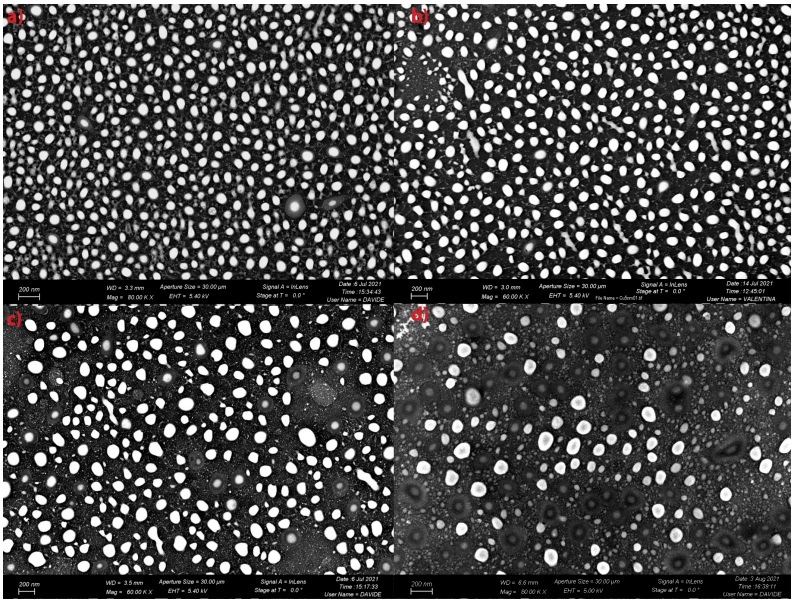

Figura 3.14: *Immagini FESEM delle nanoparticelle formate dopo trattamento laser dei film da: a) 4nm, b)5nm, c)6nm e d)7nm.*
I parametri del laser utilizzati sono : potenza di 2.6 Watts, frequenza di ripetizione impulso di 20KHz, larghezza impulso di 4ns, velocità del fascio di 3mm/sec e distanza tra le linee di scansione di 20 μm.

Sfruttando un programma di analisi di immagini (ImageJ) è stato possibile studiare la dimensione delle nanoparticelle estrapolando il diametro medio al variare dello spessore dal layer.
I dati ottenuti sono mostrati nella tabella in basso.

Spessore film (nm)	Diametro medio nanoparticelle (nm)
4	60
5	89
6	99
7	66

Figura 3.15: *Dimensione media delle nanoparticelle per ogni spessore di film di rame.*

Successivamente i dati relativi ai diametri, estrapolati tramite ImageJ, sono stati utilizzati per creare un istogramma della distribuzione dimensionale delle nanoparticelle per ogni spessore, come mostrato nella figura in basso.

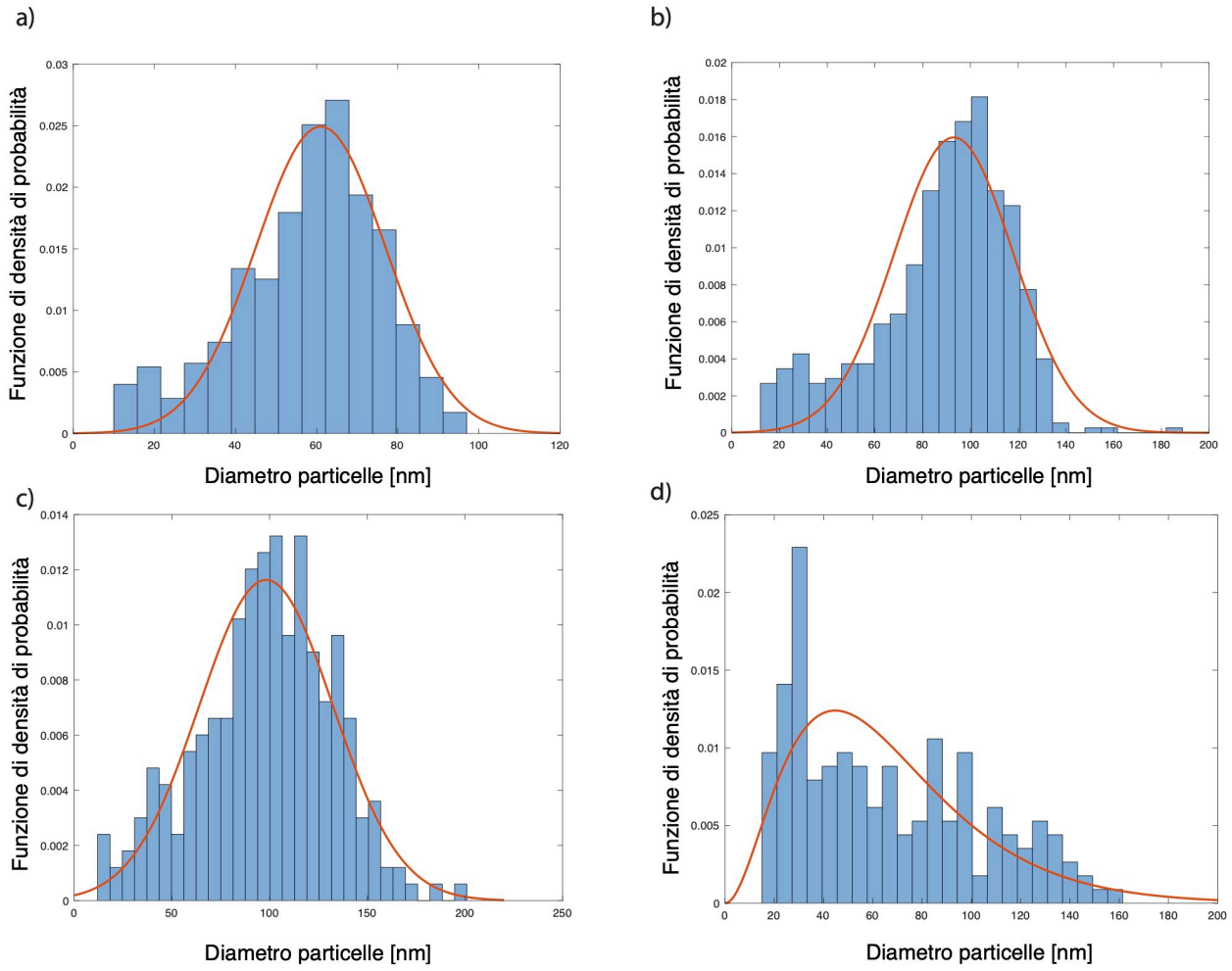

Figura 3.16: *Funzione di densità di probabilità con adattamento gaussiano dei dati, per: a) film da 4nm, b)5nm e c)6nm e d)7nm.*

Dal fitting gaussiano della distribuzione dimensionale è possibile ricavare lo scarto quadratico medio, il quale, risulta aumentare con lo spessore del film.

Per quanto riguarda il layer da 7 nm, non è stato possibile eseguire un fitting gaussiano perchè la distribuzione non risulta simmetrica, infatti, è presente un maggior numero di nanoparticelle a diametri minori e una polidispersione molto alta. Il fitting sul campione da 7 nm è stato quindi eseguito con una distribuzione gamma. Si può facilmente notare che la dimensione della nanoparticelle formate, come visto dal punto di vista teorico, aumenta con lo spessore del layer (figura 3.17). Nel grafico non è stato inserito il campione da 7 nm, perchè mostra una dimensione media delle nanoparticelle troppo bassa (a causa dell'altra polidispersione dimensionale) rispetto agli altri substrati analizzati, causando un inversione nell'andamento crescente dei diametri.

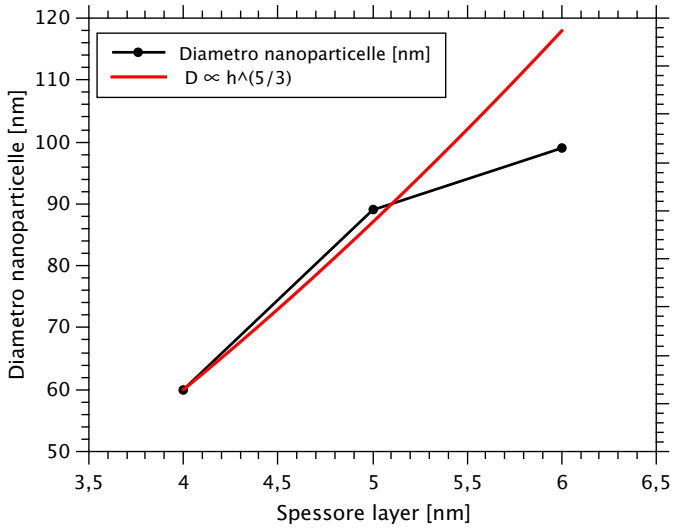

Figura 3.17: *Andamento teorico e sperimentale del diametro delle nanoparticelle in funzione dello spessore del film.*

Se si va ad analizzare nel dettagli il grafico, si evince che l'andamento sperimentale del diametro delle nanoparticelle in funzione dello spessore, non segue quello teorico ma ha una crescita meno marcata, in particolar modo per il layer da 6 nm.
Questo aspetto non è stato totalmente chiarito in questo lavoro di tesi, ma si suppone essere una diretta conseguenza dell'elevata rugosità superficiale dei vetrini utilizzati, che funge da centri di nucleazione del fenomeno del dewetting, modificando la dimensione teoricamente calcolata.
Sui campioni analizzati tramite FESEM è stata preventivamente effettuata, prima della metallizzazione, un'analisi morfologica con l'ausilio di un microscopio a forza atomica (AFM) della Nanonics, modello: Multiview 2000.
Lo strumento è mostrato nella figura 3.18.

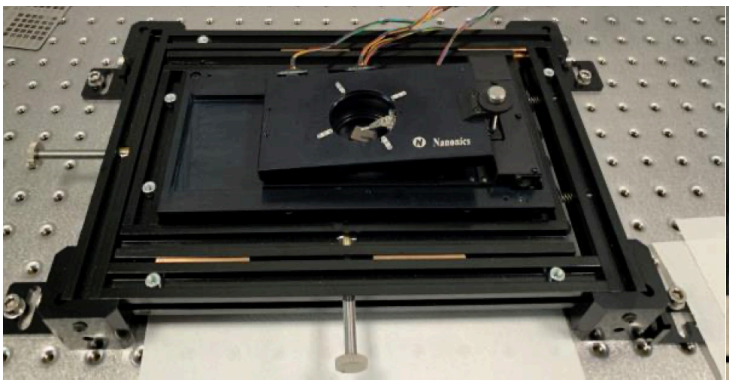

Figura 3.18: *AFM Multiview 2000 della Nanonics, utilizzato per le misure.*

Le immagini risultati delle analisi eseguite sono mostrate in figura 3.19.

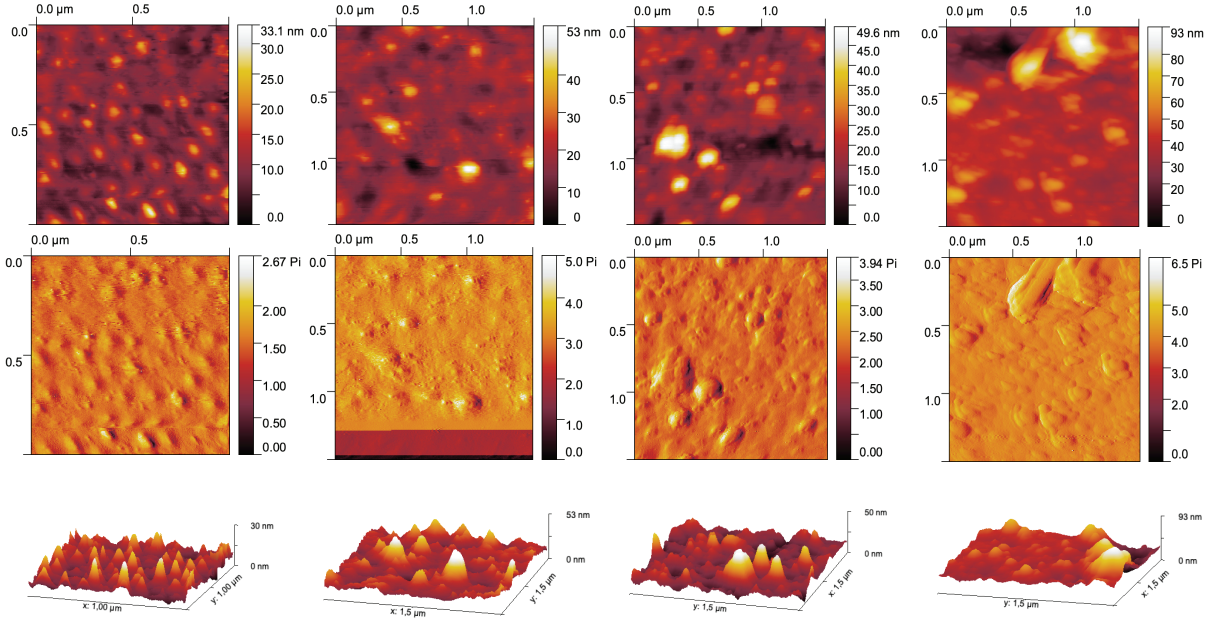

Figura 3.19: *Immagini AFM dei campioni realizzati (da sinistra 4, 5, 6 e 7 nm). Le 4 immagini in alto danno indicazioni sull'altezza delle nanoparticelle, quelle centrali danno indicazioni sulla variazione della fase della punta, mentre quelle in basso danno una visione 3D dell'altezza delle nanoparticelle.*

Dalle analisi emerge un dato in disaccordo con le immagini FESEM, infatti, la dimensione delle nanoparticelle lungo l'asse z (perpendicolare al campione e risultante dall'analisi AFM), risulta inferiore rispetto a quella in x-y (misurata tramite le immagini FESEM). La motivazione di tale incongruenza risiede nel fatto che, l'innalzamento termico causato dal trattamento laser può raggiungere la temperatura di rammollimento del vetro, con il risultato che le nanoparticelle in formazione tendono a sprofondare nel vetro, fuoriuscendo da esso solo parzialmente. Le immagini che mostrano la variazione della fase della punta dello strumento durante la misura, sono utili al fine di identificare il cambio di materiale. Questo permette di ottenere un contrasto tra le zone occupate dalle nanoparticelle di rame e le zone di substrato vetroso esposto.

3.5 Etching tramite RIE di vetro soda-lime

Nelle sezioni precedenti, è stato detto che la tecnica del RIE funziona mediante l'ausilio di apposite misture di gas reattivo insufflate in una camera a una determinata pressione. La tipologia di gas utilizzati varia in base alla chimica del substrato da attaccare, in particolar modo, nel caso di substrati con alto contenuto di Silice (SiO_2), come nel caso in esame di vetro soda-lime, vengono ampiamente utilizzati gas fluorurati, come: CHF_3 e CF_4 [34]. All'interno della camera dello strumento, durante la generazione del plasma, tali gas tendono a dissociarsi, generando ioni fluoro molto reattivi nei confronti della silice [35]. La reazione tra gli ioni generati generati nel plasma e il reticolo della silice, porta alla formazione di una specie gassosa l'SiF_4 che abbandona la superficie del materiale, garantendo il processo di scavo.
L'immagine in basso schematizza il processo sopra-descritto, mostrando i reagenti e i prodotti formati.

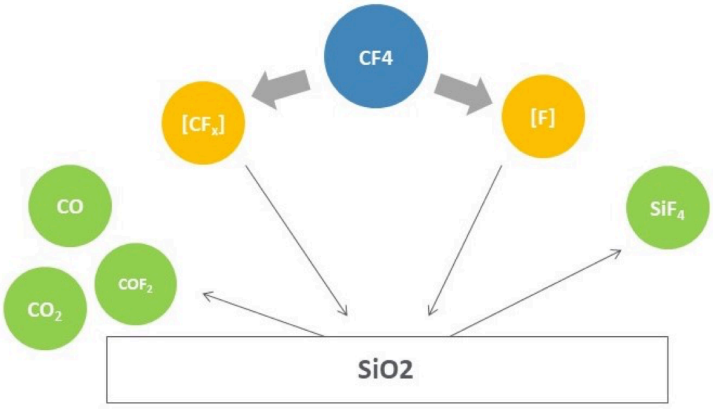

Figura 3.20: *Schema dei reagenti e prodotti che si formano durante un'attacco RIE con gas fluorurati. Immagine tratta da [34].*

Molto spesso nei processi di dry etching oltre alla specie gassosa responsabile della vera e proria reazione con il substrato, viene insufflato nella camera anche un altro gas come O_2, Ar, He, N_2. L'aggiunta di questi gas ha effetti sulle caratteristiche del processo, come: la selettività dello stesso (differenza tra il tasso di etching della maschera rispetto al substrato), la passivazione della superficie e il tasso di etching del substrato [36]. L' argon insieme all'ossigeno sono i due gas più utilizzati in combinazione con i gas fluorurati per scavare la silice, in particolar modo, l'argon enfatizza la controparte fisica dell'etching, aumentando la velocità di scavo ma al contempo dimunuendo la selettività [36].

3.5.1 Ruolo dei parametri di processo

Nel caso in esame di questo lavoro di tesi, si è usufruito del RIE per attaccare i substrati precedentemente realizzati tramite il processo di dewetting. L'intenzione è stata quella di creare una nanostrutturazione degli stessi, sfruttando come maschera le nanoparticelle

formatesi in precedenza. Questa nanostrutturazione, come illustrato nel capitolo 1 e come verrà mostrato nel capitolo successivo, ha come scopo l'enfatizzazione delle caratteristiche di un materiale idrofobo che successivamente verrà depositato sul substrato in questione. Dalle analisi FESEM sui substrati sottoposti a trattamento laser e dalle distribuzioni mostrate in figura 3.16, è emerso come il film da 4nm permettesse di ottenere la distribuzione più simmetrica e meno polidispersa di nanoparticelle (scarto quadratico medio minore) e inoltre, le nanoparticelle risultano più uniformemente distribuite nello spazio. Queste considerazioni hanno portato alla scelta del film da 4nm come substrato su cui eseguire l'attacco RIE.
Il RIE utilizzato è il Samco, modello: RIE-10NR, mostrato in figura 3.21.

Figura 3.21: *Modello di RIE utilizzato nel lavoro di tesi.*

Per l'attacco del substrato è stata sfruttata una miscela composta dal 60% di Ar e dal restante 40% da CHF_3, in particolar modo, i flussi dei due gas in entrata nella camera di processo sono: 30 sccm di Ar e 20 sccm di CHF_3. Le percentuale dei gas utilizzati, sono state scelte sulla base di uno studio di Khairul Alam dell'University of Eastern Finland [36], che ha dimostrato come con questa percentuale di Ar in camera si riduce il fenomeno del microtrencing (differenza nel tasso di scavo tra la parte centrale e le zone laterali della buca scavata), mentre un ulteriore aumento del flusso di tale gas causa una drastica diminuzione del tasso di etching (figura 3.22) e una riduzione sostanziale della selettività [36].
Altri parametri di processo da tenere in considerazione, come è stato già dimostrato per il processo di deposizione di film sottili tramite sputtering (capitolo 2), sono: pressione e potenza. L'aumento della potenza in un processo porta ad un'incremento del tasso di etching ma, di contro, riduce drasticamente la selettività dello stesso[21][36].

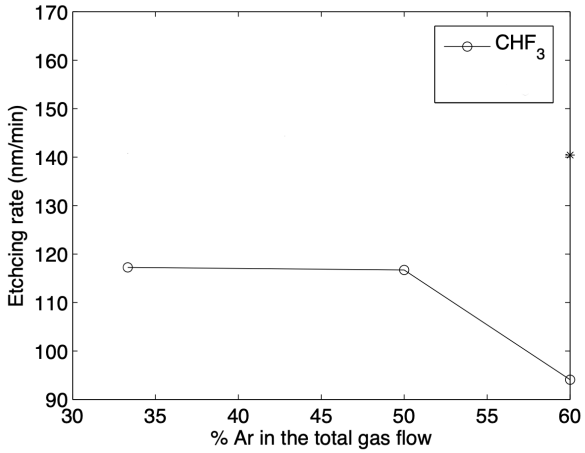

Figura 3.22: *Andamento del tasso di etching in funzione della percentuale di Argon in miscela con CHF_3. Immagine tratta da [36].*

La pressione della camera ha un impatto diretto sulla cinetica degli ioni presenti in camera (come già visto nel capitolo dedicato allo sputtering). A pressioni elevate aumenta la densità delle particelle presente in camera e di conseguenza diminuisce il cammino libero medio delle stesse, portando ad una diminuzione dell'energia del plasma [36]. Da queste considerazioni è facile dedurre che un aumento di pressioni causa una riduzione del tasso di etchig, come mostrato in figura 3.23.

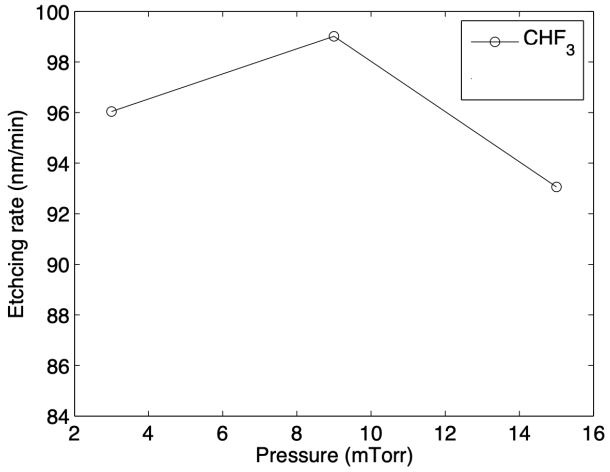

Figura 3.23: *Andamento del tasso di etching in funzione della pressione in camera, utilizzando come gas di processo una miscela contenente il 60% di Argon e il 40% di CHF_3. Immagine tratta da [36].*

3.5.2 Processo di attacco e risultati sperimentali

L'analisi del ruolo dei singoli parametri di processo, mostrati nel sottoparagrafo precedente, ha permesso di elaborare la ricetta più idonea per il caso in esame.
I parametri utilizzati sono riassunti nella tabella sottostante.

Gas	Flusso (sccm)	Pressione (Pa)	Potenza (Watt)
Ar/CHF3	30/20	2	300

Figura 3.24: *Gas e parametri di processo utilizzati per l'attacco della Silice.*

Sono stati eseguiti due diversi attacchi RIE utilizzando la medesima ricetta ma variando il tempo di processo; il primo è stato condotto per un tempo di 6 minuti mentre il secondo per 9 minuti. Entrambi gli attacchi sono stati eseguiti a step di 3 minuti per evitare l'eccessivo surriscaldamento del substrato.
I substrati cosi ottenuti sono stati metallizzati e analizzati tramite FESEM.
Le immagini sottostanti mostrano la vista perpendicolare dei due campioni attaccati.

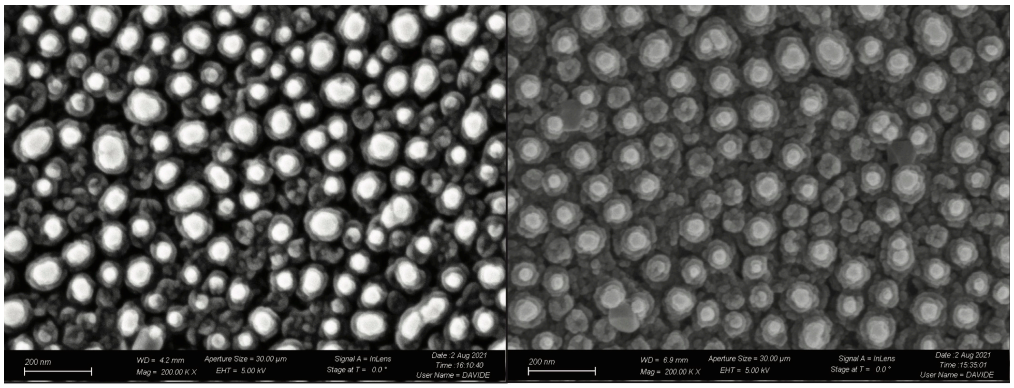

Figura 3.25: *Immagine FESEM del campione attaccato per 6 minuti a sinistra e 9 minuti a destra.*

Per evidenziare e quantificare lo scavo effettuato, i campioni sono stati inclinati all'interno del microscopio di un angolo di 50°. Le immagini ottenute sono mostrate in basso.

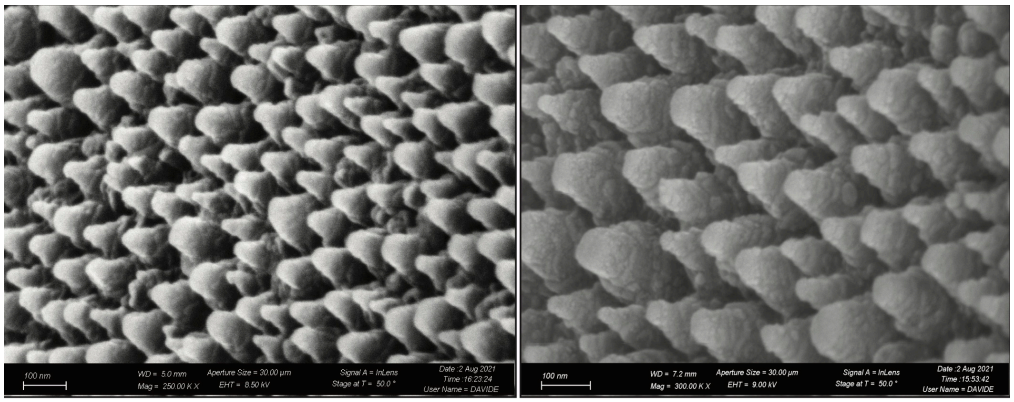

Figura 3.26: *Vista con angolo di inclinazione di 50° del campione attaccato per 6 minuti a sinistra e 9 minuti a destra.*

Processando le immagini tramite ImageJ, è stato possibile ottenere una stima della profondità di scavo e di conseguenza del tasso di etching. Il dato di altezza dei picchi misurato da ImageJ, considerando l'inclinazione dei campioni nello strumento, va moltiplicato per il coseno dell'angolo formato dai campioni, all'interno dello strumento, rispetto alla perpendicolare (in questo caso 50°). Nel campione processato per 6 minuti si riscontra una

profondità di scavo di circa 71 nm, mentre il campione processato per 9 minuti mostra una profondità di 110 nm.
Come descritto nel capitolo 2, il tasso di etching è lineare rispetto al tempo ed è quindi possibile ricavare tale parametro, dividendo la profondità di scavo per il tempo di etching. Il tasso di etching risulta simile per entrambi i campioni e circa pari a circa 12 nm/min.

Capitolo 4

Trattamenti di silanizzazione e misure di angolo di contatto

In questo capitolo si analizzeranno le motivazioni fisiche e chimiche del carattere idrofobico dei rivestimenti superficiali a base di organosilani, per poi illustrare i vari trattamenti di silanizzazione possibili. Nella parte finale del capitolo si descriveranno le misure di angolo di contatto condotte sul campione finale, realizzato tramite un processo di deposizione di un monolayer autoassemblato di silano sul substrato nanostrutturato (derivante dal trattamento con RIE descritto nel precedente capitolo).

4.1 Proprietà degli organosilani

Come è stato descritto nel primo capitolo di questo lavoro di tesi, oltre a una nanostrutturazione superficiale del substrato, per ottenere le caratterisctiche tipiche della superidrofobicità, si necessità di un materiale idrofobico che vada a rivestire la superficie.
Analizzando l'equazione di Young 1.8, un fattore importante nell'identificare le caratteristiche di interazione tra un liquido e un solido, è l'energia superficiale. Considerando la medesima superficie solida, essa verrà bagnata meno da un liquido con un'alta energia superficiale rispetto a uno energia superficiale minore. Dal punto di vista del solido, superfici con alta energia superficiale mostreranno angoli di contatto minori rispetto a superfici con una bassa energia superficiale [37]. Sulla base di considerazioni sull'equazione di Young è possibile definire, per ogni substrato, un'energia superficiale critica. Liquidi con energia superficiale minore di quella critica del substrato bagneranno la superficie [38]. Per quanto concerne l'acqua, si ha che substrati con energia superficiale critica minore di 0,035 N/m presenteranno un comportamento idrofobico. In figura 4.1 sono tabulate le energie superficiali critiche di alcuni materiali idrofobi.

	γ_c mN/m
heneicosafluorododecyltrichlorosilane	6-7
heptadecafluorodecyltrichlorosilane	12.0
poly(tetrafluoroethylene)	18.5
octadecyltrichlorosilane	20-24
methyltrimethoxysilane	22.5
nonafluorohexyltrimethoxysilane	23.0
vinyltriethoxysilane	25
paraffin wax	25.5
ethyltrimethoxysilane	27.0
propyltrimethoxysilane	28.5
glass, soda-lime (wet)	30.0
poly(chlorotrifluoroethylene)	31.0
poly(propylene)	31.0
poly(propylene oxide)	32
polyethylene	33.0
trifluoropropyltrimethoxysilane	33.5
3-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane	33.5
poly(styrene)	34

Figura 4.1: *Energie superficiali critiche di alcuni materiali. Immagine tratta da [38].*

Come si evince dalla figura 4.1, la maggior parte dei materiali tabulati con energia critica minore 0,035 N/m sono degli organosilani. Gli organosilani stanno prendendo sempre più piede come materiale di rivestimento di varie tipologie di superfici, al fine di controllare l'interazione dell'acqua con quest'ultima. Essi sono sostanze chimiche che presentano catene organiche di lunghezza variabile legate ad un atomo di silicio, il quale a sua volta è legato a tre gruppi idrolizzabili [38]. Un esempio di organosilano è mostrato in figura 4.2.

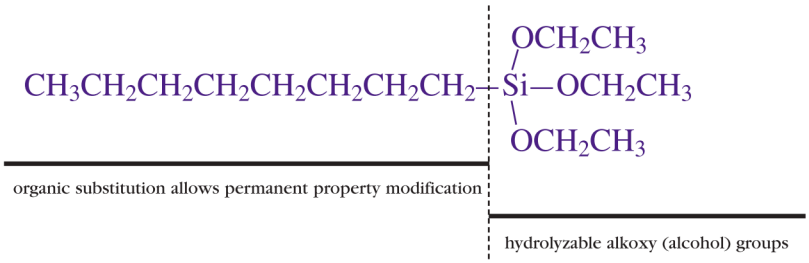

Figura 4.2: *Struttura chimica tipo di un'organosilano. I tre gruppi idrolizzabili di destra possono essere differenti in funzione del tipo di silano. Immagine tratta da [38].*

Il motivo per cui sono ampiamente utilizzati come materiale di rivestimento, risiede nella capacità di quest'ultimo di formare dei legami covalenti con le superfici che presentano dei gruppi ossidrilici esposti. Le proprietà che questa tipologia di materiali è in grado di imporre alla superficie trattata, in base alla tipologia di organosilano utilizzata, sono molteplici: idrofobicità, idrofilicità, proprietà adesive e conduttive. Queste caratteristiche hanno permesso a questa classe di materiali di essere impiegati nell'industria dei display, come rivestimenti resistenti alla corrosione e come trattamenti anti-appannamento

nell'industria dell'automotive.

4.2 Modifica superficiale

La reazione che porta alla formazione di legami covalenti da parte del silano con la superficie, consta di quattro fasi. Il primo step coinvolge i tre gruppi labili dell'organosilano, che grazie all'apporto di acqua proveniente dall'ambiente o dalla superficie del campione, idrolizzano, portando alla formazione di gruppi ossidrilici sul silicio presente in catena.
La reazione di idrolisi avviene in maniera proporzionale al grado di umidità presente nell'ambiente di reazione, quindi, per garantire la completa idrolisi dei gruppi labili, si necessità di un ambiente umido o comunque l'aggiunta di acqua alla reazione [38].
Gli organosilani derivanti dalla reazione di idrolisi tendono, tramite condensazione dei gruppi ossidrilici, a polimerizzare. A questo punto della reazione i gruppi ossidrilici rimanenti sugli oligomeri, formatisi precedentemente, interagisco con gli ossidrili presenti sulla superficie del substrato da funzionalizzare con formazione di legami a ponte di idrogeno. Tramite il riscaldamento o l'asciugatura del campione, in ambiente controllato, si formano dei legami covalenti con la superficie attraverso l'eliminazione di acqua.
Le fasi della reazione descritta vengono mostrati nell'immagine in basso.

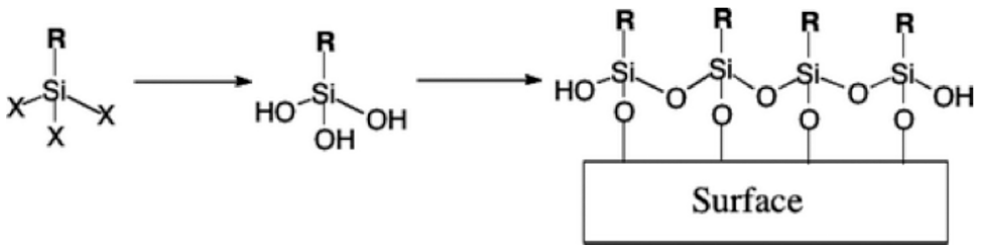

Figura 4.3: *Rappresentazione delle fasi della reazione tra l'organosilano e il substrato. Immagine tratta da:*
https : //surface.mat.ethz.ch/research/surface − functionalization/understanding − silane − functionalization.html. Data di ultimo accesso: 18/10/2021

L'organosilano che ha reagito con la superficie, funge da scudo apolare della stessa e inoltre, andando a eliminare i gruppi ossidrili presenti sul substrato, riduce le interazioni a ponte di idrogeno tra la superficie e la goccia d'acqua. A questo punto le uniche interazioni possibili tra la superficie e la goccia d'acqua sono semplici interazioni di Van der Waals che, non potendo competere a livello energetico con quelle a ponte di idrogeno presenti tra le molecole di acqua nella goccia, fanno si che la superficie acquisisca caratteristiche idrofobe [38]. L'ottenimento di un rivestimento efficiente, risiede nella quantità di siti ossidrilici superficiali con cui il silano riesce a reagire. Ciò dipende, sia da come viene condotta la reazione, quindi dal grado di idrolisi di gruppi labili del silano, sia dalla quantità di siti ossidrilici presenti sul substrato[39]. Una superficie che presenta pochi siti di legame con il silano, comporta che, un'ampia parte del substrato interagirà con un eventuale goccia

di liquido depositata sullo stesso, ottenendo delle proprietà non proprie del rivestimento, ma mediate da quelle della superficie. Questo significa che non tutti i substrati reagiscono allo stesso modo a una modifica superficiale tramite organosilani, tra i fattori da tenere in considerazione quando si intende modificare un determinato substrato, ci sono:

- numero di gruppi ossidrilici presenti sul substrato da modificare;
- caratteristiche dei gruppi ossidrilici esposti in superficie;
- stabilità dei legami covalenti che si formano tra superficie e silano.

Nell'immagine sottostante, sono ordinati alcuni substrati inorganici, in funzione della predisposizione degli stessi a una modifica tramite organosilano.

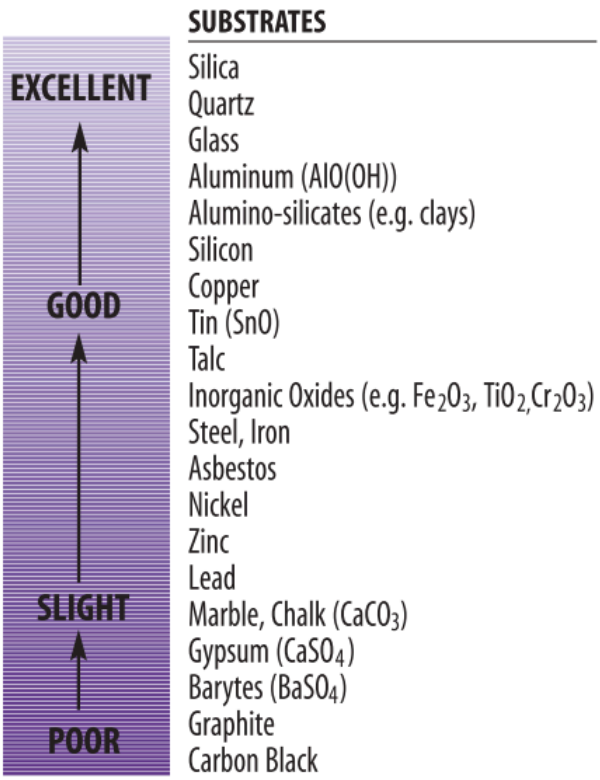

Figura 4.4: *Substrati inorganici ordinati in funzione dell'efficacia della reazione con l'organosilano. Immagine tratta da [39].*

Anche la struttura chimica dell'organosilano in esame contribuisce alla corretta funzionalizzazione della superficie, infatti, organosilani che presentano tre gruppi labili, tendono a polimerizzare sulla superficie, garantendo un'ottimo ricoprimento della stessa. Questa tipologia di silani non è consigliata per funzionalizzare superficie nanostrutturate, questo perchè il polimero che si forma all'interfaccia ha dimensioni paragonabili a quelle delle nanostrutture e ciò non garantirebbe una modifica ottimale [39].
Per il trattamento di questa tipologia di substrati, la scelta più opportuna ricade sui silani con singolo gruppo idrolizzabile, i quali garantiscono la formazione di un monolayer che non maschera la nanostrutturazione del substrato [39].
Nel seguente lavoro di tesi sono state effettuate diverse modifiche superficiali di vetrini da

microscopio tramite due differenti organosilani, al fine di scegliere il candidato migliore per la modifica del vetro soda-lime trattato con il RIE.
I due organosilani utilizzati sono:

- Octadeciltriclorosilano (ODTS);
- Perfluorooctiltrietossisilano (POTS).

La struttura chimica dei due silani utillizzati è mostrata nell'immagine in basso.

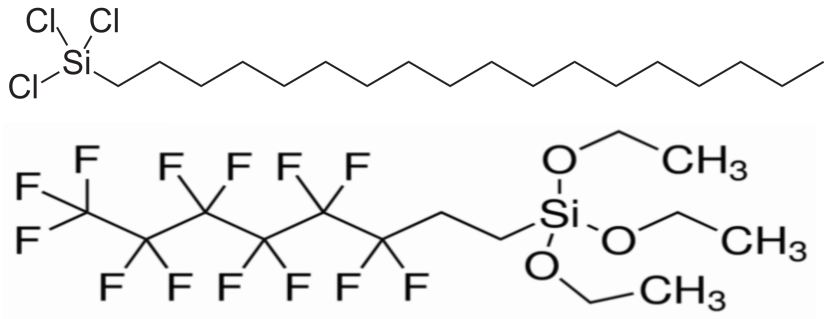

Figura 4.5: *Rappresentazione della struttura chimica di: Octadeciltriclorosilano (in alto) e del Perfluorooctiltrietossisilano (in basso).*
Immagine tratta da:
https : *//www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/*667420. *Data di ultimo accesso : 18/10/2021.*

4.2.1 Preparazione substrati

Per entrambe le modifiche sono stati utilizzati dei vetrini soda-lime, preventivamente tagliati e puliti seguendo le procedure indicate nei capitoli precedenti. Per una corretta funzionalizzazione dei substrati, è necessario un trattamento aggiuntivo in plasma di ossigeno. Questo passaggio consente di eliminare i residui di contaminanti organici eventualmente presenti sui vetrini e che potrebbero interferire con la corretta funzionalizzazione dello stesso [40]. L'azione di pulizia del substrato tramite plasma, è garantita da due fenomeni distinti: rottura dei legami organici dei contaminanti da parte delle radiazioni UV generate all'interno del plasma e reazione delle specie chimiche, create dal plasma di ossigeno, con i contaminati organici. La prima azione di pulizia, da parte della radiazione UV, garantisce la riduzione del peso molecolare dei contaminati più pesanti. La seconda azione di carattere più chimico, condotta dalla reazione tra gli ioni ossigeno generati nel plasma e i contaminanti organici, assicura la formazione di acqua e altre specie chimiche a basso peso molecolare [40].
Il trattamento è stato eseguito all'interno del RIE utilizzando la seguente ricetta:

- pressione = 50 Pascal;
- potenza = 50 Watt;

- flusso di ossigeno = 60 sccm;
- tempo di processo = 8 minuti.

I substrati cosi ottenuti sono stati inseriti all'interno di acqua deionizzata per favorire la formazione di gruppi idrossilici sulla superficie, che sono fondamentali per la formazione del legame covalente con l'organosilano.

4.2.2 Trattamento con Octadeciltriclorosilano

La soluzione di ODTS è stata preparata seguendo le indicazioni ripostate nell'articolo di A. Matin et al. [40], diluendo il silano in esano allo 0.2 molare all'interno di una provetta a fondo conico. La soluzione cosi ottenuta è stata agitata per garantire una corretta omogeneità della stessa e successivamente depositata sul substrato tramite l'ausilio di una pipetta. Il vetro è stato lasciato ad asciugare in aria per una notte, in modo da garantire l'evaporazione del solvente e la reazione con l'organosilano.
Il vetrino al termine del procedimento, a causa della polimerizzazione dell'ODTS, ha assunto un aspetto biancastro, come mostrato in figura.

Figura 4.6: *Substrato soda-lime modificato tramite la soluzione ODTS a concentrazione 0.2 M.*

Analizzando il campione al FESEM è emersa la presenza di una micro e nanostrutturazione propria del polimero formato, come mostrato in figura 4.7.
La morfologia ottenuta indica che l'ODTS, formato nelle condizioni sopradescritte, tende a seguire un processo di policondensazione portando alla formazione di una superficie altamente rugosa [40]. Questo tipo di reazione è dovuta alle condizioni ambientali, principalmente al quantitativo di umidità presente nell'ambiente di reazione, la quale causa la polimerizzazione verticale del silano e la formazione di una struttura tridimensionale [40].
Questa morfologia risulta non adatta allo scopo finale della funzionalizzazione, infatti, considerando la dimensione della stessa, andrebbe a coprire e quindi a rendere inutile la nanostrutturazione del substrato modificato tramite RIE.
Per le motivazioni sopracitate si è escluso l'utilizzo di questo organosilano per la modifica superficiale.

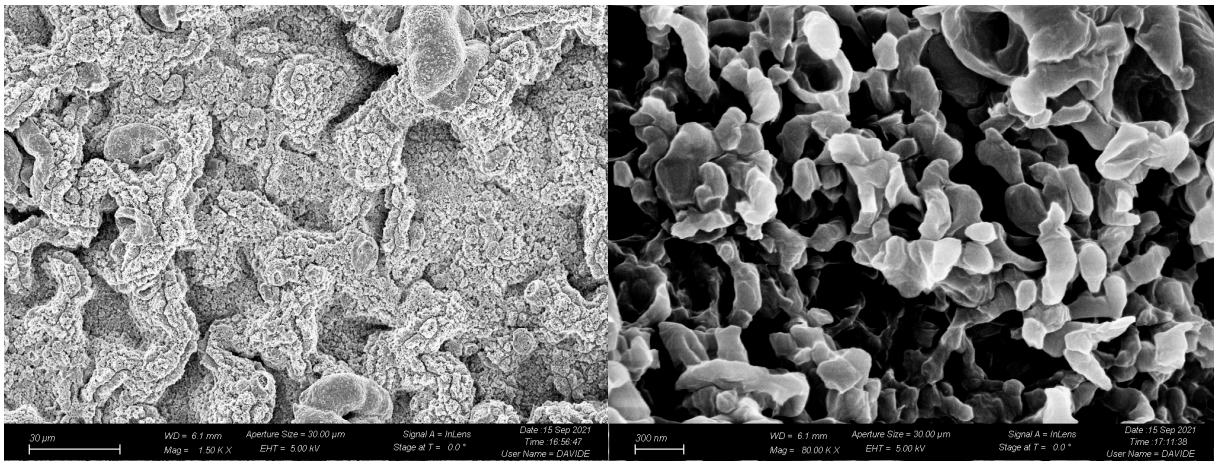

Figura 4.7: *Immagini FESEM dell'ODTS a concentrazione 0.2 M su vetrino soda-lime a diversi ingrandimenti. A sinistra è mostrata la microstrutturazione mentre a destra la nanostrutturazione.*

4.2.3 Trattamento con Perfluorooctiltrietossisilano

La soluzione di POTS è stata preparata dissolvendo il silano in etanolo per ottenere una concentrazione di 23 mM.
Successivamente, il campione trattato in plasma e immerso nell'acqua deionizzata, viene asciugato completamente e immerso nella soluzione di silano, precedentemente preparata, per 3 ore. Dopo la rimozione, il campione viene immerso in etanolo per rimuovere il silano in eccesso non legato. A questo punto il substrato viene sottoposto a un trattamento termico in forno a 120 °C per 30 minuti, in modo da garantire il cross-linking delle catene del silano. Questa tipologia di silano, a differenza di quanto visto per l'ODTS, tende a formare un mololayer autoassemblato sulla superficie, non mostrando nessun tipo di micro e nanostrutturazioni. Questa caratteristica, fa si che il rivestimento segua perfettamente la morfologia del substrato, non andando a influenzare la nanostrutturazione precedentemente generata sulla superficie del vetro soda-lime.
Per delle suddette considerazioni e per la presenza del fluoro, che migliora la resistenza del rivestimento in temperatura e in ambienti con elevata umidità [41], si è concluso che il POTS fosse la scelta più consona allo scopo finale del rivestimento.

4.3 Caratterizzazione del substrato

Il campione finale scelto per le caratterizzazioni è quello composto dal vetro soda-lime nanostrutturato tramite RIE e modificato superficialmente con POTS. La ricetta RIE utilizzata, è la medesima descritta nel capitolo 3 con un trattamento di 9 minuti, che garantisce una profondità di scavo di circa 110 nm.
Per evitare che l'eventuale presenza di nanoparticelle di rame, non completamente rimosse dal dry etching, influenzasse la qualità del rivestimento superficiale tramite silano, prima della modifica, il campione è stato sottoposto a un trattamento in cloruro ferrico in modo

da eliminare il rame residuo.
Sul substrato sono state eseguite le seguenti caratterizzazioni:

- misura dell'angolo di contatto statico;
- misura dell'angolo di scorrimento.

4.3.1 Misura dell'angolo di contatto

La metodologia utilizzata per la misura dell'angolo di contatto statico sul campione finale, è quella della goccia sessile. La tecnica, prevede la deposizione di una quantità controllata di acqua sulla superficie da caratterizzare con l'ausilio di una micropipetta. Il campione è stato preventivamente posto su un piano regolabile in altezza e posizionato vicino a una videocamera con obiettivo macro, in grado di acquisire un immagine nitida della zona dell'interfaccia di separazione solido-liquido. Per favorire l'ottenimento di un immagine il più possibile qualitativa, posteriormente al campione, è stata posizionata una sorgente luminosa. La sorgente luminosa garantisce un contrasto maggiore, permettendo di delineare il profilo della goccia. Essendo una misura di angolo di contatto statico, bisogna assicurare l'assenza di un'evoluzione temporale del profilo causata dall'evaporazione della goccia. La misura è stata quindi eseguita in tempi celeri per garantire la riproducibilità. La rappresentazione della tecnica utilizzata è mostrata in figura 4.8.

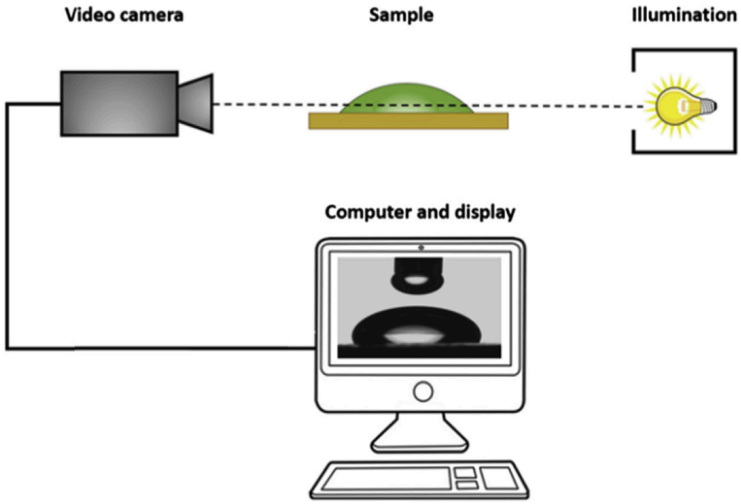

Figura 4.8: *Schema della tecnica della goccia sessile per la determinazione dell'angolo di contatto. Immagine tratta da [42]*

Le immagini ottenute dalla telecamera sono state importate all'interno di ImageJ, che tramite un componente aggiuntivo del software, permette di determinare l'angolo di contatto. Il software è in grado di determinare l'angolo di contatto tramite un interpolazione polinomiale del profilo della goccia, restituendo un valore, mediato su 5 misure, pari a 160° con un errore di circa 2°. Una tendenza riscontrata su tutte le misure eseguite, è una leggera differenza tra angolo destro e sinistro, questo, oltre che da un errore sperimentale di acquisizione del profilo, può essere un indizio della presenza di una certa anisotropia

morfologica nel campione stesso (nanostrutturazione non identica in tutti i punti del campione).
L'immagine analizzata tramite ImageJ è mostrata in figura 4.9.

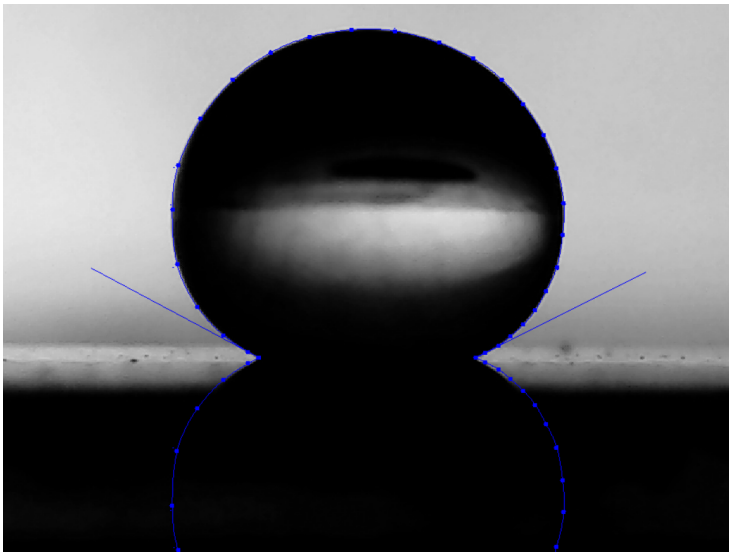

Figura 4.9: *Immagine ottenuta tramite la videocamera e analizzata tramite ImageJ.*

Considerando che l'angolo di contatto minimo, per definire una superficie superidrofobica, è di 150°, si può asserire che il substrato realizzato possiede tale caratteristica.

4.3.2 Misura dell'angolo di scorrimento

La misura dell'angolo di scorrimento è stata effettuata con una configurazione simile alla tecnica utilizzata per l'angolo di contatto statico. Nel seguente caso, la goccia è stata posta su un piatto regolabile in inclinazione e collegato a un supporto rotante che permette la movimentazione con una sensibilità di 1°. Il campione è stato ripreso in modo continuo dalla stessa telecamera utilizzata in precedenza, in modo da visionare contemporaneamente la goccia e il grado di inclinazione del supporto. E' stata registrata l'inclinazione assunta dal substrato nel momento in cui la goccia inizia a scorrere sullo stesso, questo ha permesso di ottenere l'angolo di scorrimento.
Sono state eseguite 5 misure sul medesimo substrato a volume di liquido crescente, i risultati sono mostrati nel grafico 4.10.
Come si evince dal grafico, l'angolo di scorrimento diminuisce all'aumentare del volume della goccia. Questo è dovuto all'aumento della componente della forza peso della goccia con l'incremento del volume della stessa. La condizione di superidrofobicità, ovvero angolo di scivolamento minore di 5°, non viene rispettata per tutti i volumi misurati. Dal fitting lineare dei dati emerge che la superficie mostra un comportamento completamente superidrofobico solo per gocce con volume maggiore di 11 μL.

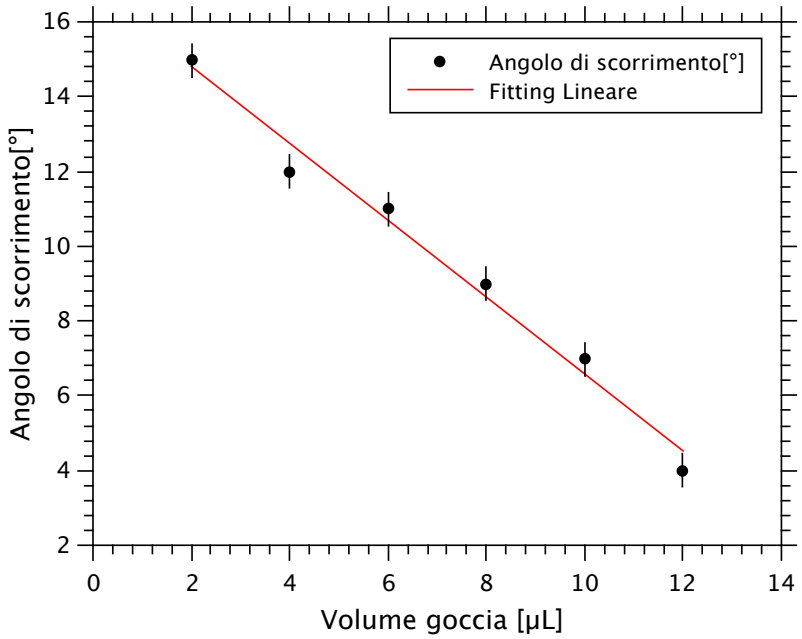

Figura 4.10: *Andamento dell'angolo di scorrimento in funzione del volume della goccia.*

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è progettata e realizzata una superficie con caratteristiche superidrofobiche, sfruttando tecniche di micro e nanofabbricazione normalmente utilizzate nelle industrie elettroniche. In particolare, nella prima fase del lavoro si è analizzato teoricamente il funzionamento dello sputtering, per poi ottenere delle curve di deposizione sperimentali fondamentali per il prosieguo del progetto. Le curve sperimentali si sono trovate completamente in accordo con gli andamenti teorici, fatta eccezione per le curve rappresentati lo spessore depositato al variare della pressione, dove l'andamento risulta avere una decrescita meno marcata.
Nella seconda parte del lavoro, sfruttando le curve di deposizione ricavate, è stato possibile depositare specifici spessori di rame su substrati soda-lime, i quali, come volevasi dimostrare, sottoposti ad un trattamento laser che ne ha causato un evoluzione morfologica (dewetting), hanno formato nanoparticelle di dimensione proporzionale allo spessore del film di partenza. I diametri delle nanoparticelle formate, soprattutto all'aumentare dello spessore del layer, non sono perfettamente in accordo con le formule teoriche. Questa discordanza non è stata approfondita in questo lavoro di tesi, ma le motivazioni potrebbero essere: la rugosità di fabbrica del substrato vetroso che funge da siti di nucleazione del fenomeno di dewetting e la maggiore stabilità termodinamica dei film più spessi, i quali risultano più stabili se sottoposti a cicli termici.
I substrati cosi ottenuti sono stati attaccati con la tecnica del reactive ion etching al fine di ottenere la nanostrutturazione del substrato vetroso, sfruttando come maschera, la protezione offerta dalle nanoparticelle. Il substrato modificato, risultante dall'attacco e rivestito superficialmente con un monolayer di materiale idrofobico (nella fattispecie il POTS), ha rivelato possedere le caratteristiche tipiche di una superficie superidrofobica, ovvero, angolo di contatto pari $160°\pm2°$ e angolo di scorrimento minore di $5°$. Quest'ultimo dato è stato ottenuto solo nel caso di volume della goccia depositata sulla superficie maggiore di 11 μL.
Il dato non ottimale di angolo di scivolamento potrebbe essere causato da una scarsa stabilità del sistema nel regime di Cassie-Baxter, il quale tende verso un regime omogeneo (o di Wenzel). Il regime di Wenzel a differenza di quello di Cassie-Baxter, all'aumentare della rugosità superficiale, provoca un'aumento dell'isteresi dell'angolo di contatto e di conseguenza dell'angolo di rotolamento.
Una soluzione attuabile per stabilizzare il regime di Cassie-Baxter, potrebbe essere quella

di ridurre la spaziatura tra i picchi generati tramite l'attacco di Dry etching o di introdurre un secondo grado di nanostrutturazione sul substrato, in modo da generare una struttura gerarchica.

Bibliografia

[1] Michael Nosonovsky and Bharat Bhushan. Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Microsystem Technologies*, 11(7):535–549, 2005.

[2] Nosonovsky Michael and Bharat Bhushan. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectronic Engineering*, 84(3):382–386, 2007. Nanoscale imaging and metrology of devices and innovative materials.

[3] Bharat Bhushan, Yong Chae Jung, and Kerstin Koch. Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894):1631–1672, 2009.

[4] Sumit Parvate, Prakhar Dixit, and Sujay Chattopadhyay. Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(8):1323–1360, 2020.

[5] Daniel Infante, Karl W. Koch, Prantik Mazumder, Lili Tian, Albert Carrilero, Domenico Tulli, David Baker, and Valerio Pruneri. Durable, superhydrophobic, antireflection, and low haze glass surfaces using scalable metal dewetting nanostructuring. *Nano Research*, 6(6):429–440, 2013.

[6] Feng Cao, Zisheng Guan, and Dongxu Li. Preparation of material surface structure similar to hydrophobic structure of lotus leaf. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 23:513–517, 08 2008.

[7] Ben Wang, Yabin Zhang, Lei Shi, Jing Li, and Zhiguang Guo. Advances in the theory of superhydrophobic surfaces. *J. Mater. Chem.*, 22:20112–20127, 2012.

[8] Thomas Young. Iii. an essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, (95):65–87, 1805.

[9] Glen McHale, NJ Shirtcliffe, and MI Newton. Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 20(23):10146–10149, 2004.

[10] CGL Furmidge. Studies at phase interfaces. i. the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of colloid science*, 17(4):309–324, 1962.

[11] Robert N Wenzel. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(9):1466–1467, 1949.

[12] Yong Chae Jung and Bharat Bhushan. Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, 17(19):4970, 2006.

[13] ABD Cassie and S Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40:546–551, 1944.

[14] Yong Chae Jung and Bharat Bhushan. Dynamic effects of bouncing water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 24(12):6262–6269, 2008.

[15] Benoit B Mandelbrot and Benoit B Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*, volume 1. WH freeman New York, 1982.

[16] Aditya Kumar and Debasis Nanda. Chapter 3 - methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces. In Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, and Sanjay Kumar Nayak, editors, *Superhydrophobic Polymer Coatings*, pages 43–75. Elsevier, 2019.

[17] Baitai Qian and Ziqiu Shen. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. *Langmuir*, 21(20):9007–9009, 2005.

[18] Harish C Barshilia and Nitant Gupta. Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with leaf-like micro-protrusions through ar+ o2 plasma etching process. *Vacuum*, 99:42–48, 2014.

[19] Darem Ahmad, Inge van den Boogaert, Jeremey Miller, Roy Presswell, and Hussam Jouhara. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(22):2686–2725, 2018.

[20] John L Vossen and Werner Kern. *Thin film processes II / edited by John L. Vossen, Werner Kern.*, volume 2. Boston : Academic Press, Inc., 1991.

[21] Marc J Madou. *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology. Solid-state physics, fluidics, and analytical techniques in micro- and nanotechnology.* Third edition. Boca Raton, FL : CRC Press, [2012] ©2012.

[22] Vossen L. John and Werner Kern. *Thin film processes / edited by John L. Vossen, Werner Kern*, volume 1. Academic Press, 1978.

[23] Jewon Lee. *Comparison of high density electron cyclotron resonance and inductively coupled plasma source for etching of electronic materials: new plasma etch regimes.* PhD thesis, University of Florida, 1997.

[24] Kazuo Nojiri. *Dry etching technology for semiconductors*. 2015.

[25] Sharon Ann Holgate. *Understanding solid state physics*. cRc Press, 2021.

[26] T.Q. Qiu and C.L. Tien. Short-pulse laser heating on metals. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(3):719–726, 1992.

[27] Xinxin Li and Yingchun Guan. Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 3(3):105–125, 2020.

[28] Boris N Chichkov, C Momma, Stefan Nolte, F Von Alvensleben, and A Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied physics A*, 63(2):109–115, 1996.

[29] Harim Oh, Jeeyoung Lee, Minseok Seo, In Uk Baek, Ji Young Byun, and Myeongkyu Lee. Laser-induced dewetting of metal thin films for template-free plasmonic color printing. *ACS applied materials & interfaces*, 10(44):38368–38375, 2018.

[30] P. R. Gadkari, A. P. Warren, R. M. Todi, R. V. Petrova, and K. R. Coffey. Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO2. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 23(4):1152–1161, 2005.

[31] Carl V. Thompson. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, 42:399–434, 2012.

[32] E. Jiran and C.V. Thompson. Capillary instabilities in thin, continuous films. *Thin Solid Films*, 208(1):23–28, 1992.

[33] Karolis Ratautas, Mindaugas Gedvilas, Bogdan Voisiat, Gediminas Račiukaitis, and Alfonsas Grigonis. Transformation of a thin gold film to nanoparticles after nanosecond-laser irradiation. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 7(3):355–361, 2012.

[34] Meiyue Zhang and Pat Watson. Reactive ion etching selectivity of si/sio2: Comparing of two fluorocarbon gases chf3 and cf4. 2019.

[35] Vincent M Donnelly. Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5):05C202, 2017.

[36] ABM Alam. Etching process development of sio2 etching using inductively coupled plasma. Master's thesis, Itä-Suomen yliopisto, 2015.

[37] Eric Tang. Superhydrophobic Coating Synthesis via Silane Modifiers. (April):16, 2018.

[38] Hairunnizam Wahid, Sanep Ahmad, Mohd Ali Mohd Nor, and Maryam Abd Rashid. *Gelest Silane functionalization*, volume 51. 2017.

[39] Barry Arkles. Hydrophobicity, hydrophilicity and silanes. *Paint and Coatings Industry*, 22(10):114–135, 2006.

[40] Asif Matin, Nesar Merah, and Ahmed Ibrahim. Superhydrophobic and self-cleaning surfaces prepared from a commercial silane using a single-step drop-coating method. *Progress in Organic Coatings*, 99:322–329, 2016.

[41] Fotios G. Adamopoulos, Evangelia C. Vouvoudi, Dimitris S. Achilias, and Ioannis Karapanagiotis. Fluorosilane water-repellent coating for the protection of marble, wood and other materials. *Heritage*, 4(4):2668–2675, 2021.

[42] R.S. Hebbar, A.M. Isloor, and A.F. Ismail. Chapter 12 - contact angle measurements. In Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, and Darren Oatley-Radcliffe, editors, *Membrane Characterization*, pages 219–255. Elsevier, 2017.