

Sviluppo di vetri testurizzati mediante embossing e tecniche di deposito wet per contatti selettivi e plating di griglie metalliche

Marco Balucani, Guglielmo D'Inzeo, Rocco Crescenzi



Report RdS/PTR(2021)/333

SVILUPPO DI VETRI TESTURIZZATI MEDIANTE EMBOSSING E TECNICHE DI DEPOSITO WET PER CONTATTI SELETTIVI E PLATING DI GRIGLIE METALLICHE

Marco Balucani, Guglielmo D'Inzeo, Rocco Crescenzi

Sapienza Università di Roma

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità Obiettivo: *Tecnologie* Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza Work package 2: Fotovoltaico piano Linea di attività: LA2.25 Sviluppo di vetri testurizzati mediante embossing e tecniche di deposito wet per contatti selettivi e plating di griglie metalliche. Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio ed ottimizzazione di tecniche di roll-embossing su vetro per trasferire il texturing dai substrati in silicio al vetro in moduli innovativi e tecniche di deposizione wet per contatti selettivi e plating di griglie di raccolta metalliche".

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci Responsabile scientifico: Marco Balucani

# Indice

INDICE DELLE FIGURE	4
INDICE DELLE TABELLE	5
SOMMARIO	6
DEPOSIZIONE ELETTROCHIMICA DI RAME IN UN MODELLO DI SINGOLO MENISCO 2D	6
Teoria della distribuzione di corrente Teoria Generale Equazione di Nernst-Planck Distribuzione di corrente terziaria Quando utilizzo l'interfaccia di distribuzione di corrente terziaria?	6 6 7 9 10
Elettroanalisi	11
Modello 2D di menisco Work in progress	13 16
MODELLO 3D DI MENISCO	16
	10
LFFETTI DEL SOFFORTO METALLICO DELLE CELLE	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE Introduzione Modalità di fabbricazione	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE INTRODUZIONE Modalità di fabbricazione Dose matrix	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE INTRODUZIONE Modalità di fabbricazione Dose matrix SIMULAZIONI DELL'ESPOSIZIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL PRIMO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL TERZO CAMPIONE STEREOLITOGRAFIA E LITOGRAFIA A DUE FOTONI CON RESIST IP-S E OBIETTIVO 25x NA 0.8	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE INTRODUZIONE Modalità di fabbricazione Dose matrix SIMULAZIONI DELL'ESPOSIZIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL PRIMO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL TERZO CAMPIONE STEREOLITOGRAFIA E LITOGRAFIA A DUE FOTONI CON RESIST IP-S E OBIETTIVO 25x NA 0.8 PROGETTO MACHINA HOT EMBOSSING	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE INTRODUZIONE Modalità di fabbricazione Dose matrix SIMULAZIONI DELL'ESPOSIZIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL PRIMO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL TERZO CAMPIONE FABBRICAZIONE FABBRICAZIONE A DUE FOTONI CON RESIST IP-S E OBIETTIVO 25x NA 0.8 PROGETTO MACHINA HOT EMBOSSING REALIZZAZIONE MACCHINA HOT EMBOSSING	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE	
FABBRICAZIONE MICRONOZZLE         INTRODUZIONE         Modalità di fabbricazione         Dose matrix         SIMULAZIONI DELL'ESPOSIZIONE         FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL PRIMO CAMPIONE         FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE         FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL SECONDO CAMPIONE         FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL TERZO CAMPIONE         STEREOLITOGRAFIA E LITOGRAFIA A DUE FOTONI CON RESIST IP-S E OBIETTIVO 25x NA 0.8         PROGETTO MACHINA HOT EMBOSSING         REALIZZAZIONE MACCHINA HOT EMBOSSING         LASTRA PER HOT EMBOSSING         CONCLUSIONI	





# Indice delle Figure

Figura 1: Geometria della cella elettrochimica. Elettrodo a filo (anodo) tra due elettrodi piatti (catodi). Ingresso flusso	а
sinistra, uscita a destra. Le superfici piane superiore e inferiore sono inerti.	8
Figura 2: Distribuzione di corrente terziaria, Ecell = 1,65 V. Distribuzione della densità di corrente sull'anodo (adimensionale)	).
	0
Figura 3: Struttura 2D semplificata ottenuta a partire dalla struttura completa 3D1	3
Figura 4: Interfaccia grafica delle fisiche utilizzate14	4
Figura 5: Parametri simulativi utilizzati14	4
Figura 6: Distribuzione iniziale della concentrazione di rame1	5
Figura 7: Distribuzione finale della concentrazione di rame1	5
Figura 8: Quantificazione della deposizione di rame al termine dei 50 s simulati1	6
Figura 9: Modello in sezione del menisco1	7
Figura 10: Modelli di menisco considerati nella stessa simulazione1	7
Figura 11: Distribuzione di densità di corrente alla base dei menischi di lunghezza diversa e stessa sezione1	8
Figura 12: Confronto tra le distribuzioni di densità di corrente nelle due sezioni di menisco studiate1	8
Figura 13: Modello multistrato utilizzato per studiare i fenomeni di schermatura indotti da filamenti metallici1!	9
Figura 14: Modello di rete metallica a sezione piramidale (simulazioni 2D) con multistrato aria+vetro+aria24	0
Figura 15: Modello di rete metallica a sezione piramidale (simulazioni 2D) con multistrato aria+vetro+silicio+aria2	1
Figura 16: destra: prima Dose Matrix. Il Laser Power cresce dall'alto verso il basso. La Scan Speed cresce da sinistra verso	0
destra. A sinistra: I parallelepipedi realizzati con Laser Power 1002	3
Figura 17: sinistra i disegni della seconda dose matrix, a destra immagine SEM della dose matrix con elementi a scala. Il Lase	٩r
Power cresce dall'alto verso il basso, la Scan Speed cresce da sinistra verso destra24	4
Figura 18: La prima struttura fabbricata, corrispondente a metà della struttura completa dell'ugello2	5
Figura 19: A sinistra: Vista dall'alto con misure delle dimensioni della struttura fabbricata. A destra: Misura dell'altezza dell	а
struttura realizzata	6
Figura 20: In alto a sinistra: Vista dall'alto della struttura con tilt di 40°. In alto a destra: Vista del canale di destra. In basso	а
sinistra: Vista del canale centrale Si osserva un sollevamento della struttura di circa dieci micron. In basso al centro e	а
destra: Particolare della parete del canale centrale	6
Figura 21: a sinistra: Particolare su un'interfaccia tra shell e scaffold rimasta scoperta per l'interruzione della fabbricazione	2.
A destra: Particolare della porzione di scaffold rimasta scoperta. Sono visibili tre piani di riempimento e i tetraedri di sostegni	0
tra di essi2	7
Figura 22: Fotografie al SEM del secondo campione realizzato. Dalle misure si nota che la struttura ha subito una contrazion	e
di circa il 5%, e anche il sollevamento appare minore rispetto a quello del primo campione. La parte a massima risoluzione	è
stata realizzata correttamente. Il fondo della struttura appare tuttavia delaminato in certi punti	8
Figura 23: a sinistra: Vista dall'alto del campione con misure delle dimensioni di base, corrispondenti a quelle di progetto.	A
destra: Particolare dei canali. È visibile il fondo dei vetrini, per cui sono stati svuotati correttamente	9
Figura 24: prima riga) progettazione del micro-ugello menisco da 50 micron dove da sinistra a destra è mostrata la part	e
superiore e quella inferiore con canali più grandi necessari per il reindirizzamento del liquido; seconda e terza riga) Immagir	ιi
SEM dei micro-ugelli che mostrano la perfetta corrispondenza della realizzazione con il processo di additive manufacturini	g
sviluppato	0
Figura 25: da sinistra a destra, ugello realizzato su vetro di supporto e allineato ai canali di apertura; testa di DLD/DLM, vetro	0
non rotto con due ugelli costruiti su di esso, foto SEM dell'ugello e sotto simulazione della pianta del menisco (il liquido	è
rosso e l'aria è blu)3	0
Figura 26: Deposito di rame mediante menisco di figura 25 a confronto rispetto al filo di rame diametro 50 micron3	1
Figura 27: Disegno 3D gruppo riscaldamento lampade a infrarosso3	2
Figura 28: Disegno 3D del cilindro di pressione con relative lampade di riscaldamento a infrarosso	2
Figura 29: Disegno 3D della macchina hot emssing con piatto in ferro e relatvio asse di traslazione	3
Figura 30: Piatto in ferro con relativa termocoppia per la misura della temperatura	4
Figura 31: Gruppo lampade (n. 3) con relativo raffreddamento ad acqua. Rullo con relative lampade di riscaldamento	0
(sempre raffreddate ad acqua). La piastra di ferro è alla fine del rullo34	4
Figura 32: Quadro Elettrico relativo alla macchina di hot embossing3	5
Figura 33: Panello di controllo della macchina di hot embossing	5
Figura 34: Riscaldamento vetro a circa 600gradi mediante lampade a infrarossa	6
Figura 35: Piatto di ferro con il vetro che si muove sotto il rullo di stampa31	6
Figura 36: La piastra di ferro si sposta sotto il rullo che applica una pressione sul vetro e allo stesso tempo riscalda mediant	e
le lampade a infrarosso	7
Figura 37: avanzamento del piatto di ferro con velocità regolata a 5mm/s3	7
Figura 38: stato di avanzamento del piatto sempre sotto il rullo che imprime una pressione regolabile in base alla pressione	e
applicata	8
Figura 39: Il piatto è arrivato alla fine del vetro e quindi la macchina successivamente solleva il rullo	8
Figura 40: Regolatore di pressione dei cilindri del rullo3	8

Figura 41: Lastra di Nickel di 20 micron usata per l'hot embossing sul vetro.	39
Figura 42: a destra, lastra di nickel depositata su silicio testurizzato; a sinistra, rilascio della lastra di nicke	l spessa
elettrodepositata	
Figura 43: Peso della lastra di nickel per verifica spessore lastra.	40
Figura 44: Laser che attraversa un vetro correttamente testurizzato.	42
Figura 45: Figura 44 senza illuminazione di fondo	42

# Indice delle Tabelle

yella 1
---------





## Sommario

L'attività di ricerca svolta si è focalizzata nello studio di micro-ugelli di piccole dimensioni, nella loro realizzazione e su come potessero essere raccordati e allo studio del profilo di deposito e della relativa uniformità di campo elettrico in funzione della posizione del micro-ugello rispetto alla sua posizione sulla cella solare. In particolare, sono state analizzate due tematiche legate all'uso di menischi per la deposizione elettrochimica di rame su modelli di celle FV. Entrambe le tematiche sono state sviluppate tramite tecniche simulative basate sul software Comsol Multiphysics (v 5.6), sfruttando le fisiche più adatte al problema da affrontare. Il primo tema, fisicamente e modellisticamente più complesso, è quello della deposizione elettrochimica di rame in un modello di singolo menisco 2D, studiata con la teoria della Distribuzione di Corrente integrata al modello di geometria variabile (per valutare i fenomeni di deposizione). Il secondo tema riguarda l'effetto della dimensione longitudinale e trasversale del menisco nella distribuzione di campo elettrico all'interno di modelli completi 3D menisco + substrato.

In tale attività è stata inoltre progettata e realizzata la macchina per l'hot embossing del vetro al fine di realizzare vetro su cui sono riportate micro-piramidi realizzate su silicio.

# Deposizione elettrochimica di rame in un modello di singolo menisco 2D

Teoria della distribuzione di corrente. Nella progettazione delle celle elettrochimiche, è necessario considerare tre classi di distribuzione della corrente nell'elettrolita e negli elettrodi. Queste sono chiamate primarie, secondarie e terziarie e si riferiscono a diverse approssimazioni che si applicano a seconda dei valori relativi alla resistenza della soluzione, alla cinetica degli elettrodi e al trasporto di massa. E' utile quindi introdurre gli aspetti teorici generali relativi al concetto di distribuzione corrente.

Teoria Generale. Una cella elettrochimica è caratterizzata dalla relazione tra la corrente che passa e la tensione ai suoi capi. La relazione corrente-tensione dipende da diversi fenomeni fisici ed è fondamentale per le prestazioni. In una batteria o cella a combustibile a corrente zero (equilibrio), si può estrarre una tensione massima teorica, ma si vuole prelevare corrente per estrarre potenza.

Quando viene assorbita corrente, si verificano perdite di tensione; allo stesso modo, la densità di corrente potrebbe non essere distribuita uniformemente sulle superfici degli elettrodi. Le prestazioni e la durata delle celle elettrochimiche, come le celle galvaniche o le batterie, sono spesso migliorate da una distribuzione uniforme della densità di corrente.

Al contrario, una cattiva progettazione porta a scarse prestazioni, come ad esempio:

- Perdite sostanziali e durata ridotta del materiale dell'elettrodo a correnti operative standard in una batteria o cella a combustibile
- Spessore di placcatura irregolare nell'electroplating
- Superfici non protette in un sistema di protezione catodica

La simulazione della distribuzione di corrente consente una migliore comprensione per evitare tali problemi. Tale distribuzione dipende da diversi fattori:

• Geometria della cella

- Condizioni di funzionamento della cella
- Conducibilità elettrolitica
- Cinetica dell'elettrodo ("sovrapotenziale di attivazione")
- Trasporto di massa dei reagenti ("sovrapotenziale di concentrazione")
- Trasporto di massa di ioni nell'elettrolita

A causa di questa complessità, molte applicazioni traggono vantaggio da un'adeguata semplificazione durante la modellazione. Se uno di questi fattori domina il comportamento della cella, potrebbe non essere necessario tener conto degli altri. Di conseguenza, approssimazioni successive sono introdotte dalle classificazioni della distribuzione di corrente primaria, secondaria e terziaria.

Ciascuna delle tre classi di distribuzione di corrente è rappresentata in COMSOL Multiphysics dalla propria interfaccia: distribuzione di corrente primaria, secondaria e terziaria. Queste interfacce sono fornite in tutti e quattro i diversi prodotti specifici dell'applicazione disponibili per la modellazione di celle elettrochimiche: il modulo batterie e celle a combustibile, il modulo di <u>elettrodeposizione</u>, il modulo di corrosione e il modulo di elettrochimica.

#### Equazione di Nernst-Planck

Quando si modella una cella elettrochimica, è necessario risolvere rispettivamente il potenziale e la densità di corrente negli elettrodi e nell'elettrolita. Potrebbe anche essere necessario considerare le concentrazioni di specie che contribuiscono e le reazioni di elettrolisi (faradaiche) coinvolte.

Gli elettrodi in una cella elettrochimica sono normalmente conduttori metallici e quindi la loro relazione corrente-tensione obbedisce alla legge di Ohm:

$$i_s = -\sigma_s \nabla \Phi_s$$

con conservazione della corrente

$$\nabla \cdot i_s = Q_s$$

dove  $i_s$  denota il vettore di densità di corrente (A/m<sup>2</sup>) nell'elettrodo,  $\sigma_s$  denota la conducibilità (S/m),  $\Phi_s$  il potenziale elettrico nel conduttore metallico (V) e  $Q_s$  denota un termine generale di sorgente di corrente (A/m<sup>3</sup>, generalmente zero).

Nell'elettrolita, che è un conduttore ionico, la densità di corrente netta può essere descritta utilizzando la somma dei flussi di tutti gli ioni:

$$i_l = F \sum_i z_i N_i$$

dove  $i_l$  denota il vettore di densità di corrente (A/m<sup>2</sup>) nell'elettrolita, *F* denota la costante di Faraday (C/mol) e  $N_i$  il flusso di specie (mol/(m<sup>2</sup>·s)) con numero di carica. Il flusso di uno ione in una soluzione elettrolitica ideale è descritto dall'equazione di Nernst-Planck e indica il flusso di specie di soluto per diffusione, migrazione e convezione nei tre rispettivi termini additivi:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \Phi_l + c_i \boldsymbol{u} \quad (1)$$

dove  $c_i$  rappresenta la concentrazione dello ione (mol/m<sup>3</sup>),  $D_i$  il coefficiente di diffusione (m<sup>2</sup>/s),  $u_{m,i}$  la sua mobilità (s·mol/kg),  $\Phi_l$  il potenziale dell'elettrolita e  $\boldsymbol{u}$  il vettore velocità (m/s).





Sostituendo l'equazione di Nernst-Planck nell'espressione per la densità di corrente, si trova:

$$i_{l} = -F\left(\nabla \sum_{i} z_{i} D_{i} c_{i}\right) - F^{2} \nabla \Phi_{l} \sum_{i} z_{i}^{2} u_{m,i} c_{i} + \boldsymbol{u} F \sum_{i} z_{i} c_{i} \quad (2)$$

che rappresenta la conservazione della corrente compreso un termine generale di sorgente di corrente elettrolitica  $(A/m^3)$ :

$$\nabla \cdot i_l = Q_l$$

Oltre alla conservazione della corrente negli elettrodi e nell'elettrolita, è necessario considerare anche l'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita. Qui, anche la corrente deve essere conservata. La corrente viene trasferita tra i domini dell'elettrodo e dell'elettrolita tramite una reazione elettrochimica, chiamata anche elettrolisi o corrente faradaica, oppure mediante carica o scarica dinamica del doppio strato carico di ioni adiacenti all'elettrodo, chiamata anche corrente capacitiva o non faradaica.

Questo trattamento generale della teoria elettrochimica è solitamente troppo complicato per essere applicato in modo pratico. Assumendo che uno o più termini nell'equazione (2) siano piccoli, le equazioni possono essere semplificate e linearizzate. Le tre diverse classi di distribuzione di corrente applicate nell'analisi elettrochimica si basano su una serie di ipotesi fatte a questa equazione generale, a seconda dell'influenza relativa dei diversi fattori che influenzano la distribuzione di corrente.

Nella figura seguente si può osservare la modellazione di un elettrodo a filo. Questo è un modello semplice per studiare le distribuzioni di corrente primaria, secondaria e terziaria di una cella elettrochimica. Nel volume aperto tra il filo e le superfici piane, l'elettrolita può fluire.



Figura 1: Geometria della cella elettrochimica. Elettrodo a filo (anodo) tra due elettrodi piatti (catodi). Ingresso flusso a sinistra, uscita a destra. Le superfici piane superiore e inferiore sono inerti.

Vediamo in dettaglio la teoria delle distribuzioni di corrente terziaria, che useremo in seguito per la modellizzazione del menisco.

#### Distribuzione di corrente terziaria

La distribuzione di corrente terziaria tiene conto dell'effetto delle variazioni nella composizione dell'elettrolita e della forza ionica sul processo elettrochimico, nonché della resistenza della soluzione e della cinetica dell'elettrodo. Per fare ciò, risolve esplicitamente l'equazione di Nernst-Planck (1) per ciascuna specie chimica per descrivere il suo trasporto di massa attraverso diffusione, migrazione e convezione. Inoltre, le concentrazioni delle specie sono soggette all'approssimazione dell'elettroneutralità. Le espressioni cinetiche per le reazioni elettrochimiche tengono conto sia dell'attivazione che del sovrapotenziale di concentrazione, il che significa che la velocità di una reazione di elettrolisi può essere limitata dall'esaurimento del reagente all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Ciò implica che tutti gli ioni e tutte le specie elettroattive nell'elettrolita devono essere inclusi nel modello.

A differenza delle distribuzioni di corrente primaria e secondaria, si presume che la densità di corrente dell'elettrolita non segua più la legge di Ohm nella distribuzione di corrente terziaria. L'imposizione dell'elettroneutralità significa ancora che il flusso convettivo non contribuisce alla densità di corrente, a causa dell'equazione (2), ma ora l'influenza delle variazioni di concentrazione nell'elettrolita non può essere trascurata. Pertanto, il termine di diffusione nell'equazione (2) può essere diverso da zero.

All'interfaccia elettrodo-elettrolita, la densità di corrente delle reazioni di trasferimento di carica è espressa in funzione non solo del sovrapotenziale, ma anche della concentrazione delle specie elettroattive all'interfaccia. Per una velocità di reazione determinata da un trasferimento di carica di un elettrone, la cinetica di reazione è espressa utilizzando un'espressione Butler-Volmer per la densità di corrente di trasferimento di carica

$$i_{loc,m} = i_{0,m} \left( e^{\frac{\alpha_{a,m}F_{\eta m}}{RT}} - e^{\frac{\alpha_{c,m}F_{\eta m}}{RT}} \right) \quad (3)$$

dove per la reazione *m*,  $i_{loc,m}$  denota il trasferimento di densità di corrente locale,  $i_{0,m}$  la densità di corrente di scambio e  $\alpha_{a,m}$  e  $\alpha_{c,m}$  i coefficienti di trasferimento di carica anodica e catodica, rispettivamente. Nel caso di distribuzione di correnti terziarie, questa equazione può contenere dipendenze dalla concentrazione.

L'interfaccia di COMSOL sulla distribuzione della corrente terziaria risolve il potenziale dell'elettrolita ( $\phi_l$ ), il potenziale dell'elettrodo ( $\phi_s$ ) e l'insieme delle concentrazioni delle specie chimiche presenti  $c_i$ . Con le ipotesi sopra descritte si ottengono le seguenti equazioni:

Per l'elettrodo:  $i_s = -\sigma_s \nabla \Phi_s \operatorname{con} \nabla \cdot i_s = Q_s$ Per l'elettrolita:  $i_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \Phi_l) \operatorname{con} \nabla \cdot i_l = Q_l$ Elettroneutralità:  $\sum_i z_i c_i = 0$ Interfaccia elettrodo-elettrodo:  $\eta_m = \Phi_s - \Phi_l - E_{eq,m}$ 

Tipica espressione della densità di corrente:





È essenziale che la concentrazione di riferimento sia la stessa per tutte le specie coinvolte in una reazione. Ciò garantisce che a densità di corrente zero (equilibrio) il sovrapotenziale obbedisca all'equazione termodinamica di Nernst. Nell'immagine seguente, si può os servare la distribuzione della corrente terziaria per l'esempio del filo. A causa della dipendenza della concentrazione, la distribuzione della corrente terziaria viene influenzata dal flusso dell'elettrolita e quindi dalla disponibilità del reagente dal trasporto di massa. Dove la velocità del flusso è piccola tra i fili, l'elettrolita consumato per assorbire la corrente Faradaica non viene reintegrato, portando a una zona di esaurimento del reagente. Ciò riduce significativamente la densità di corrente locale, che può essere descritta come "limitato al trasporto di massa", portando una maggiore quantità di corrente da prelevare dai bordi esterni dei fili. Un corrispondente aumento della caduta di tensione si osserva a causa della limitazione del trasporto della corrente: questo è il "sovrapotenziale di concentrazione".



Figura 2: Distribuzione di corrente terziaria, Ecell = 1,65 V. Distribuzione della densità di corrente sull'anodo (adimensionale).

#### Quando utilizzo l'interfaccia di distribuzione di corrente terziaria?

È possibile utilizzare questa classe di distribuzione di corrente per modellare celle con scarsa miscelazione o concentrazione di elettrolita relativamente bassa (rispetto alla densità di corrente netta), in modo tale che la composizione dell'elettrolita vari in modo significativo in tutta la cella e le perdite resistive non possono essere descritte dalla legge di Ohm.

Risolvere le equazioni di Nernst-Planck per tutte le concentrazioni di specie con concentrazione di corrente ed elettroneutralità rende il set di equazioni non lineare è molto complicato per la distribuzione di corrente terziaria, il che si traduce in più tempo e requisiti di

memoria per la simulazione. È buona norma prevedere e comprendere il comportamento probabile di una cella elettrochimica con distribuzione di corrente secondaria prima di modellare la distribuzione di corrente terziaria.

#### Elettroanalisi

Un caso particolare di quanto sopra si verifica quando l'elettrolita inerte (di supporto) è in notevole eccesso rispetto alla quantità di specie reagenti (elettroattive). Quindi, la forza ionica della soluzione è grande rispetto alla densità di corrente faradaica. In questo caso, il campo elettrico è piccolo e quindi il potenziale dell'elettrolita è quasi costante: la resistenza della soluzione non contribuisce in modo evidente al comportamento della cella elettrochimica.

Nei casi in cui la resistenza della soluzione non è importante, ma la cinetica dell'elettrodo (attivazione) e il trasporto di massa delle specie elettroattive sono importanti, è possibile utilizzare l'interfaccia di elettroanalisi. Questa è un'interfaccia di trasporto di specie chimiche che risolve l'equazione diffusione-convezione per il trasporto di massa, che incorpora condizioni al contorno cinetiche degli elettrodi per guidare un flusso delle specie chimiche alle interfacce elettrodo-elettrolita in funzione del sovrapotenziale locale.

L'approssimazione elettroanalitica della resistenza in soluzione si applica alle configurazioni sperimentali standard per tecniche elettrochimiche come voltammetria ciclica, cronoamperometria e spettroscopia di impedenza elettrochimica.







## Modello 2D di menisco

Il modello 2D di menisco è stato estratto e semplificato da quello completo 3D come di seguito riportato.



Come si evince dalla figura precedente, la regione in blu è l'unica interessata al complesso calcolo delle distribuzioni di correnti terziarie. Nella figura successiva si può apprezzare invece l'interfaccia grafica del modulo elettrochimico, in cui sono visibili le diverse fisiche coinvolte in questo studio:

- Distribuzione di corrente terziaria
- Geometria deformata





• Correnti elettriche

In definitiva, questo modello multifisico è in grado di valutare la cinetica di deposizione del rame e la geometria stessa di tale deposizione.

Model Builder	Settings	Graphics **
←→十↓平町11日・	Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck	Q, Q, M, + ⊕ ⊞   ↓ +   ■ +   ≝ + @ +   ℝ   ≥ 2, ⊕ +   Ⅲ   @ ∅ +   Q + ∞ ⊨
4 & cu_trench_deposition+aria+E_50s_supporting_electrolyte.mph (root)	Label: Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck	8 ×10 <sup>-5</sup>
Pi Parameters 1	Name Rd	m
😸 Default Model Inputs	Hame co	7
11 Materials	<ul> <li>Domain Selection</li> </ul>	
Component ( (comp i))	Selection: Manual •	6
A Geometry 1	2	
Sign Materials		5
Electric Currents (ec)	1 N N	
[1] Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck (tcd)	4	
Deformed Geometry (dg)		3-
Mesh 1		
▲ ¬∞ Study 1	✓ Equation	2
Step 1: Current Distribution Initialization	Equation form:	
Solver Configurations	Study controlled •	1
> no Study 2	Show equation assuming:	
Results	Study 1, Current Distribution Initialization	0
	$\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i$	-
	$\nabla \cdot \mathbf{i}_{l} = F \sum z_{i}R_{i} + Q_{l}$	
	$\nabla \cdot \mathbf{i}_{s} = -F \sum z_{i}R_{i} + Q_{s}$	
	1 - eV	-3
	$\mathbf{J}_i = -D_i \mathbf{v} \mathbf{c}_i - \mathbf{z}_i \mathbf{u}_{m,i} + \mathbf{c}_i \mathbf{v} \boldsymbol{\varphi}_1$	
	$\mathbf{i}_{l} = -\sigma_{l} \nabla \phi_{l}$	4
	$\mathbf{i}_{s} = -\sigma_{s} \nabla \phi_{s}$	
	$\phi_1 = phil$ , $\phi_s = phis$	5
	Out-or-Plane Inickness	· ·
	Thickness:	
	d 1(m) n	×10'5 m
	▼ Electrolyte Charge Conservation	
	Charge conservation model:	Messages × Progress Log Table ×
	Supporting electrolyte +	8

Figura 4: Interfaccia grafica delle fisiche utilizzate

I parametri chimici ed elettrici utilizzati nella simulazione sono riportati nella figura seguente. La durata complessiva della deposizione è stata scelta come 50 s.



Figura 5: Parametri simulativi utilizzati

Le condizioni iniziali sulla concentrazione dei soluti e sulla direzione del flusso di ioni sono riportate nella figura seguente. Si può notare la perfetta uniformità nella concentrazione di rame all'interno del canale principale del menisco.



Dopo i 50 secondi di simulazione la distribuzione di ioni rame cambia notevolmente, come si può osservare dalla figura seguente, con una zona inferiore quasi svuotata ed una zona di accumulo nei pressi delle pareti di uscita della soluzione ionica.



Figura 7: Distribuzione finale della concentrazione di rame

Guardando con attenzione la parte superiore del menisco, si può notare la regione a geometria variata (per deposizione di rame). Nella figura seguente si può apprezzare in dettaglio lo spessore di questa deposizione elettrochimica, dell'ordine dei 30  $\mu$ m (in 50 s di applicazione della differenza di potenziale tra anodo e catodo).







Figura 8: Quantificazione della deposizione di rame al termine dei 50 s simulati

## Work in progress

Stiamo attualmente cercando di integrare una ulteriore fisica all'interno del modello 2D di menisco, ovvero il modulo fluidodinamico: questa interfaccia modella il flusso di fluidi laminare e poroso ed è disponibile anche nel modulo di elettrodeposizione, tramite le equazioni di Navier-Stokes, Darcy's Law e Brinkman. Il flusso turbolento e bifase può essere considerato accoppiando interfacce fisiche appropriate dal modulo CFD alle simulazioni.

## Modello 3D di menisco

Le simulazioni che verranno ora presentate risultano estremamente più semplici dal punto di vista della fisica sottostante, in quanto l'osservabile principale è la sola distribuzione di corrente alla base del modello di menisco (si veda la sezione del menisco nella figura seguente).



Le simulazioni hanno previsto l'analisi di diverse strutture di menisco, al fine di valutare l'effetto della geometria sull'osservabile scelto. Sono stati quindi considerati, all'interno della stessa simulazione, menischi di lunghezza diversa (1 cm vs 0.1 cm) e sezione del canale centrale diverse (15  $\mu$ m vs 50  $\mu$ m, vedi figura seguente).



Figura 10: Modelli di menisco considerati nella stessa simulazione

I risultati mostrano una distribuzione di densità di corrente sul piano x-y, all'altezza della base del modello di menisco con sezione minore, con valor medio di circa 3 A/cm<sup>2</sup> e con valori più







alti ai bordi. Non sembrano esserci effetti significativi della lunghezza complessiva del menisco sulla distribuzione di corrente (vedi figura)

Figura 11: Distribuzione di densità di corrente alla base dei menischi di lunghezza diversa e stessa sezione

Se analizziamo l'influenza della dimensione trasversale del canale principale del menisco sulla distribuzione di corrente possiamo notare come, anche in questo caso, le differenze tra i casi 15  $\mu$ m e 50  $\mu$ m sono abbastanza limitate, mostrando nel secondo caso delle fluttuazioni di densità di corrente maggiori intorno al valor medio di 3 A/cm<sup>2</sup>.



Figura 12: Confronto tra le distribuzioni di densità di corrente nelle due sezioni di menisco studiate.

## Effetti del supporto metallico delle celle

Si è deciso di valutare infine l'effetto di un reticolo metallico, con fini di supporto della cella, sulle proprietà di trasmissione delle onde luminose.

Per fare questo si è scelto di porre dei filamenti d'oro a sezione piramidale, in un modello simulativo simile a quelli analizzati in precedenza (vedi figura seguente) ed analizzare l'effetto di schermatura della luce indotto da tali filamenti.



Figura 13: Modello multistrato utilizzato per studiare i fenomeni di schermatura indotti da filamenti metallici

Come prima simulazione abbiamo considerato un multistrato molto semplice (vedi figura seguente), in cui le piramidi d'oro sono poste al termine dello strato di vetro, con il solo scopo di valutare l'effetto di schermatura del pacchetto d'onde lanciato dall'alto. Come prevedibile, l'effetto della rete metallica è quello di diminuire sensibilmente la trasmittanza a valle del vetro.







Figura 14: Modello di rete metallica a sezione piramidale (simulazioni 2D) con multistrato aria+vetro+aria

Risulta invece estremamente interessante il comportamento del multistrato in cui sia presente il silicio a valle del vetro con le piramidi d'oro inserite nella sua parte terminale. In questo caso, infatti, la presenza delle piramidi, insieme all'alto salto d'indice tra vetro e silicio, produce effetti positivi (light trapping) sul valore della riflettanza totale, la quale risulta addirittura inferiore a quella della struttura senza reticolo metallico per angoli di incidenza dell'onda minori di 10°. Come si può infatti notare dalla figura seguente, la curva rossa, che rappresenta la riflettanza in totale in assenza di piramidi d'oro, risulta superiore alla curva blu (presenza di piramidi d'oro) per bassi angoli di incidenza, per poi risultare minore ad angoli di incidenza maggiori.



Figura 15: Modello di rete metallica a sezione piramidale (simulazioni 2D) con multistrato aria+vetro+silicio+aria





# Fabbricazione Micronozzle

## Introduzione

Il microugello da realizzare è una struttura 3D a base rettangolare di dimensioni 5 mm x 2.5 mm ed altezza di 1 mm, che presenta dei canalini passanti. Nel dettaglio, le strutture più piccole da realizzare hanno dimensione caratteristica dell'ordine dei 10  $\mu$ m, dunque un ordine di grandezza in più rispetto alla massima risoluzione ottenibile in processo standard di fabbricazione con Nanoscribe Photonic Professional GT. Le dimensioni complessive della struttura (mm), tuttavia, sono elevate rispetto a quelle delle strutture convenzionalmente fabbricate con la macchina (decine/centinaia di  $\mu$ m).

Si parla in questi caso di fabbricazione sulla mesoscala, cioè di realizzazione di una struttura con risoluzione micrometrica, ma con almeno una dimensione di ordine di grandezza millimetrico. La difficoltà di questo tipo di fabbricazione sta nel trovare il giusto compromesso tra risoluzione e tempi di fabbricazione.

Test di dose matrix su strutture semplici hanno permesso di stabilire i parametri di processo ideali per la fabbricazione, ovvero la dose di esposizione (laser power, power scaling, scan speed), avendo scelto una "densità" di linee di scansione (slicing distance, hatching distance) relativamente bassa, per limitare già a priori i tempi di fabbricazione.

Dai risultati delle simulazioni sul processo fabbricativo, è apparso necessario realizzare la struttura polimerizzando una shell esterna ed uno scaffold di riempimento interno per ottenere tempi di fabbricazione ragionevoli (al più 2 giorni). Un trattamento UV post-esposizione garantirà la polimerizzazione del resist liquido non esposto rimasto dentro alla shell.

La struttura presenta tre canalini interni che collegano parte superiore ed inferiore. Lo svuotamento dei canali dal resist non polimerizzato è un elemento critico da tenere in considerazione: è necessario liberare i canali prima del trattamento UV, altrimenti il resist residuo polimerizzerebbe ed andrebbe ad ostruire le cavità. E' stato dunque aggiunto sul fondo della struttura un supporto (vedi Appendice Disegni) formato da dei cilindri (altezza 15  $\mu$ m, diametro 10 um, distanza interasse 40 um) appoggiati a delle piastre sottostanti (altezza 5  $\mu$ m) in modo che, durante lo sviluppo, il resist non esposto possa fuoriuscire dalle cavità e non sia direttamente a contatto con il substrato.

## Modalità di fabbricazione

Data l'elevata altezza della struttura rispetto a quelle standard, è opportuno fabbricare in modalità DiLL (Dip-in Laser Lithography), cioè con l'obiettivo direttamente immerso in una goccia di resist depositata sul fondo del substrato. Il resist utilizzato è l'Ip-Dip, progettato per il DiLL. Per fabbricare strutture in mesoscala, tuttavia, Nanoscribe consiglia di utilizzare l'Ip-S, che ha un maggior effetto di prossimità: permette di polimerizzare uno stesso volume con meno passaggi di laser, e dunque in minor tempo. Il resist Ip-S è inoltre meno soggetto a contrazione rispetto all'Ip-Dip.

L'obiettivo utilizzato è un 63x NA1.4, e la scansione viene effettuata in modalità Galvo, assicurando il miglior rapporto risoluzione-tempi di fabbricazione. Con questo obiettivo, il volume in cui il laser può scrivere (senza movimenti dello stage) è un parallelepipedo a base quadrata di lato 140 µm e altezza fino a 300 µm. La struttura è stata quindi divisa in blocchi di

questa grandezza, e con movimenti dello stage, l'esposizione è avanzata da un blocco ad un altro.

L'uso di un obiettivo 25x NA0.8, raccomandato per fabbricazione sulla mesoscala in abbinamento all'Ip-S, garantirebbe la possibilità di scrivere su singoli blocchi a base quadrata di lato 400  $\mu$ m. Di conseguenza, il numero di blocchi sarebbe minore e sarebbero necessari meno movimenti dello stage, con conseguente minor tempo di fabbricazione.

#### Dose matrix

Per l'individuazione della dose di esposizione ottimale, si è proceduto con la realizzazione di due dose matrix. Le strutture utilizzate nella prima sono dei parallelepipedi (Figura 16), mentre per la seconda (Figura 17) sono stati utilizzati dei parallelepipedi con sopra un elemento a forma di scala, versione semplificata della parte a maggior risoluzione del microugello.

Dalla caratterizzazione SEM delle matrici, è stata individuata la dose di esposizione ottimale e velocità di scansione tali da garantire sufficiente precisione e i tempi di fabbricazione non eccessivi.



Figura 16: destra: prima Dose Matrix. Il Laser Power cresce dall'alto verso il basso. La Scan Speed cresce da sinistra verso destra. A sinistra: I parallelepipedi realizzati con Laser Power 100.







Figura 17: sinistra i disegni della seconda dose matrix, a destra immagine SEM della dose matrix con elementi a scala. Il Laser Power cresce dall'alto verso il basso, la Scan Speed cresce da sinistra verso destra.

#### Simulazioni dell'esposizione

I parametri con cui una struttura viene fabbricata con Nanoscribe incidono sul tempo di fabbricazione e sulla stabilità meccanica. Aumentando, ad esempio, lo spessore della shell o delle pareti dello scaffold, aumenta la resistenza della struttura; tuttavia, serve maggior tempo per il completamento dell'esposizione. Sono state eseguite delle simulazioni per cercare il miglior compromesso tra resistenza della struttura e tempi di fabbricazione.

In *Tabella 1* sono riportate alcune delle simulazioni eseguite. I colori più scuri indicano che il valore del parametro che garantisce alla struttura migliore resistenza rispetto ai valori dai colori più chiari. Le simulazioni 1 e 2 sono per la struttura intera, le altre per metà della struttura, rappresentata in *Figura 18*. Le simulazioni 1 e 3 sono per una struttura completamente solida, le altre per una struttura Shell and Scaffold.

Le simulazioni per la struttura completa hanno stimato tempi di esecuzione troppo lunghi per un primo test di fabbricazione. Per poter verificare in tempi minori che i parametri scelti garantissero la stabilità della struttura, si è deciso di procedere con la fabbricazione di metà struttura, e sono state eseguite delle simulazioni anche per questa diversa soluzione. Si è poi proceduto alla fabbricazione con i parametri che garantissero il minor tempo di fabbricazione.



Figura 18: La prima struttura fabbricata, corrispondente a metà della struttura completa dell'ugello

Tabella 1

Simulazione	1	2	3	4
Struttura	intera	intera	metà	metà
Slicing distance (µm)	0,8	1	1	1
Solid				
Hatching distance (µm)	0,4		0,5	
Contour count (lines)	12		30	
Shell				
Hatching (µm)		0,5		0,5
Base slice count (lines)		25		30
Scaffold		tetrahedron		triangle
Hatching (µm)		0,5		0,5
Walls spacing (µm)		35		20
Floors spacing (µm)		35		25
Floors Thickness (lines)		3		5
Tempo stimato (h)	183	94	128	67

#### Fabbricazione e caratterizzazione del primo campione

La durata stimata della fabbricazione è 48 ore, tuttavia il computer, probabilmente per un'interruzione di corrente ha interrotto l'esposizione prima che si completasse, per cui la struttura non è stata interamente fabbricata. Si è proceduto comunque con lo sviluppo in PGMEA e IPA, con il post-curing UV e con la caratterizzazione del campione al SEM, previa deposizione di uno strato di circa 65 nm di oro-platino tramite sputter coater.

Dalla caratterizzazione al SEM si vede che la fabbricazione della struttura si è interrotta ad un'altezza di 500  $\mu$ m, circa metà dell'altezza completa, a tre quarti della durata complessiva dell'esposizione. Parte dello scaffold non è stato ricoperto dalla shell, e di conseguenza, durante lo sviluppo, il resist non polimerizzato tra le pareti dei tetraedri è in parte uscito e il trattamento UV non ha permesso di ottenere la solidificazione completa della parte interna della struttura. Complessivamente, la struttura si è dimostrata sufficientemente resistente, anche se durante lo sviluppo il canale di destra ha avuto un cedimento nel piano dove si è interrotta l'esposizione la shell non è stata fabbricata. I canali si sono svuotati completamente, e la shell è stata





fabbricata anche sulla parete delle cavità. La struttura ha subito complessivamente una contrazione di circa 100 µm sia in lunghezza che in larghezza, e si è in parte staccata da sé dai supporti. Resta da capire se ciò sia dovuto ai design scelti per shell, scaffold e supporto, oppure a contrazione del materiale anche a seguito del trattamento UV. I supporti aggiunti alla struttura per svuotare i canali sono stati fabbricati correttamente, e hanno permesso lo svuotamento non solo delle cavità, ma anche dello spazio tra i cilindri. Il passo e il diametro dei cilindri sono dunque adeguati alla loro funzione. I parametri scelti nella simulazione hanno dimostrato di garantire stabilità e resistenza alla struttura, e il supporto si è rivelato idoneo allo svuotamento dei canali. Seguono le foto al SEM commentate della prima struttura fabbricata.



Figura 19: A sinistra: Vista dall'alto con misure delle dimensioni della struttura fabbricata. A destra: Misura dell'altezza della struttura realizzata.





Figura 21: a sinistra: Particolare su un'interfaccia tra shell e scaffold rimasta scoperta per l'interruzione della fabbricazione. A destra: Particolare della porzione di scaffold rimasta scoperta. Sono visibili tre piani di riempimento e i tetraedri di sostegno tra di essi.

## Fabbricazione e caratterizzazione del secondo campione

Si è deciso di procedere con la fabbricazione della parte superiore dell'ugello, quella a maggior risoluzione, non realizzata con la prima esposizione per un problema del computer. Sono stati usati gli stessi parametri di processo utilizzati nella prima esposizione, che si sono dimostrati idonei a raggiungere la resistenza voluta, per verificare che permettano di raggiungere la precisione voluta.

L'unico parametro modificato rispetto a quelli della prima esposizione è la velocità di scansione, che è stata diminuita leggermente per aumentare la dose complessiva di esposizione. Il tempo stimato di fabbricazione è di 4 ore e 15 minuti, ma l'esposizione è in realtà durata 5 ore. Dopo lo sviluppo in PGMEA e IPA, è stato effettuato un trattamento UV per 30 secondi per permettere la solidificazione del resist rimasto liquido dentro allo scaffold.







Figura 22: Fotografie al SEM del secondo campione realizzato. Dalle misure si nota che la struttura ha subito una contrazione di circa il 5%, e anche il sollevamento appare minore rispetto a quello del primo campione. La parte a massima risoluzione è stata realizzata correttamente. Il fondo della struttura appare tuttavia delaminato in certi punti.

## Fabbricazione e caratterizzazione del terzo campione

Il terzo campione fabbricato consiste nella struttura completa, compresi cilindri e piastre di supporto con le stesse dimensioni del primo campione. I parametri di processo sono stati scelti in modo da ridurre il tempo di esposizione, dato che il volume dell'intero micronozzle è esattamente il doppio di quello del primo campione.

Come per le altre due esposizioni, si è scelto di costruire una shell esterna ed un riempimento interno a tetraedri, che è stato poi polimerizzato mediante trattamento UV dopo lo sviluppo in PGMEA e in IPA. Per ridurre i tempi di esposizione, lo spessore della shell è stato ridotto dalle 23 linee dei primi due campioni a 20 linee. Lo spazio tra i walls e i floors del riempimento interno è stato aumentato di 5  $\mu$ m, e il loro spessore è stato portato da tre a due linee. La simulazione ha stimato un tempo di esposizione pari a 75 ore.

La fabbricazione si è interrotta ad un'altezza del campione di circa 400 µm.

Dalla caratterizzazione al SEM (Figura 23) si è potuto osservare che la base ha in questo caso subito meno ritiro e si è sollevata molto meno, probabilmente grazie alla durata inferiore del trattamento UV. Le dimensioni della base sono infatti molto vicine a quelle di progetto.

Non essendo stata completata la fabbricazione, parte del riempimento non è stato ricoperto ed è visibile. Ne consegue una scarsa resistenza meccanica, e un collasso delle zone del riempimento del piano dove si è interrotta la fabbricazione.

I canali sono stati svuotati dal resist non polimerizzato, tuttavia la sezione quadrata ha subito una notevole contrazione. La causa principale sembra imputabile proprio al collasso.



Figura 23: a sinistra: Vista dall'alto del campione con misure delle dimensioni di base, corrispondenti a quelle di progetto. A destra: Particolare dei canali. È visibile il fondo dei vetrini, per cui sono stati svuotati correttamente.

## Stereolitografia e Litografia a due fotoni con resist IP-S e obiettivo 25x NA 0.8

In un'ottica di ottimizzazione del processo fabbricativo, abbiamo considerato di realizzare l'ugello combinando due tecniche di fabbricazione 3D: stereolitografia e fotolitografia a due fotoni. In questo caso, il processo prevede la realizzazione di una parte di supporto con stereolitografia, e la sola porzione superiore dell'ugello con fotolitografia a due fotoni

Il set-up di stereolitografia utilizzato è la 3DLPrinter-HD 2.0 prodotta dalla Robotfactory. In particolare, questa stampante 3D è basata sulla tecnologia DLP (Digital Light Processing) che polimerizza una resina liquida, contenuta in una vasca, grazie ad un proiettore (1920 X 1080 Pixel) che emette nel range del visibile (400-600 nm).

Le prove di stampa del ugello sono state fatte utilizzando una resina fotosensibile, la RF Resin-HT-Green, a base acrilata.

Test preliminari di fabbricazione con stereolitografia della base dell'ugello dimostrano la fattibilità della realizzazione di una struttura 3D che corrisponda al design fornito, ma riscalata fino ad un fattore 1.3. Sono state fatte diverse prove variando i principali parametri di stampa, ovvero tempo di esposizione per layer  $(1.2 \div 2.1 \text{ s})$  e slicing della struttura  $(0.05 \div 0.15 \text{ mm})$ . I campioni stampati sono stati testati per verificare lo svuotamento e la dimensione finale dei canali.

La risoluzione del set-up adottato e la difficoltà in fase di sviluppo di svuotare i canali passati dalla resina non polimerizzata sono i principali limiti evidenziati.

Abbiamo successivamente verificato, tramite test di polimerizzazione UV, che i resist acrilati di Nanoscribe mostrassero buona adesione alla resina utilizzata nella stereolitografia. A tal fine, goccie di IP-Dip e di IP-S con un filo inglobato sono state reticolate UV su una lastrina di resina HT-Green, ed il campione è stato consegnato all'azienda per i test di verifica.

Dopo l'acquisto dell'obiettivo 25x NA 0.8 e del resist IP-S di Nanoscribe, la sua installazione e l'effettuazione di test preliminari, si è potuta realizzare la versione 3 del disegno della struttura. (Figura 24).







Figura 24: prima riga) progettazione del micro-ugello menisco da 50 micron dove da sinistra a destra è mostrata la parte superiore e quella inferiore con canali più grandi necessari per il reindirizzamento del liquido; seconda e terza riga) Immagini SEM dei micro-ugelli che mostrano la perfetta corrispondenza della realizzazione con il processo di additive manufacturing sviluppato.



Figura 25: da sinistra a destra, ugello realizzato su vetro di supporto e allineato ai canali di apertura; testa di DLD/DLM, vetro non rotto con due ugelli costruiti su di esso, foto SEM dell'ugello e sotto simulazione della pianta del menisco (il liquido è rosso e l'aria è blu)



Figura 26: Deposito di rame mediante menisco di figura 25 a confronto rispetto al filo di rame diametro 50 micron.





# Progetto machina hot embossing

Lo sviluppo di una macchina hot embossing nasce dall'idea di valutare la possibilità di testurizzare i vetri con cui vengono realizzati i moduli, evitando così i processi chimici wet, con tutti i rifiuti chimici che ne conseguono, comunementi utilizzati per testurizzare i wafer di silicio. Nelle figure seguenti sono presentati i disegni Solidworks 3D della macchina per l'hot embossing dei vetri.



Figura 27: Disegno 3D gruppo riscaldamento lampade a infrarosso



*Figura 28: Disegno 3D del cilindro di pressione con relative lampade di riscaldamento a infrarosso* 



Figura 29: Disegno 3D della macchina hot emssing con piatto in ferro e relatvio asse di traslazione





# Realizzazione macchina hot embossing

Nelle figure seguenti sono presentati le varie parti della macchina di hot embossing realizzata.



Figura 30: Piatto in ferro con relativa termocoppia per la misura della temperatura

La piastra di ferro su cui viene posato il vetro viene riscaldato dalle lampade ad infrarosso e quindi una volta raggiunta la temperatura voluta il piatto di ferro si sposta sotto il rullo che riscalda quindi sia il vetro e sia il rullo con lo stampo.



Figura 31: Gruppo lampade (n. 3) con relativo raffreddamento ad acqua. Rullo con relative lampade di riscaldamento (sempre raffreddate ad acqua). La piastra di ferro è alla fine del rullo.





Figura 32: Quadro Elettrico relativo alla macchina di hot embossing



Figura 33: Panello di controllo della macchina di hot embossing

Nella sequenza delle immagini che seguono si vede il processo di hot embossing sul vetro.







Figura 34: Riscaldamento vetro a circa 600gradi mediante lampade a infrarossa

Come si raggiunge la temperatura programmata (e.g. 600gradi) il piatto di muove sotto il rullo che viene tenuto in temperatura dalle lampade infrarosse.



Figura 35: Piatto di ferro con il vetro che si muove sotto il rullo di stampa.



Figura 36: La piastra di ferro si sposta sotto il rullo che applica una pressione sul vetro e allo stesso tempo riscalda mediante le lampade a infrarosso.



Figura 37: avanzamento del piatto di ferro con velocità regolata a 5mm/s







Figura 38: stato di avanzamento del piatto sempre sotto il rullo che imprime una pressione regolabile in base alla pressione applicata.



Figura 39: Il piatto è arrivato alla fine del vetro e quindi la macchina successivamente solleva il rullo



Figura 40: Regolatore di pressione dei cilindri del rullo

Lastra per hot embossing



Figura 41: Lastra di Nickel di 20 micron usata per l'hot embossing sul vetro.

La lastra di nickel è stata ottenuta mediante deposito spesso (i.e. 20 micron) su silico testurizzato come mostrato nelle foto sottostanti.



Figura 42: a destra, lastra di nickel depositata su silicio testurizzato; a sinistra, rilascio della lastra di nickel spessa elettrodepositata.







Figura 43: Peso della lastra di nickel per verifica spessore lastra.

## Conclusioni

Nell'ambito delle attività si sono quindi realizzati micro-ugelli per il deposito di strutture di rame dalla larghezza minima di 50 micron. Si è disegnata e realizzata una macchina prototipo che riesce a stampare mediante tecnica di hot embossing strutture micro-piramidali nel vetro. La verifica della realizzazione della realizzazione di microstrutture stampate sul vetro è determinata mediante irradiazione con un fascio laser. Come si vede dalla figura sottostante



Il laser non subisce nessuna diffrazione e quindi significa che non vi è alcuna testurizzazione. Mentre nel caso il vetro fosse stampato in maniera corretta con la testurizzazione si avrebbe l'immagine sotto riportata:



E come si può vedere dall'immagine riportata del vetro dopo un hot embossing che lascia quindi un vetro micro-testurizzato si vede chiaramente lo scattering del texturing ottenuto nel vetro.







Figura 44: Laser che attraversa un vetro correttamente testurizzato.



Figura 45: Figura 44 senza illuminazione di fondo

# Bibliografia

- 1. Po-Lin Chen, Rong-Hong Hong and Sen-Yeu Yang "Hot-rolled embossing of microlens arrays with antireflective nanostructures on optical glass" J. Micromech. Microeng. 25 (2015) 095001.
- 2. Kangsen Li, Gang Xu, Hexi Luo, Xiaohua Liu, Feng Gong "Glass flow behaviors in micro-channels during hot embossing" Ceramics International 46 (2020) 21517–21526.

#### CV del responsabile dell'attività Marco Balucani

Marco Balucani, Associate Professor at Sapienza University of Rome, teaching Micro-electromechanical systems (MEMS) and Electronics. Member of CNIS (Centro di ricerca per le Nanotecnologie applicate all'Ingegneria della SAPIENZA) Technical-Scientific Committee. His research interests are multidisciplinary, they include nano/microelectromechanical systems, microelectronic integrated circuits (IC) design and technology, electrochemistry of semiconductors and metals, integrated optoelectronics, materials science and applications of porous silicon, solid state physics and thin film technology. Throughout his scientific research career, he developed new technologies to provide novel applications in various interdisciplinary research fields (e.g. MEMS, probe card, aerospace microrockets, electronic packaging, optical and electrical interconnections and silicon solar cell) some of the developed technologies have been industrialized and other are under industrialization. He has conceived, created, planned and managed several National and European scientific projects (i.e. SIBLE and OLSI); published more than 140 papers in international journals and/or conferences (6 of them as invited talks), organized two international conferences and one national conference, and filed more than 30 international patents.