

INDIVIDUAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SUBSTRATI POLIMERICI

III.1 Substrati Organici

L'attenzione è stata focalizzata sull'individuazione di polimeri trasparenti che potessero coniugare una buona processabilità alle elevate temperature richieste dalla deposizione di silicio amorfo (circa 200°C) con delle buone qualità ottiche, come richiesto dalle principali applicazioni dei dispositivi (tra tutte spicca la produzione di display piatti a cristalli liquidi).

Il ridotto numero di polimeri commerciali in grado di soddisfare tali requisiti ha reso questa fase di indagine particolarmente complessa.

Suddividendo i materiali polimerici nelle due classi, polimeri termoplastici e resine termoindurenti, si possono svolgere le seguenti considerazioni.

I materiali termoplastici sono caratterizzati da una processabilità reversibile in quanto rammolliscono per azione del calore e solidificano per raffreddamento. Sono disponibili sul mercato sotto forma di film di spessore definito.

Le resine termoindurenti, invece, sono disponibili in una forma intermedia, allo stato liquido o solido, che in seguito ad una reazione di reticolazione assume la forma e la consistenza desiderata senza che vi sia la possibilità di lavorarli ulteriormente. Le difficoltà legate ad un attento controllo del grado di conversione durante la reazione di reticolazione rendono sfavorevole l'utilizzo dei polimeri termoindurenti nonostante essi presentino una stabilità dimensionale maggiore rispetto a quelli termoplastici.

Uno studio della letteratura scientifica e tecnica dei materiali polimerici [9], ha permesso di individuare una serie di polimeri termoplastici, sia amorfi che semicristallini, di elevate prestazioni che vengono riportati nella tabella seguente:

Sigla	Denominazione	Amorfo	Semicristallino	Tg (°C)	Tm (°C)
PC	<i>Policarbonato</i>	x		150	
PET	<i>Polietilenetereftalato</i>		x	74	265
PEI	<i>Polieterimmide</i>	x		217	
PES	<i>Polietersulfone</i>	x		222	
PEEK	<i>Polieterchetone</i>		x	161	319

In uno studio precedente [10] sono stati considerati come potenziali candidati PES, PEI e PEEK selezionati per le elevate temperature di

transizione di fase. Tutti e tre i polimeri hanno presentato ottime proprietà di resistenza meccanica e stabilità dimensionale. Nonostante ciò tutti e tre i polimeri sono risultati inadeguati allo scopo. Il PES e il PEI sono amorfi e quindi completamente trasparenti ed esibiscono transizioni a temperature più elevate di quelle di processo.

I tentativi di deposizione con essi effettuati hanno portato all'ottenimento di substrati trasparenti ma non incolori come richiesto dalle finalità di tali applicazioni. Il PEEK, che invece è un materiale semicristallino, è stato scartato in quanto opaco. In una seconda fase si sono selezionati come possibili nuovi candidati il PC e il PET.

Il PC è un polimero amorfo che si idrolizza facilmente, incolore e perfettamente trasparente. Dalle analisi svolte ha mostrato buone caratteristiche meccaniche per temperature inferiori alla T_g (fino a circa 135°C) come mostrato in fig. 1.

Al di sopra della T_g (circa 150°C) [9] il modulo elastico diminuisce drasticamente ed aumenta il coefficiente di espansione termica come evidenziato dall'indagine termo-meccanica (fig. 2), per cui il materiale mostra una deformazione inaccettabile alle temperature del processo di deposizione che ne rende di fatto impossibile l'utilizzo.

Si è passati dunque alla caratterizzazione del PET al fine di verificarne il possibile utilizzo quale substrato.

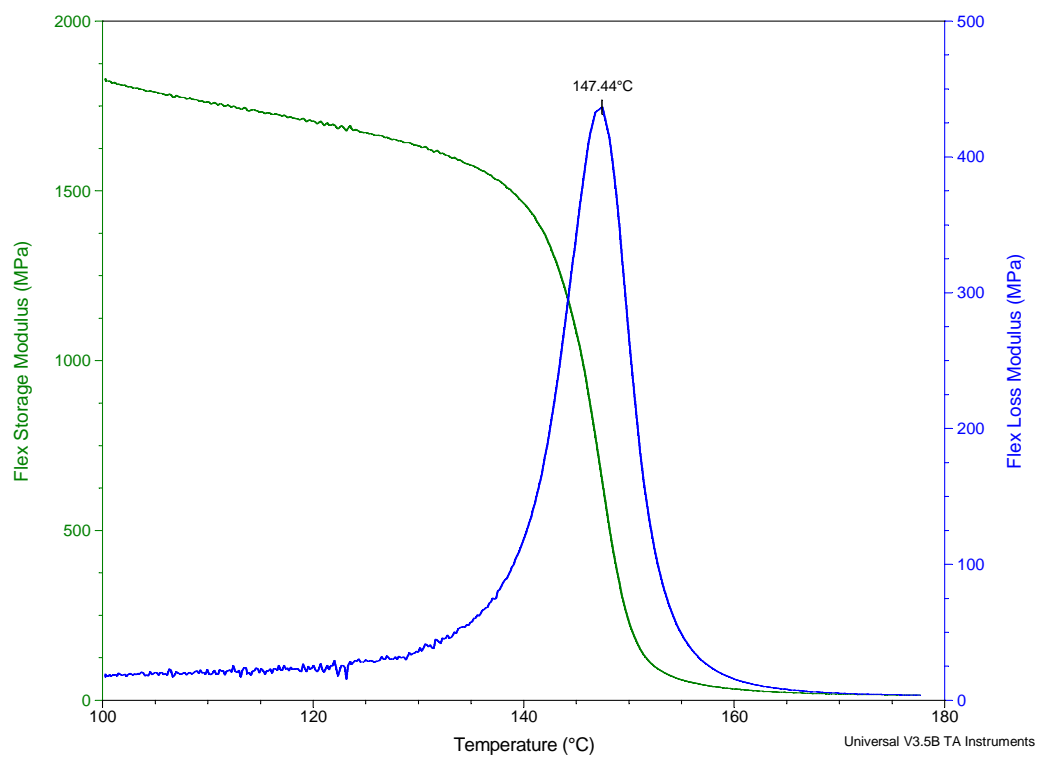


Fig. 1 - DMA del PC

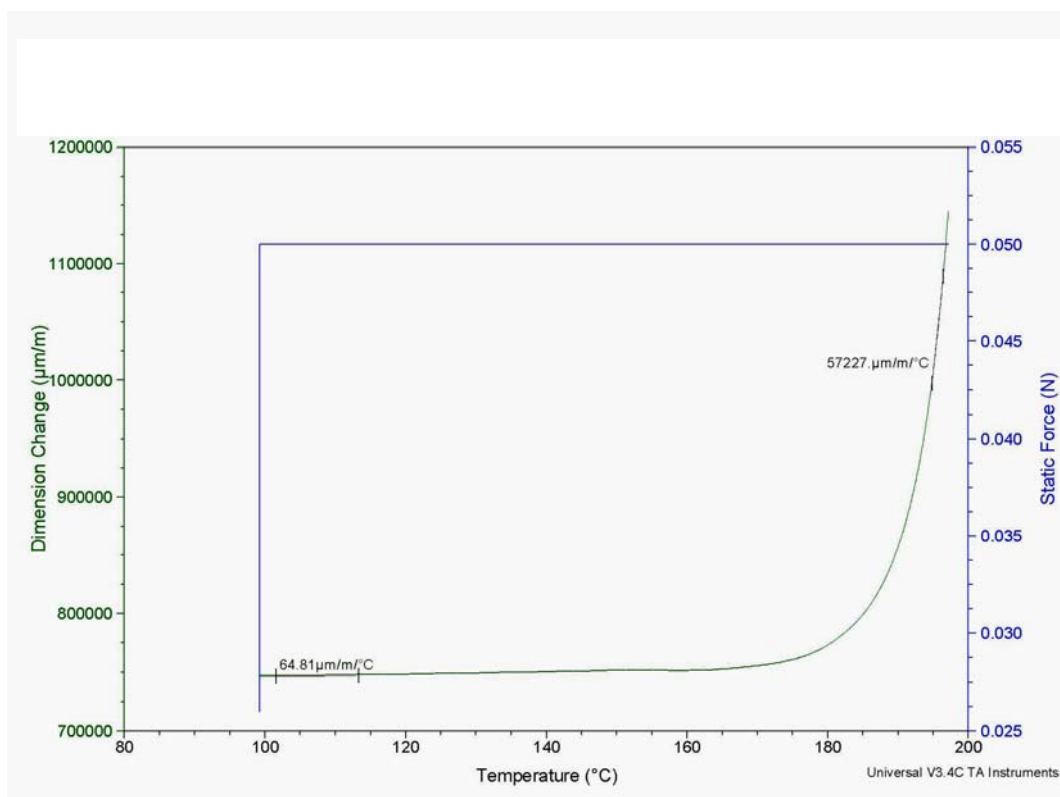
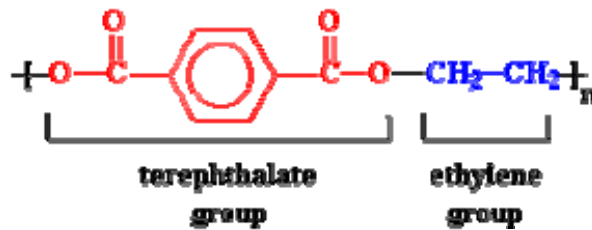


Fig. 2 - TMA del PC

III.2 Caratterizzazione del Polietilenetereftalato (PET)



Il PET è un poliestere. Il nome deriva dalla presenza di gruppi etilene e gruppi di tereftalato nell'unità ripetitiva del polimero. Il PET è un materiale economico e commercialmente disponibile in molte forme tra cui i film. La morfologia del materiale è complicata; può essere sia amorfo che cristallino. Una specifica necessaria per migliorare le caratteristiche del PET come substrato è l'acquisizione di PET in forma di film orientati biassialmente [13-16]. Dal punto di vista applicativo, infatti, il PET, può essere considerato un polimero ad elevate prestazioni solamente dopo aver subito un trattamento di stiro biassiale. Questo trattamento determina un parziale allineamento delle catene molecolari e una certa cristallizzazione del materiale (il grado di cristallinità, però, non raggiunge i valori massimi possibili). In seguito a questa operazione si ha un incremento delle proprietà meccaniche, termiche (aumento della T_f) e ottiche (aumento della trasparenza) rispetto al materiale non orientato.

Lo stiro del PET avviene, per ovvie ragioni di praticità, direttamente a valle del trattamento di estrusione per la formatura dei film.

Il PET analizzato è stato fornito dalla GoodFellow nella duplice morfologia, amorfo (10 fogli dalle dimensioni 30*30cm e spessore 500 μ m) e semicristallino biassialmente orientato (bobina dalle dimensioni 65*200cm e spessore 500 μ m).

III.2.1 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

L'analisi è stata condotta sottoponendo il campione di PET biassialmente orientato ad una scansione da 30 \rightarrow 300°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min.

Come si può evincere dal termogramma riportato in fig. 3, dalla semplice calorimetria differenziale a scansione non è possibile distinguere nitidamente la Tg del materiale. Ciò è dovuto alla presenza della fase cristallina indotta dal processo di stiro biassiale a cui il materiale è stato sottoposto durante la fase di produzione. La Tf (254,86°C) del materiale non si discosta dai valori riportati in letteratura [9].

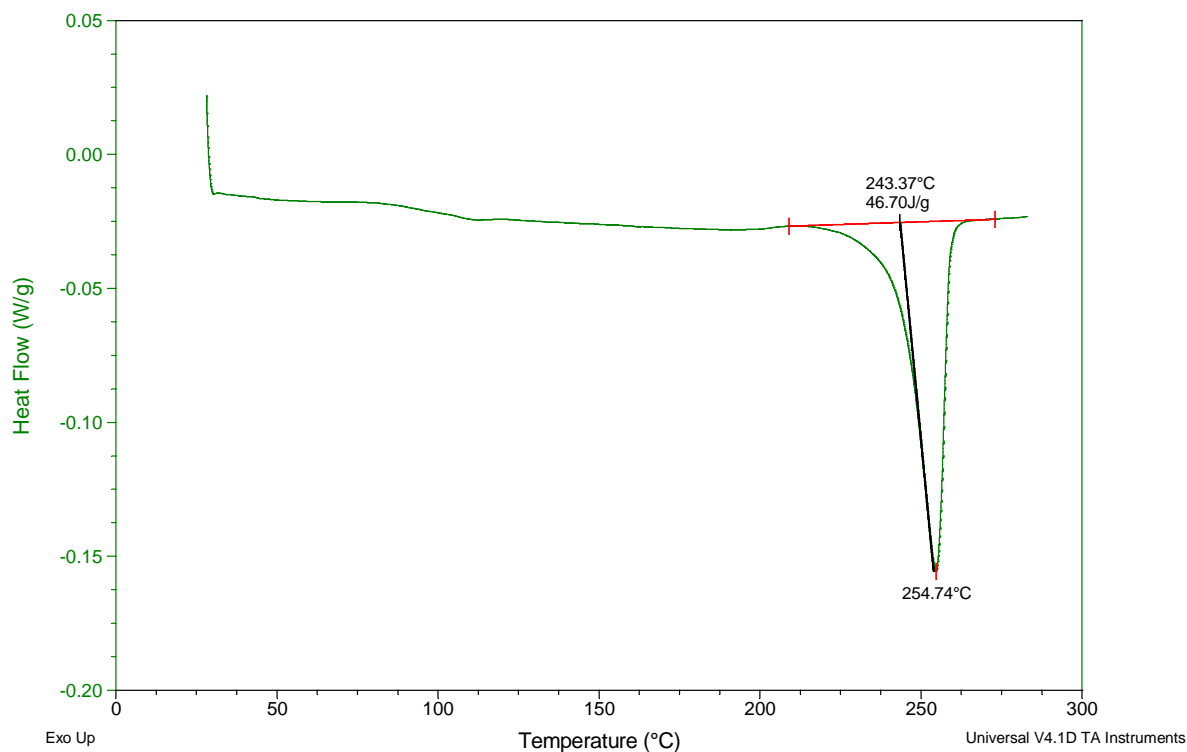


Fig. 3 - DSC del PET biassialmente orientato

Il grado di cristallinità del materiale è stato valutato tramite la relazione:

$$\chi = 100 * \left[\Delta H_m / \Delta H_m^0 \right]$$

Dove χ [21] rappresenta la frazione percentuale in peso della fase cristallina, ΔH_m è l'entalpia di fusione (46.70 J/g), e ΔH_m^0 l'entalpia teorica di fusione del polimero completamente cristallino (135.8 J/g). Si ricava $\chi = 34.39 \%$.

Il segnale del flusso termico risulta allineato con la linea di base fino a ridosso della temperatura di fusione.

III.2.2 Analisi Dinamico-Meccanica (DMA)

Nelle misure dinamico-meccaniche il campione è soggetto ad una sollecitazione sinusoidale e la deformazione risultante è anch'essa sinusoidale, con la stessa frequenza, ma con un ritardo di fase che è espresso da un angolo (δ). Nel termogramma risultante sono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o E'), del modulo viscoso (loss modulus o E'') e della tangente dell'angolo δ ($\tan\delta = E''/E'$) che esprime il ritardo di fase tra lo sforzo sinusoidale applicato e la deformazione risultante.

Tramite l'analisi dinamico meccanica è stato possibile valutare direttamente la T_g del materiale. L'analisi, condotta su campioni di PET biassialmente orientato a geometria rettangolare utilizzando clamps "Tension Film/Fiber", è stata eseguita in entrambe le direzioni di stiro riscaldando i materiali da 10 a 200°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min alla frequenza di 1Hz, applicando un pre-carico pari a 0.05N ed una ampiezza di deformazione di 15µm (valutata in maniera tale da garantire la permanenza del materiale nel regime di deformazione lineare).

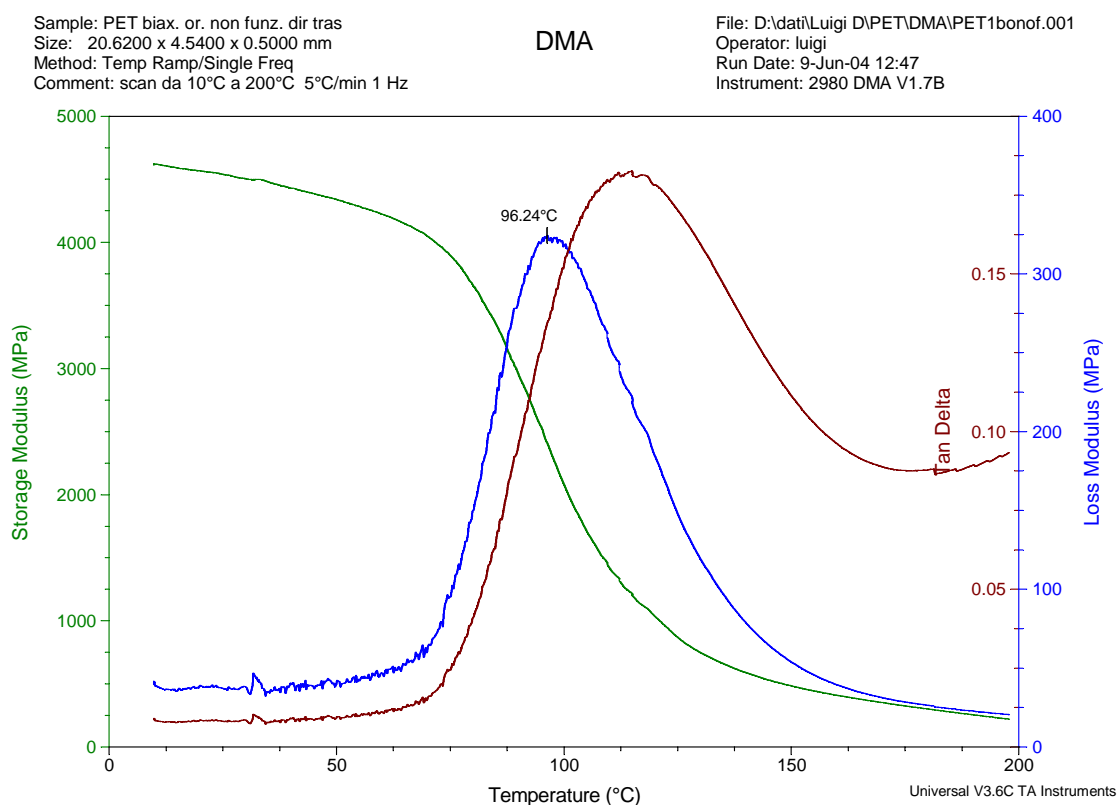


Fig. 4 - DMA del PET biassialmente orientato relativo ad una direzione di stiro

Dal picco della curva del Loss Modulus, posto rispettivamente a 96.24°C in fig. 4 e a 98.02°C in fig. 5, si può trarre una precisa indicazione circa la temperatura di transizione vetrosa del materiale che non era stato possibile rilevare, invece, tramite l'analisi calorimetrica a scansione differenziale. Il valore più elevato della T_g , se confrontato col dato riportato in letteratura ($T_g=74^\circ\text{C}$), è attribuibile al rilassamento delle molecole che occupano la frazione disordinata interlamellare della fase cristallina indotta dallo stiro biassiale.

Sample: PET biass. or. non funz. dir long
 Size: 20.5900 x 4.0800 x 0.5000 mm
 Method: Temp Ramp/Single Freq
 Comment: scan da 10°C a 200°C 5°C/min 1 Hz

DMA

File: D:\dati\Luigi D\PET\DMA\PET2bonof.001
 Operator: luigi
 Run Date: 9-Jun-04 14:01
 Instrument: 2980 DMA V1.7B

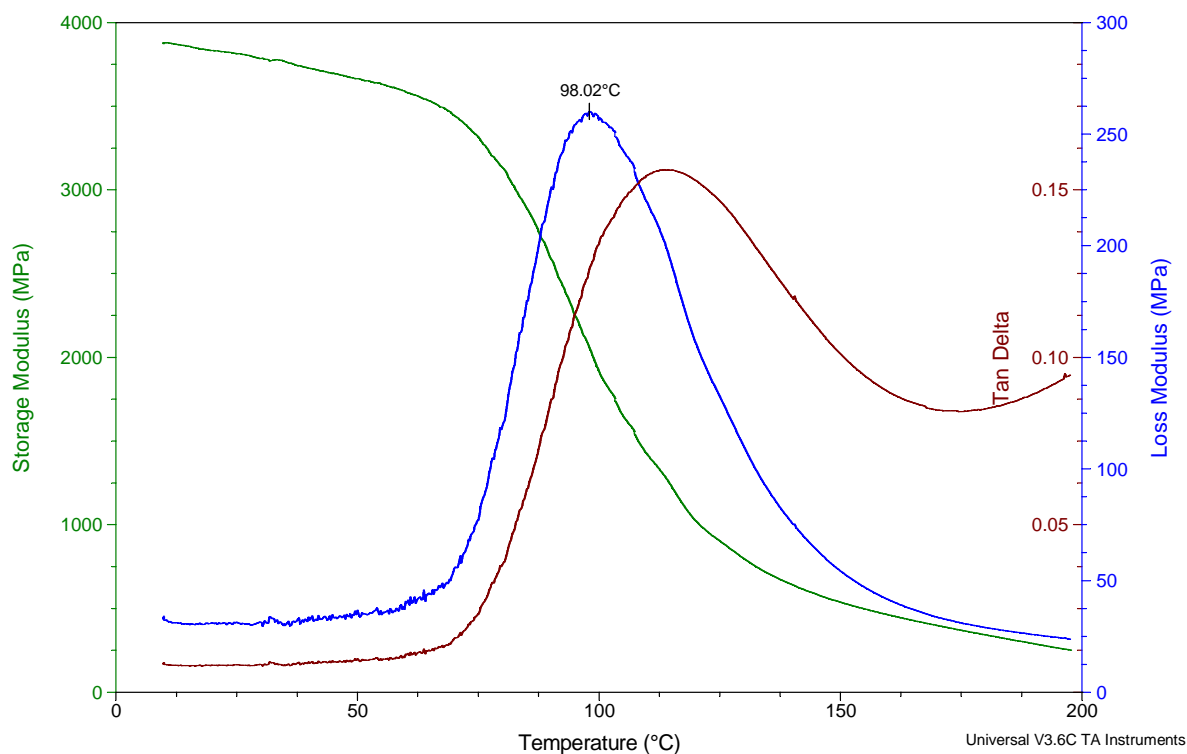


Fig. 5 - DMA del PET biassialmente orientato relativo alla seconda direzione di stiro

La frazione interlamellare, infatti, risulta vincolata dalla fase cristallina che la circonda e quindi ad essa è associabile una temperatura di rilassamento sensibilmente maggiore rispetto a quella amorfa.

Si è potuto, inoltre, notare dall'analisi del segnale del modulo elastico (storage modulus) del materiale, che questo diminuisce in maniera considerevole rispetto al valore iniziale assunto subito dopo la T_g ; il modulo diminuisce rapidamente da circa 3.4GPa ad 1GPa nell'intorno della T_g per poi mantenersi quasi costante a 200MPa fino a 200°C.

Già da questa caratterizzazione preliminare è possibile, però, intuire che il PET così come ricevuto mal si adatta a sopportare le elevate temperature di processo. Il materiale, infatti, oltre ad una brusca variazione del modulo elastico nell'intorno della T_g presenta, inoltre, delle non eccellenti proprietà di resistenza meccanica alle alte temperature.

Si è pensato allora a trattamenti che potessero aumentare la stabilità dimensionale del materiale come il trattamento di ricottura.

La ricottura dei polimeri è un trattamento termico realizzato al di sotto della T_f che causa un accrescimento ed un perfezionamento dei domini cristallini [19]. In pratica la ricottura migliora la stabilità dimensionale del materiale. A livello molecolare, i fenomeni che si realizzano consistono nel portare al materiale ad uno stato più vicino all'equilibrio di quello che si ottiene al termine della cristallizzazione primaria. Conseguentemente grandezze intensive che caratterizzano il polimero (T_f , spessore e dimensione dei cristalli, densità, concentrazione dei difetti, etc.) variano linearmente col logaritmo del tempo di ricottura.

Durante la ricottura i difetti delle zone cristalline del polimero tendono a raggiungere un valore di equilibrio. Zone particolarmente difettose possono dare luogo anche a fusione locale a cui fa seguito una ricristallizzazione sulle superfici cristalline disponibili. Nella parte amorfa

la ricottura ha come effetto il rilassamento delle tensioni interne che possono essersi create durante la cristallizzazione primaria. Il PET orientato biassialmente può, allora, essere trattato termicamente tramite ricottura al fine di incrementare ulteriormente il grado di cristallinità e quindi la stabilità dimensionale ad alte temperature. Allo stesso tempo andrà verificata la conservazione delle proprietà di trasparenza incolore fino alle temperature (circa 200°C) alle quali il materiale è sottoposto durante il processo di deposizione.

III.2.3 Analisi Termo-Meccanica (TMA)

L'analisi termomeccanica ha permesso di valutare la variazione di dimensione ed il coefficiente di espansione termica del materiale in funzione della temperatura. Essa, inoltre, ha consentito di valutare le modificazioni indotte nel materiale a seguito del trattamento di ricottura. Il materiale è stato sottoposto ad un riscaldamento da 30→230°C con una velocità di 5°C/min, applicando un carico minimo di 0.005 N in modo da poter attribuire le variazioni dimensionali unicamente a cause termiche, è stato poi mantenuto ad una temperatura costante di 180°C per 1h (in maniera tale da riprodurre per tempi maggiori le condizioni operative cui

il materiale è sottoposto durante la fase di deposizione) e quindi raffreddato a temperatura ambiente. Infine è stato nuovamente sottoposto ad un riscaldamento fino a 230°C sempre ad una velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Il tutto in atmosfera di azoto in modo da prevenire eventuali fenomeni degradativi termo-ossidativi.

Come si evince dal termogramma di fig. 6, il materiale presenta un iniziale allungamento reversibile durante il primo riscaldamento. Il coefficiente di espansione termica lineare valutato in questo tratto risulta pari a $56.93\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$.

Successivamente, a partire da 150°C , il materiale esibisce una forte contrazione irreversibile. Questo fenomeno è da attribuire all'aumento del grado di cristallinità indotto dal trattamento termico di ricottura, cui consegue un aumento della densità del materiale che si traduce in una contrazione durante la prova. Questo a conferma che il materiale così come ricevuto mal si presta ai nostri scopi presentando una consistente variazione dimensionale ad una temperatura (150°C) più bassa di quella richiesta dal processo di deposizione del silicio amorfo.

Il successivo riscaldamento, effettuato sullo stesso campione, ha invece evidenziato un unico allungamento reversibile in tutto l'intervallo di temperatura esplorato, come si evince in figura 7 dove viene riportato un ingrandimento del segnale di fig. 6.

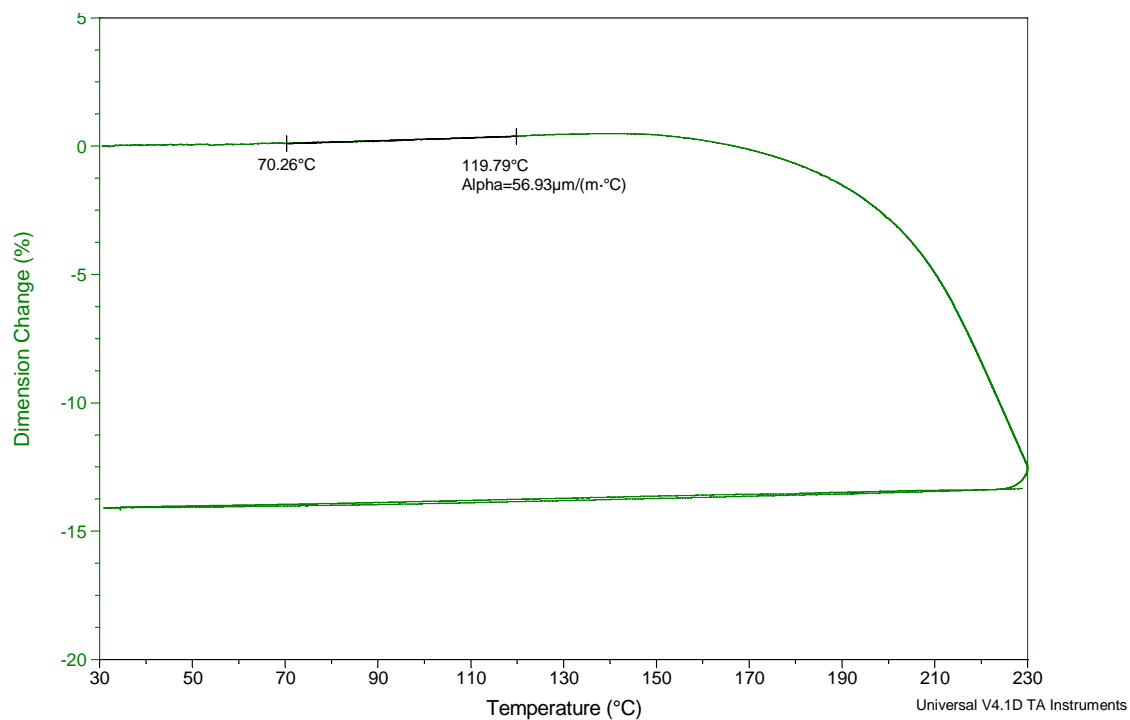


Fig. 6 - TMA Pet con trattamenti di ricottura

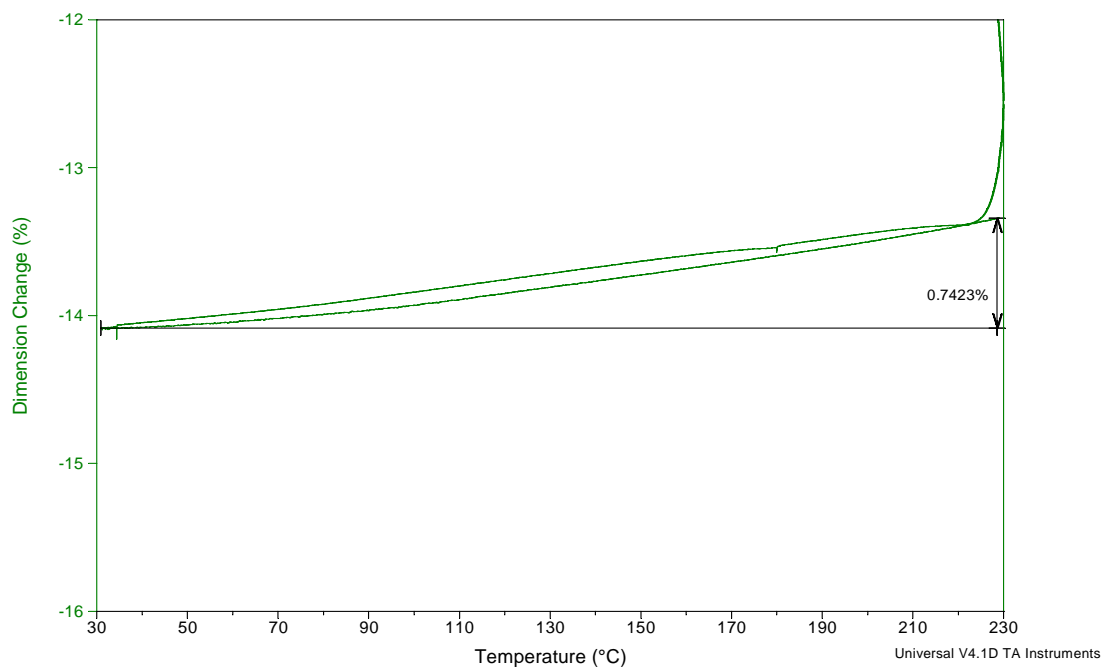


Fig. 7 - Particolare TMA PET di fig. 6

E' evidente l'effetto di stabilizzazione indotto dal primo trattamento termico in quanto il provino sottoposto ad un successivo riscaldamento non presenta più ricristallizzazione e quindi fenomeni di contrazioni associati. Tramite trattamento di ricottura, quindi, è possibile incrementare l'intervallo di processabilità del materiale. Dalla fig. 7 si osserva anche che l'allungamento percentuale del materiale misurato nel trattamento termico successivo risulta abbastanza limitato (ca. 0.75%). Ad ulteriore conferma della accresciuta stabilità dimensionale del materiale a seguito del trattamento di ricottura, in fig. 8 si può osservare come il provino, sottoposto ad isoterma a 180°C per un periodo di 1h, esibisca una variazione dimensionale pressoché nulla.

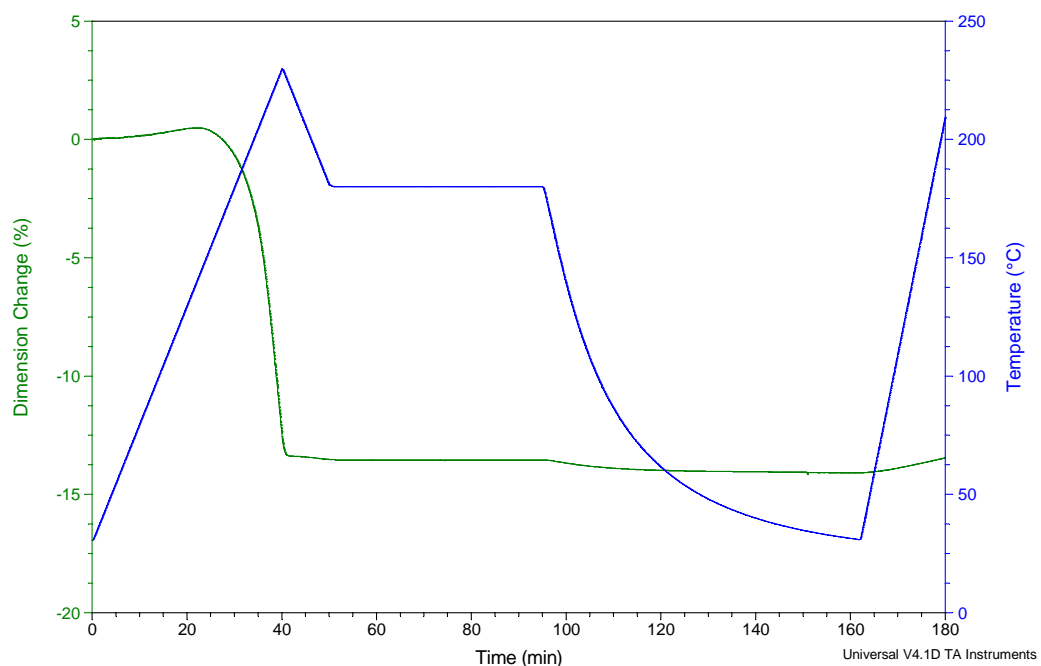


Fig. 8 - TMA PET iso 180°C

III.2.4 Caratterizzazione tramite MDSC

Per completare le valutazioni sul PET stabilizzato dimensionalmente mediante trattamento termico di ricottura, è stata effettuata una caratterizzazione tramite calorimetria differenziale a scansione modulata al fine di evidenziare le variazioni morfologiche subite dal materiale.

Per confronto in fig. 9 sono riportati i dati relativi ad una analoga caratterizzazione effettuata sul PET così come ricevuto; in fig. 10 sono riportati, invece, i risultati della prova eseguita sul PET dopo il trattamento di ricottura.

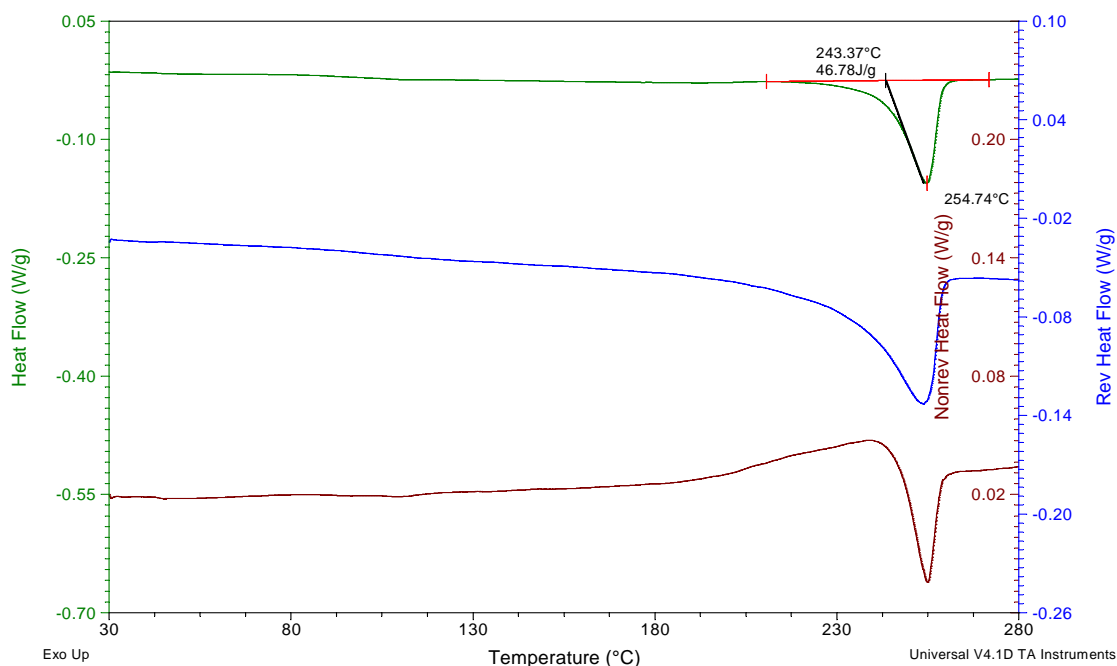


Fig. 9 - MDSC del PET tal quale

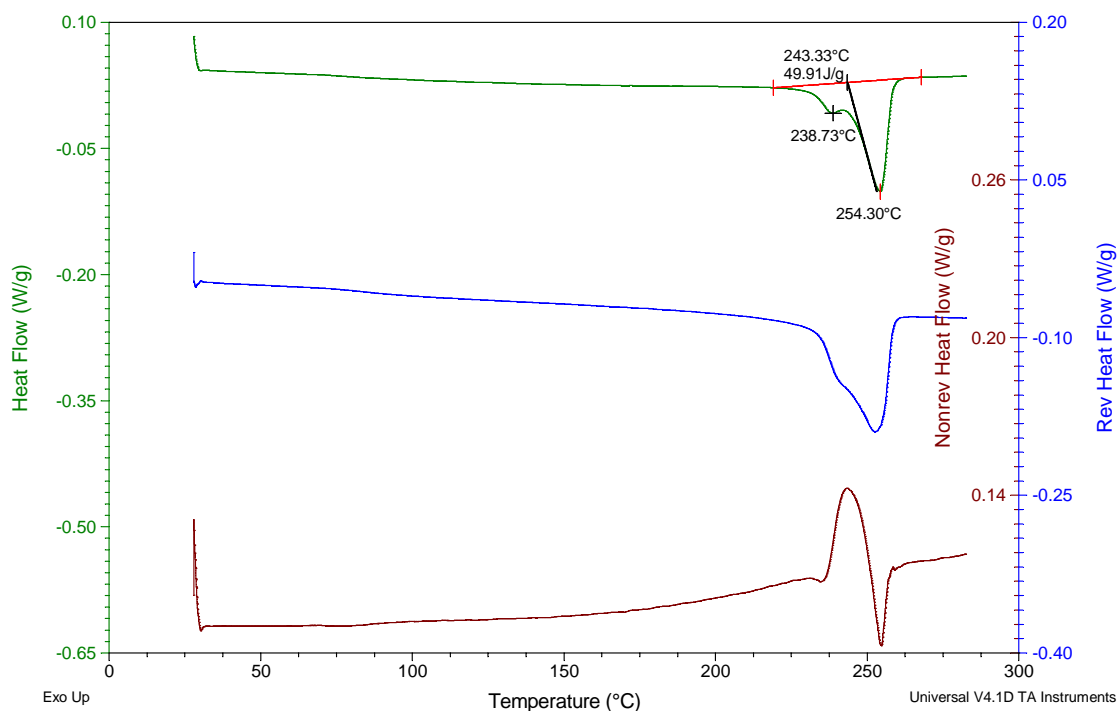


Fig. 10 - MDSC del PET trattato

Relativamente al PET non trattato, si osserva che il segnale di “Reversing Heat Flow” in fig. 9 mostra uno scostamento dalla linea di base a partire dalla temperatura di 150°C, evidenziando, quindi, un inizio di fusione dei cristalli di dimensioni minori a partire da una temperatura ben al di sotto di quella di fusione (243.37°C). Nei polimeri, infatti, i cristalli sono presenti con dimensioni e contenuto in difetti distribuiti in un ampio intervallo di valori. Essi fondono, dunque, a temperature differenti a seconda delle loro dimensioni.

Il segnale di “Non Reversing Heat Flow” mostra allo stesso tempo uno scostamento dalla line di base nel senso opposto: i cristalli più piccoli che fondono prima, si trovano allo stato di fuso sottoraffreddato e sono, dunque, in grado di ricristallizzare. Poiché i due effetti si bilanciano perfettamente, l'informazione fornita dal segnale di flusso totale che è la somma dei due contributi non permette di visualizzare tali fenomeni risultando perciò incompleta.

Dal segnale di “Non Reversing Heat Flow” si evince anche che la ricristallizzazione cessa a ridosso della temperatura di fusione alla quale si osserva una fusione in condizioni di non equilibrio attribuibile allo stiro biassiale: i cristalli, la cui morfologia era stata indotta dalle condizioni di flusso al momento dello stiro, fondono in condizioni di non equilibrio essendo cessate le condizioni di flusso che ne avevano indotto la formazione.

Passando, invece, ad analizzare il termogramma di fig. 10, appare evidente come il segnale di flusso totale presenti un picco di fusione più complesso rispetto a quello rilevato in precedenza.

Il primo picco di fusione a 238°C è attribuibile alla fase cristallina indotta dal processo di ricottura. I segnali di Reversing Heat Flow e Non Reversing Heat Flow evidenziano, in questo caso, che la fusione e successiva cristallizzazione di questa fase cristallina hanno inizio a

partire da temperature prossime ai 230°C. Al termine della ricristallizzazione si osserva ancora una volta una fusione in condizioni di non equilibrio.

Osservando il termogramma di fig. 10 appare possibile incrementare ulteriormente il grado di cristallinità del materiale aumentando la temperatura di trattamento senza raggiungere ovviamente la temperatura di fusione. Andrebbe verificato in questo caso un probabile peggioramento delle proprietà ottiche di trasparenza del materiale. Alla luce di ciò, e visti i più che soddisfacenti risultati ottenuti tramite trattamento fino a 230°C sia in termini di stabilità termica, come dimostrato dalle prove TMA, sia in termini di conservazione delle proprietà di trasparenza, come verrà dimostrato tramite prove spettroscopiche, non si è ritenuto necessario incrementare la temperatura massima di trattamento del PET.

III.2.5 Caratterizzazione tramite Spettrofotometria

Le prove ottenute tramite spettrofotometria hanno consentito di rilevare la conservazione delle caratteristiche di trasparenza del PET anche dopo il trattamento di ricottura a 230°C.

Questo è un risultato di notevole importanza nell'ambito del processo studiato, in quanto ci permette di ritenere il trattamento di ricottura individuato assolutamente soddisfacente, sia dal punto di vista dell'incremento della stabilità termica del materiale in un intervallo di temperatura maggiore rispetto quello a cui viene condotto il processo, sia in termini di mantenimento delle proprietà di trasparenza.

Le caratteristiche di trasparenza del PET sono da ricondurre al trattamento di stiro biassiale durante la fase di produzione del materiale. Questa operazione conduce all'ottenimento nei film di PET di cristalli dalle dimensioni ridotte, submicrometriche, che ne preservano la trasparenza. Durante la ricottura fino a 230°C i cristalli non subiscono un accrescimento significativo, e conservano, perciò, dimensioni ridotte per cui non sono in grado di determinare scattering della luce visibile, e quindi il materiale continua a risultare trasparente.

In fig. 11 sono rappresentati i risultati relativi al PET non trattato e al PET trattato tramite ricottura in tutto lo spettro analizzato. In fig. 12,

invece, sono riportati i valori della trasmittanza dei due tipi di campione esaminati nello spettro del visibile.

Si nota che il PET trattato mostra valori della trasmittanza, pari circa al 90%, addirittura superiori a quelli del materiale non trattato, fino a una lunghezza d'onda di circa 540nm . Al di sotto di questa i valori di trasmittanza del PET risultano diminuire leggermente rispetto al PET non trattato.

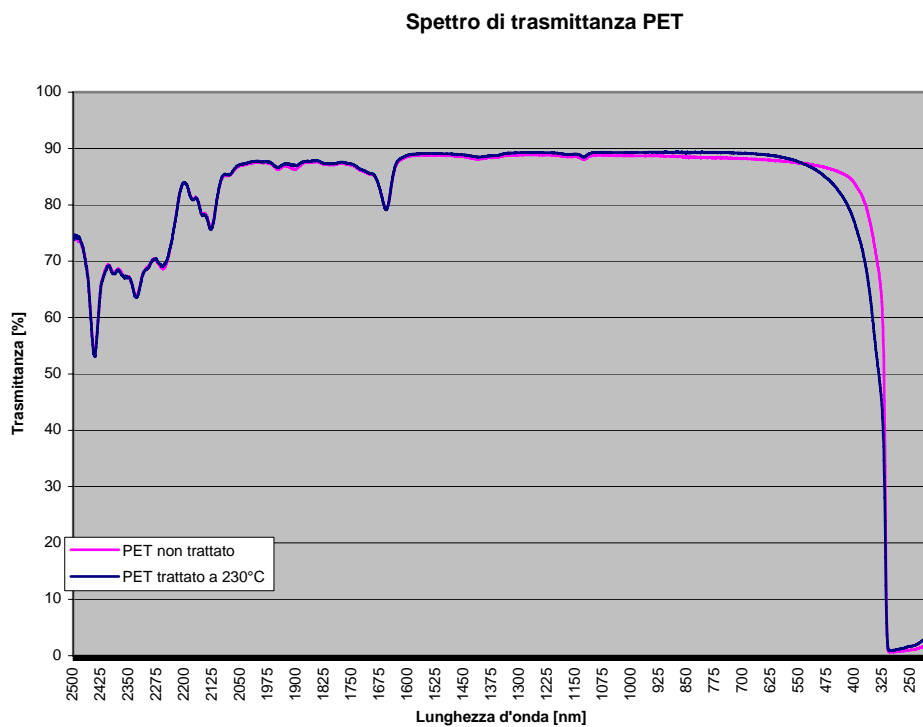


Fig.11 - Spettro di trasmittanza del PET

Spettro di trasmittanza PET

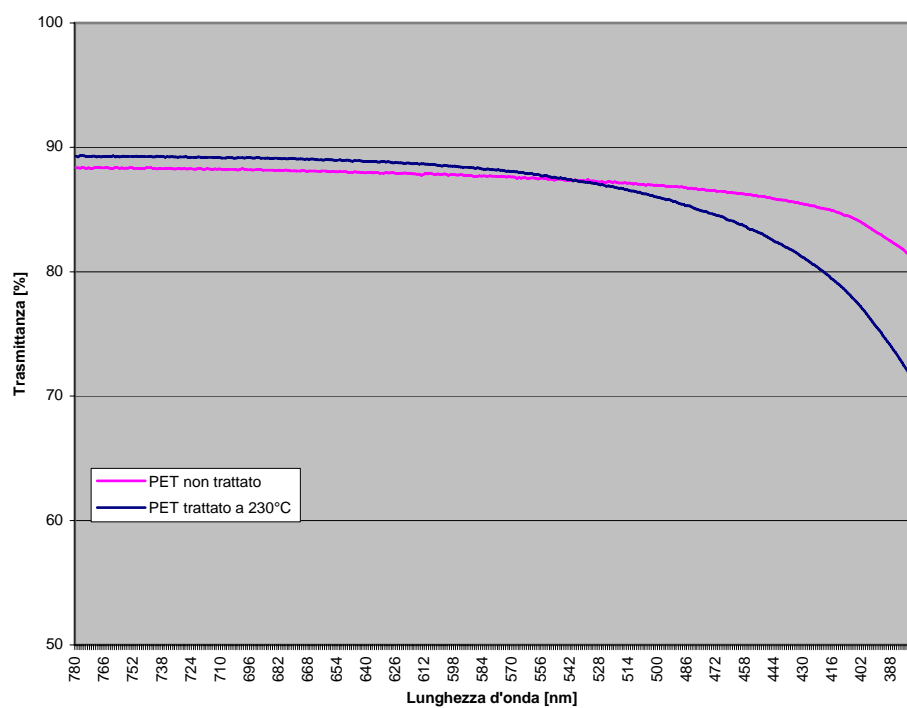


Fig.12 - Trasmittanza del PET nello spettro del visibile

III.3 Caratterizzazione Arylite™ A 100HC

Nell'ambito della ricerca di nuovi materiali polimerici per applicazioni microelettroniche in alternativa ai comuni substrati inorganici, l'attenzione è stata rivolta ad un nuovo polimero, denominato commercialmente Arylite™ A 100HC, prodotto dalla Ferrania S.p.A. che è sembrato, ad una prima analisi sulla base delle informazioni fornite dal produttore, presentare proprietà termo-meccaniche ed una stabilità termica tali da renderlo estremamente promettente come substrato per la deposizione di film inorganici. Si è proceduto dunque ad una caratterizzazione completa del materiale.

E' stata contattata la Ferrania per l'acquisto del materiale che è stato fornito in singoli fogli formato A4 dallo spessore di 100µm. Oltre al materiale tal quale sono stati inviati anche campioni con un rivestimento (hardcoat), avente la funzione di protezione da agenti chimici, le cui caratteristiche non sono note e per questo sono state oggetto di studio. Non essendo state fornite schede tecniche dal produttore, si è proceduto ad una caratterizzazione termica, dinamico-meccanica e meccanica del materiale volta ad individuarne la struttura, le eventuali diverse fasi e le relative transizioni, nonché parametri quali temperatura di transizione

vetrosa (T_g), temperatura di decomposizione, modulo elastico, coefficiente di dilatazione termica etc.

III.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

E' stata innanzitutto effettuata una analisi termogravimetrica per determinare le variazioni di peso in funzione della temperatura in seguito ad eventuali fenomeni degradativi.

Le prove sono state condotte riscaldando il materiale da 30→900°C con una velocità di 10°C/min in ambiente inerte (fig. 13), e da 40→800°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min in ambiente ossidante (fig. 14). Si osserva che il materiale, sia in ambiente inerte che ossidante, presenta una notevole stabilità termica in quanto non si evidenziano significative perdite di peso fino ad una temperatura di poco superiore ai 400°C.

A questo punto ha inizio una graduale perdita peso in concomitanza con l'avvio dei fenomeni degradativi. Al termine della prova in ambiente inerte è stato valutato un residuo organico pari al 55.84%, mentre la totale degradazione è stata registrata nella prova condotta in ambiente ossidante.

Sample: ARYLITE SENZA HARDCOAT
Size: 14.6450 mg
Method: SCAN
Comment: scan da 30 A 900 10C/MIN IN AZOTO

TGA

File: C:\...TGA\Senza hardcoat\ARYLITE7.ASC
Operator: LUIGI
Run Date: 14-Nov-2003 11:43

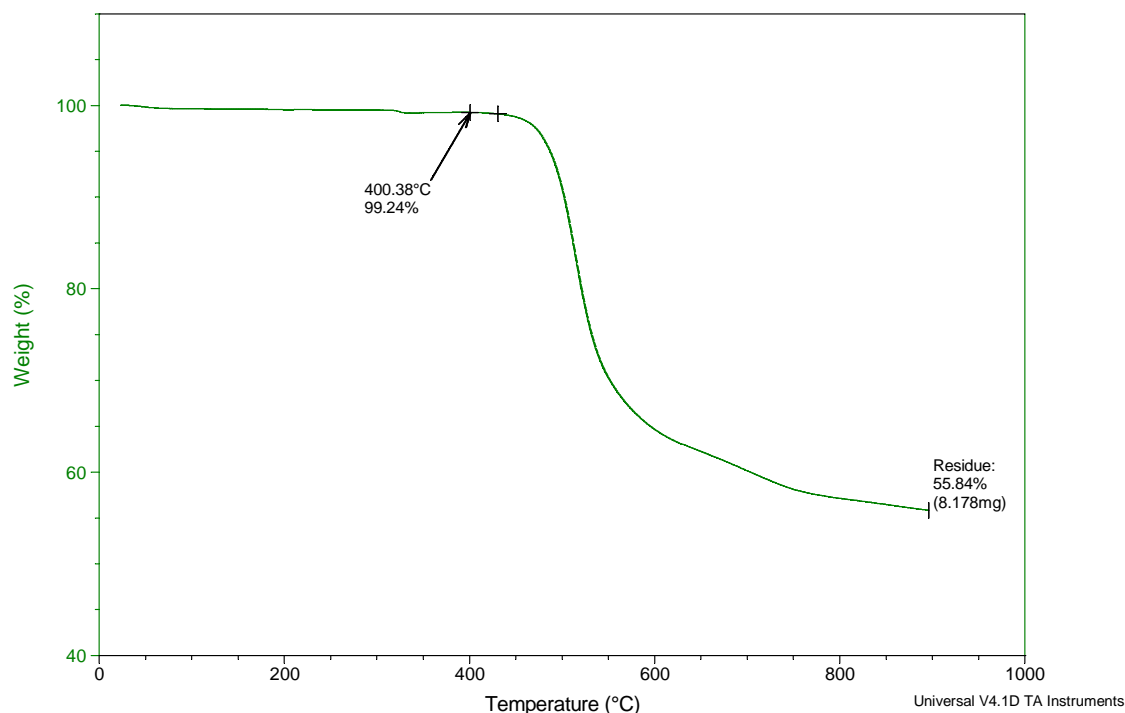


Fig. 13

Dal confronto dei due andamenti (fig. 15) si può osservare come fino ad una temperatura di poco superiore ai 400°C il comportamento sia sostanzialmente identico.

I fenomeni degradativi hanno inizio ad una temperatura inferiore nel caso di prova condotta in ambiente ossidante; in tal caso è possibile riscontrare, inoltre, due distinti fenomeni degradativi a differenza di quanto accade in ambiente inerte.

Sulla base di queste prime informazioni si è proceduto nella caratterizzazione effettuando prove calorimetriche a scansione differenziale.

Sample: arylite senza hardcoat
Size: 11.4950 mg

Comment: scan da 40 a 800 10c/min in Aria

TGA

File: C:\...\TGA\Senza hardcoat\Arylite1.001
Operator: luigi
Run Date: 09-Jan-2004 12:36
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

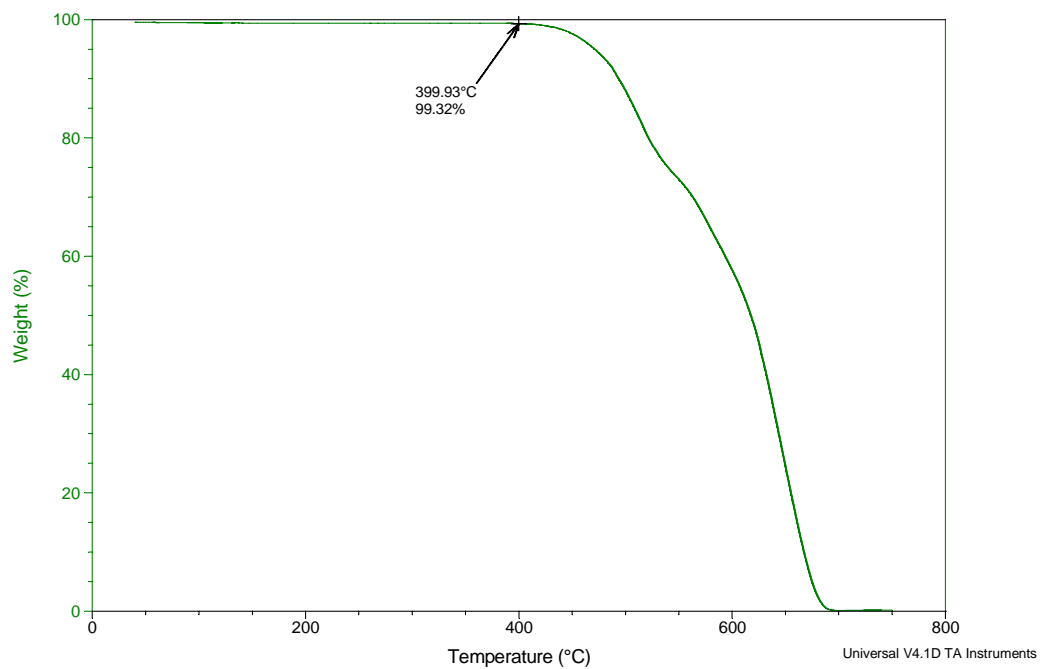


Fig. 14

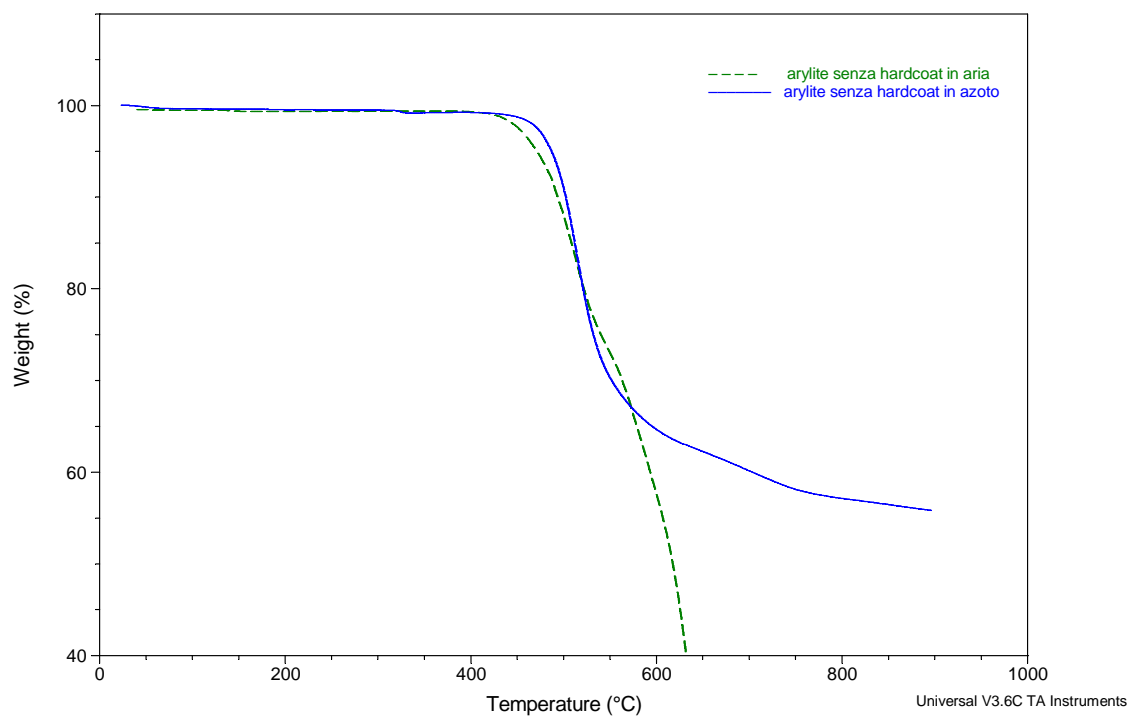
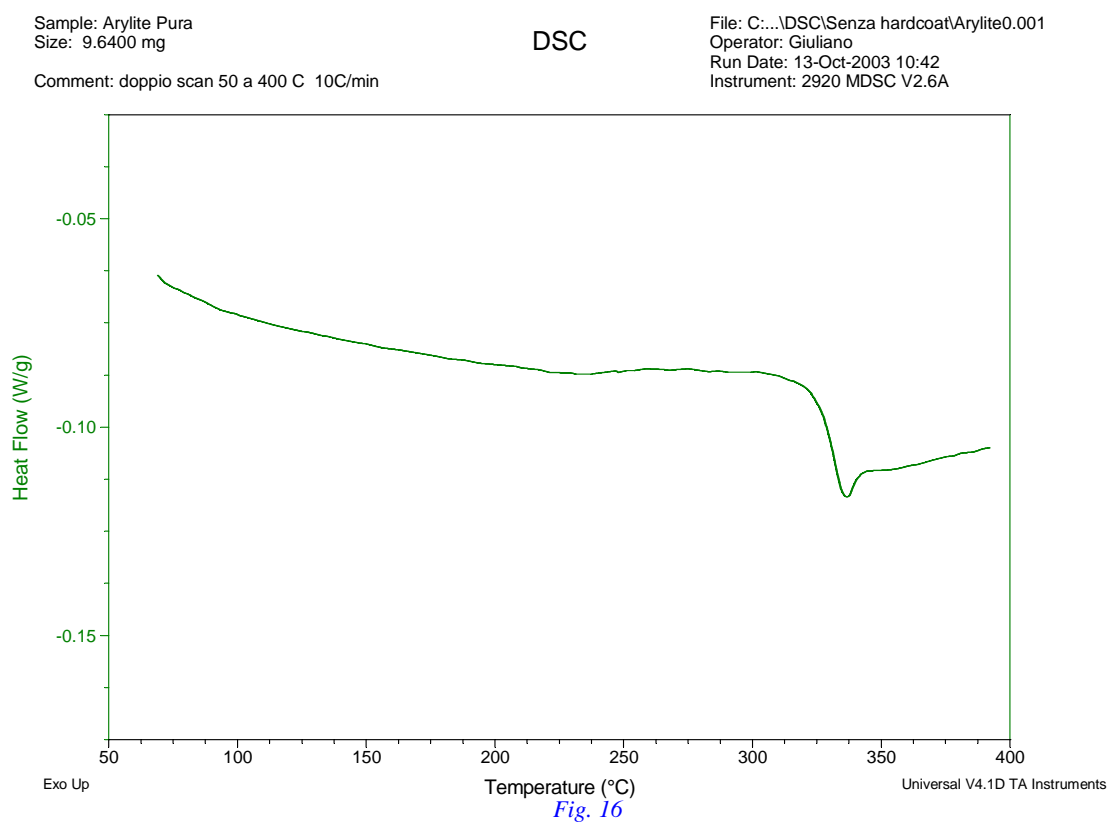


Fig. 15

III.3.2 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

Le prove sono state effettuate sottoponendo il materiale ad una doppia scansione da 50→400°C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min in ambiente inerte (gas azoto). In fig. 16 è riportato il termogramma dell'Arylite senza hardcoat relativo alla seconda scansione.

Si evince che dalla calorimetria differenziale a scansione non è possibile attribuire accuratamente la T_g del materiale per la presenza di un contributo entalpico in corrispondenza dell'intervallo di temperatura in cui presumibilmente ricade la temperatura di transizione vetrosa.



Infatti un limite del DSC è proprio la difficoltà di interpretare i flussi di calore in esperimenti nei quali fenomenologie diverse si sovrappongono nello stesso intervallo di temperatura.

Sono state eseguite, per questo, prove di calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC) in cui il materiale è stato sottoposto ad una doppia scansione da $150 \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$ a $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con ampiezza di modulazione di 0.5 e un periodo di 60 secondi.

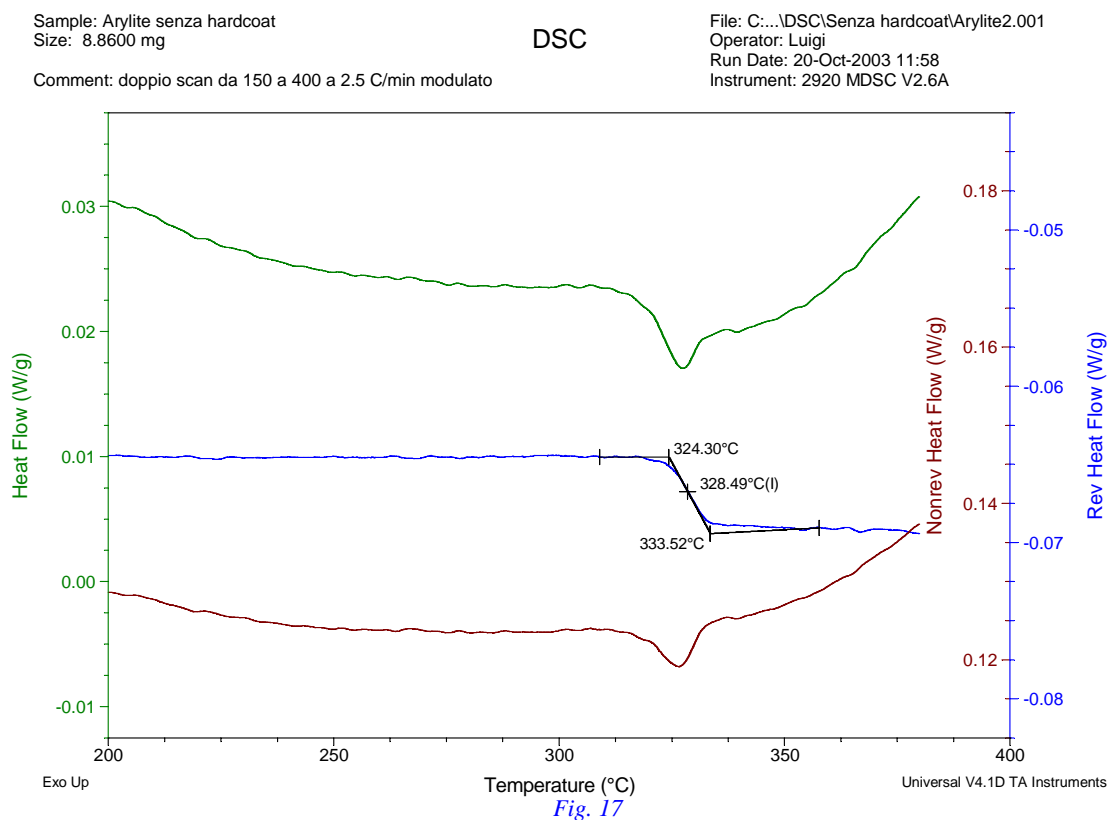
In fig. 17 è riportato il termogramma del MDSC dell'Arylite senza hardcoat relativo alla seconda scansione. Come si può vedere il segnale del Reversing Heat Flow risulta depurato dall'influenza del contributo entalpico che nella semplice analisi DSC impediva una precisa determinazione della T_g .

Tale contributo entalpico è riportato dal segnale di Non Reversing Heat Flow proprio in corrispondenza dell'intervallo di temperatura in cui si registra la T_g che, dunque, è possibile ricavare con ragionevole accuratezza dal segnale di Reversing Heat Flow ed è fissata a 328.49°C (vicina, quindi, al valore della T_g indicato dalla Ferrania che è di 325°C).

Identica analisi è stata effettuata sul campione di Arylite con hardcoat, il cui termogramma relativo alla seconda scansione del MDSC è riportato in fig. 18.

Si evidenzia una lieve riduzione della Tg che è fissata a 314.84°C ma non si registrano altre sostanziali differenze.

Non si evidenziano dalle analisi calorimetriche effettuate altri fenomeni significativi. L'assenza di altre fenomenologie lascia presupporre una natura completamente amorfa del materiale, ipotesi puntualmente confermata dall'analisi mediante raggi X.



Sample: Arylite con hardcoat
Size: 9.3700 mg
Method: MDSC Method
Comment: doppio scan da 150 a 400 a 2.5C/min modulato

DSC

File: C:\...\DSC\Con hardcoat\arylitec0.001
Operator: luigi
Run Date: 20-Nov-2003 15:40
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

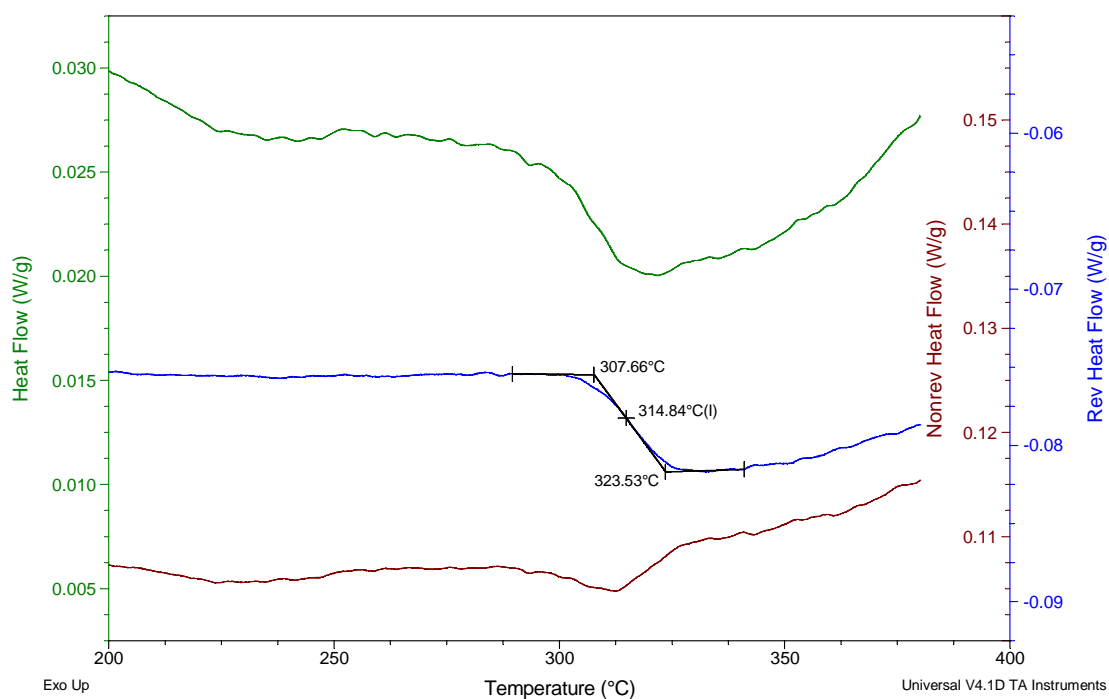


Fig.18

III.3.3 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

Il passo successivo nella caratterizzazione è stata l'analisi dinamico-meccanica del materiale.

Le prove sono state effettuate utilizzando clamps per prove a flessione su film/fibre, riscaldando il campione da 40→360°C con una velocità di 5°C/min, con una ampiezza di deformazione di 20µm, un precarico pari a 0.05N ed una frequenza di 1Hz.

La fig. 19 mostra il termogramma del DMA per un campione di Arylite senza hardcoat. Come si può osservare vengono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o E'), del modulo viscoso (loss modulus o E'') e della tangente dell'angolo δ ($\tan\delta = E''/E'$) che esprime il ritardo di fase tra lo sforzo sinusoidale applicato e la deformazione risultante.

Dal picco del segnale di E'' a 333.92°C si ricava direttamente la T_g del materiale che risulta vicina ma leggermente superiore al valore della T_g valutato con l'analisi calorimetrica. La curva del modulo elastico permette di valutare la diminuzione con la temperatura delle proprietà meccaniche del materiale.

Si osserva che fino ad una temperatura di circa 250°C non subisce significative variazioni pur esibendo un leggero calo del modulo elastico.

Ulteriori aumenti della temperatura determinano una brusca diminuzione del modulo che raggiunge un valore di circa 20MPa a 360°C.

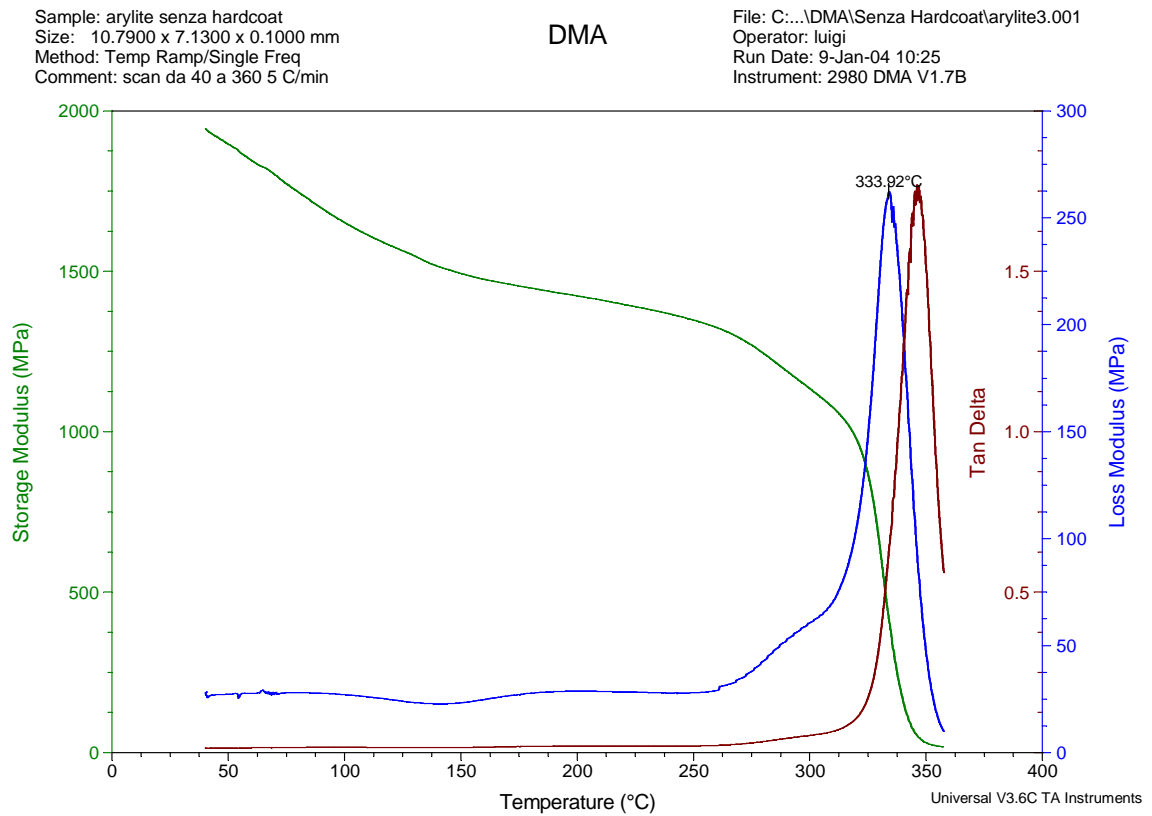


Fig. 19

Per quanto riguarda, invece, l'Arylite con hardcoat, anche l'analisi dinamico-meccanica evidenzia una temperatura di transizione vetrosa più bassa rispetto al campione senza hardcoat anche se, in questo caso, la differenza risulta essere minima (fig. 20).

Sample: arylite con hardcoat
Size: 13.3200 x 6.1900 x 0.1000 mm
Method: Temp Ramp/Single Freq
Comment: scan da 40 a 370 5 C/min

DMA

File: C:\...\DMA\Con Hardcoat\arylitec0.001
Operator: luigi de simone
Run Date: 23-Jan-04 11:04
Instrument: 2980 DMA V1.7B

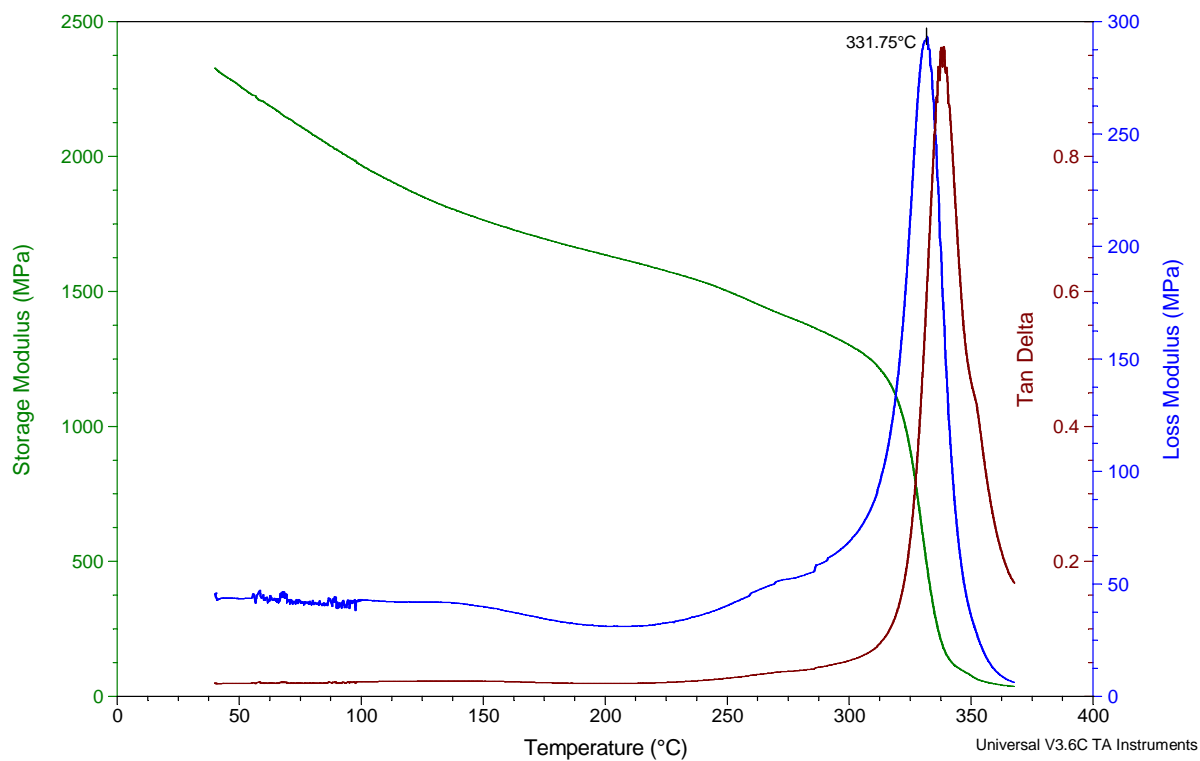


Fig. 20

III.3.4 Analisi meccanica (INSTROM)

A sostegno e completamento delle indicazioni emerse dalla caratterizzazione dinamico-meccanica, è stata effettuata una analisi meccanica del materiale al fine di valutarne il comportamento e le proprietà meccaniche (modulo elastico, allungamento e carico a rottura etc.).

La norma ASTM D 882 – 02a che costituisce il riferimento per la determinazione delle proprietà meccaniche dei film sottili, come nel caso del materiale in esame, impone tuttavia la preparazione di provini aventi dimensioni geometriche che sono risultate incompatibili con il materiale fornitoci dalla casa produttrice. In ragione di ciò si è deciso di effettuare le prove in aderenza alla norma ASTM D 1708 – 02a “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use of Microtensile Specimens” pur consapevoli che questo metodo non potesse essere utilizzato per la determinazione del modulo elastico, ma solo per valutare resistenza a trazione e proprietà di elongazione del materiale ritenendo, comunque, di poter ottenere quantomeno una valutazione qualitativa del modulo di elasticità.

Come dettato dalla norma, quindi, sono stati preparati provini aventi un tratto utile di lunghezza pari a 22mm, larghezza 5mm e spessore 0,1mm,

e sono state eseguite prove a trazione al dinamometro meccanico INSTROM 4204 utilizzando una cella di carico di 100N ed una velocità della traversa di 1mm/min.

La curva stress–strain rappresentativa del comportamento meccanico del campione di Arylite senza hardcoat è riportata in fig. 21

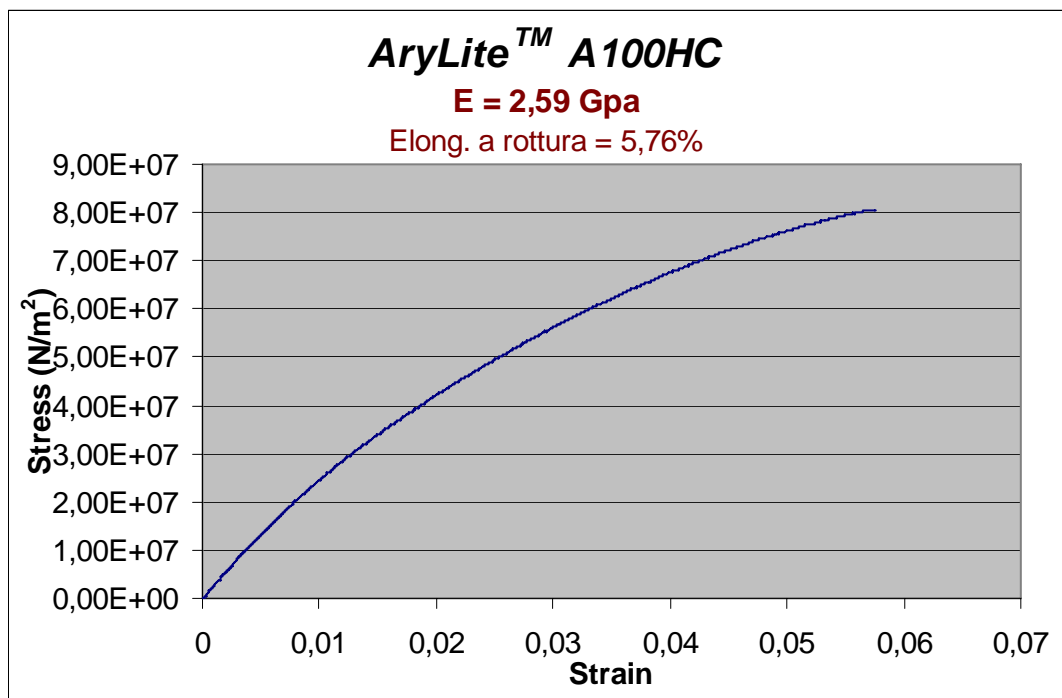


Fig. 21

Il materiale, come si può osservare, presenta un comportamento elastico iniziale in cui tra lo sforzo σ e la deformazione ε esiste proporzionalità lineare (legge di Hooke). Dalla pendenza di questo tratto iniziale si può ricavare il modulo elastico che testimonia la rigidità del materiale. Il valore $E = 2,59\text{GPa}$ ricavato conferma sostanzialmente le informazioni

emerse dall'analisi dinamico meccanico ed è in linea con il dato fornito dal produttore ($E = 2,9\text{GPa}$). Al termine della fase elastica ha inizio la fase plastica con il materiale che subisce deformazioni permanenti fino a rottura. E' stata valutata anche l'elongazione a rottura del materiale risultata pari al 5,76%.

Una analoga prova è stata effettuata sul campione di Arylite con hardcoat. La curva stress-strain rappresentativa è riportata in fig. 22.

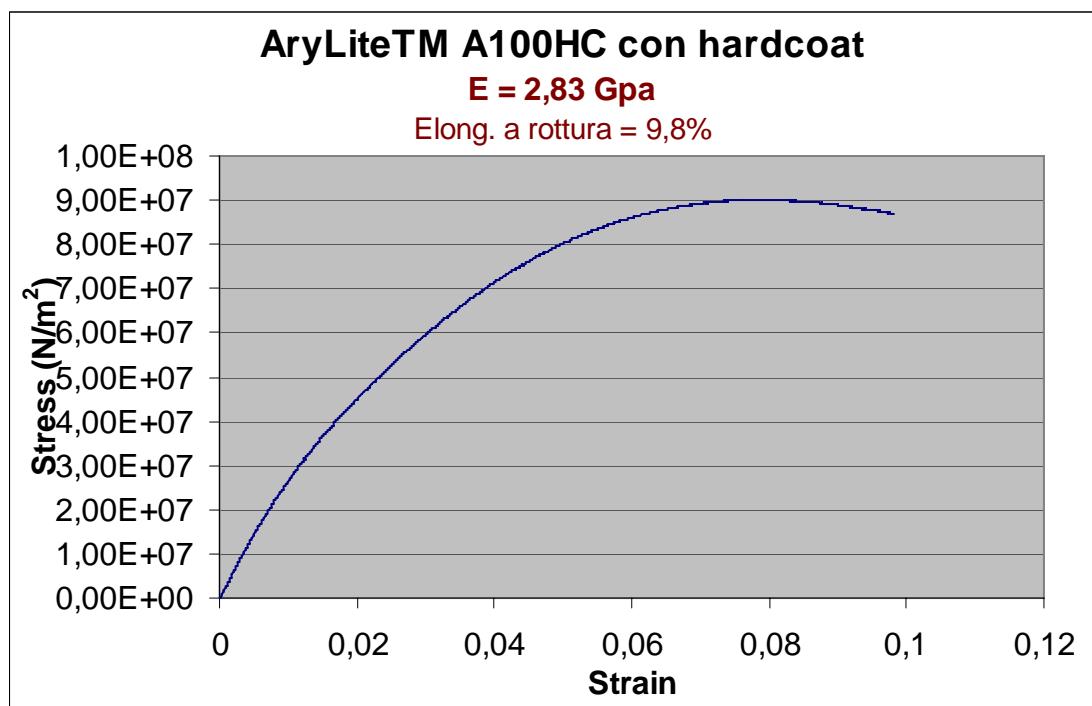


Fig. 22

III.3.5 Analisi termo-meccanica (TMA)

L'analisi termo-meccanica ha permesso di valutare la variazione di dimensione e il coefficiente di espansione termica del materiale in funzione della temperatura. Queste valutazioni sono di fondamentale importanza nella definizione delle condizioni ottimali del processo di crescita di film sottili su substrati polimerici. Sono state effettuate prove di allungamento a trazione in cui è stato impostato un valore del carico sufficientemente basso (0.01N) in modo da poter attribuire gli effetti di dilatazione del campione unicamente a cause termiche. Il materiale è stato riscaldato alla velocità di 5°C/min da 0→330°C. Sono stati eseguiti due riscaldamenti successivi sullo stesso campione al fine di valutare le conseguenze dei vari trattamenti termici.

Dagli andamenti riportati in fig. 23 si evidenzia che l'Arylite senza hardcoat mostra inizialmente un allungamento reversibile con un coefficiente di espansione lineare pari a 108.7µm/m°C. Successivamente, a partire da circa 270°C, il materiale esibisce una forte contrazione attribuibile probabilmente ad un rilassamento degli sforzi in vicinanza della temperatura di transizione vetrosa. Nel successivo riscaldamento, il materiale si mostra più stabile presentando un allungamento reversibile fino ad una temperatura di poco superiore ai 300°C con un coefficiente di

espansione lineare pari a $109.9\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ed evidenziando una contrazione molto meno intensa.

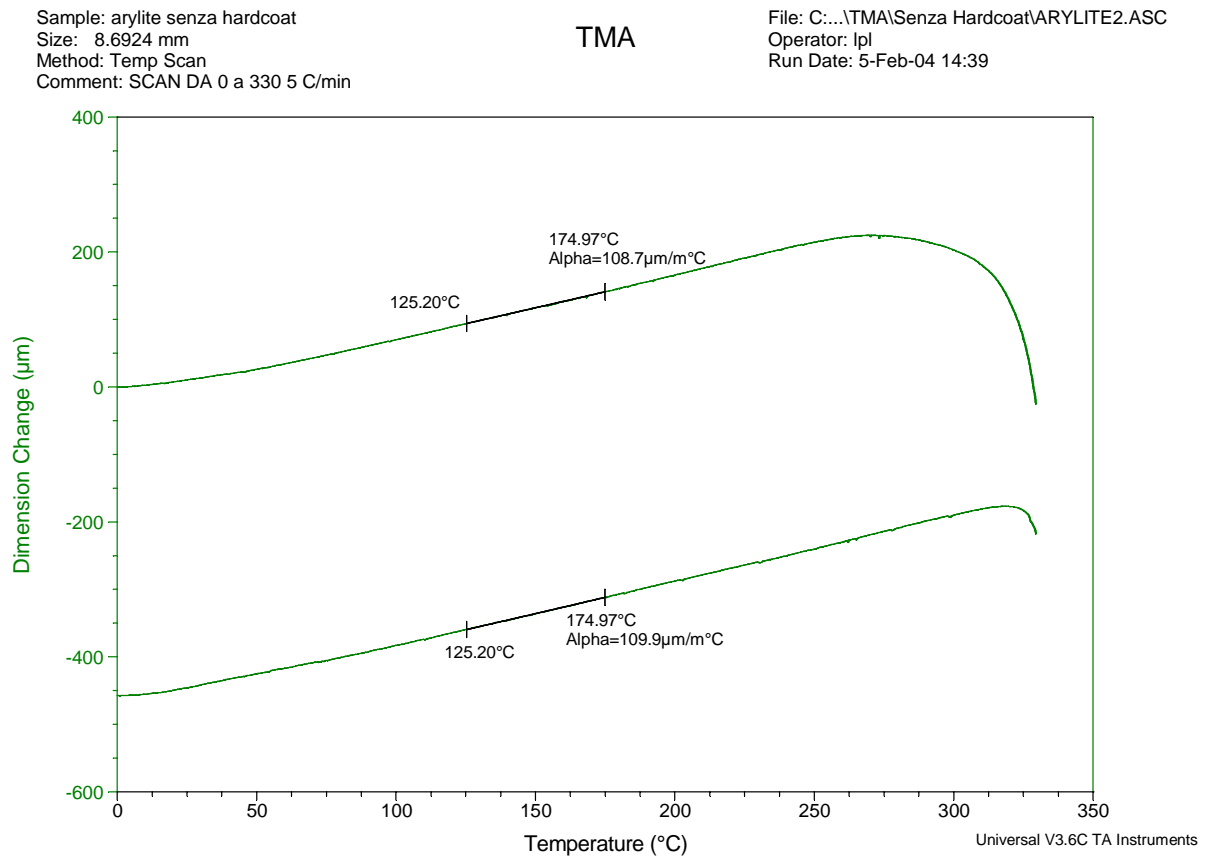


Fig. 23

Analogo comportamento presenta l'Arylite con hardcoat come si evidenzia dal grafico di fig. 24. Il materiale presenta ancora una volta un allungamento reversibile iniziale seguito da una forte contrazione a partire da una temperatura di circa 270°C .

Il coefficiente di espansione lineare pari a $114.2\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ risulta in questo caso di poco superiore allo stesso parametro valutato per il campione senza hardcoat.

Nel successivo riscaldamento, il materiale si mostra nuovamente più stabile presentando un allungamento reversibile fino ad una temperatura di poco superiore ai 300°C ma evidenziando anche un consistente incremento del coefficiente di espansione lineare pari a 129.4µm/m°C. La contrazione che segue risulta molto meno intensa.

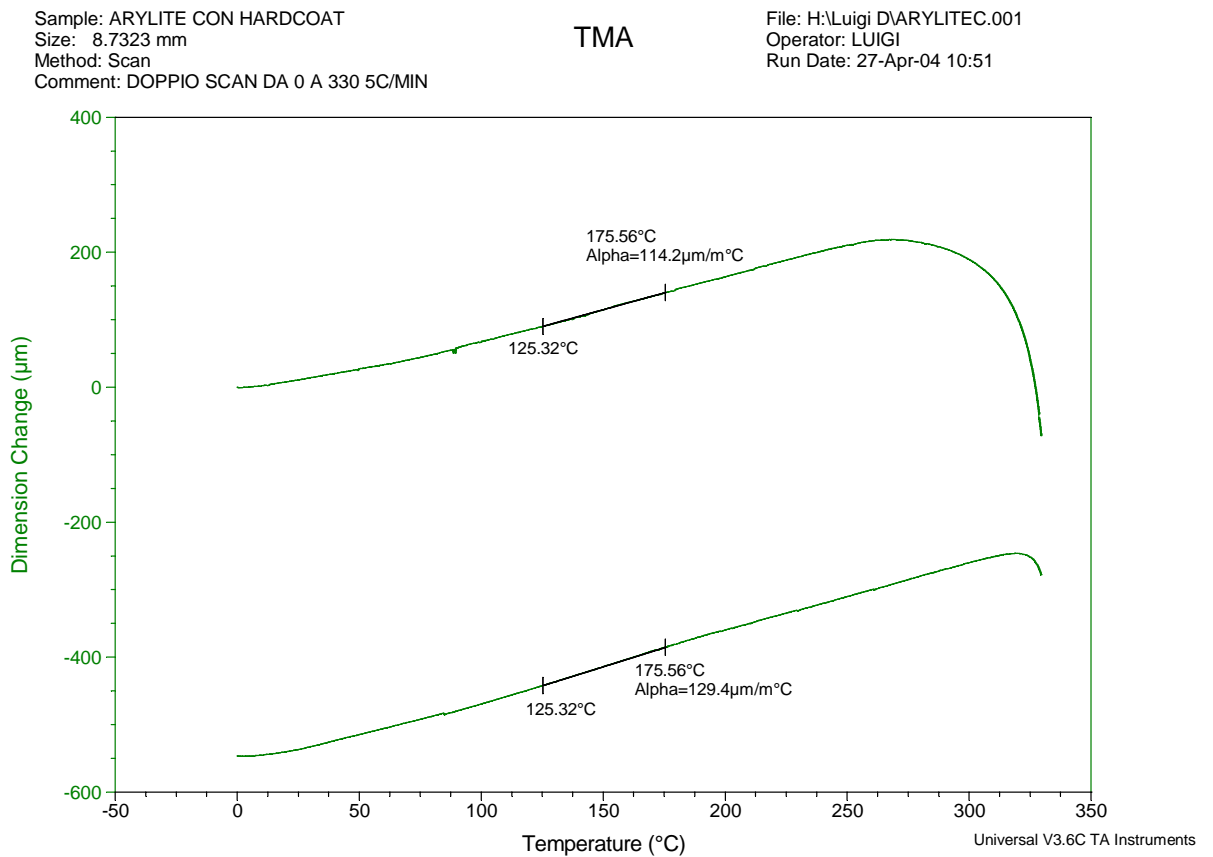


Fig. 24

E' evidente allora come attraverso opportuni trattamenti termici sia possibile ottenere una maggiore stabilità dimensionale del nostro

materiale incrementando, di fatto, l'intervallo di temperatura in cui può essere processato.

Nell'ambito del processo di deposizione di film inorganici su substrati polimerici, questo costituisce un risultato di notevole importanza.

Interpellata a tal riguardo la Ferrania, è stato suggerito un trattamento termico sotto vuoto a 260°C per 16h con riscaldamento 1°C/min. Al momento, secondo quanto riferito dai ricercatori ENEA, questo è il trattamento di stabilizzazione dimensionale eseguito nei propri laboratori prima della deposizione di film inorganici.

III.3.6 Stabilizzazione termica

Nell'ambito della presente attività di ricerca, invece, sulla base delle indicazioni che sono state fornite dall'analisi termo-meccanica, si è proceduto alla individuazione ed alla messa a punto delle migliori condizioni operative per il trattamento di stabilizzazione dimensionale.

Nei diversi trattamenti termici effettuati, il materiale è stato sottoposto ad isoterme prossime alla T_g per intervalli di tempo decrescenti al crescere della temperatura:

1. $T = 290^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$
2. $T = 300^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$
3. $T = 310^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$

Le prove sono state condotte in ambiente inerte (gas azoto). I materiali così trattati sono stati successivamente caratterizzati mediante analisi calorimetrica a scansione differenziale, analisi dinamico-meccanica, analisi termo-meccanica e meccanica.

Analoga caratterizzazione è stata effettuata su campioni trattati in ENEA a 200 e 250°C per 16h. I risultati sono stati confrontati per l'obiettivo di cui sopra.

In fig. 25 e fig. 26 sono riportati gli andamenti relativi all'analisi TMA condotta sui campioni trattati rispettivamente a 200 e 250°C in ENEA.

Le prove sono stata effettuate sottoponendo i campioni ad allungamento a trazione con un minimo valore di carico (0.01N) ed impostando una velocità di riscaldamento di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da $0 \rightarrow 330^{\circ}\text{C}$.

Dall'analisi degli andamenti si evince come l'effetto del trattamento termico sia pressoché trascurabile. I campioni continuano a presentare, infatti, una forte contrazione ad una T prossima a 270°C come già riscontrato nei campioni non trattati termicamente (vedi fig. 23 e 24).

Questo risultato è ragionevolmente da attribuirsi ad una temperatura di trattamento troppo bassa.

Sample: arylite trattata 200
 Size: 8.7267 mm
 Method: Scan
 Comment: doppioscan 0 a 330 5C/min

TMA

File: H:\...Arylite\TMA\Stab dim\ARY200.001
 Operator: luigi d
 Run Date: 26-Jul-04 11:41

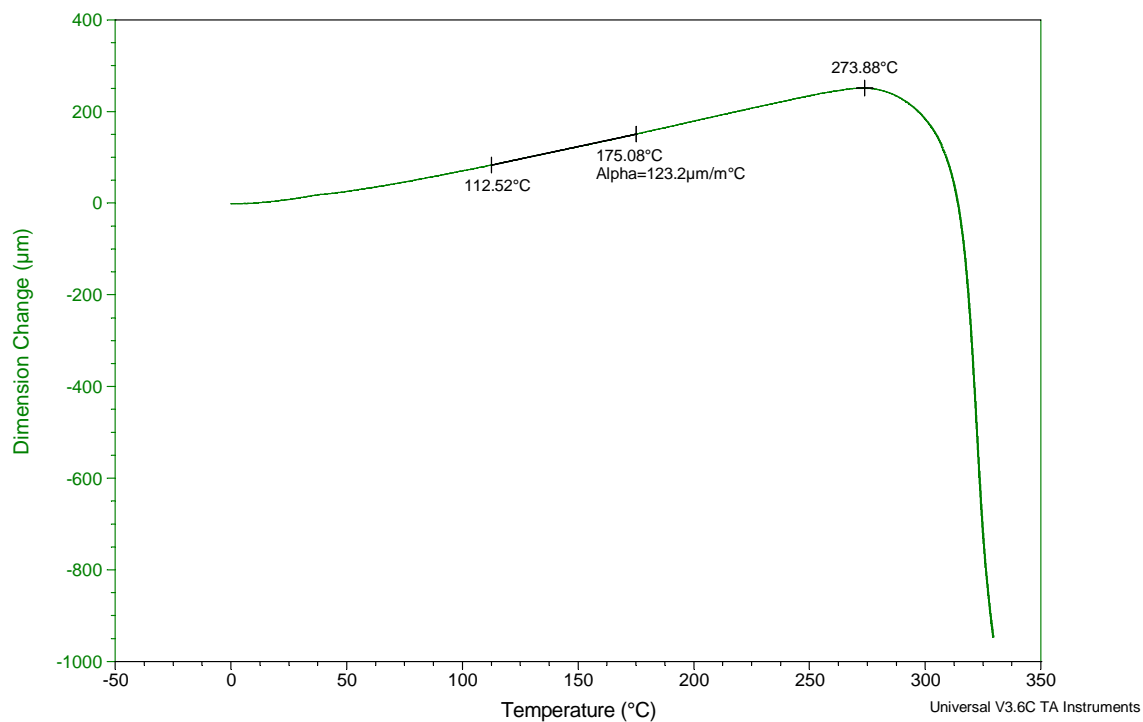


Fig. 25

Sample: arylite trattata 250
 Size: 8.7206 mm
 Method: Scan
 Comment: doppio scan 0 a 330 5C/min

TMA

File: H:\...Arylite\TMA\Stab dim\ARY250.001
 Operator: luigi d
 Run Date: 22-Jul-04 11:36

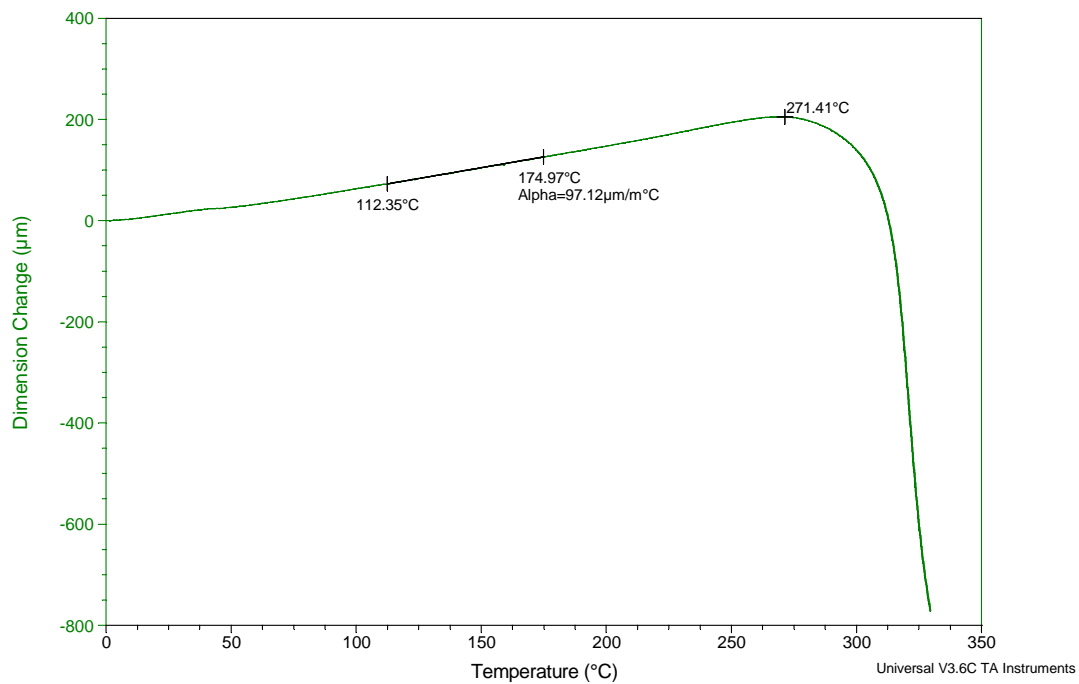


Fig. 26

La precedente conclusione è confermata osservando l'andamento di fig. 27 relativo ad una prova TMA condotta, nelle stesse condizioni operative prima riportate, su un campione trattato termicamente a 290°C per 30 min. Il materiale si presenta molto più stabile dimensionalmente evidenziando un allungamento lineare reversibile fin oltre i 300°C e contraendosi a partire da una $T = 315^{\circ}\text{C}$.

L'effetto del trattamento di stabilizzazione dimensionale appare in questo caso evidente.

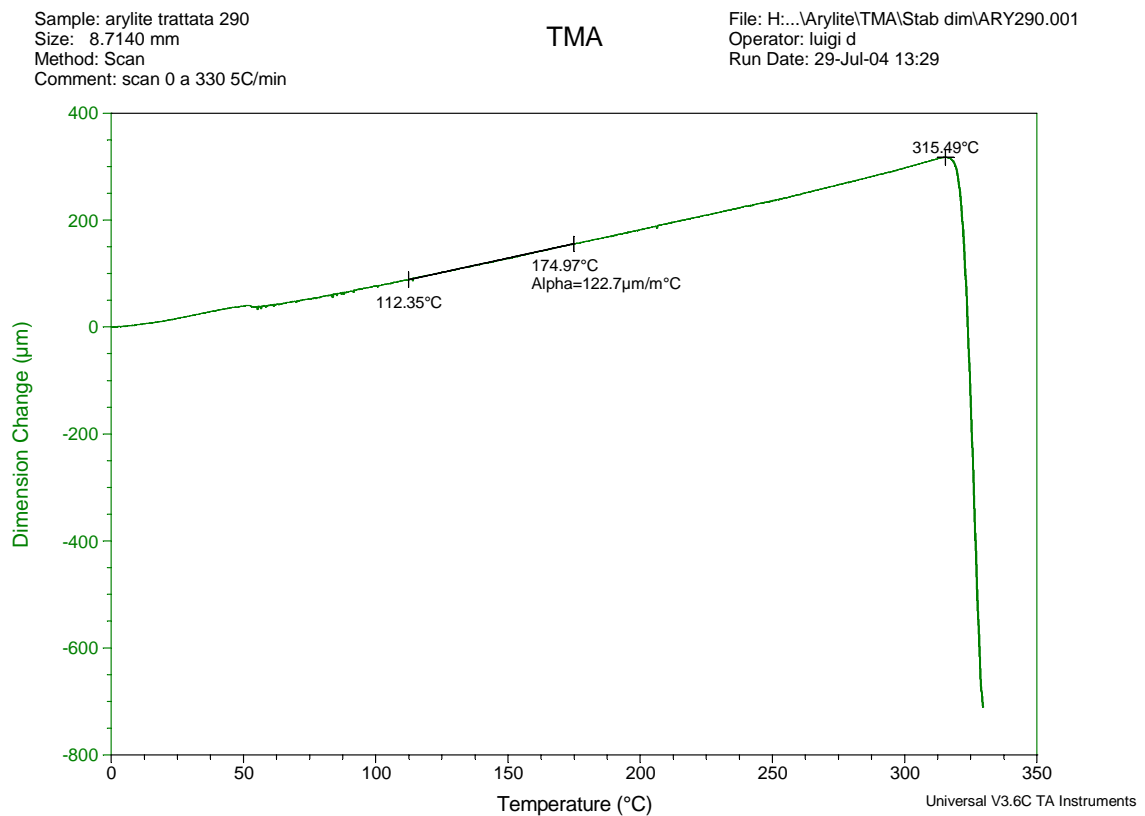


Fig. 27

L'analisi TMA effettuate sui campioni di Arylite trattati termicamente a 300°C per 20min e 310°C per 15min presentano andamenti del tutto simili a quello di fig. 27 come è possibile osservare nel grafico di figura 28.

Oltre all'andamento del tutto sovrapponibile delle prove relative ai campioni trattati a 290 e 300°C, viene riportato anche l'andamento della prova condotta sul campione di Arylite trattato a 250°C al fine di evidenziare i diversi effetti del trattamento di stabilizzazione dimensionale.

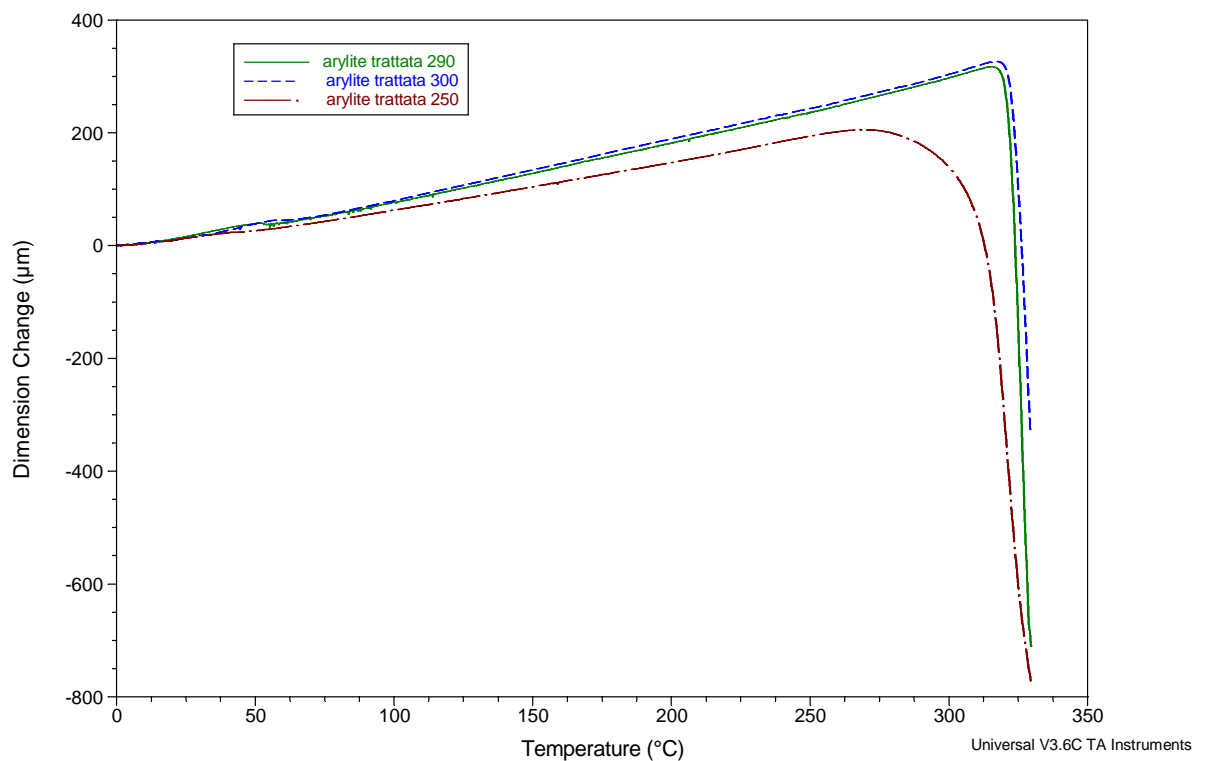


Fig. 28

Terminata l'indagine termo-meccanica, si è proceduto ad una analisi dinamico-meccanica il cui obiettivo era individuare eventuali cambiamenti nell'andamento del modulo elastico con la temperatura indotti dal trattamento termico di stabilizzazione dimensionale dell'Arylite, a testimoniare sostanziali riarrangiamenti strutturali e/o fenomeni di termodegradazione. Per un materiale amorfo, quale si è rivelato l'AryLite, ci si attende una sostanziale invarianza della struttura. Le prove sono state effettuate, ancora una volta, utilizzando clamps per prove a flessione su film/fibre, riscaldando il campione da $40 \rightarrow 370^{\circ}\text{C}$ ad una velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con una ampiezza di deformazione di $40\mu\text{m}$, un precarico pari a 0.05N ed una frequenza di 1Hz .

Il risultato di un'indagine condotta su un campione di Arylite sottoposto ad un trattamento termico a 300°C per 20min è riportato in fig. 29.

Da un confronto con i grafici di fig. 19 e 20 che si riferiscono allo stesso materiale non trattato, non emergono evidenti cambiamenti che possano essere attribuiti al trattamento di stabilizzazione dimensionale: la T_g valutabile dal picco del segnale di E'' (loss modulus) a circa 335°C è perfettamente in linea con la $T_g = 333,92^{\circ}\text{C}$ valutata per il campione non trattato; la curva del modulo elastico presenta una leggera diminuzione fino ad una $T = 270^{\circ}\text{C}$ mentre ulteriori incrementi di temperatura ne determinano un brusco calo fino ad un valore di circa 20Mpa a 370°C .

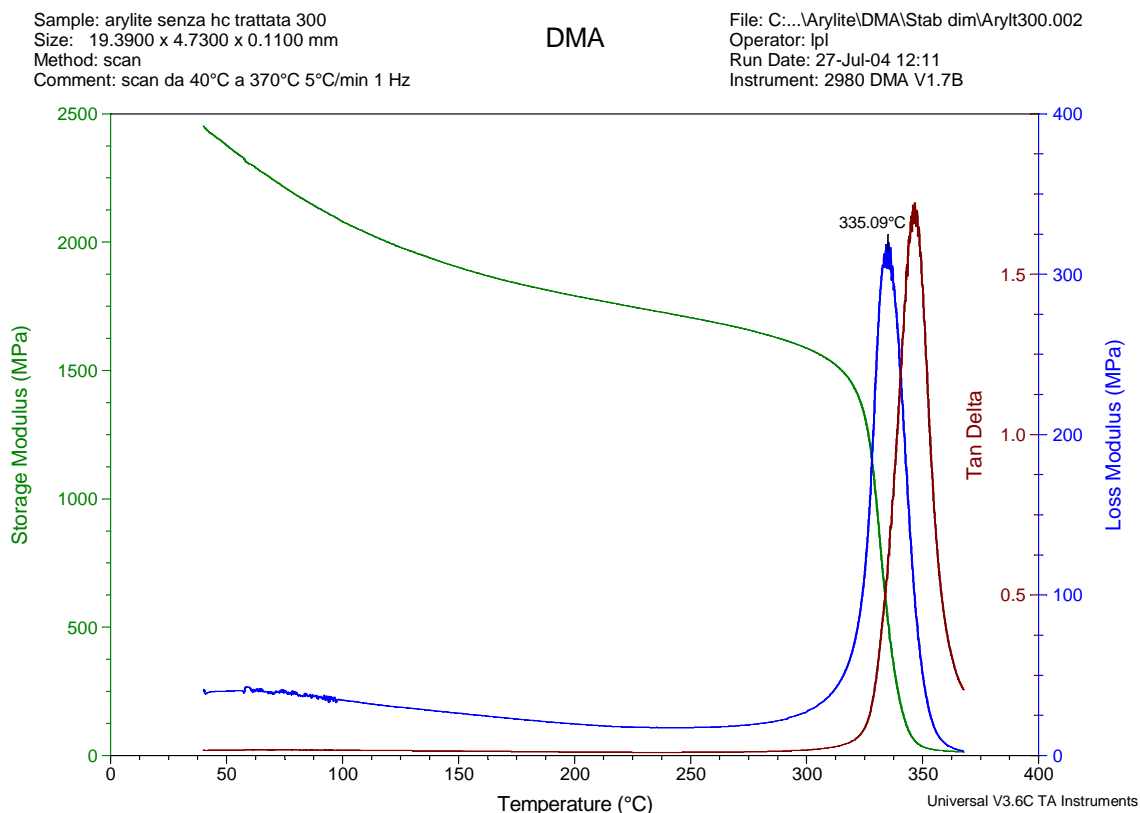


Fig. 29

Al fine di individuare un eventuale infragilimento del materiale quale conseguenza del trattamento di stabilizzazione, sono state effettuate anche prove meccaniche per la valutazione del comportamento meccanico.

Le prove a trazione effettuate in aderenza alla norma ASTM D 1708 02-a, utilizzando il dinamometro meccanico INSTROM 4204 con cella di carico da 100N e velocità della traversa di 1mm/min, non hanno evidenziato sostanziali variazioni indotte dal trattamento come si può ben osservare in fig. 30.

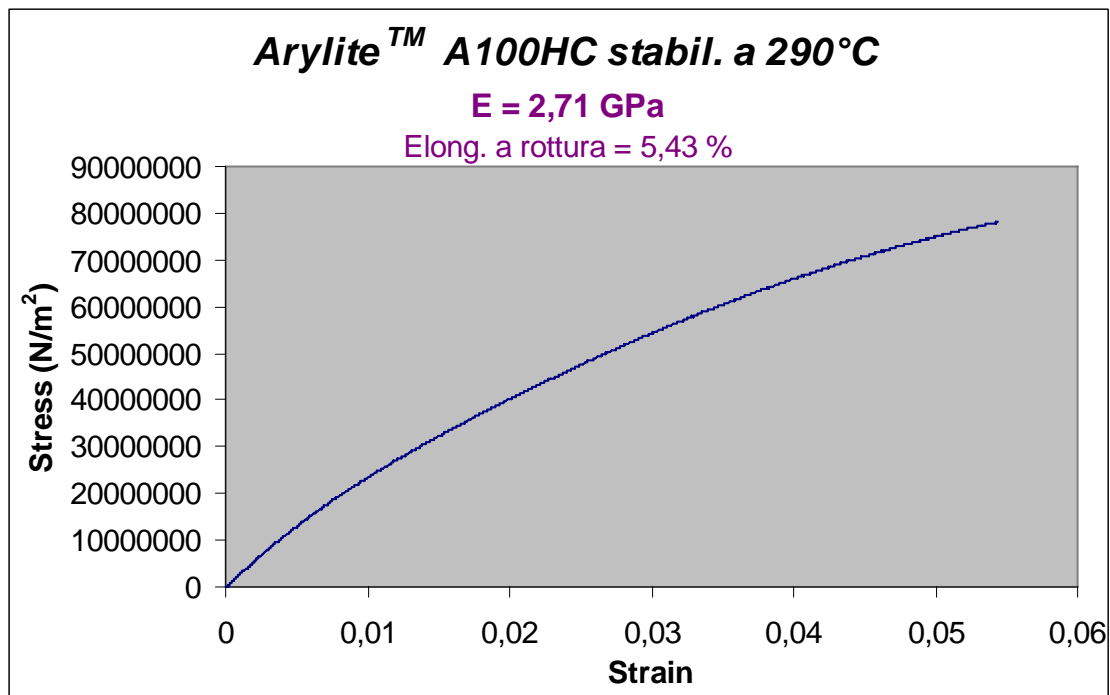


Fig.30

Il raffronto con la curva $\sigma \div \varepsilon$ di fig. 21 evidenzia una decisa invarianza sia per quanto riguarda il modulo elastico sia per quanto riguarda l'elongazione a rottura che dissipano ogni dubbio relativo ad un eventuale infragilimento indotto nel materiale.

Prima di trarre le conclusioni finali si è proceduto anche ad una analisi calorimetrica per individuare eventuali variazioni morfologiche del materiale indotte dal trattamento termico di stabilizzazione dimensionale.

Sono state eseguite prove di scansione modulata in cui il materiale è stato sottoposto ad una doppia scansione da 150→400°C a 2.5°C/min con ampiezza di modulazione di 0.5 e un periodo di 60 secondi, riproponendo

le stesse modalità operative utilizzate nell'analisi del materiale tal quale in modo da poter effettuare un raffronto attendibile.

In fig. 31 è riportato il termogramma relativo alla seconda scansione del MDSC dell'Arylite senza hardcoat dopo aver subito un trattamento termico a 300°C per 20 min.

Si può osservare come il segnale presenti un andamento riconducibile a quello dello stesso materiale non trattato osservato in fig. 17, inoltre anche il valore pressoché immutato della T_g testimonia l'assenza di sostanziali variazioni nella morfologia del materiale che possano essere legate al trattamento termico di stabilizzazione.

Alla luce delle analisi effettuate, possiamo concludere che i trattamenti termici di stabilizzazione dimensionali condotti nei nostri laboratori si sono rivelati efficaci al fine di incrementare l'intervallo di temperatura in cui il materiale può essere processato.

Si ritiene, dunque, nell'ottica di un possibile utilizzo dell'Arylite quale substrato per la successiva deposizione di film inorganici/organici, che in considerazione delle immutate proprietà di trasparenza nonché dei principali parametri caratterizzanti il materiale a seguito dei trattamenti

Sample: arylite dopo trattamento a 300
Size: 6.6700 mg
Method: scan
Comment: doppio scan con secondo modulato

DSC

File: C:\...\DSC\Stab dim\Arylitet300.001
Operator: luigi d
Run Date: 24-Sep-2004 10:46
Instrument: DSC Q1000 V6.21 Build 233

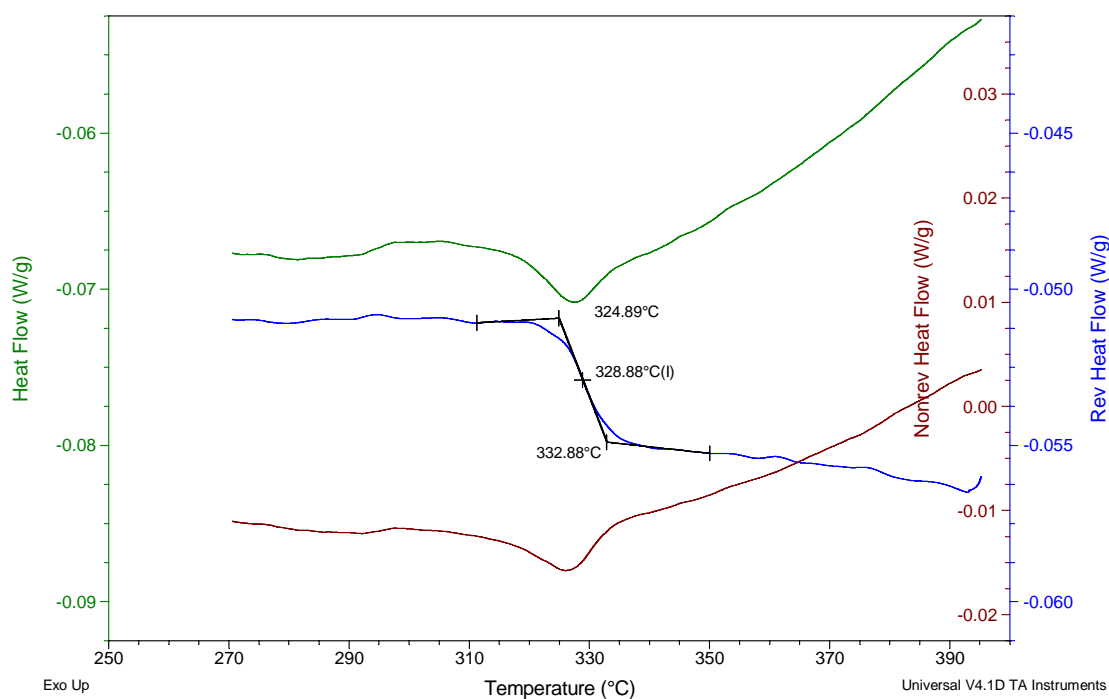


Fig. 31

subiti, la stabilizzazione dimensionale ottenuta costituisca un miglioramento considerevole sia per il processo depositivo che ovviamente delle prestazioni del dispositivo finale.