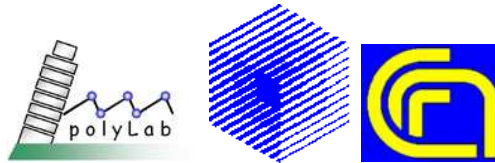


Introduzione alle Scariche di Plasma per Applicazioni Tecnologiche

Andrea Macchi

www.df.unipi.it/~macchi

polyLAB, CNR-INFM, Pisa, Italy



Bibliografia

- [1] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering*, Voll.1–2 (Institute of Physics Publishing, 2004)
- [2] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Second Edition (John Wiley and Sons, 2005)
- [3] K. Ostrikov, “*Colloquium: Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool*”, *Rev. Mod. Phys* **77**, 489 (2005)
- [4] C.-M. Chan, T.-M- Ko, H. Hiraoka, “*Polymer surface modification by plasmas and photons*”, *Surf. Science Rep.* **24**, 1 (1996)
- [5] A. Macchi, *Appunti su scariche di plasma per applicazioni tecnologiche*

Esempio 0: natura

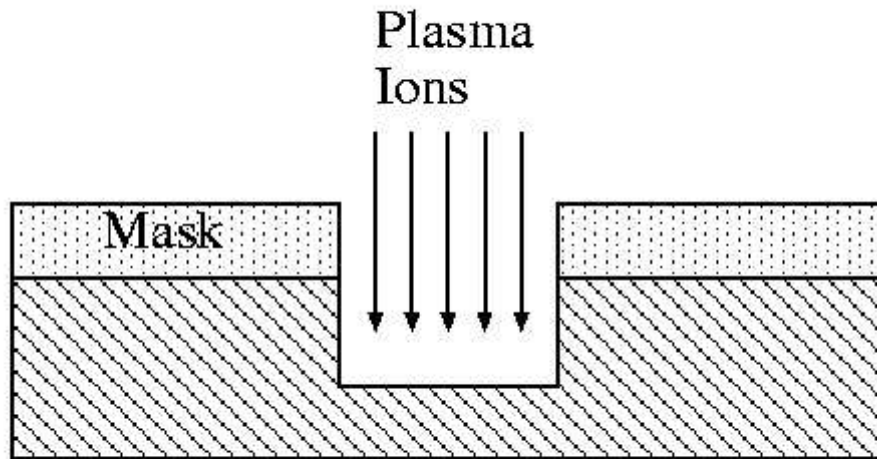


Il fulmine crea **ozono**, induce la **fissazione** (ossidazione) dell'**azoto** e produce **luce** ^a

Le **scariche di plasma** hanno applicazioni simili!

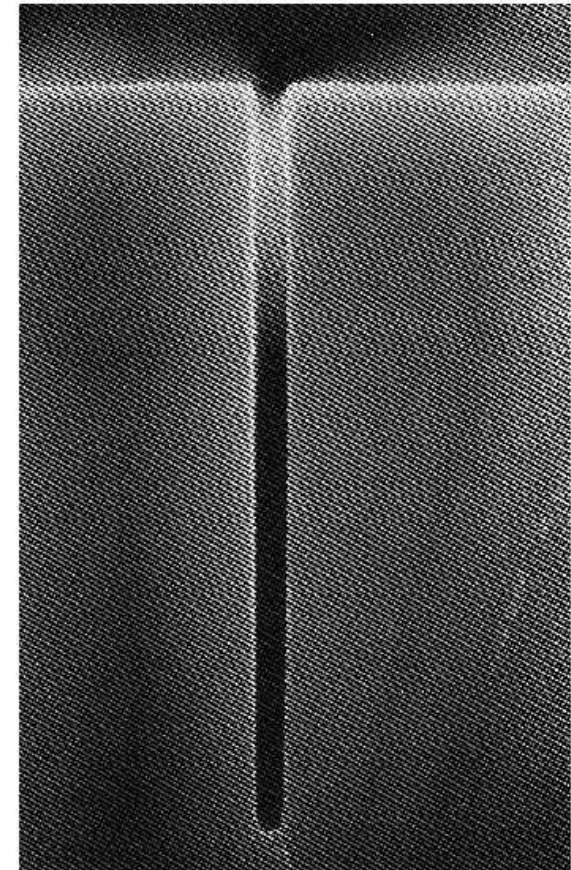
^avedi ad es. M. A. Uman, *The lightning discharge* (Dover, 2001)

Esempio 1: *etching* su Silicio



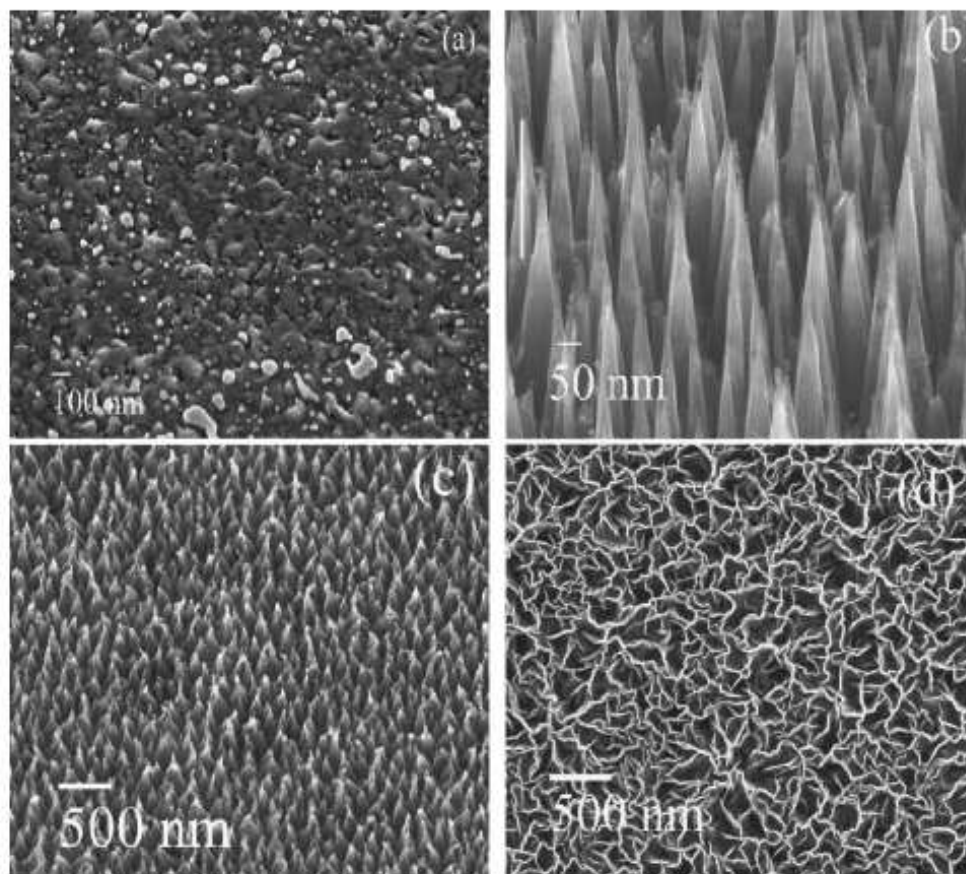
Schema di **plasma etching** (“incisione”) direzionale sulla superficie di Silicio per la produzione di **microchips**

(vedi [2], p.2)



Esempio di risultato in Si monocristallino (dimensioni: $0.2 \times 4 \mu\text{m}$)

Esempio 2: nanostrutture di Carbonio



Immagini al microscopio elettronico di
a) Silicio *prima* di trattamento a plasma di idrocarburi
b) nanopunte c) nanopiramidi d) nanopareti [3]

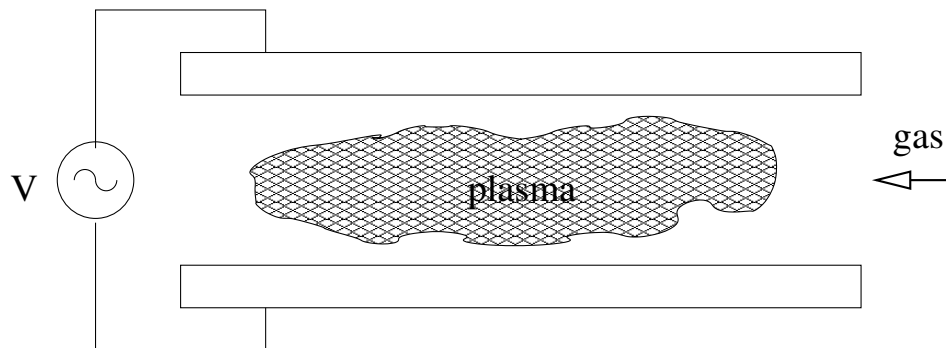
Possibili applicazioni industriali

- Microelettronica: etching, deposizione film sottili, ossidazione, implantazione, passivazione
- Trattamento di rifiuti e inquinanti, recupero combustibili
- Deposizione di display a cristalli liquidi e celle solari
- Ricoprimento e verniciatura di superfici metalliche e ceramiche
- Metallurgia: fusione, raffinazione, saldatura, taglio, indurimento
- Sintesi di material ceramici, polveri ultrapure, nanopolveri
- Barriere di permeabilità per il *packaging* alimentare
- Trattamento di materiali tessili: adesività, bagnabilità
- Medicina: trattamento di materiali bio-compatibili, sterilizzazione, pulizia
- . . .

Perché il plasma?

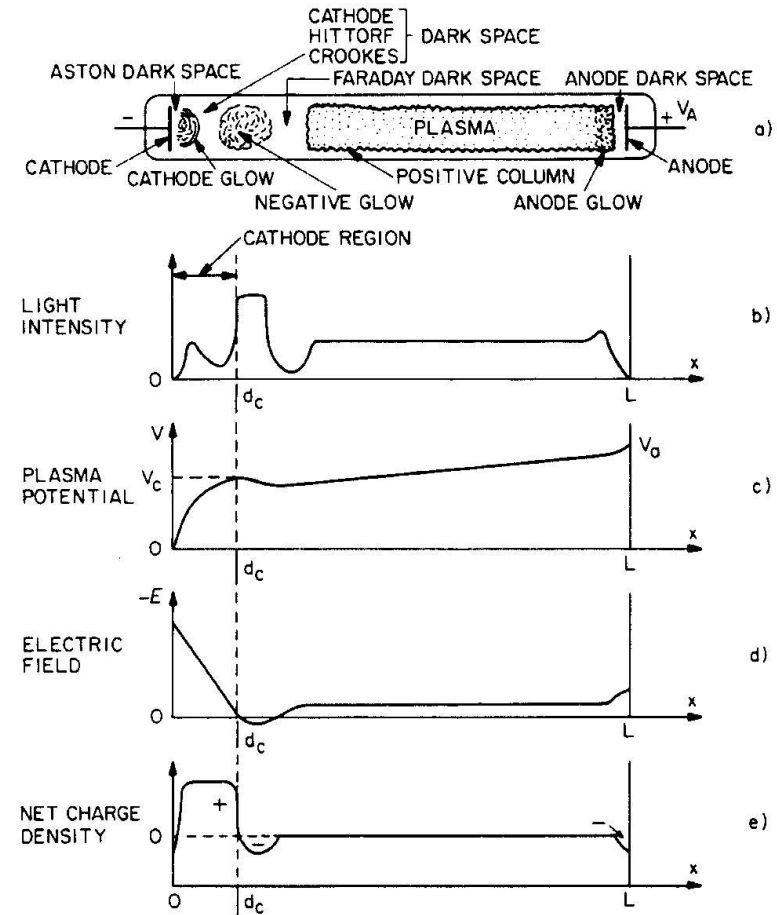
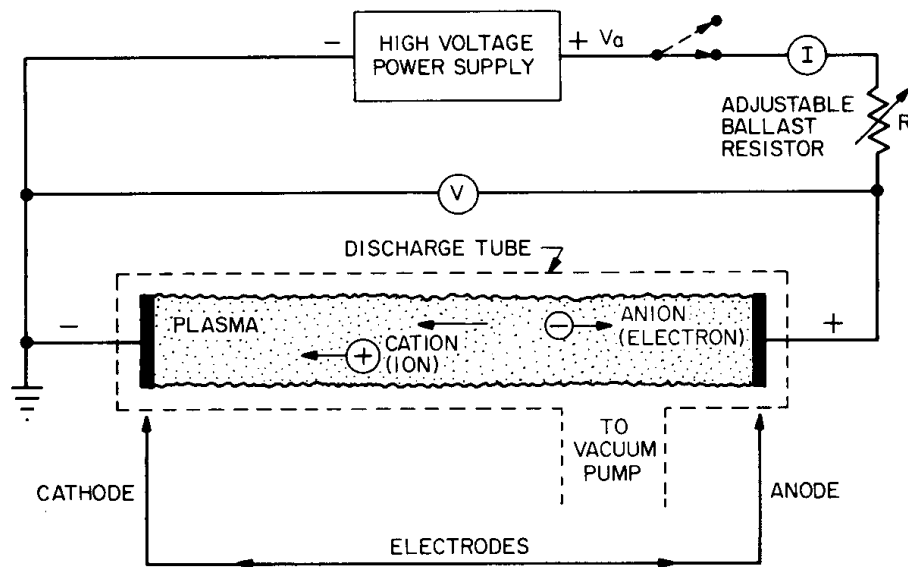
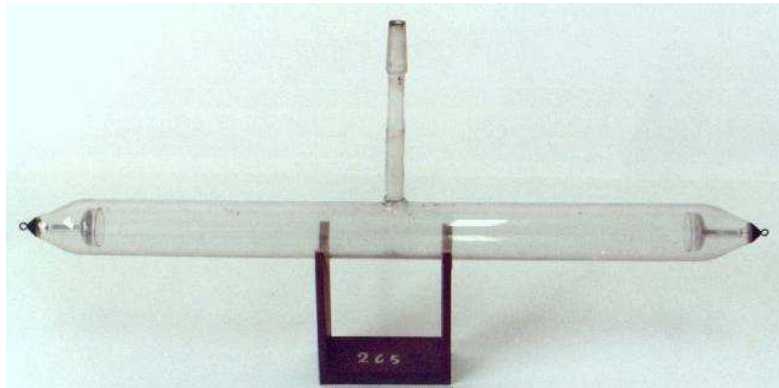
- In una scarica, le particelle energetiche (elettroni o ioni) generate inducono o catalizzano *reazioni chimiche con alta energia di attivazione* che sarebbe problematico ottenere altrimenti
- È spesso fondamentale che il plasma sia *lontano dall'equilibrio termodinamico*: le particelle delle specie attive possono avere energie relativamente alte ma la densità totale di energia può rimanere bassa (quindi non si deve “riscaldare” il campione ad alte temperature)
- La chimica del plasma è attivata e controllata da campi esterni: quindi i processi al plasma sono molto più **puliti** di processi chimici “bagnati” (cioè che usano reagenti “comunque attivi”...)

Caratteristiche delle scariche di plasma



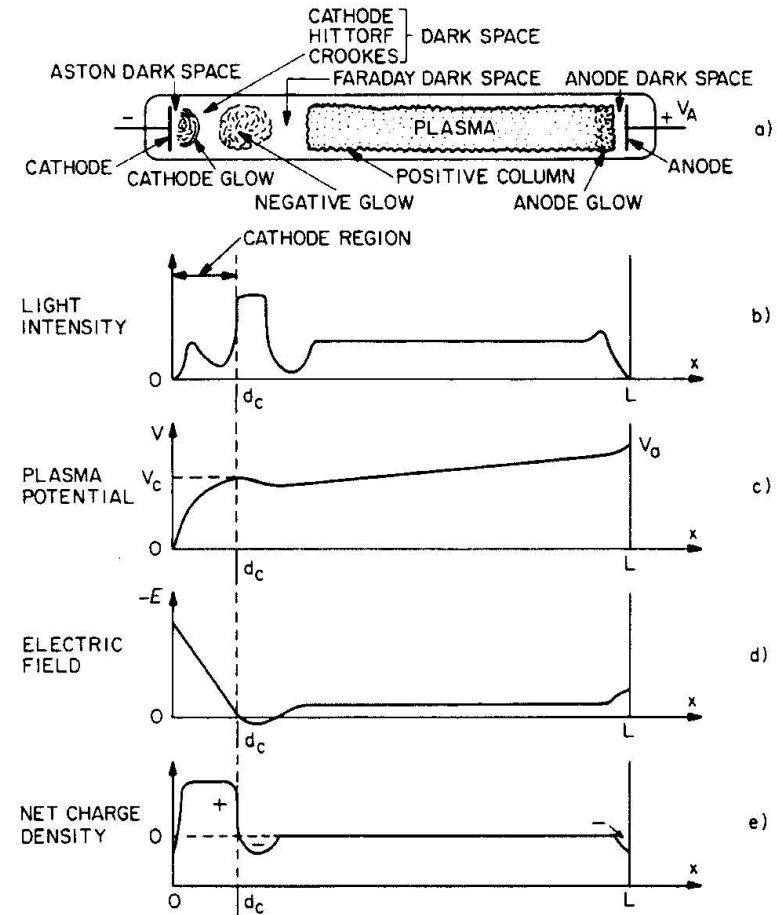
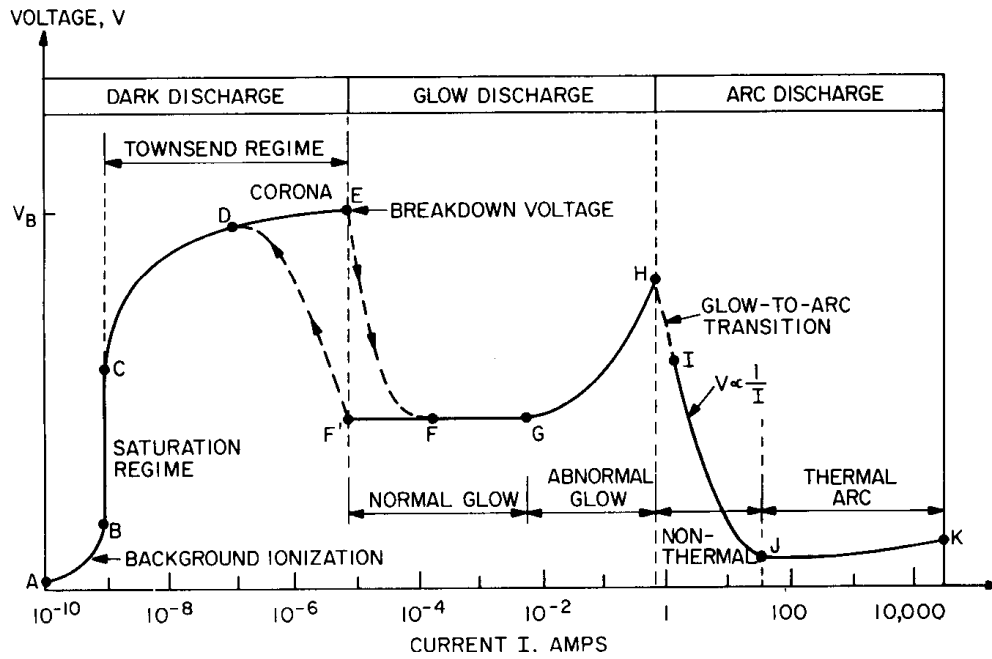
- Pressione del gas $P \approx 10^{-4} \div 1$ atm
- Densità elettroni liberi $n_e \approx 10^8 \div 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($Z^* \ll 1$)
- “Temperatura” elettronica $T_e \approx 1 \div 10$ eV
- Dimensioni dispositivo $L \approx 10^{-1} \div 10^2$ cm
- Frequenza AC : $\omega \approx 10$ Mhz \div 10 Ghz (da RF a μ W)
- Interazione con le pareti (elettrodi, materiale da trattare)

In principio fu il tubo di scarica



“La colonna positiva [...] è ciò che Irving Langmuir aveva in mente quando diede la definizione di **plasma**” ([1], par.9.1.2)

Caratteristica $V - I$ del tubo di scarica



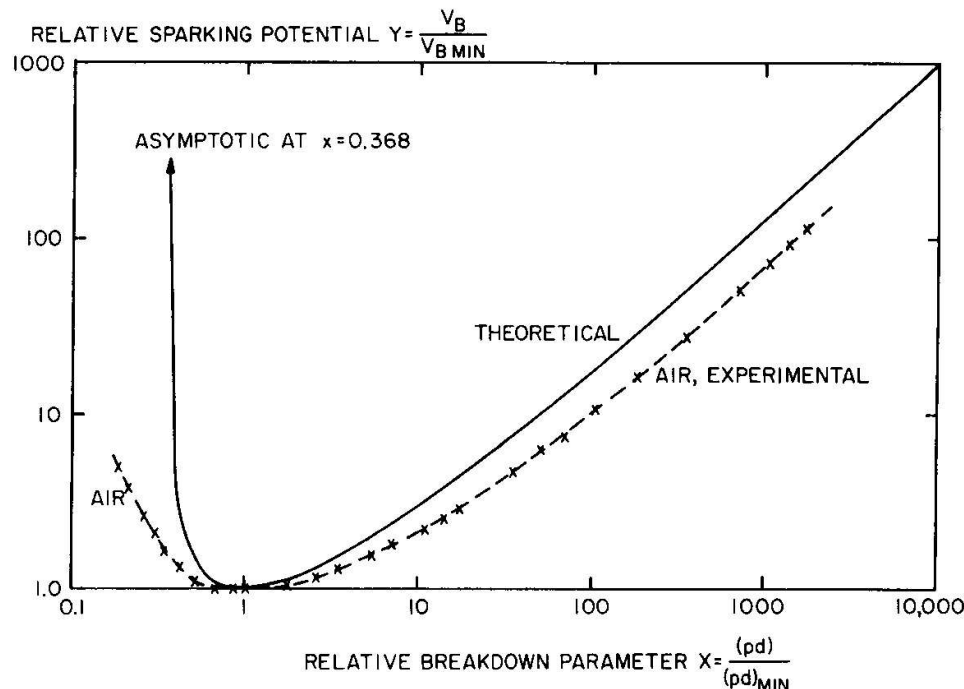
Estremamente complessa!!!
 (3 fasi di scarica, 8 regimi, isteresi, ...)

“There are more things between cathode and anode than are dreamt in your philosophy” (H. Raether)

Soglia di *breakdown* (legge di Paschen)

$$V_b = \frac{Cpd}{\ln[Apd / \ln(1 + 1/\gamma)]} = f(pd)$$

V_b : d.d.p., p : pressione, d : distanza fra elettrodi,
 γ : *coefficiente di emissione secondaria degli elettroni dal catodo*



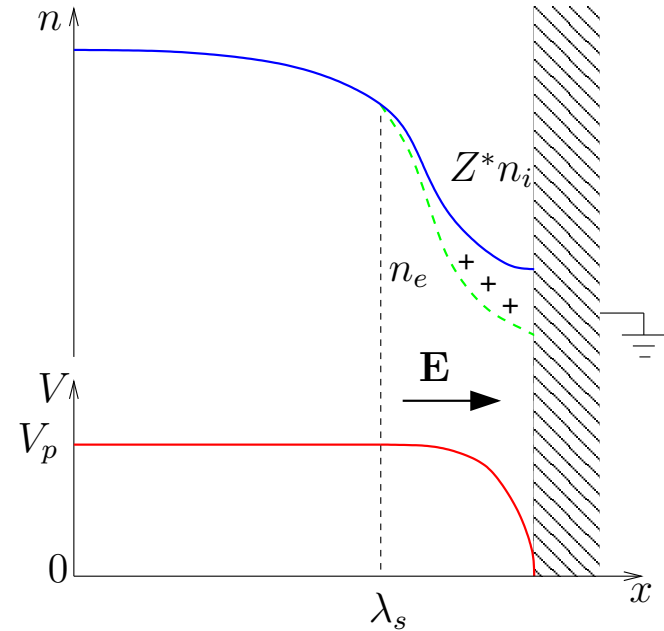
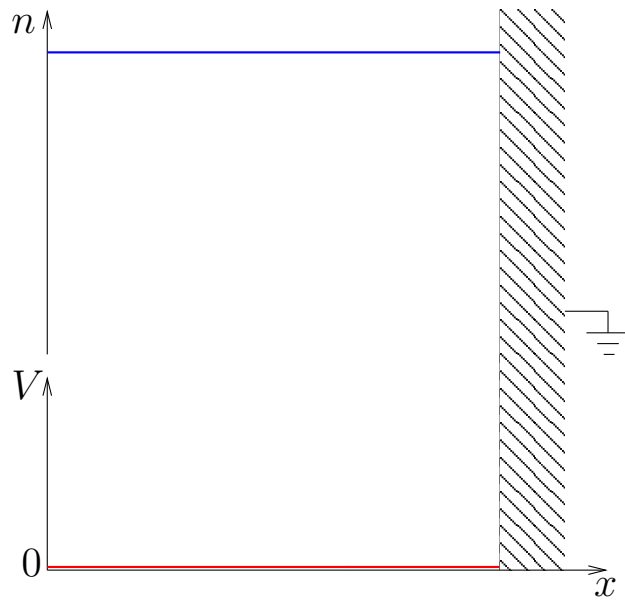
Condizione ottimale per collisioni ionizzanti

$$eEl_c = I_z; \quad E = V_b/d,$$

$$l_c \propto n^{-1} \propto p^{-1}$$

L'emissione secondaria fornisce il *feedback* positivo

Campi vicino agli elettrodi (*sheaths*)



A $t = 0$ un plasma neutro con $n_e = Z^* n_i$ è prodotto tra pareti messe a terra

Gli elettroni raggiungono la parete creando un sottile strato carico (*sheath*) dove gli ioni sono accelerati

Gli ioni bombardano le pareti con energia $\mathcal{E}_i = V_p$ (potenziale di plasma)

Il problema della *sheath*

- La teoria delle *sheaths* (anche in DC e in equilibrio termico!) è un “classico” (e sempre discusso . . .) problema della fisica dei plasmi ^a
- Per applicazioni quali *etching* o *nanofabbricazione*, il regime è quello di plasma *non-collisionale* (lontano dall’equilibrio) e *alto voltaggio* ($eV_s \gg T_e$) per avere flussi di ioni ben orientati verso la superficie
- Altre applicazioni o schemi avanzati richiedono condizioni di AC, plasma collisionale, effetti elettromagnetici . . .

^a[vedi e.g. Riemann et al, Plasma Phys. Control. Fusion **47**, 1949 (2005)]

Modello di Child-Bohm

Assunzioni: $eV_s \gg T_e$, $n_e \ll n_i$

λ_s : larghezza *sheath*

$V(x)$: potenziale

J_0 : corrente ionica

V_0 : potenziale della parete

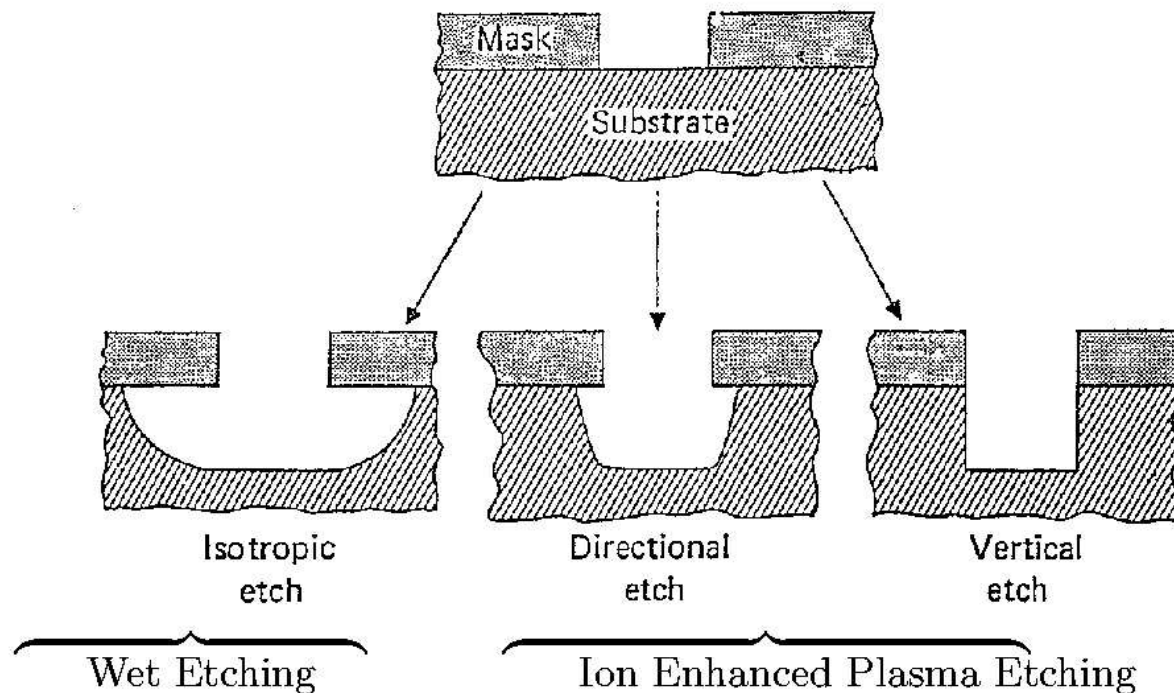
$$\lambda_s = \left(\frac{4\sqrt{2}\epsilon_0}{9en} \right)^{1/2} T_e^{-1/4} V_0^{3/4} \quad V(x) = -V_0 \left(\frac{x}{\lambda_s} \right)^{4/3}$$

$$J_0 = Zen_0 v_b = Zen_0 \sqrt{\frac{ZT_e}{M_i}}$$

Vedi ad es. [1], vol.I, par.9.4.5

Anisotropia → *etching* direzionale

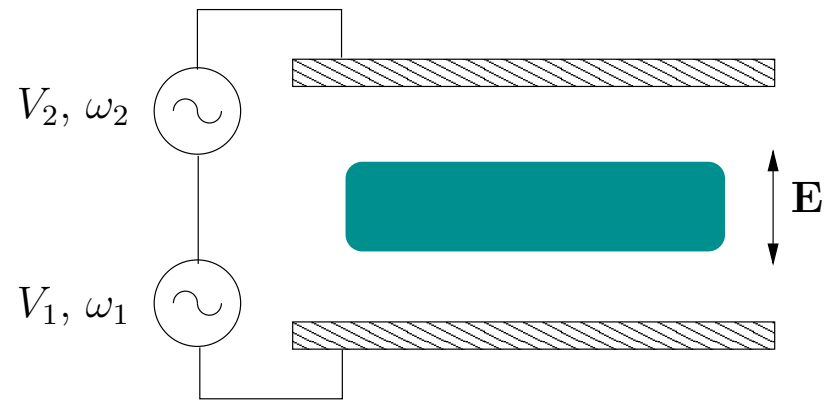
Gli ioni sono **a)** creati nella scarica **b)** accelerati nella *sheath* **c)** catalizzano reazioni alla superficie creando specie volatili



Scariche a frequenza “duale”

Scopo: migliorare il controllo del flusso di ioni per *etching* (Lieberman)

Controllo indipendente della densità e dell'energia degli ioni

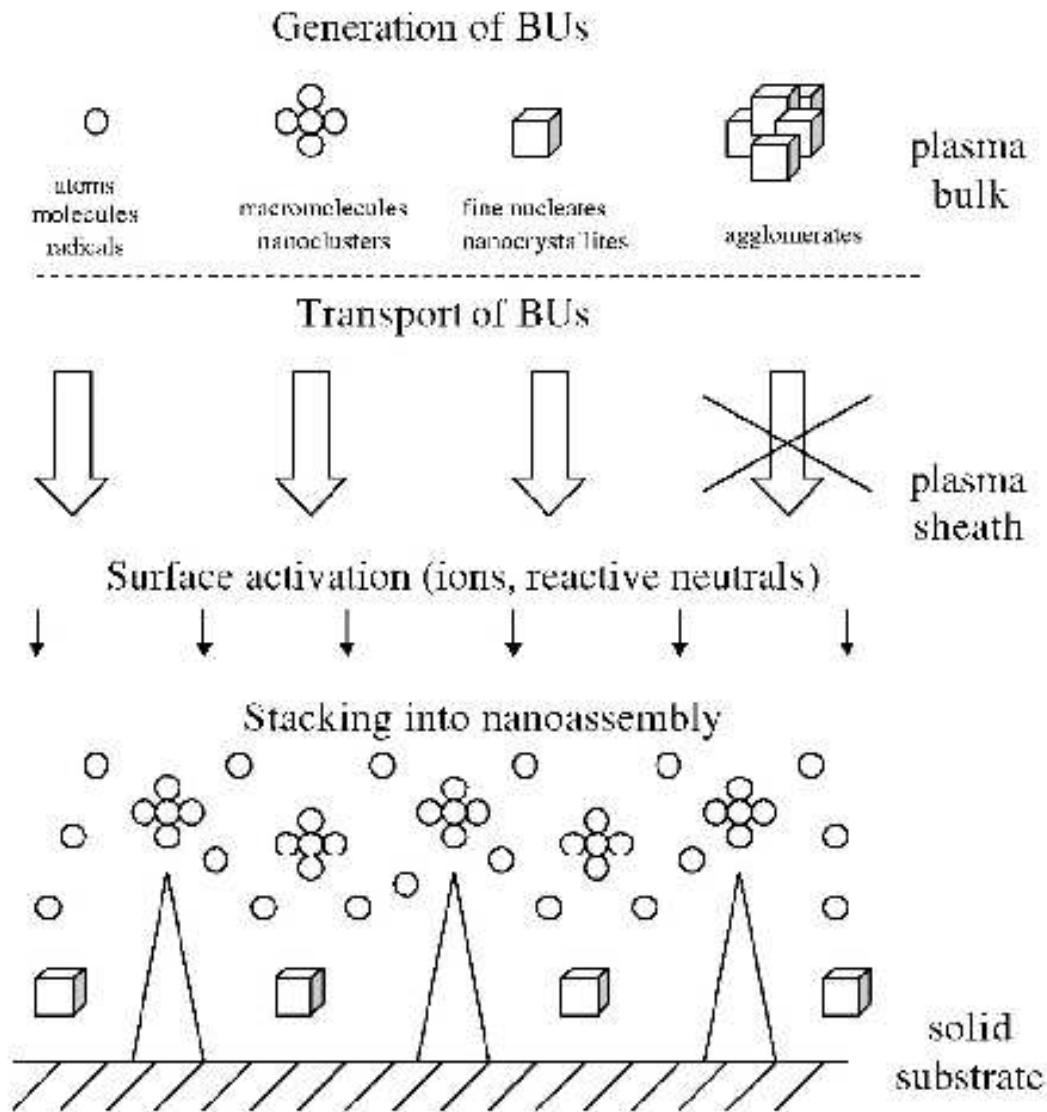


$$n_e \propto P_{abs} \propto \omega^2 V, \quad \mathcal{E}_i \propto V = V_h + V_l$$

$$\omega_h^2 V_h \gg \omega_l^2 V_l \rightarrow V_h \text{ controlla } n_e \quad V_l \gg V_h \rightarrow V_l \text{ controlla } \mathcal{E}_i$$

Un'analisi dettagliata coinvolge(rebbe) la fisica delle *sheaths* AC, riscaldamento *stocastico* o via *effetto pelle anomalo* del plasma, accoppiamento elettromagnetico o via *onde di superficie* della potenza RF col plasma, ...

Nanofabbricazione al plasma



I “mattoni” (*Building Units*) delle nanostrutture sono

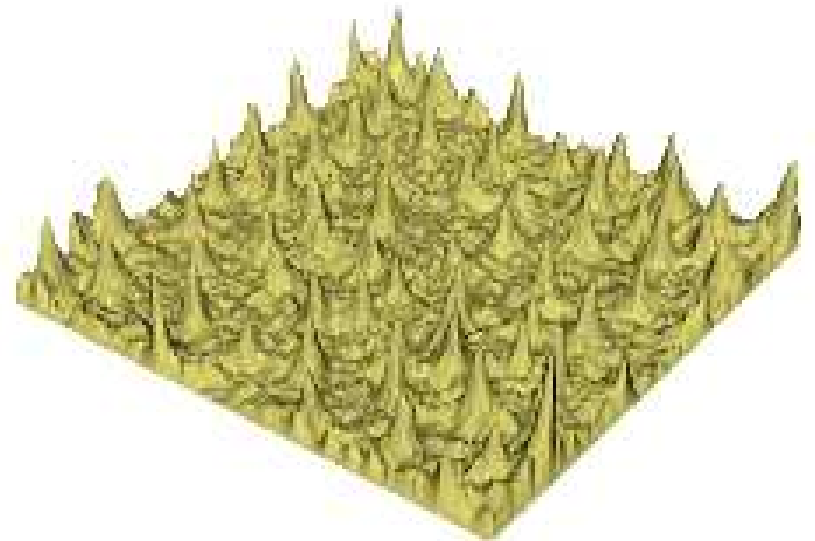
- generati all’interno della scarica
- accelerati (se carichi) nella *sheath*
- trasportati alla superficie
- eventualmente i BU possono “attivare” la superficie (non è necessario “riscaldarla” esternamente)

Ruolo dei campi nella *sheath*

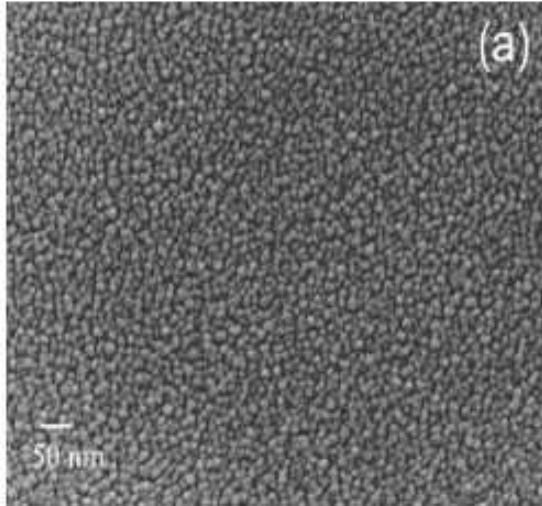
Il campo elettrico E nella *sheath* controlla

- il flusso di ioni alla superficie
- l'energia di “atterraggio” (ottimale se uguale a quella richiesta per l'attivazione)
- l'orientazione (“macroscopicamente” perpendicolare alla superficie)

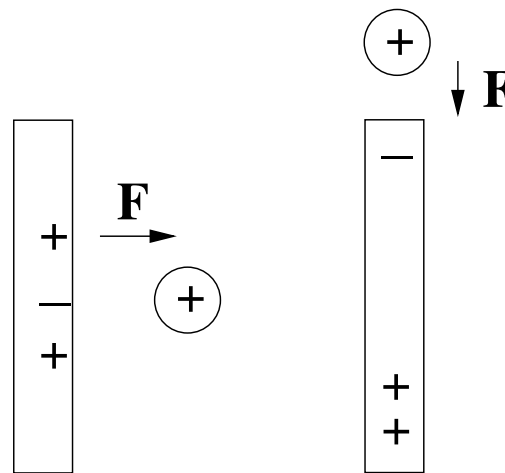
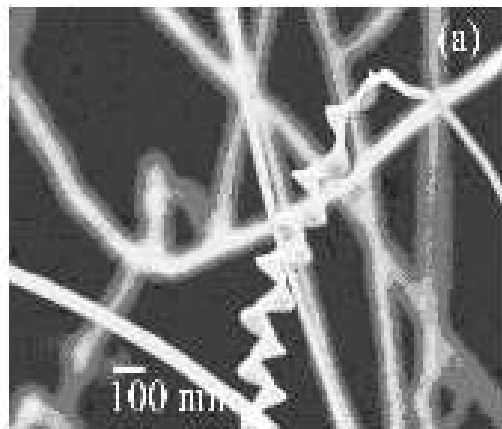
Le linee di campo di E convergono verso punti “aguzzi”
→ **nano-focalizzazione** dei BU verso i siti desiderati
(esempio: corrente in simulazioni di fabbricazione di nanopunte di carbonio) [3]



Altri esempi di nanofabbricazione



Quantum dots prodotti da plasma sputtering (spruzzamento) [3]



Nanofili di silicio cresciuti da *nanocluster* BU in un plasma: l'induzione elettrostatica favorisce la crescita unidimensionale [3]

Scariche di plasma “atmosferico”

Operare trattamenti al plasma a 1 atm è importante per applicazioni industriali perché

- non occorre operare sotto vuoto: **riduzione di costi**
- possibile trattamenti “continui” (rulli) invece che su campioni limitati: **aumento di produttività**
- più alti flussi di particelle: **riduzione del tempo di trattamento**

Svantaggi:

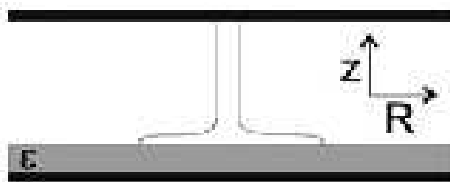
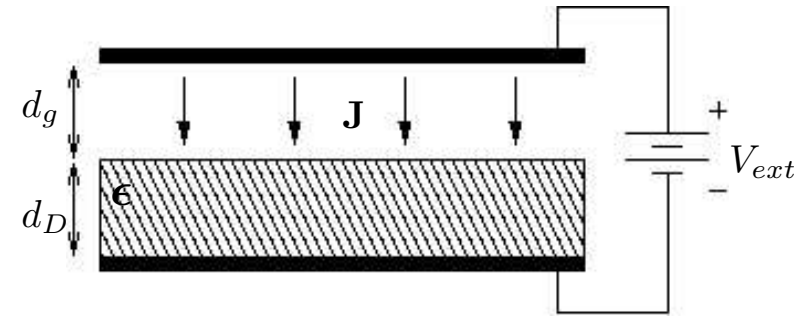
- il controllo del plasma è più complesso
- i voltaggi di scarica sono più alti

Scariche con barriera dielettrica (DBD)

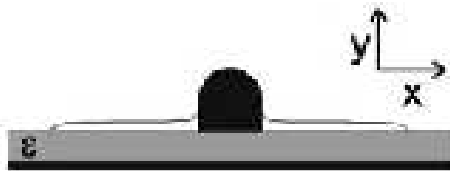
Dielectric Barrier Discharge

Uno strato **dielettrico** (*barriera*) è posto su un elettrodo (o entrambi) per:

- limitare la corrente senza dissipazione
- distribuire le cariche sulla superficie



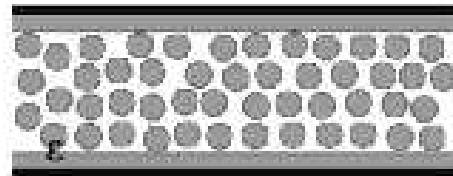
(a)



(b)



(c)



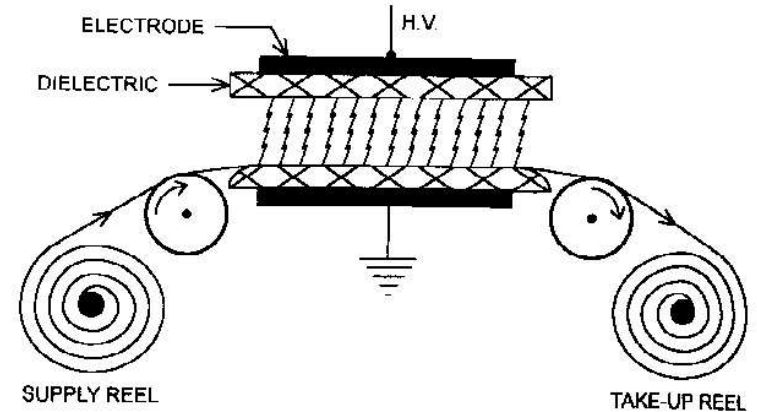
(d)

Possibili celle DBD:

- a) cella piana
- b-c) elettrodi coplanari
- d) reattori “packed bed”

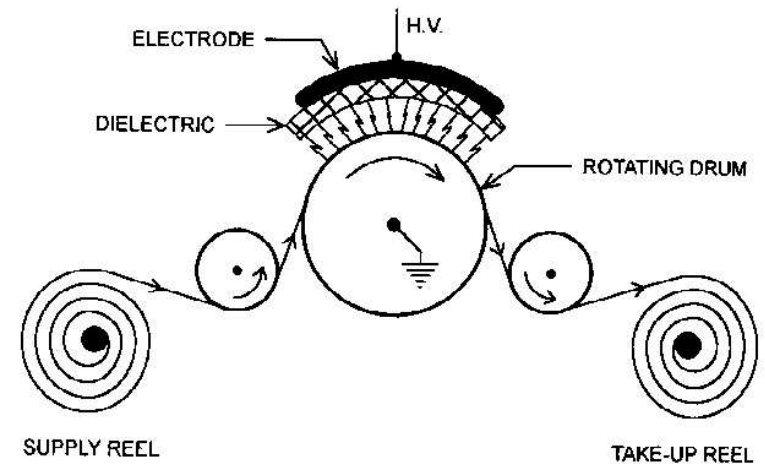
Reattori DBD per trattamenti industriali

Reattore a piatti paralleli
per film non-aderenti



a) PLANAR EXPOSURE CONFIGURATION

Reattore con cilindro rotante
per film aderenti



b) ROTATING CYLINDER DBD CONFIGURATION

Fenomenologia della DBD

La scarica è **filamentare** e di breve durata:

- la microscarica è attivata da ionizzazione a valanga
- gli elettroni sul fronte della valanga raggiungono la barriera formandovi una carica superficiale
- il campo elettrico viene cancellato; la scarica si arresta

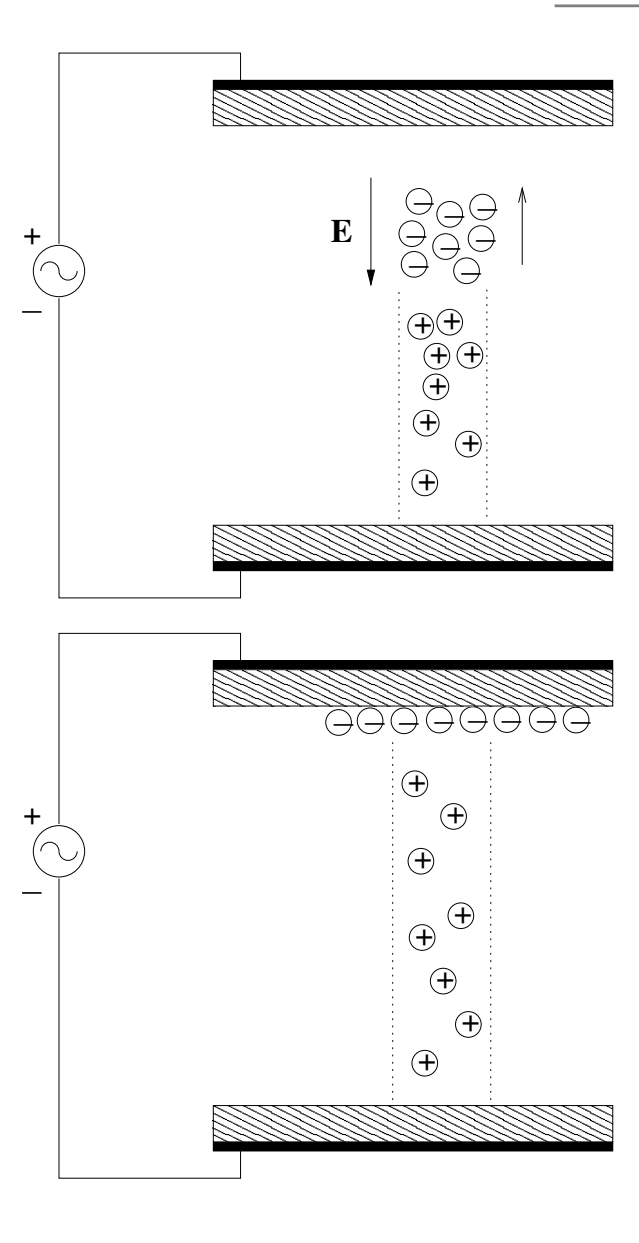
Parametri tipici @ $p = 1 \text{ atm}$:

$$\tau \approx 10 \div 100 \text{ ns} \quad n_e \approx 10^{14} \div 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$T_e \approx 1 \div 10 \text{ eV} \quad r_s \approx 100 \mu\text{m}$$

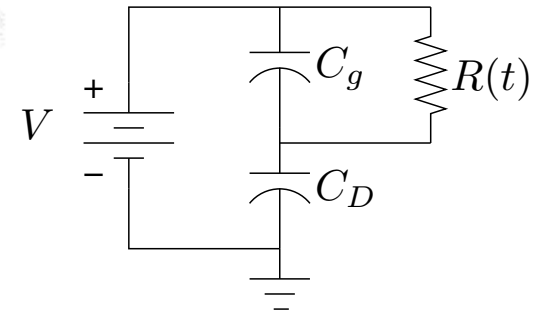
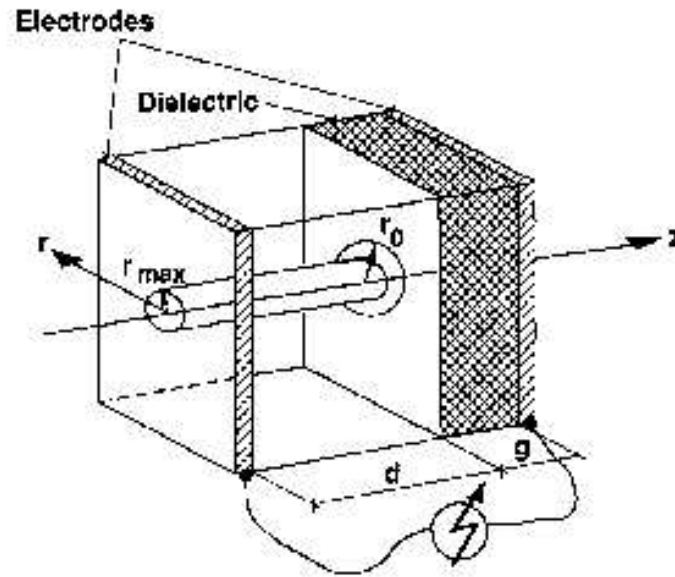
$$Q \approx 1 \text{ pC} \quad U \approx 1 \mu\text{J}$$

$$E \approx 10^4 \text{ V cm}^{-1}$$



Modello semplice della DBD

Consideriamo un **filamento singolo** e il suo **circuito equivalente** con **resistenza variabile $R(t)$** :



$$S_c = \pi r_s^2, \quad S_d = \pi r_0^2, \quad C_d = \epsilon S_d / d_d, \quad C_g = \epsilon S_d / d_g$$

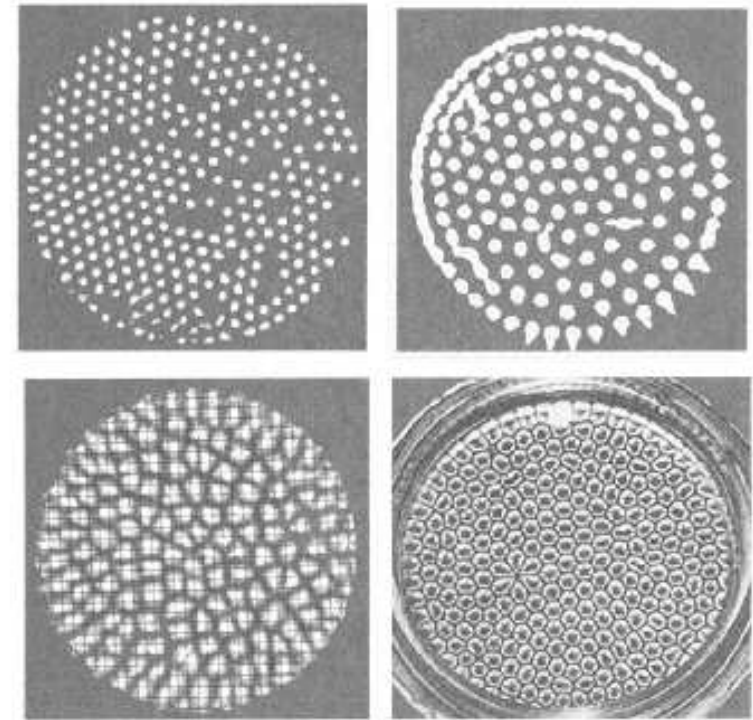
La carica deposta Q e l'energia assorbita U_{ass} **non** dipendono da $R(t) = \rho(t) d_g / S_c$:

$$Q \simeq \epsilon E_b (d_g / d_d) S_{dep}, \quad U_{ass} = \frac{1}{2} \frac{C_d^2}{C_g + C_d} (V_{min})^2, \quad V_{min} \simeq E_b d_g$$

$$\text{Durata } \tau \simeq \bar{\rho} \epsilon (d_g / d_d) (S_d / S_c) \simeq E_b (\epsilon / e n_e v_d) (S_d / S_c)$$

Effetti collettivi nella DBD

- I campi di carica spaziale accendono one di ionizzazione (*streamers*)
- La competizione delle microscariche per la superficie disponibile sul dielettrico induce (anti)correlazione spaziale
- L'interazione tra le microscariche induce la formazione di **patterns** in 2D: somiglianza con celle di convezione di Bènard
- I plasmi DBD sono un esempio di *sistema a molti corpi lontano dall'equilibrio con fenomeni di autorganizzazione*



Scariche atmosferiche diffuse (“glow”)

- Problema: transizione da scarica **filamentare** a **uniforme**
- Criterio semplice: le “teste” della valanghe di elettroni devono sovrapporsi prima della fase di “*streamers*”

Modello di testa sferica:

$$r_h \approx \sqrt{z_a \ell_d} \text{ (diffusione),}$$

$$N_a \approx e^{\alpha z_a},$$

$$E_a \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_a e}{r_h^2} \doteq E_b \text{ per}$$

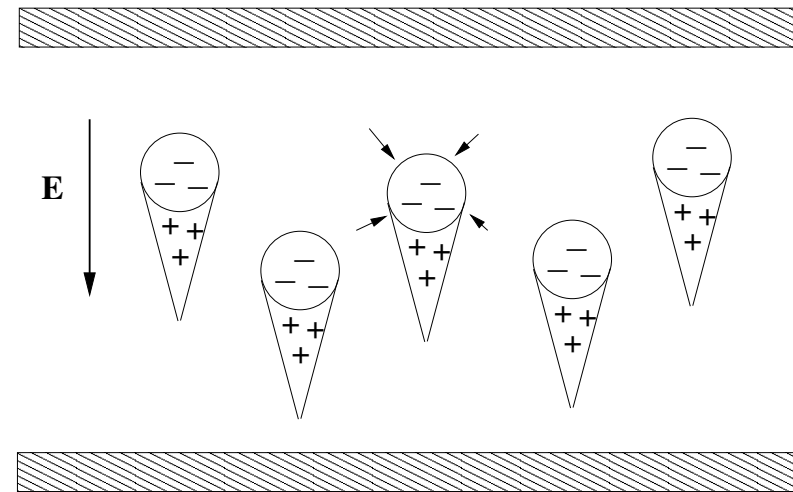
streamers

→ produce “distanza critica” z_{cr}

Sovrapposizione delle “teste”:

$$n_{e0} > r_{cr}^{-3} = (\ell_d z_{cr})^{-3/2}$$

n_{e0} : densità di “pre-ionizzazione”



Un esempio: OAUGDP™

“*One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma*”,
brevettato e registrato da Roth [1].

Concetto: esiste un intervallo di frequenze (RF) nel quale
gli ioni (ma *non* gli elettroni) sono *intrappolati* tra gli elettrodi
(configurazione DBD piana, simmetrica, capacitiva)

$$\bar{x}_{osc,i} \leq d/2 \quad \bar{x}_{osc,e} \geq d/2$$

$$\frac{2e\bar{V}}{m_i \nu_{ci} d^2} \leq \omega \leq \frac{2e\bar{V}}{m_e \nu_{ce} d^2}$$

Fuori dall'intervallo di frequenze: instabilità di filamentazione

La fisica (e chimica?) sottostante è da capire

Applicazioni: *etching*, trattamenti superficiali, sterilizzazione, ...

Conclusioni

- Le scariche di plasma funzionano molto bene :-) ... anche se non capiamo bene perché :-(
- Molte “ricette” per applicazioni specifiche sono state determinate (semi-empiricamente)
- La ricerca nel campo ha molti temi: nuove applicazioni, ottimizzazione e miglioramento del controllo dei parametri del plasma, modellizzazione numerica, comprensione della fisica di base ...