



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.**

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA
**FILM DI SILICE OTTENUTI DA PRECURSORI
POLISILAZANICI PER LA PROTEZIONE DI
MANUFATTI IN ALLUMINIO**

RELATORE: Prof. Renzo Bertoncello
CORRELATRICE: Dott. Barbara Dal Bianco
CONTRORELATRICE: Prof. Carla Marega

LAUREANDO: Andrea Vezzoli

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

A Giancarlo, Dorotea e Paolo

I do not think there is any thrill that can go through the human heart like that felt by the inventor as he sees some creation of the brain unfolding to success...

Such emotions make a man forget food, sleep, friends, love, everything.

NIKOLA TESLA, 1896

INDICE

	Pag.
1. Introduzione	1
2. L'alluminio	3
2.1. Cenni storici	3
2.2. Proprietà chimico-fisiche e meccaniche	3
2.3 Fenomeni corrosivi dell'alluminio	6
2.4. Trattamenti protettivi dell'alluminio	8
2.4.1. Leghe speciali	8
2.4.2. Protezione catodica	8
2.4.3. Spray metallico	8
2.4.4. Anodizzazione	9
2.4.5. Coating protettivi	11
3. I Polisilazani	13
3.1. Introduzione	13
3.2. Sintesi di polisilazani	14
3.3. Il PHPS (peridropolisilazano)	16
3.3.1. Generalità	16
3.3.2. Sintesi	17
3.3.3. Polimerizzazione e <i>cross-linking</i>	18
3.3.4. Conversione del PHPS in silice	20
4. Tecniche di indagine	23
4.1. Microscopia ottica	23
4.1.1. Generalità	23
4.1.2. Tecniche di analisi	24
4.2. AFM	25
4.2.1. Generalità	25
4.2.2. Costituenti fondamentali dell'AFM e funzionamento	25
4.2.3. Analisi AFM	26
4.3. XPS	28
4.3.1. Generalità	28
4.3.2. Strumentazione	29
4.3.3. L'effetto Auger	31
4.3.4. Gli spettri XPS	31

4.4. Spettroscopia IR	32
4.4.1. Introduzione	32
4.4.2. Tipologie di transizioni	33
4.4.3. FTIR	34
4.5. Analisi elettrochimiche	35
5. Deposizione di film sottili	39
5.1. Generalità	39
5.2 Dip-Coating	39
6. Ottimizzazione della procedura di deposizione	43
6.1. Variabili Operative	43
6.1.1. Soluzione di precursore	43
6.1.2. Substrato	44
6.1.3. Pulizia del substrato	44
6.1.4. Trattamenti ammoniacali	45
6.1.5. Trattamenti termici	45
6.1.6. Velocità di estrazione	45
6.1.7. Deposizioni multiple	46
6.2. Metodi di valutazione della qualità del film	46
6.3. Risultati	46
6.3.1. Pulizia del substrato	47
6.3.2. Solvente	48
6.3.3. Trattamenti termici	49
6.3.4. Concentrazione di PHPS e velocità di estrazione	50
6.3.5. Trattamenti ammoniacali	52
6.3.6. Ulteriori studi sulla velocità di estrazione	52
7. Studio cinetico	55
7.1. Deposizione e preparazione del campione	55
7.2. Picchi caratteristici	55
7.3. Dati sperimentali e discussione	56
8. Analisi XPS	63
8.1. Campione al 5%	63
8.2. Campioni al 20%	65
9. Analisi AFM	67
9.1. Caratterizzazione del substrato	67

9.2. Campione al 5%	68
9.3. Campione al 20%	72
10. Plot di Tafel	75
10.1. Prove elettrochimiche	75
11. Conclusioni e sviluppi futuri	81
11.1. Conclusioni	81
11.2. Sviluppi futuri	81
Bibliografia	83

1. Introduzione

La protezione dei materiali da processi corrosivi che ne possano minare le qualità sia estetiche che meccaniche è un processo molto delicato e allo stesso tempo importante. Infatti è stato stimato da parte del *Battelle Institute* che negli anni 70 il fenomeno della corrosione costava, in riparazioni e mancati guadagni, circa il 4.5% del PIL degli stati occidentali. Studi più recenti, eseguiti nel 2001 da parte del *Departement of Transportation* americano ha stabilito che il costo totale della corrosione negli USA è stato di 440 miliardi di dollari per anno, pari a circa il 5% del PIL^[1]. Appare pertanto intuitivo comprendere che eventuali studi mirati a eliminare o perlomeno a ridurre tale fenomeno risulterebbero estremamente vantaggiosi dal punto di vista economico. Molto spesso, quando ci si trova a dover scegliere il materiale da utilizzare in un determinato ambito, sono più importanti le doti di resistenza alla corrosione che le effettive qualità del materiale, in quanto le proprietà meccaniche che potrebbero far scegliere un metallo al posto di un altro potrebbero rapidamente decadere nel tempo a causa di fenomeni corrosivi.

Il lavoro di tesi svolto si è proprio articolato attorno a questa problematica, cercando di proporre una soluzione valida al problema della corrosione dell'alluminio in ambienti clorurati utilizzando un *coating* protettivo a base di peridropolisilazano.

2. L'Alluminio

2.1. Cenni storici

L'alluminio è il metallo più abbondante sulla crosta terrestre, nonché il terzo elemento più abbondante dopo l'ossigeno e il silicio. Si stima che da solo costituisca circa l'8% in peso della superficie terrestre. Tale elemento è tuttavia troppo reattivo per essere presente in natura come metallo puro, ma si trova combinato in più di 270 diversi minerali.

Minerali contenenti alluminio sono conosciuti fin dai tempi più antichi della storia, in quanto l'allume era utilizzato anche ai tempi dei romani come mordente per i colori su tessuti e pergamene. Il metallo puro non venne però isolato fino al 1827, quando H.C. Orsted riuscì a ottenerne una piccola quantità sfruttando la reazione tra l'amalgama di potassio e AlCl_3 . In seguito vennero sviluppati processi elettrochimici per ottenerlo in quantità più massive. Fino all'invenzione del processo Hall-Heroult nel 1886 sfruttando l'elettrolisi della bauxite in Na_3AlF_6 , l'ottenimento di alluminio puro era estremamente costoso, tanto che questo metallo veniva considerato più prezioso dell'oro ed era usato prevalentemente per fare gioielli e statue.

2.2. Proprietà Chimico-Fisiche e Meccaniche^[31]

L'alluminio puro è un metallo bianco argenteo, lucente, leggero e atossico. Ha ottime conducibilità sia elettrica che termica, non è magnetico ed è estremamente lavorabile in quanto secondo solo all'oro come malleabilità.

Come elemento metallico del 13° gruppo con numero atomico 13 la sua configurazione elettronica è $[\text{Ne}]3s^23p^1$. Presenta una struttura cristallina cubica a facce centrate.

Composti molto importanti dell'alluminio sono gli ossidi e gli idrossidi. Il più importante è sicuramente l'allumina Al_2O_3 , che in forma cristallina anidra prende il nome di corindone ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), struttura dalla quale derivano molte gemme per contaminazione metallica, come rubini, smeraldi, zaffiri e ametiste. I minerali

come il corindone hanno durezza seconda solo al diamante, alto punto di fusione, ottima inerzia chimica e buone proprietà isolanti, che rendono questi minerali ottimi come componenti per paste abrasive o per materiali refrattari. L'allumina si presenta anche in un'altra forma cristallina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, che può essere ottenuta per disidratazione dell'idrossido a $T < 450^\circ$. Tale struttura presenta altissima porosità, il che la rende ideale come supporto per catalizzatori o per applicazioni cromatografiche.

L'alluminio presenta ottimi vantaggi rispetto ad altri materiali grazie alle sue proprietà, che includono:

- Estrema leggerezza: con una densità di 2.69 g/cm^3 , il peso dell'alluminio è un terzo di quello dell'acciaio
- Alto rapporto forza/peso
- Capacità di mantenere la propria resistenza meccanica anche a basse temperature
- Alta resistenza alla corrosione in condizioni normali di utilizzo; inoltre nei processi di idrolisi non vengono prodotti sali colorati che potrebbero macchiare le superfici adiacenti
- Ottima conducibilità elettrica (>60% di quella del rame) e termica
- Elevata riflettanza (>80% della luce visibile incidente)
- Assenza di comportamenti ferromagnetici, proprietà molto importante nell'industria elettronica ed elettrica.
- Minima tossicità, tanto che viene comunemente usato in contenitori per cibo e bevande (lattine)
- Assenza di fenomeni piroforici
- Facilità di lavorazione grazie alla sua elevata malleabilità e duttilità
- Possibilità di riciclare i prodotti una volta utilizzati
- Ottime proprietà estetiche: l'alluminio ha già di per sé un aspetto

gradevole, ma può essere lappato per ottenere una superficie “satinata” o lucidato a specchio per esaltarne le doti di lucentezza.

Proprio in virtù di queste sue caratteristiche questo metallo viene spesso usato in applicazioni altamente tecnologiche, come ad esempio nell'industria aerospaziale, nonché nel campo delle costruzioni e dei trasporti. L'uso di alluminio puro è limitato dalla sua bassa resistenza a trazione e pressione, pertanto viene quasi sempre utilizzato in lega con svariati altri metalli. Infatti l'alluminio si presta in maniera eccezionale alla formazione di leghe, in particolar modo con:

- Cu: ottima solubilità in alluminio in concentrazioni comprese tra l'1% e il 10%. Aumenta le proprietà meccaniche, soprattutto durante l'invecchiamento del metallo
- Mn: limitata solubilità, ma in concentrazioni dell'1% circa migliora le proprietà meccaniche seppur riducendone la possibilità di lavorare la lega a caldo, a causa di effetti di migrazione
- Si: riduce la temperatura di fusione e migliora la fluidità del fuso, permettendo di ottenere prodotti tramite lo stampo a caldo
- Mg: migliora le proprietà meccaniche del metallo e la sua durezza. Ha una solubilità elevata ed è presente generalmente in concentrazioni superiori al 7%
- Zn: utilizzato nelle leghe per stampaggio a caldo, in quanto ne migliora le proprietà di lavorazione.
- Sn: utilizzato per migliorare le proprietà di antifrizione delle superfici in alluminio. Oltre a questo, leghe Al-Sn sono usate nella produzione dei cuscinetti a sfera.
- Li: aggiunto in quantità del 3% circa riduce la densità del metallo e ne aumenta il modulo elastico. Viene spesso usato assieme a Cu e Mg.

Altri metalli possono essere aggiunti in tracce per aumentare le prestazioni in maniera particolare, come ad esempio le piccole aggiunte (<1%) di Sc per l'alluminio delle mazze da baseball.

Nonostante questa premessa, nessun legante è in grado di formare una lega che sia allo stesso tempo più resistente alla corrosione e dotata di migliori proprietà meccaniche: per questo motivo, anche se in maniera meno pressante che per altri materiali, è necessario provvedere alla protezione delle leghe d'alluminio nei confronti della corrosione.

2.3. Fenomeni corrosivi dell'Alluminio^[3]

L'alluminio, pur non essendo un metallo nobile ($E^0 = -1,66$ V, il che significa che al contatto con l'acqua dovrebbe svilupparsi H_2) resiste alla corrosione ricoprendosi di un sottile strato di ossido compatto Al_2O_3 , che passiva la superficie metallica impedendo il contatto con l'ambiente corrosivo. Tale strato di ossido è insolubile nell'intervallo di pH 4-9 ma la presenza di alcuni ioni, come il Cl^- può dare origine a fenomeni di corrosione localizzata con formazione di cavità (*pitting corrosion* o vaiolatura^[3] – Fig.1) nel caso in cui tali ioni vengano a contatto con la superficie in seguito ad adsorbimento, migrazione attraverso canali

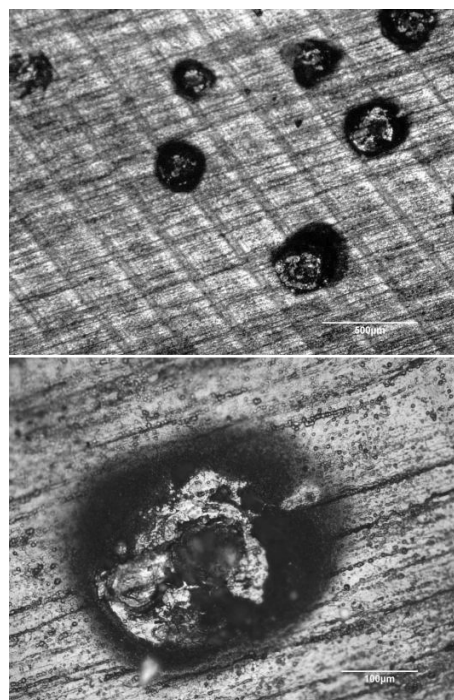
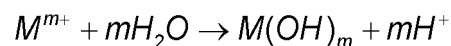


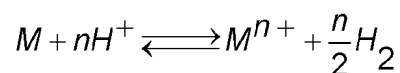
Fig. 1: Fenomeni di Pitting Corrosion su una superficie di Alluminio 7000

porosi o per danneggiamento dello strato di ossido protettivo. Tale fenomeno è infatti assai comune tra i materiali passivati, in presenza di ambienti ossidanti e di cloruri. La pericolosità di un attacco corrosivo di questo tipo è dovuto al fatto che la profondità della cavità può raggiungere in poco tempo l'intero spessore del componente metallico, con conseguente foratura di tubazioni o riduzione drastica delle proprietà meccaniche dei metalli; a rendere ulteriormente pericoloso questo tipo di corrosione è la natura prettamente statistica del suo

innesco e la caratteristica forma puntiforme che può essere mascherata facilmente da depositi di varia natura e sfuggire all'ispezione fino a quando i danni subiti dal metallo non sono ormai irreparabili. La vaiolatura produce una circolazione di corrente tra due zone distinte della superficie del metallo: la zona dove ha luogo l'attacco (anodica) e quella circostante (catodica): nella prima si ha la formazione della cavità, mentre nella seconda si ha riduzione di ossigeno o di altre specie ossidanti. La circolazione di una corrente dà luogo ad una serie di reazioni che stimolano ulteriormente l'attacco delle zone che si stanno già corrodendo e la protezione delle zone non esposte, favorendo pertanto un aumento della velocità secondo un meccanismo autocatalitico e promuovendo la penetrazione all'interno del materiale. All'interno della cavità in formazione l'ambiente diventa sempre più aggressivo a causa di reazioni di idrolisi del tipo



che provocano una progressiva acidificazione della soluzione; gli ioni cloruro presenti in soluzione vengono poi attirati nel pit a causa della corrente che si è instaurata (corrente di macrocoppia) e assistono le reazioni di dissoluzione agendo da elettrolita. L'idrogeno che viene prodotto attraverso reazioni con il metallo, come



si accumula nella vescicola (Fig.2) fino a quando la sua pressione non rompe lo strato di ossido, lasciando un cratere sulla superficie metallica. Il ruolo degli ioni cloruro, oltre a quello di agire da elettrolita e assistere le reazioni di idrolisi del metallo, è quello di impedire la

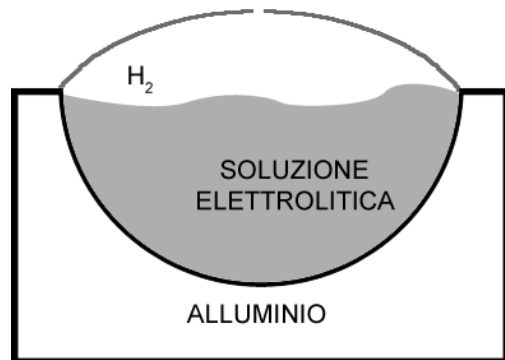


Fig. 2: Struttura della vescicola (blister)

ripassivazione del film: infatti i Cl⁻ attratti all'interno del pit a causa dell'alta concentrazione di carica positiva impediscono che l'ossigeno reagisca con il metallo esposto grazie alle loro dimensioni e la loro alta densità di carica negativa.

2.4. Trattamenti protettivi dell'alluminio^[3]

Al fine di evitare questi fenomeni corrosivi sono stati sviluppati negli anni diversi processi mirati ad aumentare la resistenza chimica dell'alluminio.

2.4.1. Leghe speciali

Svariate leghe sono state prodotte al fine di limitare la vaiolatura sull'alluminio, agendo perlopiù sullo spostamento elettrochimico del potenziale di *pitting*. Le leghe di molibdeno al 4-8% riescono a spostare tale potenziale intorno agli 0V, mentre leghe al 10.3% di tungsteno lo spostano verso i 2V. Tuttavia questi materiali hanno trovato scarse applicazioni a causa dell'elevato costo e della scarsa reperibilità, in quanto non esistono leghe commerciali di questo tipo e vanno pertanto ordinate su misura.

2.4.2. Protezione catodica

Tale processo consiste in una semplice connessione tra l'alluminio da proteggere ed un metallo di minore nobiltà, detto anodo sacrificale. Qualora si verificassero le condizioni adatte a processi corrosivi, sarebbe l'anodo sacrificale ad ossidarsi, lasciando l'alluminio intatto.

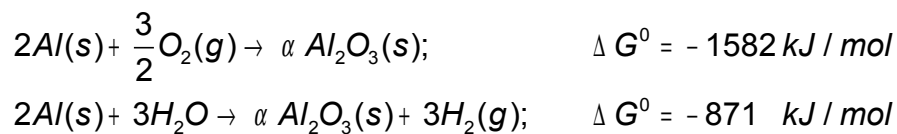
2.4.3. Spray metallico

Un adeguato livello di protezione può essere ottenuto ricoprendo la superficie del metallo a rischio di corrosione con un metallo più nobile (meno incline a corrodarsi) oppure con un metallo che si passiva in maniera migliore rispetto all'alluminio. Il processo di spray metallico è essenzialmente l'irrorazione della superficie da proteggere con aerosol di metallo fuso, ottenuti tramite archi voltaici o fiamme al propano e un getto di aria compressa. Altri sistemi, usati per

applicazioni ad alta tecnologia, richiedono invece l'utilizzo di plasma o dei cosiddetti HVOF, *High Velocity Oxygen Fuel*, con getti di aria compressa a velocità maggiori di 2000m/s. I metalli che vengono generalmente utilizzati per proteggere l'alluminio sono Zn, Co e Ni.

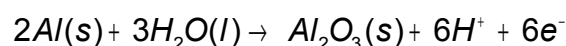
2.4.4. Anodizzazione

Come già accennato precedentemente, l'alluminio si ricopre naturalmente di un sottile strato di allumina, che risulta ottimo come protezione in ambienti comuni. Lo strato di allumina è formato in realtà da due *layer* a struttura diversa: vicino al bulk è presente uno strato di ossido amorfo che svolge l'effettiva funzione di protezione mentre sopra a questo giace uno strato di ossido cristallino ad elevata porosità, che non offre una vera e propria protezione in quanto permette il passaggio delle specie elettrolitiche all'interno dei propri canali. In condizioni normali lo strato di ossido totale che si forma naturalmente è di circa 5nm e la reazione che porta alla formazione di tale strato è spontanea in funzione della sua variazione di Energia Libera di Gibbs largamente negativa^[4]:

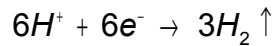


Uno dei trattamenti finalizzati a rinforzare l'alluminio nei confronti dei fenomeni corrosivi è il cosiddetto *trattamento anodico* o *anodizzazione*. Questo è un processo elettrochimico volto ad ottenere una superficie di alluminio ricoperta da uno strato di ossido più spesso, di dimensioni che si avvicinano al micrometro.

All'anodo avviene la reazione



mentre al catodo si assiste allo sviluppo di idrogeno, secondo la reazione



Assumendo che non ci sia la formazione di ulteriori prodotti, l'equazione di Nernst assume la forma $E = -1,550 - 0,0591 \text{pH}$. Tale espressione significa che la reazione all'anodo dipende termodinamicamente dal valore del pH, il quale a sua volta è determinato dall'elettrolita: in genere per le reazioni di anodizzazione si utilizzano acido ossalico, acido cromico o acido solforico per ottenere film porosi, mentre si usano acido borico, borato di ammonio, tartarato di ammonio o ammonio tetraborato per ottenere film con un *barrer layer* più spesso.

In seguito a tali processi, la stessa struttura dell'ossido viene alterata, in quanto oltre ad essersi inspessito lo strato di barriera, esso presenta al suo interno dei nanocristalli di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, una forma intermedia tra il cristallino e l'amorfo. La componente porosa rimane prevalentemente costituita da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una struttura generalmente più ordinata rispetto a quanto si forma in natura; sono inoltre presenti anche una serie di ossidi variamente idrati, con $n(\text{H}_2\text{O})$ variabile tra 0 e 3. Trattamenti termici permettono di eliminare queste molecole di acqua per ottenere α -allumina pura. Lo spessore dell'ossido ottenuto dipende da svariati fattori, all'interno dei quali rientrano l'elettrolita, la temperatura di anodizzazione e il voltaggio applicato. In linea generale, film spessi e compatti si ottengono a circa 4°C applicando un potenziale di circa 700V. La fase finale del processo di anodizzazione è la sigillatura delle porosità, ottenuto tramite idratazione della superficie per immersione in acqua bollente o esposizione a vapori a $T > 150^\circ\text{C}$.

Tutto l'alluminio che viene utilizzato in campi dove la corrosione può essere causa di problemi viene anodizzato, in quanto questo è un processo che non risulta troppo costoso rispetto agli evidenti vantaggi che presenta. Tuttavia, come è già stato anticipato, ci sono casi in cui una protezione come questa non

sia sufficiente ad assicurare che la corrosione non avvenga. Questo è ad esempio il caso dell'ambiente marino, dove l'alta concentrazione di cloruri causerebbe corrosione penetrante (*pitting*) e impedirebbe la riformazione dello strato di ossido. Per questo motivo vengono utilizzati altri sistemi al fine di migliorare la resistenza alla corrosione dell'alluminio, tra cui la preparazione di leghe speciali, l'utilizzo di anodi sacrificali e la deposizione di *coating* protettivi: proprio su questi ultimi si è concentrata l'attenzione del lavoro di tesi

2.4.5. *Coating* protettivi

I *coating* non sono altro che sottili film di un materiale diverso da quello da proteggere che vengono depositati sul substrato con diverse metodologie. Per la protezione dell'alluminio, in particolar modo, i primi trattamenti ad essere stati eseguiti sono stati quelli a base di Cromo: i film ottenuti per elettrodeposizione, però, mostravano fenomeni di lisciviazione in seguito ad esposizione a soluzioni acquose e a degradazione in seguito a sollecitazioni meccaniche. Proprio a causa di queste problematiche l'uso di film protettivi a base di cromo è sempre più raro, anche per via delle problematiche di salute che tale metallo comporta. Materiali ceramici e vetrosi sono pertanto un ideale candidato alla preparazione di film sottili per proteggere i metalli dalla corrosione, in virtù delle loro caratteristiche meccaniche, termiche ed elettriche. Non per altro l'uso dello smalto sul bronzo o sull'ottone è conosciuto fin dall'antichità e veniva usato, oltre che per fini meramente estetici, anche per prolungare la durata degli oggetti. Al fine di ottenere *coating* vetrosi che agiscano da *barrer layer* contro la corrosione, una delle metodologie più interessanti è il Sol-Gel: tale metodo si basa su reazioni di idrolisi e condensazione di svariati alcossidi di Silicio, Alluminio, Titanio o Zirconio.

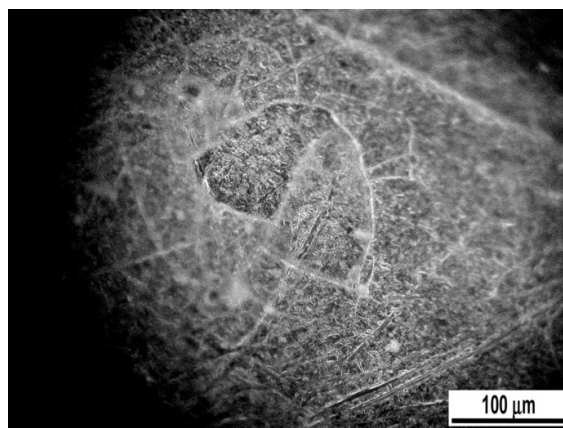


Fig. 3: Evidenti fessurazioni in un deposito di Sol-Gel Classico su un substrato di Alluminio

I *coating* inorganici ottenuti sono inerti nei confronti dei fenomeni corrosivi ma presentano svariate problematiche (Fig.3), dovute a difficoltà nell'adesione film-substrato, alla porosità del film troppo elevata per assicurare un efficiente effetto barriera e alla facile formazione di cricche e rotture nella fase di asciugatura. Oltre a questo, altri problemi insorgono a causa della grande differenza tra i coefficienti di espansione termica di substrato e *coating*, che portano alla formazione di ulteriori cricche e difetti. Una delle vie tentate nel precedente lavoro di tesi è stata la funzionalizzazione dei precursori con gruppi organici, al fine di ottenere un OrMoSol-Gel (Organically Modified Sol-Gel), che dovrebbe portare ad una maggiore flessibilità e compattezza del film. I test eseguiti con tali precursori hanno mostrato comunque problemi di formazione di cricche e presenza di zone ad alta porosità, che inficiano le proprietà di protezione^[7]. In letteratura sono documentati svariati tentativi, come l'incorporazione di inibitori di corrosione al Cerio o al Vanadio nella matrice silicea, senza però ottenere risultati soddisfacenti^[8]. Un'altra alternativa è la sintesi di sistemi in grado di autoripararsi in seguito a difetti superficiali, ma anche in questo caso attualmente si è piuttosto distanti dall'ottenere un risultato valido^[9]. L'assenza di risultati concreti tramite la via Sol-Gel ha spostato l'attenzione verso un'altra classe di composti, anche questi utilizzabili per ottenere film sottili protettivi, i Polisilazani.

3. I Polisilazani

3.1. Introduzione

La caratteristica principale dei polisilazani è la presenza di uno scheletro dove l'azoto è in posizione di ponte tra due atomi di Si (Fig.4).

La lunghezza del legame Si-N è generalmente compresa nell'intervallo 1,70-1,75 Å, mentre l'angolo di legame è fortemente influenzato dai gruppi sostituenti presenti sia sul silicio che

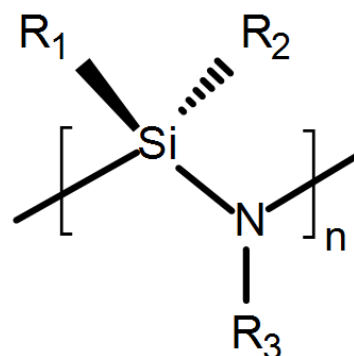


Fig. 4: Struttura base dei Polisilazani

sull'azoto. La presenza di legami Si-N altamente polarizzati rende tali composti altamente suscettibili a reazioni di idrolisi favorite dalla presenza di acqua o solventi protici come alcoli o acidi: tali reazioni sono termodinamicamente favorite e portano alla formazione di silice SiO_2 e di ammoniaca o ammine nel caso di precursori N-sostituiti. Queste problematiche di instabilità rendono i polisilazani difficili sia da sintetizzare che da studiare, essendo sempre necessaria la presenza di un'atmosfera inerte (azoto o argon) per evitarne la degradazione.

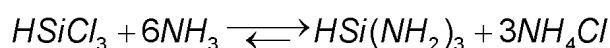
Nonostante i polisilazani possano essere visti come analoghi dei polisilossani, con l'ossigeno al posto dell'azoto, non hanno goduto finora dello stesso interesse da parte del mondo sia accademico che industriale a causa di questi problemi di instabilità, che portano il prodotto a perdere rapidamente le proprie qualità. Negli anni '60, in seguito al successo dei materiali siliconici, ci fu un parziale interesse verso questa classe di composti, che venne però abbandonato presto a causa degli scarsi risultati ottenuti.

Negli ultimi tempi l'utilizzo di questi precursori, finalizzato all'ottenimento di SiO_2

altamente pura e di Si₃N₄ cristallino, ha attirato l'attenzione del mondo industriale, che si riflette nella disponibilità di svariati composti polisilazani e polycarbosilazani sul mercato, come il PHPS (peridropolisilazano), PVS (polivinilsilazano), PUMVS (poliureametilvinilsilazano) e molti altri.

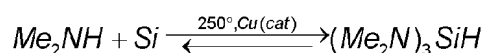
3.2. Sintesi di Polisilazani

Esistono molteplici vie per sintetizzare composti silazani e la scelta di quale via percorrere dipende innanzitutto dalla struttura e dalla composizione chimica del prodotto che si vuole ottenere. Una delle vie più semplici dal punto di vista del meccanismo è l'ammonolisi dei clorosilani



L'amminosilano può poi polimerizzare, in presenza di acidi forti o ulteriore ammoniaca, per dare origine a polisilazani non sostituiti. La reazione diretta tra il clorosilano e l'ammoniaca ha come sottoprodotti svariati composti contenenti una o più unità alogene, che andranno pertanto rimossi. Data l'alta percentuale di impurità trovate, tale meccanismo non viene usato in ambito industriale, dove si preferisce utilizzare reazioni a più step.

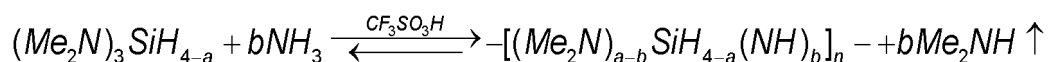
In tali reazioni, il primo passaggio prevede la preparazione di un amminosilano variamente sostituito: prendendo ad esempio la produzione di metilamminosilano, la reazione sarebbe



Il prodotto di questa reazione è un olio denso, contenente tris(dimetilammino)silano in percentuali superiori all'85%^[11]. Gli altri prodotti sono bis(dimetilammino)silano (3-5%)^[11] e tetrakis(dimetilammino)silano (10-

12%)^[11], che non devono essere necessariamente rimossi dall'ambiente di reazione in quanto utili alla preparazione del polisilazano. La reazione prevede un'iniziale trattamento del silicio tramite macinazione a polvere in presenza di rame: questo porta alla formazione di cluster di “*copper activated silicon*”, particolarmente attivi nei confronti delle ammine^[12]. Altri metodi per l'ottenimento di tali cluster sono la fusione a temperature >1200°C e successiva macinazione o la reazione diretta tra silicio e CuCl₂ a temperature >300°C, per favorire la decomposizione del cloruro. E' utile incorporare all'interno del *copper activated silicon* dei promotori come ZnCO₃ in percentuali <1%.

Il secondo passaggio, invece, è la transamminazione degli amminosilani ottenuti, secondo la reazione



con n relativamente piccolo, dovuto alla iniziale formazione di oligomeri polisilazanici. E' possibile usare ammine di basso peso molecolare al posto dell'ammoniaca, al fine di introdurre ulteriori gruppi sostitutivi all'interno dello scheletro del polisilazano. Il fatto che a-b non sia per forza di cose pari a 0 permette di ottenere polisilazani variamente sostituiti, con proprietà diverse una volta polimerizzati e portati allo stato solido. La discriminante in tale processo è la pressione parziale di ammoniaca/ammina o la loro concentrazione nell'ambiente di reazione (generalmente toluene). I vantaggi di questo tipo di reazione rispetto a quella diretta sono prevalentemente dovuti all'utilizzo di precursori non alogenati, pertanto molto meno pericolosi e difficili da maneggiare. Oltre a questo, la possibilità di ottenere polisilazani N-sostituiti lascia largo spazio alla preparazione di composti dalle diverse proprietà, più specifici per applicazioni particolari (*tailored synthesis*).

3.3. II PHPS (Peridropolisilazano)

3.3.1. Generalità

Il peridropolisilazano (PHPS – Fig.5), oggetto della ricerca di tesi, è un polimero formato unicamente da silicio, azoto e idrogeno. La sua struttura, peraltro piuttosto complessa, può essere descritta come un reticolo di atomi di silicio collegati tra di loro

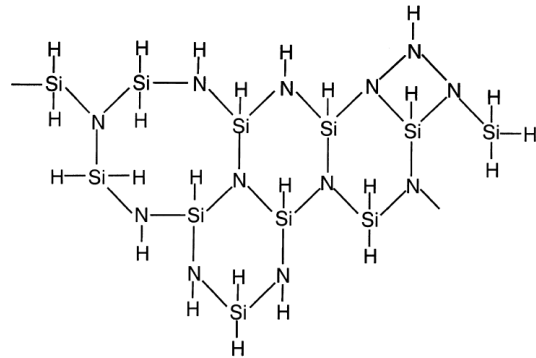


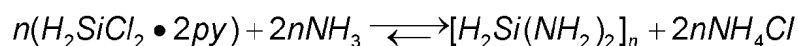
Fig. 5: Struttura del PHPS

tramite ponti ad azoto: tali ponti possono essere posizionati tra due o tre atomi di silicio, dando origine ad un reticolo tridimensionale. Sintetizzato per la prima volta nel 1921 da A. Stock e K. Somieski durante gli studi sulle reazioni del diclorosilano con ammoniaca in soluzione organica, non ha goduto di particolare interesse fino agli anni '80 quando si è cominciato ad utilizzarlo come precursore per ceramiche Si-N e Si-N-C. Il prodotto si presenta in forma pura come un olio viscoso formato da oligomeri di peso molecolare medio di circa 350g/mol. Se lasciato in ambiente non controllato e a temperatura ambiente il PHPS converte rapidamente (<24h) in un solido amorfo di struttura simile al vetro. A causa di questi problemi di instabilità il PHPS viene generalmente tenuto in atmosfera inerte (azoto o argon) e a temperature basse (<30°C) al fine sfavorire i processi di degradazione in caso di stoccaggio per tempi lunghi.

3.3.2 Sintesi

A partire dalla sintesi storica studiata da Stock e Somieski, il processo è stato ottimizzato negli anni al fine di ottenere prodotti più puri e rese maggiori. Negli anni '80 Seyfert ha utilizzato solventi organici polari come diclorometano o dietil-etero al fine di velocizzare la reazione di formazione del PHPS a partire da diclorosilano e ammoniaca. Negli anni '90 è stata studiata la sintesi che viene utilizzata tutt'ora, che prevede l'utilizzo di piridina al fine di preparare un addotto con il diclorosilano (tramite interazione tra il doppietto elettronico localizzato sull'azoto e l'atomo di silicio) che stabilizza il precursore alogenato e lo lascia in sospensione. Dopo la reazione con ammoniaca, che viene fatta gorgogliare nell'ambiente di reazione allo stato gassoso, si forma il PHPS per attacco nucleofilo sull'atomo di silicio. Il peridropolisilazano formatosi è solubile in piridina ed è pertanto facilmente separabile dal solvente per distillazione in atmosfera inerte, mentre il cloruro d'ammonio che si forma precipita e può essere pertanto facilmente filtrato. Gli oligomeri che si ottengono con questo processo sono sensibilmente più pesanti di quelli ottenuti con la reazione diretta, raggiungendo pesi molecolari medi di circa 1300g/mol.

La reazione può essere scritta in forma bruta nel seguente modo



mentre il meccanismo è quello rappresentato in Fig.6.

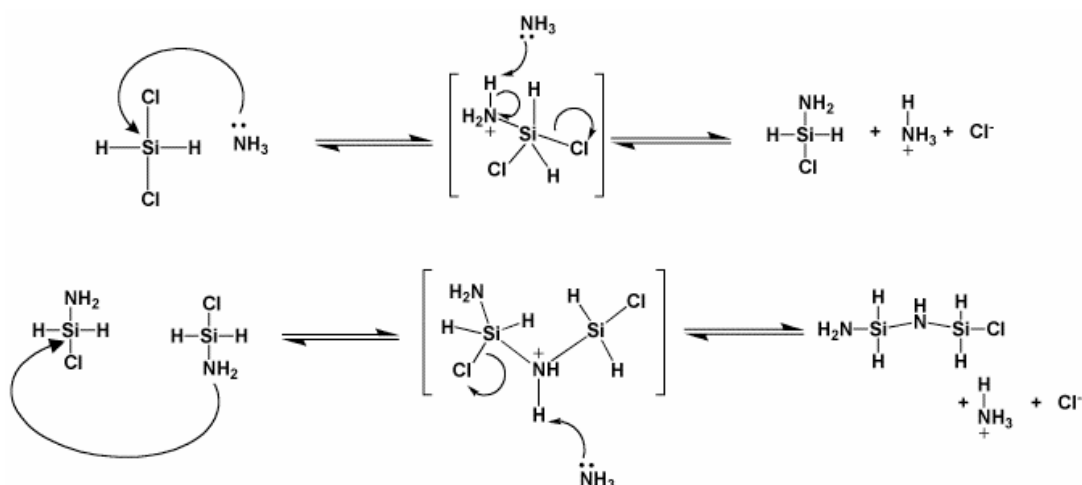


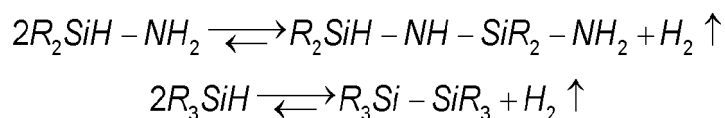
Fig. 6: Meccanismo di polimerizzazione del PHPS

Il centro di reazione (Si) subisce un attacco nucleofilo da parte dell'ammoniaca che porta alla sostituzione di un atomo di cloro con il gruppo -NH_3^+ . La presenza di un intermedio con il silicio pentacoordinato fa ipotizzare un meccanismo del tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, tesi confermata anche dall'aumento di velocità della reazione in presenza di solventi polari. Successivamente, una seconda molecola di ammoniaca sequestra uno dei protoni del gruppo -NH_3^+ , che manifesta un comportamento acido: lo ione ammonio formatosi si lega al cloro e precipita. Tale processo si riproduce a catena fino a che il prodotto non raggiunge le dimensioni di un oligomero stabile. L'oligomerizzazione può procedere sia sull'atomo di silicio, con la formazione di prodotti lineari, che per attacco di -NH_2 su un altro -NH_2 con reazioni di condensazione che portano a prodotti ramificati e ammoniaca.

3.3.3. Polimerizzazione e *Cross-Linking*

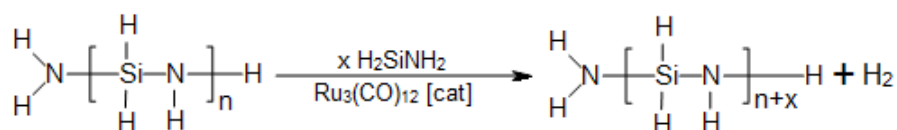
Gli oligomeri ottenuti tramite i processi di sintesi precedentemente descritti attraversano una serie di reazioni di *cross-linking* per formare sistemi polimerici ad alto peso molecolare. La reazione più importante in questo frangente è la

dehydrocoupling^[17], ovvero sia una polimerizzazione con rilascio di idrogeno:



Tale reazione avviene spontaneamente a temperatura ambiente ma con velocità di conversione piuttosto limitate, richiedendo l'aumento delle temperature di esercizio o la presenza di una specie che catalizzi la reazione affinché questa avvenga rapidamente. Negli anni è stato scoperto che diverse specie chimiche riescono a velocizzare questa reazione: basi forti, metalli di transizione e specie organiche come la piridina sono quelle che hanno maggiormente attirato l'attenzione della ricerca sia accademica che industriale^[17].

Il trattamento con basi forti porta innanzitutto alla formazione di sistemi ciclici a 2, 3 o 4 unità silazaniche, che possono poi continuare a polimerizzare con formazione di sistemi come quelli visti precedentemente. L'utilizzo invece di catalizzatori metallici come Pd o Ru porta alla formazione di polisilazani lineari, secondo la reazione



La funzione del catalizzatore è quella di legarsi al centro di reazione (il silicio) al fine di aumentarne la sua tendenza a subire un attacco nucleofilo da parte del gruppo -NH₂. La reazione prosegue con l'evoluzione di idrogeno.

Un modo per favorire il *cross-linking* dei polisilazani è l'aggiunta di un iniziatore

radicalico come un perossido^[18] o l'esposizione a raggi UV^{[18],[19]} (sono sufficienti anche quelli del sole).

La catalisi delle reazioni di *cross-linking* è fondamentale per la preparazione di prodotti massivi (*bulk ceramics*) mentre diventa meno importante per la sintesi di film sottili, in quanto basta l'allontanamento del solvente per favorire la cinetica di tali reazioni.

3.3.4. Conversione del PHPS in Silice

Il PHPS e gli altri polisilazani hanno goduto negli ultimi tempi di un rinnovato interesse da parte del mondo accademico e industriale a causa della possibilità di utilizzare tali materiali al fine di ottenere silice o ormosilicati. Infatti, come già accennato, il legame Si-N è energeticamente sfavorito rispetto al legame Si-O e, in presenza di umidità, la reazione di idrolisi che porta alla formazione di ossidi di silicio avviene spontaneamente. Grazie a questi processi è possibile depositare il PHPS sotto forma di film sottili e ottenere materiali dalle proprietà simili a quelli ottenuti a partire da alcossido-derivati (processo Sol-Gel), sfruttando però le maggiori proprietà adesive dei polisilazani.

Il processo di conversione a silice è però cinematicamente sfavorito e in condizioni standard procede con relativa lentezza, rendendo pertanto importante la ricerca di un catalizzatore che permetta a questa reazione di avvenire in tempi rapidi. Al fine di accelerare il processo si è operato inizialmente con una serie di trattamenti termici (tra i 300 e i 450°C)^[13] ma tale approccio non è utilizzabile qualora la differenza tra i coefficienti di espansione termica del substrato e del *coating* sia troppo grande, come nel caso di depositi su metalli. La ricerca di promotori al processo di conversione a temperatura ambiente ha portato alla scoperta di meccanismi catalitici dipendenti dal pH^{[14],[15]}: prove di immersione in

soluzioni acide e basiche hanno provocato l'immediata degradazione del PHPS, mentre l'esposizione ai vapori di queste soluzioni ha prodotto un aumento generale del grado di conversione, con un effetto maggiore per i vapori a pH più alto. L'effetto catalitico di aumento della velocità è dovuto al fatto che i vapori di soluzioni basiche contengono ioni ossidrilici che conducono attacchi nucleofilici sull'atomo di silicio, mentre i vapori acidi contengono ioni ossonio che effettuano attacchi elettrofilici sugli atomi di azoto. La scelta del vapore da utilizzare come promotore dipende anche dall'effettiva basicità/acidità dei vapori confrontata con quella delle soluzioni da cui essi si svolgono e in questo caso l'ammoniaca, a causa della sua elevata pressione di vapore, risulta il miglior candidato per il processo di conversione PHPS → Silice. Il meccanismo di conversione richiede l'idrolisi dei legami Si-N, per i quali il meccanismo proposto è quello rappresentato in Fig.7.

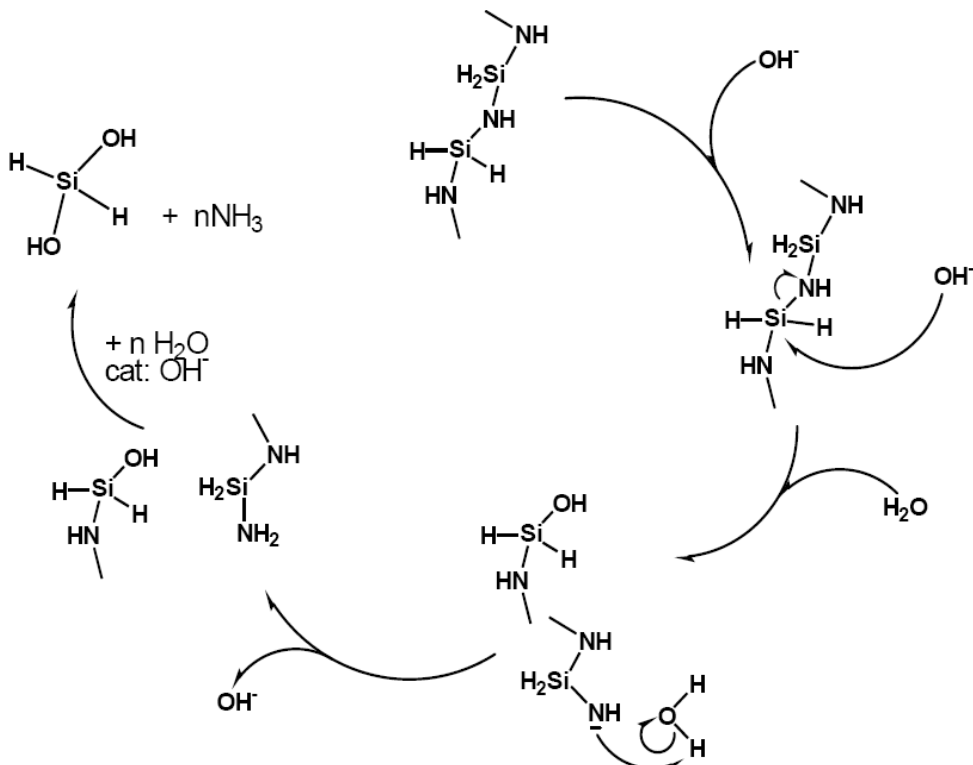


Fig. 7: Meccanismo di conversione PHPS → Silice

La reazione inizia con un attacco nucleofilo degli ioni ossidrile sul centro di reazione, rompendo il legame Si-NH. L'atomo di azoto rimasto legato al Si sequestra un protone da una molecola d'acqua al fine di riformare lo ione ossidrile e stabilizzandosi come gruppo-NH₂. Il processo procede allo stesso modo fino alla completa idrolisi di tutti i legami Si-N, portando alla formazione di gruppi ossidrile legati al silicio, molto reattivi verso le reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di SiO₂. Gli ioni ossidrile, pur partecipando alla reazione, possono essere considerati dei catalizzatori in quanto la loro concentrazione non cambia durante la reazione: il vero reagente è l'acqua, presente sotto forma di vapore.

4. Tecniche di indagine

Date le premesse, è stato necessario utilizzare diversi strumenti di indagine, al fine sia di comprendere i processi di polimerizzazione e conversione a silice che di ottimizzare i processi di deposizione per ottenere campioni con alta resistenza a fenomeni corrosivi. Tramite l'utilizzo di diverse tecniche è stato possibile comprendere la morfologia sia delle superfici che del *bulk*, oltre alla loro evoluzione nel tempo tramite indagini ripetute nell'arco di tempi diversi. Sono state utilizzate tecniche di microscopia ottica al fine di valutare lo stato della superficie e controllare qualitativamente i film depositi. Con indagini XPS sono state ricavate le composizioni delle superfici pre e post-deposizione, in maniera da avere una valutazione quantitativa dei film. Le analisi AFM e IR sono state utilizzate per valutare l'evoluzione dei film nel tempo, permettendo di comprendere meglio sia i processi chimici che avvengono in seguito alla deposizione che i processi fisici di riarrangiamento superficiale del film.

4.1. Microscopia Ottica^[32]

4.1.1. Generalità

Il microscopio ottico (Fig.8) è stato utilizzato durante il lavoro di tesi al fine di controllare l'aspetto delle superfici metalliche prima e dopo la deposizione. Oltre

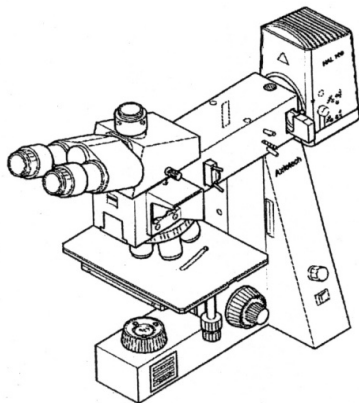


Fig. 8: Rappresentazione schematica dello strumento utilizzato

a questo, è stato utile al fine di controllare la qualità del film in seguito all'esposizione ad ambienti corrosivi. Tramite l'indagine di caratteristiche come morfologia, aspetto, colore e difetti è infatti valutabile la qualità del film sia poco tempo dopo la deposizione (osservando la presenza di cricche, fratture, effetti di bordo, etc) che in seguito a processi corrosivi (verificando effetti di dilavamento,

aumento della rugosità, etc).

Lo strumento utilizzato per le analisi è stato un microscopio ottico Zeiss Axiotech 100, operante in luce riflessa. Il *range* di ingrandimenti utilizzabili è 5x-100x, con risoluzioni massime inferiori al micrometro. Il microscopio è stato accoppiato ad una fotocamera digitale Nikon D90 per acquisire fotografie digitali delle immagini al microscopio.

4.1.2. Tecniche di analisi

Lo strumento utilizzato permette di eseguire analisi con diverse metodologie, grazie a quattro sistemi ottici diversi:

- Campo Chiaro (H): questa tecnica permette di osservare il campione con un fascio luminoso che lo colpisce perpendicolarmente, rendendo visibili tutti i particolari generali senza alterazioni
- Campo Scuro (D): il fascio luminoso incidente al campione è posizionato rasente all'*host*, permettendo di valutare meglio le irregolarità superficiali rispetto alle tecniche in campo chiaro
- Luce Polarizzata (P): sfruttando un filtro polarizzatore lineare si possono meglio valutare le strutture cristalline presenti sul campione. Infatti si hanno fenomeni di riflessione diversi in base al tipo di struttura che viene colpita.
- Contrasto di interferenza differenziale (DIC): al fine di esaltare sia le strutture cristalline che le irregolarità superficiali viene inserito un ulteriore polarizzatore nel fascio uscente dal microscopio, grazie al quale le zone irregolari risultano diversamente colorate.

I quattro sistemi ottici sono state utilizzati per valutare aspetti diversi dei depositi: DIC e campo scuro sono stati utilizzati per controllare i film e gli effetti di bordo derivanti dal *dip-coating*, mentre con le analisi in campo chiaro è stata valutata l'eventuale presenza di difetti. Le tecniche a luce polarizzata sono state

utilizzate per valutare i fenomeni corrosivi, in quanto rendono visibili le zone in cui lo strato di allumina è stato disciolto evidenziando i grani metallici del *bulk*.

4.2. AFM

4.2.1. Generalità

L'AFM (Atomic Force Microscope – Microscopio a Forza Atomica) è uno strumento che fa parte della famiglia degli SPM (Scanning Probe Microscope), basato fondamentalmente sugli effetti di interazione debole come le forze di Van Der Waals. In questi strumenti l'immagine del campione viene ottenuta tramite una sonda fisica spostata meccanicamente sulla superficie lungo una griglia. Lo strumento è stato inventato nel 1986 da Calvin Quate e Christoph Gerber, i quali, dopo aver calcolato le forze di interazione tra gli atomi, si accorsero che poteva essere “sorprendentemente facile” realizzare una leva con costante di forza più debole delle interazioni atomo-atomo, pertanto in grado di flettersi per effetto di queste interazioni.

4.2.2. Costituenti principali dell'AFM e funzionamento

Il cuore del microscopio è una punta (*tip*), ovvero una sonda fisica, che scandisce il campione lungo gli assi X e Y, posizionata generalmente alla fine di una piccola leva (*cantilever* – Fig.9). La punta deve essere acuminata, pertanto è generalmente costituita da materiali molto duri e resistenti come il nitruro di silicio (Si_3N_4) al fine di aumentarne la

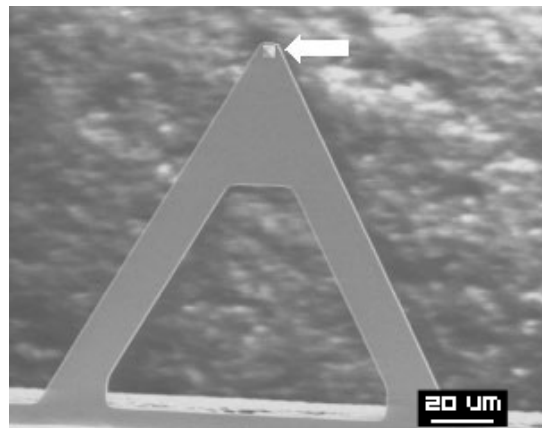


Fig. 9: Leva triangolare per AFM: evidenziata dalla freccia si può vedere la Tip

durata nel tempo. La forma della *tip* è solitamente piramidale o conica, ma esistono anche design diversi con punte a forma di spina o con forme asimmetriche per analisi di tipo torsionale. Nelle analisi AFM più classiche la leva è di forma triangolare (come in figura 7) o rettangolare, e deve essere in

grado di flettersi di qualche frazione di nanometro durante le scansioni. Il movimento della leva viene monitorato tramite un raggio laser che colpisce la parte superiore della leva e viene riflesso verso un fotodiodo. Il segnale in uscita dal fotodiodo è dipendente dalla posizione del raggio riflesso sulla sua superficie, il che rende possibile rilevare spostamenti della sonda sia verticali che torsionali. Negli strumenti AFM tutto questo è generalmente accoppiato ad un circuito di *feedback* basato sul segnale in uscita dal fotodiodo che permetta di regolare la distanza tra la superficie e la punta. I movimenti del campione vengono realizzati tramite una serie di attuatori piezoelettrici che assicurano alta precisione negli spostamenti lungo i tre assi.

Lo strumento presenta molti vantaggi tra cui l'alta risoluzione e il fatto che il campione non necessita alcuna preparazione, come invece avviene per i microscopi a scansione elettronica. Oltre a questo, non sono richieste condizioni operative particolari, in quanto l'analisi può essere condotta in atmosfera non controllata e a temperatura ambiente. L'unico accorgimento necessario è quello di evitare che l'apparecchiatura subisca scosse o vibrazioni, che potrebbero risultare dannose qualora la punta colpisse troppo violentemente la superficie del campione. Onde ridurre tali problematiche, la strumentazione AFM è generalmente protetta da un "cappello" insonorizzante e posta su un tavolo con bagno a sabbia.

4.2.3. Analisi AFM

Esistono diverse tipologie di analisi, classificate secondo la posizione della punta rispetto al campione durante la misura:

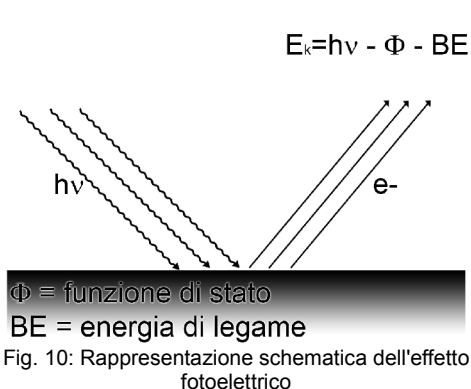
- *Contact Mode*: la punta è in contatto fisico con la superficie da analizzare e responsabili della flessione della leva sono le forze repulsive di Van der Waals e le interazioni elettrostatiche, con valore medio di 10^{-9} N. La leva deve avere una piccola costante elastica, al fine di non applicare una pressione eccessiva sul campione, alterandone la superficie. L'altezza della leva può essere mantenuta costante o può essere regolata dal

circuito di *feedback*, onde evitare di danneggiare la punta. Questo metodo di analisi viene utilizzato per campioni duri, che non vengono rovinati dal contatto con la *tip*. La fase più critica delle analisi è l'ingaggio, ovvero l'avvicinamento della sonda alla superficie: un errore in questo processo può portare alla rottura della punta o al danneggiamento della superficie del campione.

- *Non-Contact Mode*: la punta viene tenuta a distanza di pochi nanometri del campione e viene mandata in risonanza al fine di ottenere una vibrazione continua. Le variazioni nella frequenza di oscillazione dovute alle forze di interazione di Van der Waals dipendono dalla distanza della punta dal campione e vengono utilizzate per ricostruire l'immagine della superficie. Si usa questa tipologia di analisi con materiali troppo morbidi, che potrebbero essere danneggiati dal contatto con la punta.
- *Tapping Mode*: questo è il metodo che permette risoluzioni massime, ma richiede leve con elevate costanti elastiche. La leva viene fatta vibrare a frequenze vicine a quella di risonanza e viene mantenuta a distanza tale che la punta entri in contatto transiente con la superficie del campione quando l'ampiezza dell'oscillazione è massima. La forza applicata dalla punta viene assorbita senza danni dal campione nella maggior parte dei casi, a meno che non si abbia a che fare con materiali particolarmente morbidi. Per ottenere l'immagine vengono registrati i cambiamenti nell'ampiezza di oscillazione.

Durante il lavoro di tesi sono state eseguite analisi AFM con uno strumento Park Scientific Instrument (PSI) Autoprobe CP, lavorando in Contact Mode in aria. E' stata utilizzata una microleva PSI in nitrato di silicio con *tip* in monocristallo di silicio.

4.3. XPS^[33]



4.3.1. Generalità

Le basi teoriche della tecnica XPS (Fig.10) risalgono al 1905, quando A. Einstein scrisse la ben nota equazione dell'effetto fotoelettrico:

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \Phi$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione incidente, E_b l'energia di legame elettrone-atomo, E_{kin} è l'energia cinetica dell'elettrone uscente e Φ è il valore di soglia al di sotto del quale non avviene nessuna emissione. L'effetto fotoelettrico, osservato per la prima volta da H. Hertz nel 1887, si basa infatti sui fenomeni di espulsione di elettroni che si verificano in seguito all'esposizione ad una radiazione elettromagnetica; la presenza di un fattore di soglia Φ è stato utilizzato per spiegare il fatto che radiazioni di bassa intensità ma elevata frequenza provocavano l'effetto fotoelettrico, mentre radiazioni opposte non riuscivano a produrre alcuna emissione di elettroni. Nei metodi di analisi della spettroscopia fotoelettronica ciò che viene misurato è proprio l'energia cinetica degli elettroni emessi da un campione che viene bombardato con una radiazione di energia conosciuta $h\nu$: conoscendo il valore di quest'ultima e misurando l'energia cinetica è possibile pertanto calcolare l'energia di legame, che dipende dalle caratteristiche del materiale analizzato. Nel caso in cui si vogliono analizzare le energie degli elettroni di valenza sono sufficienti radiazioni di frequenza corrispondente alle regioni ultraviolette dello spettro elettromagnetico, il che porta alla cosiddetta UPS^[22] (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, $\lambda < 200\text{nm}$), mentre per studiare gli elettroni dei gusci più interni occorrono radiazioni a frequenza più elevata, come quelle dei fotoni emessi da sorgenti di raggi X. Utilizzando tali sorgenti infatti si hanno

fotoni incidenti ad energia tanto elevata da riuscire a scalzare gli elettroni del nocciolo interno degli atomi, poco dipendenti dai legami interatomici e pertanto con E_b caratteristica del singolo elemento. Il fatto che gli solo gli elettroni scalzati dagli atomi superficiali riescono ad uscire permette inoltre di analizzare solamente i primi strati atomici dei campioni, per uno spessore che varia dai 20 ai 50Å, il che rende l'XPS una tecnica adatta ad analisi di superficie: variando l'angolo di incidenza della radiazione è possibile variare lo spessore di analisi^[24]. La tecnica XPS permette di analizzare tutti gli elementi della tavola periodica ad eccezione di idrogeno ed elio.

4.3.2. Strumentazione

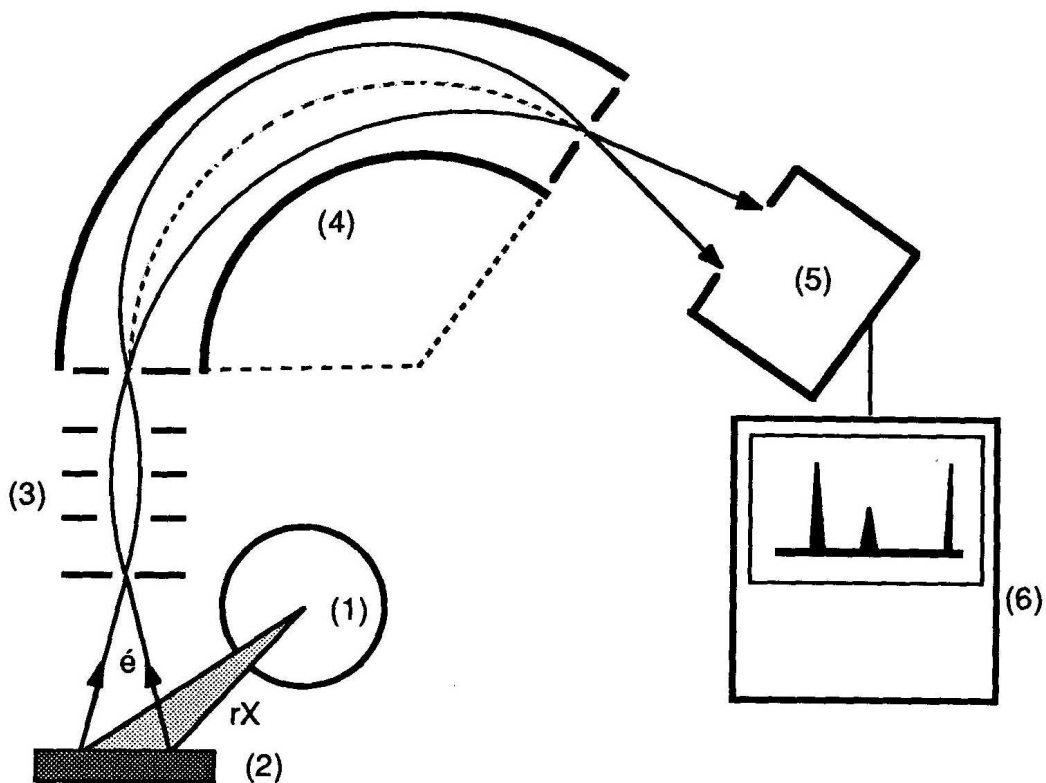


Fig. 11: Schema di uno spettroscopio XPS: 1) Sorgente, 2) Campione, 3) Sistema di focalizzazione, 4) Spettrometro, 5) Detector, 6) PC o altro sistema di visualizzazione grafico

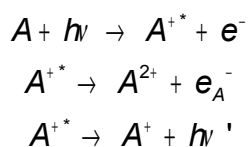
Le varie parti che compongono uno spettroscopio XPS sono delineate in Fig.11. La sorgente (1) è generalmente un tubo a raggi X, utilizzato con voltaggi tra gli 8 e i 15kV e 20-200mA. L'anodo del tubo a raggi X può essere in alluminio o in

magnesio, con energia della linea $K\alpha$ di 1486.6 e 1253.6 eV, rispettivamente. Quando l'anodo viene colpito da un fascio accelerato di elettroni (prodotto ad esempio da un filamento metallico) si ha ionizzazione ed effetti di emissione radiativa, seppur con efficienza piuttosto bassa in quanto meno dell'1% dell'energia elettrica utilizzata viene effettivamente convertita in energia radiante; il resto dell'energia viene dissipata in calore, il che richiede sistemi di raffreddamento a liquido. Al fine di migliorare la risoluzione spettrale dello strumento è indicato l'utilizzo di monocromatori che assicurino che solo radiazioni di lunghezza d'onda ben precisa colpiscano il campione. Tali monocromatori possono essere sistemi magnetici, elettrostatici o semplici cristalli dispersivi. Il fascio di raggi X emesso dalla sorgente colpisce il campione (2) che, in risposta, emette elettroni che vengono focalizzati (3) in direzione dello spettrometro (4). Lo spettrometro può essere di due tipi: a campo ritardante o a deflessione. Quello a deflessione, rappresentato in figura, prevede che la traiettoria degli elettroni provenienti dal campione venga curvata da un campo elettrostatico e il raggio di curvatura dipende dall'energia cinetica degli elettroni emessi e dall'intensità del campo. Variando l'intensità vengono focalizzati sul rivelatore (5) elettroni a diversa energia cinetica. Il rivelatore è solitamente un moltiplicatore di elettroni, ovvero un sistema in grado di moltiplicare l'effetto di una carica incidente grazie all'effetto dell'emissione secondaria; sistemi più avanzati prevedono l'uso di detector multicanale al fine di ridurre i tempi di acquisizione degli spettri. Infine, un PC o un altro sistema elettronico (6) raccoglie i dati in uscita dal detector e permette di visualizzare il grafico.

La strumentazione qui descritta, ad esclusione del sistema elettronico di raccolta dati, viene generalmente posto in ambiente controllato a vuoto spinto (UHV – *Ultra High Vacuum*), al fine di evitare fenomeni di dispersione ed attenuazione del fascio di elettroni e la contaminazione del campione con sostanze che si potrebbero adsorbire sulla sua superficie. Pressioni normali di utilizzo nell'ordine dei 10^{-8} - 10^{-10} torr.

4.3.3. L'effetto Auger

Tale fenomeno si manifesta quando un elettrone viene scalzato dagli orbitali interni di un atomo, come avviene durante le analisi XPS: un secondo elettrone, proveniente dagli orbitali più esterni, copre la vacanza emettendo energia sotto forma di fotoni, dando origine a fenomeni di fluorescenza X, o cedendola ad un altro elettrone, che verrà pertanto espulso dall'atomo. Il processo può essere schematizzato come



La posizione nello spettro XPS degli elettroni espulsi in seguito ad effetto Auger è fissa, in quanto la sua energia cinetica è indipendente dalla fonte di eccitazione iniziale, causa della formazione della vacanza elettronica.

4.3.4. Gli spettri XPS

Tali spettri sono dei grafici cartesiani, con il conteggio degli elettroni sull'asse delle ordinate e l' E_b sull'asse delle ascisse espressa in eV. Ogni specie atomica ha un set di picchi caratteristici che permettono la sua identificazione e che dipende dall'energia di legame elettrone-atomo della specie stessa. I picchi possono andare incontro a fenomeni di *chemical shift*, ovvero di un loro spostamento in base allo stato di ossidazione dell'elemento a cui appartengono. Questo, unito al fatto che sia possibile ottenere anche analisi quantitative con precisioni relative tra il 3 e il 10%^[24], rende l'XPS una delle tecniche principali per le analisi di superficie.

Gli spettri XPS sono stati acquisiti con uno spettrometro Perkin Elmer $\Phi 5600$ ci, munito di una sorgente a raggi X a doppio anodo Al/Mg e con una seconda sorgente monocromatica con un anodo singolo in Al.

4.4. Spettroscopia IR^[24]

4.4.1. Introduzione

La regione infrarossa dello spettro comprende radiazioni con numeri d'onda che vanno dai 12800 ai 10 cm^{-1} . Sia per ragioni strumentali che di utilizzo pratico tale regione è suddivisa in ulteriori zone, che vanno dai 12800 ai 4000 cm^{-1} per quello che è definito *vicino infrarosso*, da 4000 a 200 cm^{-1} per il *medio infrarosso* e da 200 a 10 cm^{-1} per il *lontano infrarosso*. Tale metodo può essere usato sia per analisi qualitative che quantitative, sebbene il suo uso più importante e caratteristico sia quello per l'identificazione di molecole organiche in quanto queste ultime mostrano spettri nel medio infrarosso che, sebbene siano spesso complessi e con numerosi massimi e minimi, forniscono una vera e propria *impronta digitale* univoca di facile riconoscimento.

La radiazione IR non ha energia sufficiente per causare le transizioni di tipo elettronico che si manifestano invece nella spettroscopia UV-VIS, pertanto l'assorbimento è limitato a specie molecolari che presentano piccole differenze di energia tra i diversi stati vibrazionali e rotazionali. Per assorbire radiazione IR una molecola deve subire un netto cambiamento del momento di dipolo in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale, in quanto solo in tali condizioni si possono avere interazioni tra la componente elettrica della radiazione incidente e la molecola, al fine di aumentare l'ampiezza di uno dei suoi moti. Ad esempio, prendendo il moto vibrazionale di una molecola polare, quando la frequenza della radiazione elettromagnetica incidente è pari alla frequenza di vibrazione si ha un trasferimento netto di energia che si manifesta con un aumento dell'ampiezza della vibrazione. Allo stesso modo si possono instaurare interazioni tra una molecola non simmetrica che ruota attorno al proprio centro di massa e la radiazione elettromagnetica incidente, a patto che la frequenza a cui oscilla la componente elettrica di quest'ultima sia pari alla frequenza di rotazione della molecola.

4.4.2. Tipologie di transizioni

Esistono tre fondamentali tipologie di transizioni cui una specie chimica può andare incontro in seguito all'irraggiamento con radiazione infrarossa.

- *Transizioni Rotazionali*: tali transizioni richiedono piccoli quantitativi di energia, e sono pertanto causati da radiazioni aventi lunghezza d'onda inferiore ai 10cm^{-1} . Essendo i vari livelli rotazionali quantizzati, i gas che assorbono in questa regione dello spettro corrispondente al *lontano infrarosso* mostreranno una serie di righe discrete e ben definite.
- *Transizioni Vibrazionali/Rotazionali*: anche i livelli vibrazionali sono quantizzati e, per la maggior parte delle molecole, le differenze di energia tra i vari stadi corrispondono alla regione del cosiddetto *medio infrarosso*. Mentre per i gas lo spettro mostra una serie di linee ravvicinate corrispondenti alla molteplicità di stati rotazionali per ogni stato vibrazionale, nei solidi e nei liquidi si hanno solo picchi vibrazionali piuttosto allargati in quanto le rotazioni sono praticamente impedito.
- *Transizioni Vibrazionali*: questa è la classe più importante di transizioni per quanto riguarda la materia allo stato solido e liquido. In una molecola le posizioni relative degli atomi non sono fissate esattamente in quanto esse fluttuano continuamente a causa della grande quantità di vibrazioni di diverso tipo. Se per una semplice molecola biatomica o triatomica è relativamente semplice definire il numero e il tipo di tali vibrazioni, una analisi di questo tipo diventa estremamente difficile, se non impossibile, per molecole costituite da molti atomi diversi: infatti oltre alle svariate vibrazioni degli atomi bisogna anche considerare le interazioni che si instaurano tra i vari centri vibrazionali. Le vibrazioni possono comunque essere suddivise in due categorie principali: lo stiramento dei legami, o *stretching* e le deformazione di questi ultimi, o *bending*. Una vibrazione di stiramento comporta l'allungamento e il relativo accorciamento di un dato legame, mentre il *bending* corrisponde ad una variazione dell'angolo compreso tra due legami. Le vibrazioni di deformazione possono poi

essere suddivise ulteriormente in quattro tipi: *scissoring* (deformazione “a forbice” nel piano), *rocking* (oscillazione nel piano), *twisting* (torsione fuori dal piano) e *wagging* (ondeggiamento fuori dal piano). Tutte queste vibrazioni possono poi accoppiarsi quando riguardano lo stesso legame o gruppo di legami, portando a situazioni complesse con cambiamenti delle caratteristiche delle vibrazioni coinvolte: un esempio è lo stiramento contemporaneo di due legami adiacenti che può essere simmetrico o asimmetrico.

4.4.3. FTIR

La maggior parte degli spettrofotometri IR da laboratorio attualmente in commercio sono del tipo “a *Trasformata di Fourier*”. Tale sistema rappresenta un'innovazione rispetto ai tradizionali strumenti a dispersione (muniti di un monocromatore a fessura) in quanto permettono una maggiore risoluzione, tempi di scansione minori e un miglior rapporto segnale-rumore dovuto al fatto che la potenza della radiazione emessa dalla sorgente non viene mai attenuata da fenditure o filtri. Tali strumenti si avvalgono di interferometri a specchio mobile (come quello di *Michelson*), che, dividendo in due il fascio incidente e ricombinandolo dopo che le due componenti hanno avuto cammini ottici diversi, permettono di ottenere spettri nel dominio del tempo (interferogrammi). Questi sono funzioni cosenoidali che hanno il loro massimo quando il ritardo di un'onda rispetto all'altra è pari a 0, ovvero quando il cammino ottico delle due onde è uguale. Il procedimento matematico che permette di ottenere lo spettro in funzione della frequenza a partire da un interferogramma è la *Trasformata di Fourier*, che dà il nome alla tecnica spettroscopica.

Lo strumento utilizzato durante il lavoro di tesi è un Nicolet Nexus operante per l'appunto in *trasformata di Fourier* nella regione spettrale del medio infrarosso. Le misure sono state eseguite mantenendo in camera di analisi un flusso costante di aria secca, al fine di ridurre al minimo l'apporto spettrale dell'umidità atmosferica che altererebbe le misurazioni. Gli spettri sono stati acquisiti con una risoluzione spettrale di 2cm^{-1} .

4.5. Analisi elettrochimiche^[7]

Dato che i fenomeni corrosivi sono di natura elettrochimica, sono stati messi a punto negli anni metodi quantitativi per definire la cinetica di questi processi al fine di valutare la velocità di corrosione, ovvero sia quanto un materiale si corrode in un lasso di tempo: anche se un processo corrosivo è fortemente favorito a livello termodinamico, una cinetica particolarmente lenta può impedire che questo processo avvenga. In particolar modo risultano interessanti per lo studio della corrosione le curve di polarizzazione, ottenute tramite metodi di polarizzazione potenziodinamica usando un potenziostato e un sistema a tre elettrodi: un elettrodo di lavoro (il campione che si corrode) un controelettrodo e un elettrodo di riferimento. Nei plot di polarizzazione la densità di corrente viene rappresentata come funzione del potenziale in un diagramma semilogaritmico E vs $\log|i|$, come quello rappresentato in Fig.12.

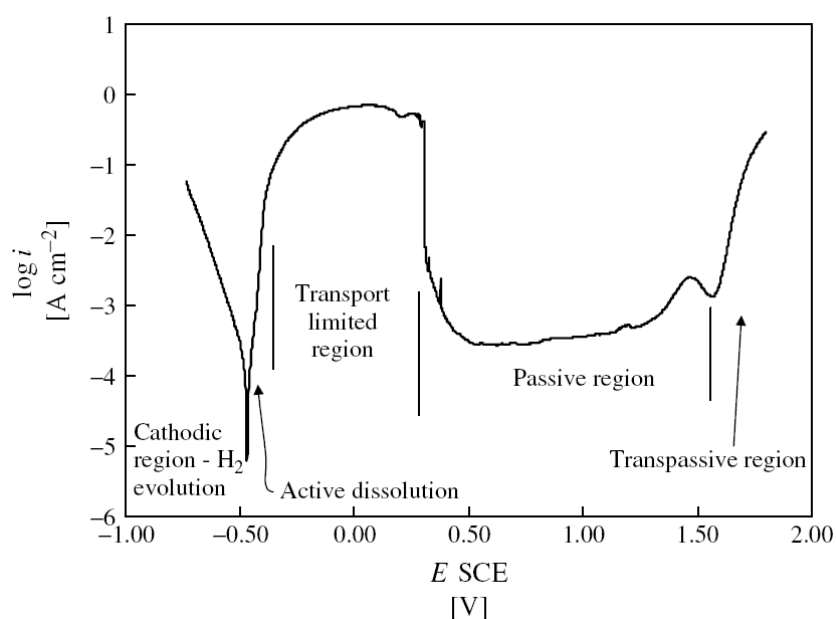


Fig. 12: Plot di polarizzazione potenziodinamica per il ferro in soluzione di acido solforico 0,1M

La zona interessante ai fini della valutazione della corrosione è quella definita come *active dissolution*, ovvero sia a potenziali dove, grazie al trasporto di

materia veloce e all'assenza di passività, nulla impedisce l'avvenire della corrosione. Un grafico di questa parte del grafico viene definito “plot di Tafel” e permette di ricavare valori utili alla definizione della cinetica del processo corrosivo.

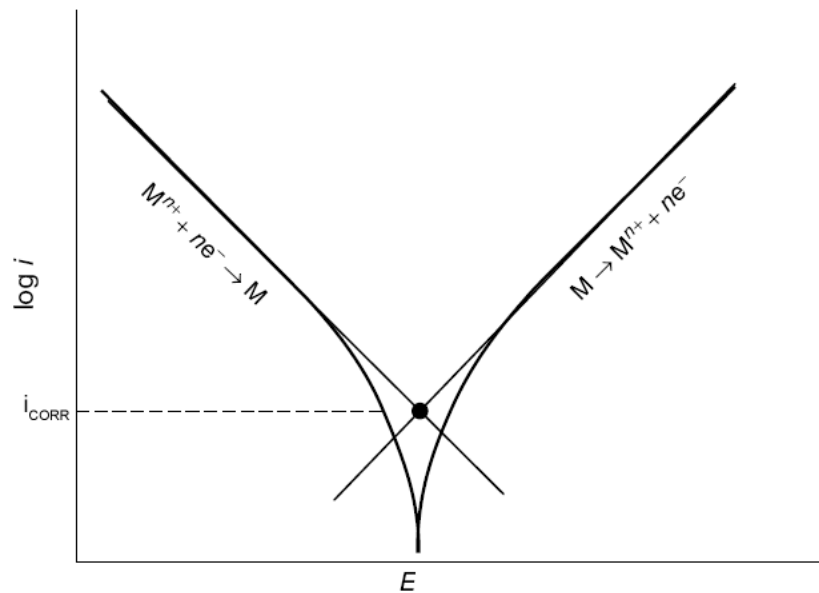


Fig. 13: Tipico plot di Tafel

I due rami del plot di Tafel (Fig.13) sono chiamati *anodico* e *catodico* e rappresentano le curve di polarizzazione per i processi di ossidazione e riduzione. Le parti rettilinee delle due curve hanno equazioni del tipo

$$\eta_a = b_a \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \qquad \eta_c = -b_c \log \left(\frac{|i|}{i_0} \right)$$

dove η è la sovratensione e b è la cosiddetta *Tafel Slope* (pendenza di Tafel), pari a $2,3RT/\beta nF$. Il punto di incontro tra queste due rette corrisponde a $(i_{CORR}; E_{CORR})$ nel riferimento cartesiano. Pertanto dalle curve di polarizzazione è possibile misurare i valori di corrente e potenziale di corrosione, importanti per la definizione della cinetica del processo. Si può infatti ricavare il *corrosion rate* (w), indice della velocità del processo corrosivo, dal valore di i_{CORR} , secondo l'equazione

$$w = \frac{d}{t} = \frac{I M}{A \rho n F}$$

dove d è la profondità della corrosione, t è il tempo, I è la corrente di corrosione, A è l'area esposta, ρ è la densità del metallo, M il peso atomico del metallo, F la costante di Faraday e n il numero di elettroni coinvolti nel processo.

Un altro dato interessante ricavabile dalla corrente di corrosione è la perdita di peso totale nel tempo (Q), definita da

$$Q = \frac{\Delta m}{M} n F = I_{\text{CORR}} t$$

dove M è la massa atomica del metallo, Δm la perdita di peso totale, n il numero di elettroni coinvolti nel processo, t il tempo e F la costante di Faraday.

La correlazione diretta tra corrente di corrosione e *corrosion rate* è importante ai fini della protezione dei materiali, in quanto una riduzione di qualche ordine di grandezza del valore di i_{CORR} assicura un rallentamento sensibile del processo, permettendo una durata di qualche anno a manufatti che altrimenti si rovinerebbero irrimediabilmente nel giro di pochi giorni.

5. Deposizione di film sottili^[29]

5.1. Generalità

Per la deposizione su substrati solidi di film sottili sono stati sviluppati diversi processi, tra cui si possono citare la deposizione a spruzzo (*Spray Coating*), la deposizione per rotazione (*Spin Coating*), la deposizione per immersione (*Dip Coating*), la deposizione di vapori chimici (CVD) o fisici (PVD), la placcatura o *electroplating* e altri metodi più complessi come MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), *Sputtering* reattivo ed altri.

Al fine di assicurare una riproducibilità dei film in PHPS anche in ambienti non controllati come quello di laboratorio la tecnica scelta è stata quella del *dip-coating*, in quanto unisce alla semplicità del metodo l'alta riproducibilità e il basso costo finale.

5.2. Dip-Coating

Il *dip-coating* o *dipping* è una delle tecniche più semplici per ottenere film sottili, in quanto consiste semplicemente nell'immersione e successiva estrazione del substrato dalla soluzione contenente il precursore del film. Tale tecnica è largamente usata nell'ambito della deposizione di film derivati da sistemi *Sol-Gel*, ma si è dimostrata efficiente anche per film polisilazanici^{[17],[19]}. Sia le fasi di immersione che estrazione vanno condotte a velocità il più costante possibile al fine di assicurare l'uniformità del film finale. Oltre all'uniformità, la velocità di estrazione influenza anche lo spessore finale del film, che può essere calcolato con l'equazione di Landau-Levich per sistemi in regime newtoniano:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

dove:

h = spessore del film

η = viscosità

γ_{LV} = tensione superficiale

ρ = densità

g = gravità

v = velocità d' estrazione

Pertanto, come si può vedere dall'equazione, alte velocità di risalita causano un ispessimento del *coating*, in quanto non permettono agli strati di liquido di scivolare gli uni sugli altri. Al fine di assicurare che lo strato di film depositato sia uniforme è necessario innanzitutto che lo sia anche il substrato, in quanto questa tecnica è estremamente dipendente dalla morfologia delle superfici, e in secondo luogo che la soluzione di precursore sia omogenea e a viscosità costante^[25].

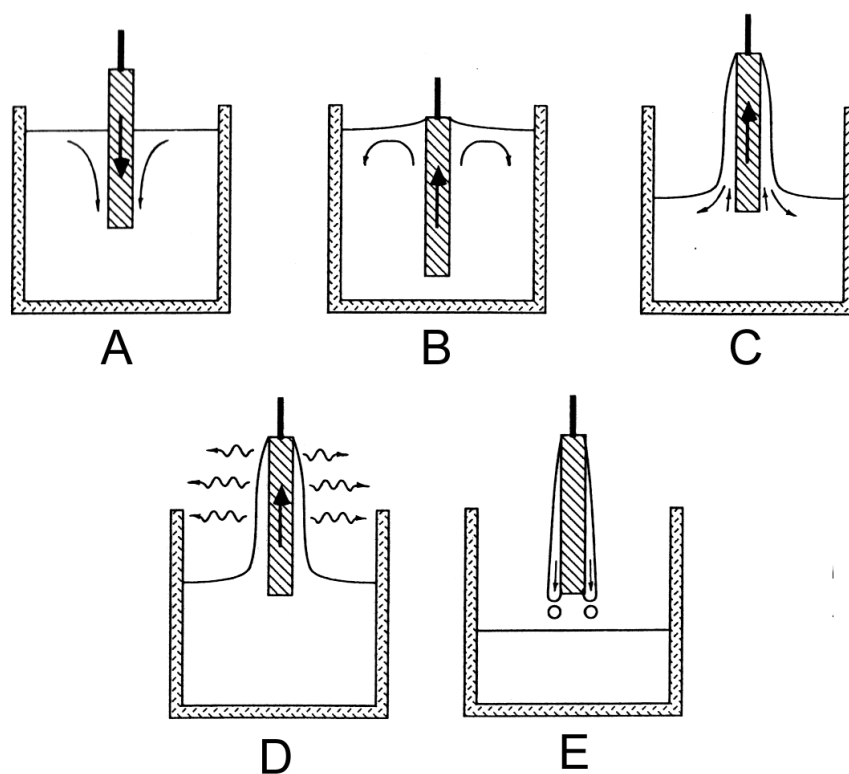


Fig. 14: Fasi del dip-coating

In Fig.14 si possono vedere le diverse fasi che costituiscono il *dip-coating*: Immersione (A), Inizio della risalita (B), Deposizione e formazione dello strato liquido (C), Estrazione e inizio dell'evaporazione (D), Formazione del film (E). Come si può vedere anche nelle immagini, la tensione superficiale porterà il film a manifestare i cosiddetti *effetti di bordo*, ovvero sia un ispessimento del film

nelle regioni periferiche del substrato. Questo fenomeno è nocivo per la qualità del film, in quanto causa disomogeneità nella fase di evaporazione del solvente con probabile formazione di zone ad alta porosità o addirittura fratture.

6. Ottimizzazione della procedura di deposizione

La morfologia del film depositato è fortemente dipendente dalle condizioni in cui viene eseguito il *dip-coating*. Variabili fondamentali sono, ad esempio, la velocità di estrazione, il solvente utilizzato, la concentrazione di precursore, eventuali pre-trattamenti del substrato, etc. Al fine di ottenere un film compatto e adeguatamente protettivo è stato necessario ottimizzare ognuno di questi parametri, eseguendo prove qualitative di corrosione che permettessero di capire quanto e in quale modo queste variabili incidessero sulla qualità della deposizione.

6.1. Variabili operative^[29]

6.1.1. Soluzione di precursore

La concentrazione del precursore ha effetti drammatici sia sullo spessore finale del film che sulla sua porosità. Dato che lo spessore dello strato di film liquido è funzione della viscosità della soluzione e che questa dipende dalla concentrazione di precursore, i film depositati con concentrazioni minori avranno uno spessore minore. Oltre a questo, varia anche la porosità del film finale in quanto più la soluzione di precursore è diluita più nel film liquido sarà presente il solvente, che viene lasciato evaporare.

Il tipo di solvente scelto invece deve tener conto di svariati aspetti: innanzitutto è necessario che abbia una bassa tensione superficiale per permettere a tutta la superficie del substrato di venire bagnata e per assicurare un flusso omogeneo di liquido. Sono generalmente preferiti solventi a volatilità moderata in modo da permettere al film di assestarsi pur mantenendo il tempo di evaporazione a valori abbastanza bassi.

Per questi motivi sono generalmente preferiti precursori stabili e molto solubili, in modo da poter regolare viscosità e spessore del film, mentre la scelta del solvente ricade su alcoli a catena corta, eteri ed esteri.

Nell'esperienza di tesi sono state utilizzate soluzioni di precursore (PHPS prodotto dalla Clariant Jp. e distribuito in Italia dalla Silprom s.r.l.) al 20%, 10% e 5% in peso, utilizzando come solvente dibutiletere e toluene.

6.1.2. Substrato

La natura del substrato e la sua morfologia superficiale possono alterare il comportamento del film e la sua qualità finale. In particolar modo è importante la rugosità superficiale, in quanto da essa dipende la qualità della deposizione. Strutture estremamente lisce in superficie, con rugosità nell'ordine dei 10nm sono ideali, mentre superfici rugose (>100nm) possono dare origine a problemi di adesione.

I campioni di alluminio utilizzati, (Lega 5086, contenente Mg come alligante principale in concentrazione del 4% in peso e Si, Fe, Cu, Mn e Cr in tracce, fornito dalla SAV s.p.a. di Trebaseleghe - PD) sono stati tagliati in lamine di dimensioni 4x1cm e lappati da un lato al fine di valutare l'adesione su substrati ad alta rugosità. Il lato lucidato a specchio ha una rugosità media di circa 140nm (misurata tramite AFM), mentre per quello lappato non è stato possibile condurre misure di rugosità in quanto troppo irregolare per analisi AFM (le specifiche della macchina usata per la lappatura indica una rugosità finale di qualche decimo di millimetro). L'alluminio risulta particolarmente interessante come substrato per film sottili a base di silicio in quanto si viene a formare un sottilissimo layer di ossido misto Si/Al che aumenta considerevolmente l'adesione rispetto ad altri materiali metallici.

6.1.3. Pulizia del substrato

Un'operazione fondamentale per quanto riguarda il processo di *dip-coating* è il lavaggio del substrato, in quanto più esso è pulito ed esente da contaminazioni, maggiore sarà l'adesione e l'omogeneità del film. A causa dei normali trattamenti che i metalli subiscono durante la lavorazione e il taglio, la superficie dei substrati in alluminio utilizzati sono contaminati da specie organiche provenienti dagli oli lubrificanti utilizzati per evitare la striatura e la formazione di

graffi. Oltre a questo, l'allumina anodizzata è una struttura cristallina altamente regolare, che ospita nei suoi pori sia acqua che gas di varia natura. La pulizia e la rimozione di queste specie contaminanti si può ottenere in vari modi: solventi organici, soluzioni di tensioattivi e metodi meccanici.

I metodi utilizzati durante la tesi sono stati lavaggi ripetuti a tre *step* (acqua, acqua e sapone, isopropanolo) e bagno ad ultrasuoni (15') in acetone.

6.1.4. Trattamenti ammoniacali

Come già anticipato, è possibile favorire le reazioni di ammonolisi tramite l'esposizione dei campioni depositati a vapori di ammoniaca. Questo permette una più veloce conversione del polisilazano a silice ottenendo film con proprietà particolari.

Sono state eseguite stime di corrosione di campioni di alluminio ricoperti con film trattati con vapori di ammoniaca e film lasciati ad invecchiare all'aria.

6.1.5. Trattamenti termici

Eventuali trattamenti termici possono favorire la formazione di film compatti promuovendo i fenomeni di sinterizzazione ed espulsione del solvente dai pori del materiale in fase di polimerizzazione. Nel caso dei metalli, tuttavia, la grande differenza nei coefficienti di dilatazione termica porta molto spesso alla formazione di cricche e fessure, da evitare assolutamente nel caso si voglia ottenere un film che funga da passivante per i fenomeni corrosivi.

Sono state eseguite diverse prove, a diverse rampe di temperatura.

6.1.6. Velocità di estrazione

Come si può vedere dall'equazione di Landau-Levich, la velocità di estrazione del substrato ha un'importanza fondamentale in quanto è l'unica variabile operativa che agisce sullo spessore del film finale una volta preparata la soluzione di precursore. Lo strumento con cui è stato eseguito il *dipping* permette di regolare la velocità di risalita del substrato da valori di 2cm/min a 35cm/min.

Al fine di assicurare l'omogeneità della velocità di risalita sono stati evitati valori vicini agli estremi.

6.1.7. Deposizioni multiple

Effettuare deposizioni multiple è uno dei metodi più semplici per ottenere un film più spesso. L'operazione è tuttavia complessa, in quanto è necessario permettere al film di asciugare almeno parzialmente al fine di evitare la sua ridissoluzione durante la seconda immersione. Allo stesso tempo non bisogna permettere alle reazioni di avvenire del tutto per non creare disomogeneità che potrebbero compromettere l'adesione del secondo strato.

Sono state effettuate diverse prove di deposizioni multiple, con tempi diversi tra una deposizione e l'altra.

6.2. Metodi di valutazione della qualità del film

Data la finalità del progetto di tesi è stato scelto come metodo qualitativo per la valutazione della qualità del film una semplice prova corrosiva, basata sull'immersione per 30 minuti dei campioni depositi in una soluzione 2M di HCl e misurazione delle variazioni di peso. I campioni sono stati parzialmente immersi (1cm) nelle soluzioni acide, garantendo pertanto una superficie totale esposta di 2cm^2 (trascurando i bordi, ininfluenti alla valutazione della corrosione in quanto compromessi dagli effetti di bordo del dip-coating). Analisi al microscopio ottico hanno permesso di valutare l'effetto della corrosione sui film. Prima dei test di corrosione i campioni sono stati lasciati invecchiare per assicurarsi che le reazioni di polimerizzazione fossero andate a compimento (dati estratti dallo studio cinetico). I substrati in alluminio pesano mediamente 2,2g prima della deposizione, mentre lo strato di film ha un peso medio di 0,7mg per i campioni ottenuti da soluzioni di PHPS al 5% e di 1,3mg per quelli al 20%.

6.3. Risultati

I parametri operativi su cui è stato possibile lavorare sono stati ottimizzati tramite un approccio del tipo *trial and error* e caratterizzati tramite analisi AFM e

XPS. I risultati e la discussione del processo di ottimizzazione è descritto di seguito.

6.3.1. Pulizia del substrato

Inizialmente si è cercato di ottimizzare il processo di pulizia e preparazione del substrato, confrontando film ottenuti da substrati puliti con il procedimento a tre step (acqua e sapone, acqua, isopropanolo) e quelli puliti tramite sonicazione in acetone. Le analisi al microscopio hanno dimostrato come i film puliti tramite bagno ad ultrasuoni rimanessero più adesi e presentassero meno fratture in seguito al processo di corrosione. Questo fenomeno è stato imputato principalmente al fatto che il processo di pulizia ad ultrasuoni permette, oltre alla rimozione dei contaminanti organici, anche il degasaggio dell'allumina (fenomeno confermato dallo sviluppo di bolle di gas dalla superficie dei campioni in alluminio).

Le prove di pulizia sono state eseguite utilizzando soluzioni di precursore al 5% 10% e 20% in n-butiletere, con velocità di estrazione di 30cm/min: i film prodotti non si sono mostrati resistenti alla corrosione ma l'analisi microscopica ha permesso di valutare le differenze tra i due depositi (Fig.15 e Fig.16), confermando che la pulizia ad ultrasuoni permette una maggiore adesione.

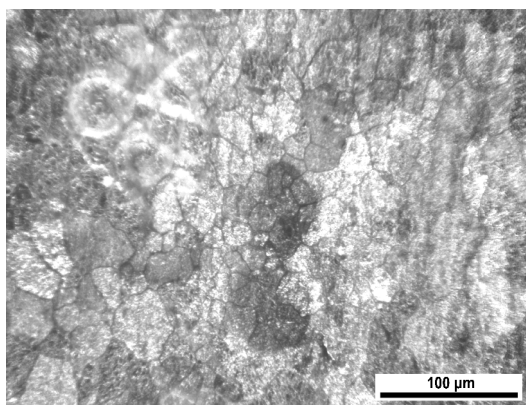


Fig. 15: Fessurazione dei film depositato su substrato pulito con il procedimento a 3 step. Si può notare come tale fessurazione sia estesa. Immagine presa a 20x, Campo Scuro, 0.5s di Shutter Speed

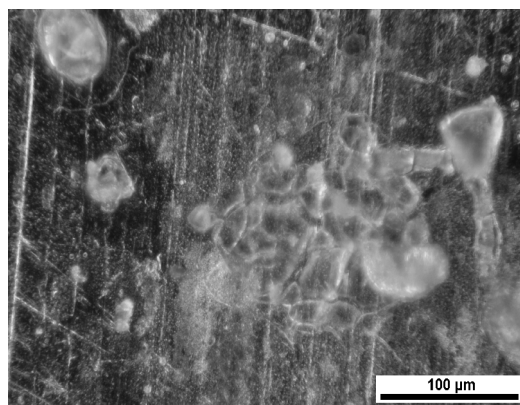


Fig. 16: Fessurazione dei film depositato su substrato pulito tramite sonicazione in acetone. La fessurazione è meno estesa e localizzata in alcuni punti a minor adesione. Immagine presa a 20x, Campo Scuro, 0.5s di Shutter Speed

6.3.2. Solvente

Dopo aver deciso di operare con la pulizia ad ultrasuoni in acetone, il passo seguente è stata la valutazione dell'effetto del solvente sul film finale. Sono stati utilizzate soluzioni di precursore in n-butiletere e in miscele toluene-butiletere (il precursore viene fornito in soluzione eterea ed è stato pertanto impossibile utilizzare il solo toluene). I film ottenuti usando la miscela toluene/etere come solvente si sono dimostrati di scarsa qualità, con bassa adesione e alta fessurazione anche prima dell'esposizione all'ambiente corrosivo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che i due solventi hanno diverse tensioni di vapore e pertanto tendono ad evaporare con velocità diverse: ciò porta a disomogeneità nel flusso di soluzione durante la formazione del film e impedisce il completo ricoprimento del substrato, dando origine a zone di scarsa adesione^[29]. I test di corrosione effettuati hanno confermato la scarsa protezione offerta dai film depositati usando la miscela etere/toluene come solvente, in quanto è avvenuta la dissoluzione quasi istantanea dello strato di allumina e una estesa corrosione (Fig.17), valutata come intergranulare dalle analisi microscopiche.

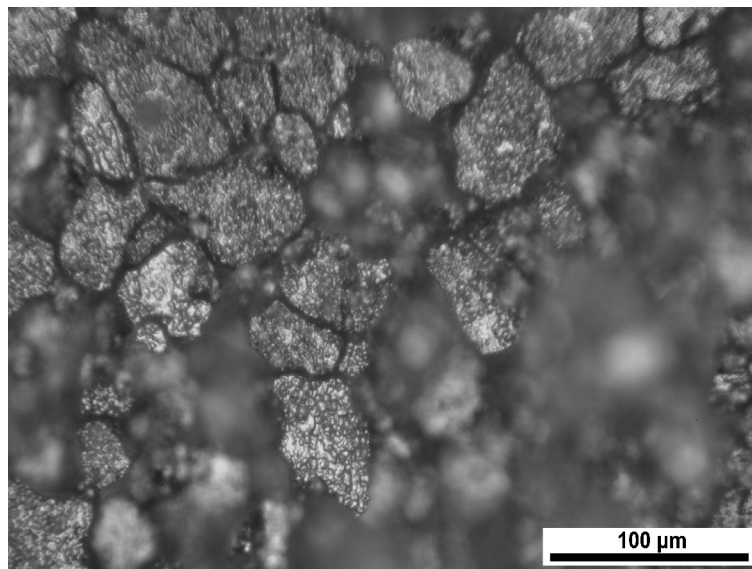


Fig. 17: Corrosione intergranulare su un campione depositato usando la miscela etere/toluene come solvente. Si può notare come le principali zone corrose siano quelle comprese tra i vari grani cristallini del metallo. Immagine presa a 20x, Campo Scuro, 1s di Shutter Speed

6.3.3. Trattamenti Termici

Valutato che il n-butiletere era la soluzione migliore al fine di ottenere film compatti e ben adesi al substrato, si è passati ai test su campioni che avessero subito trattamenti termici. I campioni, tutti in concentrazione al 20% di precursore, depositati con velocità di 10, 20 e 30cm/min sono stati posti in stufa dopo un giorno di invecchiamento, in cui una parte dei campioni era stata esposta a vapori di ammoniaca per favorire l'ammonolisi. Le rampe utilizzate sono state di 20-350°C in 2, 3 e 4 ore, con permanenza a temperatura massima per 20 ore^[28]. Una volta estratti dalla stufa è stato notato un ingiallimento del film nei campioni non trattati con vapori di ammoniaca e una elevatissima fessurazione (in tutti i campioni). La vasta presenza di cricche è imputabile alla differenza tra i coefficienti di espansione termica del substrato e del film. Anche su questi campioni non sono state eseguite prove di corrosione in quanto le porzioni di superficie di alluminio esposte erano chiaramente visibili anche ad occhio nudo (Fig.18) a causa della variazione di colore del film.

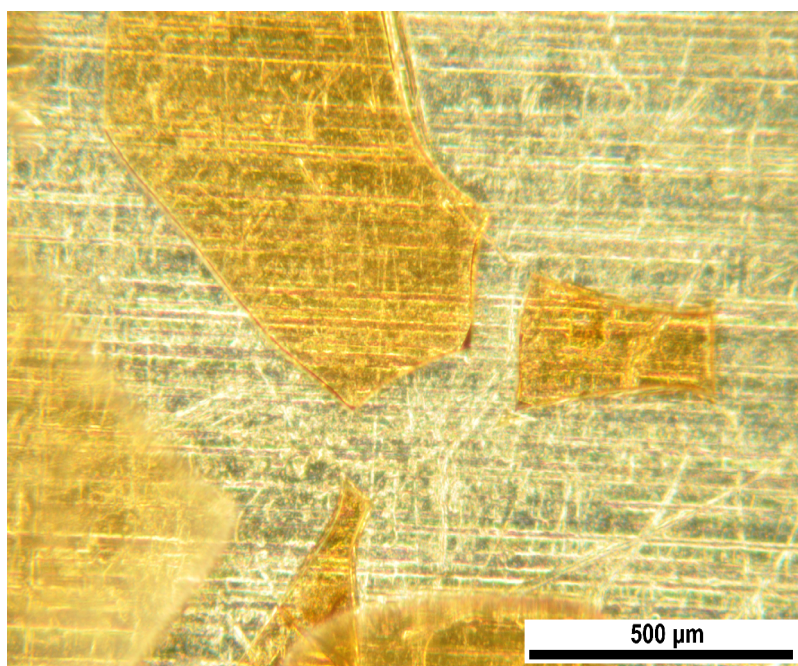


Fig. 18: Evidente fessurazione macroscopica del film in seguito al trattamento termico. Si può notare la variazione di colore.
Immagine presa a 5x, Campo Scuro, 1s di Shutter Speed

Non sono state eseguite prove a temperature maggiori in quanto gli effetti di rottura e fessurazione sarebbero stati solamente amplificati. Prove a temperature minore sarebbero state parimenti inutili in quanto la degradazione del film cominciava già a 100-120°C. In letteratura^[16] è stato confermato che trattamenti termici forniscono risultati ottimali nel caso di materiali in bulk (finalizzati all'ottenimento di Si₃N₄ e per le deposizioni su substrati vetrosi, dove la differenza di coefficiente di dilatazione termica è minima.

Il fatto che le variazioni di colore avvengano solamente nei campioni non esposti ai vapori di ammoniaca può essere dovuta al fatto che la conversione del PHPS in silice non è completa, il che porta a reazioni parassite con formazione di composti provvisti di gruppi cromofori, come doppi legami coniugati.

6.3.4. Concentrazione di PHPS e velocità di estrazione

Scartata l'ipotesi di effettuare trattamenti termici, è stato valutato l'effetto della concentrazione di precursore e della velocità di estrazione sulla resistenza alla corrosione del film. Sono stati preparati campioni utilizzando soluzioni al 5%, 10% e 20%, depositate a diverse velocità, senza esposizione a vapori di ammoniaca. Le variazioni di peso in seguito a 30 minuti di immersione in soluzioni di HCl 2M sono state valutate su una media di tre campioni.

Concentrazione	Velocità di Estrazione	Variazione di Peso
5%	30 cm/min	0,1019 g
10%	30 cm/min	0,0981 g
20%	30 cm/min	0,0946 g
5%	20 cm/min	0,0192 g
10%	20 cm/min	0,0158 g
20%	20 cm/min	0,0089 g
5%	8 cm/min	0,0091 g
10%	8 cm/min	0,0076 g
20%	8 cm/min	0,0019 g

Per velocità di estrazione troppo alte il processo corrosivo è veloce e avviene

su tutta la superficie. Questo è imputabile sia alla presenza di un film troppo spesso, che durante il processo di invecchiamento fatica a espellere il solvente e rimane troppo poroso per agire da *barrier layer* nei confronti dell'ambiente corrosivo, che al fatto che film così spessi hanno lunghi tempi di assestamento, durante i quali la morfologia della superficie cambia e lascia riaffiorare il metallo sottostante. Questo aspetto verrà ripreso e approfondito nel capitolo dedicato alle analisi AFM dei campioni.

Diminuendo la velocità di estrazione del campione dalla soluzione di precursore i risultati migliorano sensibilmente, fino ad arrivare ai campioni depositi a 8cm/min che mostrano solamente piccoli spot di corrosione localizzata (Fig.19) e gli inevitabili effetti di bordo. In ogni caso, l'effetto protettivo maggiore viene garantito dalle soluzioni di precursore al 20%, che è anche la massima concentrazione disponibile.

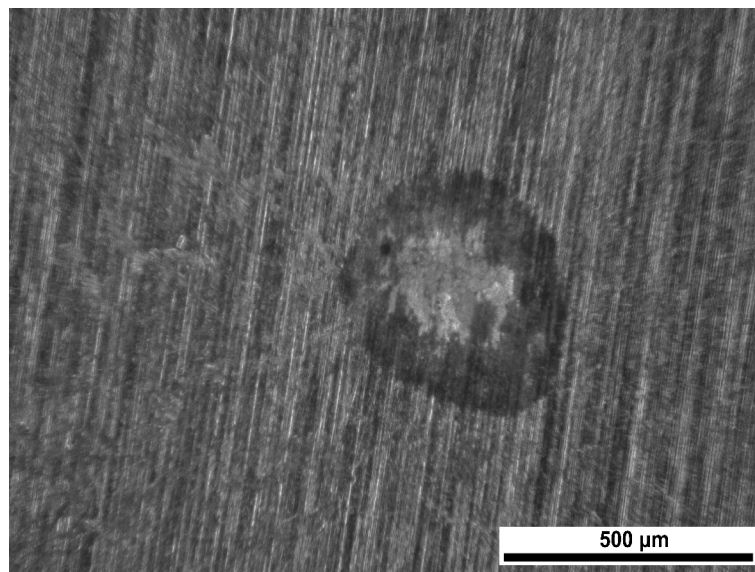


Fig. 19: Spot di corrosione su campione privo di trattamento ammoniacale, depositato a 10cm/min. Il film è ora perfettamente omogeneo, in quanto le variabili operative sono state ottimizzate. Immagine presa a 5x, Campo Scuro, 1s di Shutter Speed

6.3.5. Trattamenti Ammoniacali

La scelta di eseguire o meno l'esposizione a vapori di ammoniaca è stata valutata sulla base delle perdite di peso in seguito alla corrosione. Partendo dalle precedenti esperienze^{[10],[14],[15]}, si è deciso di esporre i campioni a vapori di ammoniaca concentrata (10M) per 24h. Trattamenti intensivi di questo tipo dovrebbero assicurare una conversione quantitativa del polisilazano a silice amorfa nel tempo di esposizione. La conversione veloce assicura inoltre un film più adeso e resistente ai fenomeni corrosivi^{[14],[15]}.

Le perdite di peso sono state, per campioni di PHPS al 20% in n-butiletere, valutate sulla media di tre prove sperimentali:

Trattamento ammoniacale	Velocità di estrazione	Perdita di peso
NO	10 cm/min	0,0019 g
SI	10 cm/min	0,0008 g
NO	15 cm/min	0,0005 g
SI	15 cm/min	0,0003 g

Si può notare pertanto come l'esposizione a vapori di ammoniaca aumenti in ogni caso la resistenza del film alla corrosione e come nuovamente la velocità di estrazione sia un fattore critico per la resistenza del film.

6.3.6. Ulteriori studi sulla velocità di estrazione

La criticità del valore della velocità di estrazione ha richiesto uno studio più approfondito. Sono stati preparati campioni di PHPS in etere al 20% e depositati a diverse velocità di estrazione. E' stato effettuato un confronto tra campioni che avessero subito il trattamento ammoniacale e campioni lasciati ad invecchiare all'aria, al fine di valutare l'effetto della velocità di estrazione su entrambe le tipologie di film. Tutti i campioni sono stati preparati con PHPS al 20% in etere e le misure sono state effettuate nel range 5-20cm/min.

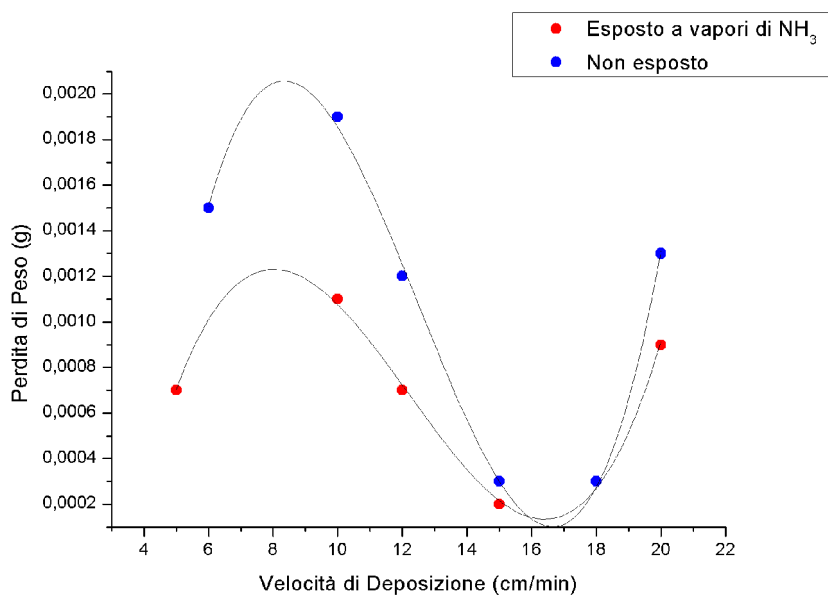


Fig. 20: Grafico Velocità vs Perdita di peso per vari campioni e relativo fitting dei dati

Velocità di Estrazione	Perdita di peso (trattamento ammoniacale)	Perdita di peso (invecchiamento all'aria)
20 cm/min	0,0009 g	0,0013 g
18 cm/min	0,0003 g	0,0003 g
15 cm/min	0,0002 g	0,0003 g
12 cm/min	0,0007 g	0,0012 g
10 cm/min	0,0011 g	0,0019 g
6 cm/min	/	0,0015 g
5 cm/min	0,0007 g	/

I *fitting* (Fig.20) sono di tipo polinomiale di grado 3. L'alta pendenza del ramo a destra della curva giustifica i valori molto elevati di corrosione a velocità elevate, come quelli misurati a 30cm/min. Sia per i campioni invecchiati all'aria che per quelli esposti ai vapori di ammoniaca la velocità di estrazione ottimale sembra essere nel range 16-17cm/min. Le stime di corrosione eseguite a questa velocità hanno dato i seguenti risultati:

Trattamento ammoniacale	Velocità di estrazione	Perdita di peso
NO	17cm/min	0,0002 g
SI	17cm/min	0,0001 g

Questi dati non sono del tutto affidabili in quanto a fondo scala della bilancia utilizzata.

Nella dipendenza della resistenza alla corrosione dalla velocità di estrazione sono presenti pertanto tre contributi principali: la resistenza tende ad diminuire rapidamente a velocità di estrazione superiori ai 17cm/min a causa dell'ispessimento del film prodotto, con conseguenti problemi di porosità del film e fenomeni di alterazione della morfologia superficiale. L'andamento a massimo nel tratto 17-8cm/min per poi decrescere verso valori molto bassi di velocità di estrazione è spiegabile con il fatto che i film ottenuti a 8cm/min sono in una condizione critica: le sostanze (solventi e gas) contenuti nei pori dell'allumina riescono a diffondere verso la superficie generando porosità che diminuiscono la resistenza alla corrosione in quanto i film non sono abbastanza spessi da riuscire a contenerle. Per velocità minori di questo valore critico la diffusione di questi vapori è veloce e non porta a problemi di porosità, ma lo strato è troppo sottile per avere le stesse proprietà protettive dei film ottenuti depositando a 17cm/min.

7. Studio Cinetico

Metodi analitici di spettroscopia infrarossa sono stati utilizzati per valutare la cinetica di polimerizzazione/reticolazione del PHPS e la sua conversione a silice. Tramite questa tecnica di indagine è stato infatti possibile seguire le reazioni valutando l'andamento nel tempo dell'intensità di alcuni picchi caratteristici, ottenendo informazioni precise sulle tempistiche di reazione.

7.1. Deposizione e preparazione del campione

La procedura di deposizione utilizzata è stato un *dip-coating* su wafer di silicio a velocità 30cm/min con una soluzione di PHPS al 5% p/p in n-butiletere. E' stato scelto come substrato il wafer di silicio per le sue proprietà di scarso assorbimento nel medio IR e il wafer è stato pulito con 9 lavaggi consecutivi in acqua e sapone, acqua e isopropanolo per ottenere una superficie meno contaminata possibile, assicurando un'adeguata adesione film-substrato. Le reazioni di polimerizzazione e conversione a silice dovrebbero essere già abbastanza lente a causa della mancanza di un catalizzatore metallico all'interno della formulazione del precursore ma, al fine di rallentarne ulteriormente la velocità, non sono stati effettuati trattamenti ammoniacali di alcun tipo. Tutto ciò ha permesso di seguire la cinetica di reazione per 14700 minuti, equivalenti a 10 giorni e 5 ore. Il primo giorno sono stati acquisiti spettri ogni 50 minuti, a scendere fino ad uno spettro al giorno per le ultime acquisizioni.

7.2. Picchi caratteristici

Di tutti i picchi presenti negli spettri (riportati in tabella^{[26],[27]}) ne sono stati scelti tre, caratteristici delle reazioni di polimerizzazione, reticolazione e conversione a silice.

	Numero d'onda (cm ⁻¹)	Modo vibrazionale	Legame
Reticolazione	3370	Stretching	N-H
Polimerizzazione	2170-2260	Stretching	Si-H
Conversione	1100	Stretching Asimmetrico	Si-O-Si
/	950	Scissoring	Si-H
/	850	Stretching	Si-H
/	440	Rocking	Si-O-Si

I tre picchi sono stati scelti in quanto relativamente isolati e intensi rispetto al resto dello spettro, pertanto semplici da individuare e controllare, e perchè indicativi delle reazioni che avvengono nel film. Infatti la polimerizzazione del PHPS avviene per rottura del legame Si-H con sviluppo di idrogeno, pertanto il segnale di *stretching* di questo gruppo dovrà diminuire nel tempo. Al contempo avvengono le reazioni di reticolazione (tramite condensazione dei gruppi NH e NH₂ con formazione dei legami silazanici e sviluppo di ammoniaca) che coincideranno con una diminuzione del segnale di *stretching* N-H. Le reazioni di conversione a silice invece coinvolgono l'ossigeno ed è stato pertanto semplice decidere di osservare l'andamento nel tempo del picco di *stretching* asimmetrico Si-O-Si, in quanto caratteristico e intenso. Tale picco è presente anche a tempo zero in quanto la superficie del wafer di silicio è naturalmente ricoperta di un sottile strato di ossido.

7.3. Dati sperimentali e discussione

Come previsto dalla teoria, nei grafici si può vedere una diminuzione nel tempo dei segnali relativi allo *stretching* N-H (3370 cm⁻¹) e Si-H (2170-2260 cm⁻¹), mentre si registra un aumento del segnale di *stretching* asimmetrico Si-O-Si (1100 cm⁻¹). I grafici sono stati messi a confronto in un *plot* 3d (fig.21).

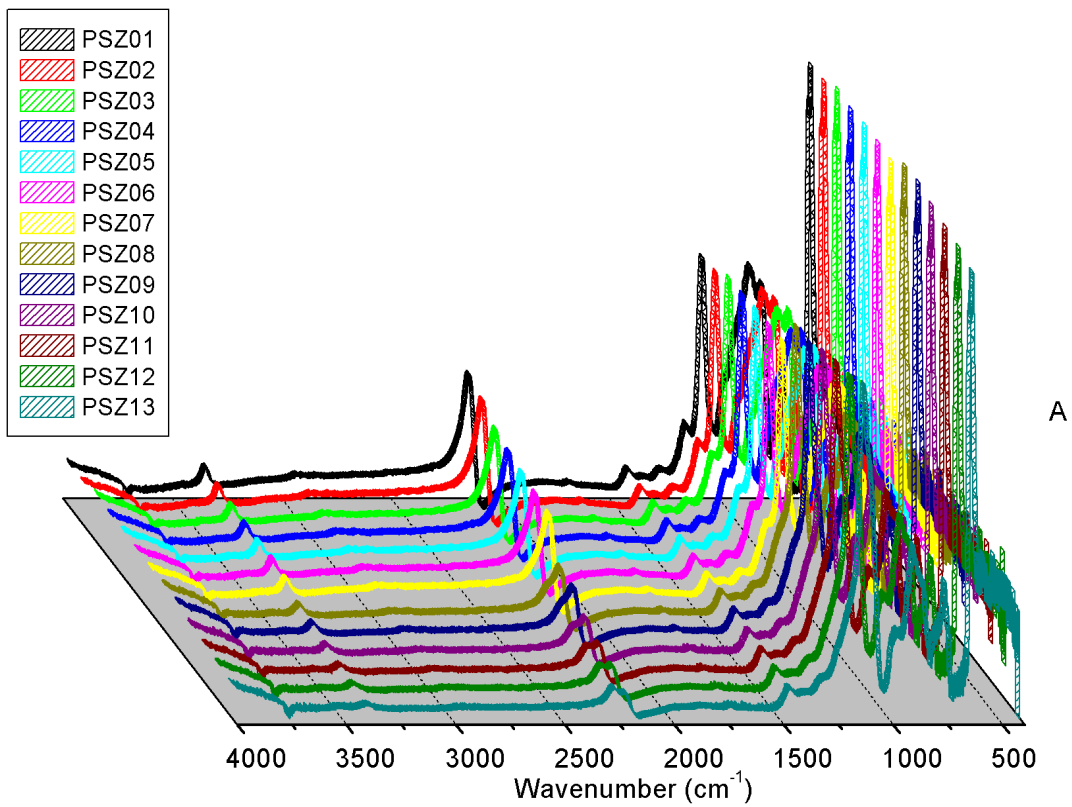


Fig. 21: Spettri IR del film depositato su wafer di silicio - andamento nel tempo

Nome Campione	Tempo dalla deposizione (min)
PSZ01	30
PSZ02	80
PSZ03	132
PSZ04	195
PSZ05	252
PSZ06	305
PSZ07	356
PSZ08	1670
PSZ09	1805
PSZ10	3228
PSZ11	4716
PSZ12	6056
PSZ13	14706

I tre picchi scelti per seguire le varie cinetiche sono stati poi osservati più attentamente, ponendo il loro valore di assorbanza in grafici vs tempo.

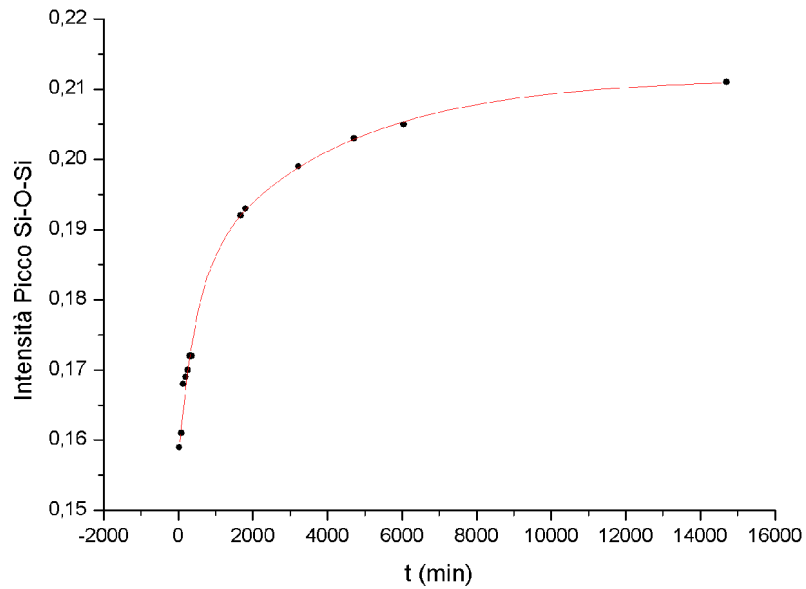


Fig. 22: Grafico A vs t per il segnale di stretching del legame Si-O-Si

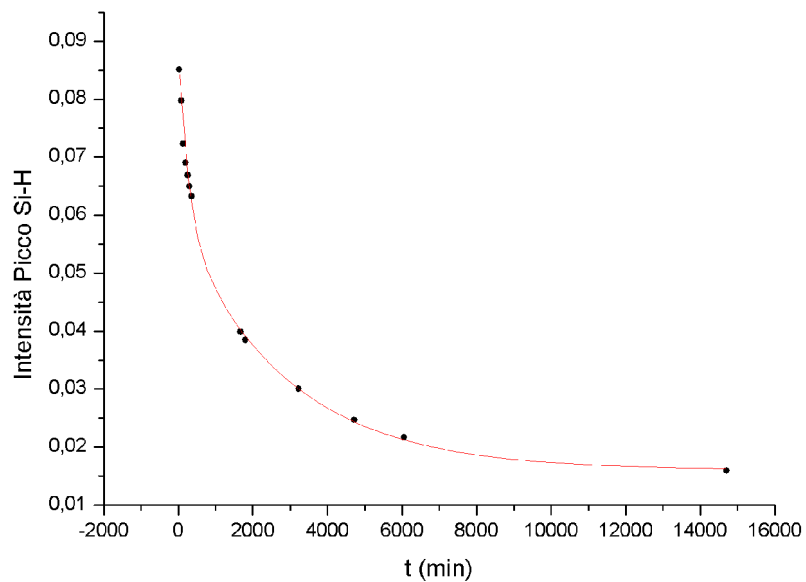


Fig. 23: Grafico A vs t per il segnale di stretching del legame Si-H

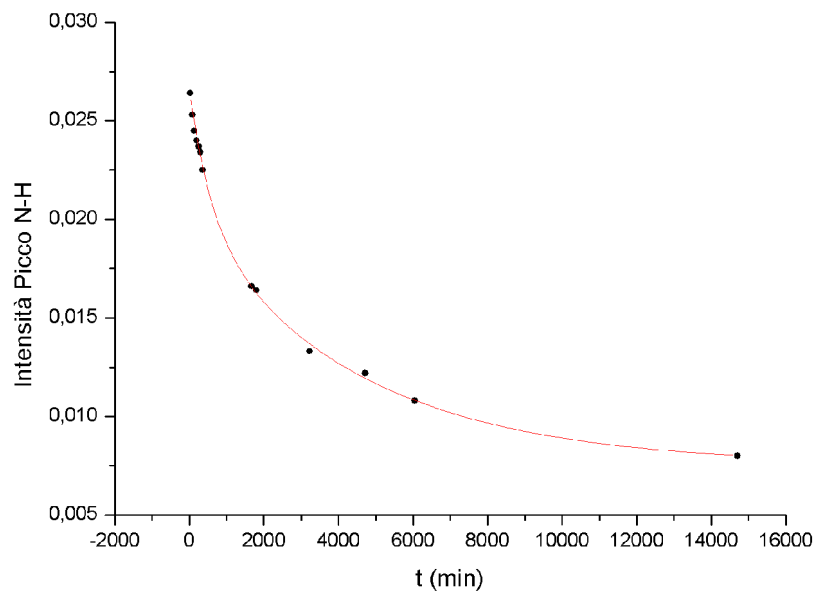


Fig. 24: Grafico A vs t per il segnale di stretching del legame N-H

I *fitting* sono di tipo esponenziale/logaritmico, in ottimo accordo con le teorie cinetiche. I parametri statistici R^2 dei *fitting* sono tutti >0.998 , indice di buona affidabilità. Come si può pertanto notare, la cinetica di polimerizzazione (Fig-23) è più veloce (la discesa del decadimento esponenziale è più ripida) rispetto a quella di reticolazione (Fig.24), mentre la velocità di conversione (Fig.22) è una via di mezzo tra le due. Pertanto è probabile che inizialmente le reazioni in gioco siano quelle di rottura dei legami Si-H per dare luogo a legami Si-O per reazione con l'aria e l'umidità atmosferica. Solo in seguito cominciano a rompersi anche i legami N-H per dare luogo a sistemi reticolati in cui gli atomi di azoto sono legati a tre atomi di silicio, i quali poi reagiscono con l'ossigeno atmosferico per dare silice.

Da un'analisi più approfondita del segnale relativo allo stretching Si-H si può notare come il picco presenti uno splitting in due contributi (Fig.25).

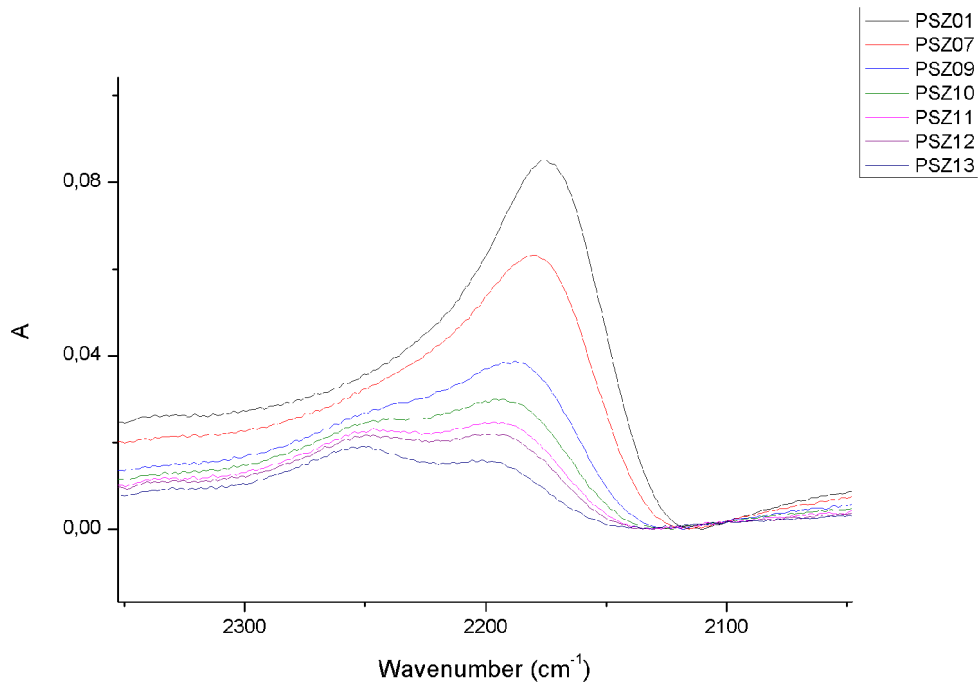


Fig. 25: Particolare del segnale relativo allo stretching Si-H

Questi due contributi sono riconducibili al diverso numero d'onda di stretching relativo ai sistemi Si-H (2240 cm^{-1}) e quelli relativi ai sistemi Si-H₂ (2175 cm^{-1}). Il picco relativo ai legami Si-H₂ cala rapidamente, indice del proseguire della polimerizzazione, mentre il picco relativo ai legami Si-H cala più lentamente, a causa dei problemi sterici che impediscono il decorso della reazione.

La cinetica di reazione del PHPS non catalizzato può essere messa a confronto con quella raccolta in un precedente lavoro di tesi^[10] in presenza di un catalizzatore metallico (complesso del Pd – Fig.26).

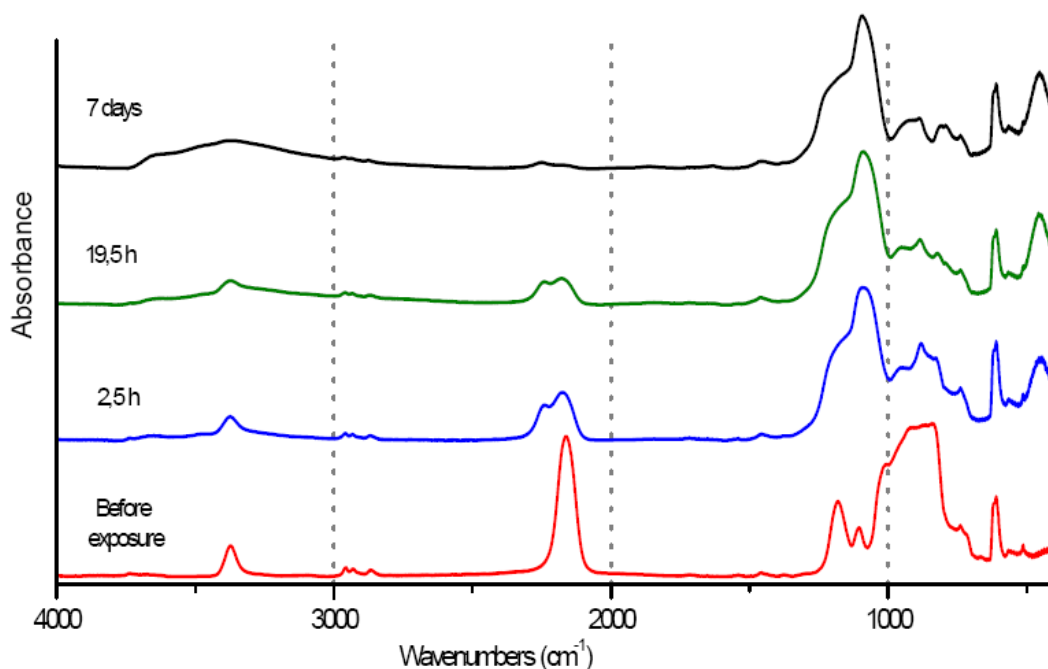


Fig. 26: Cinetica di reazione seguita via IR di PHPS in presenza di catalizzatore a base di Pd

In questo caso la velocità del processo globale è estremamente più veloce, in quanto si assiste a un calo molto rapido del segnale relativo allo stretching Si-H e ad una crescita rapidissima del picco Si-O-Si. Il catalizzatore infatti promuove queste reazioni rendendo più suscettibile il silicio ad un attacco nucleofilo.

8. Analisi XPS

La tecnica XPS è stata utilizzata come metro di giudizio della qualità dei *coating* in quanto fornisce informazioni relative solamente agli strati più superficiali del campione. La presenza di picchi riconducibili all'alluminio è indice di un *coating* fessurato o addirittura mancante, mentre la loro assenza indica una copertura completa ed omogenea della superficie. Sono stati analizzati all'XPS sia film ottenuti con soluzioni di precursore al 5% che quelli ottenuti da soluzioni al 20%, entrambe in n-butiletere. I campioni analizzati sono stati puliti tramite sonicazione in acetone e hanno subito 24 ore di trattamento ammoniacale con soluzioni 10M di NH_3 . La deposizione è stata condotta estraendo il campione dalla soluzione alla velocità di 15cm/min. Al fine di degasare la superficie sono stati lasciati in precamera (sotto vuoto) una notte prima di procedere con l'effettiva misura.

8.1. Campione al 5%

I campioni al 5% sono stati invecchiati solo 4 giorni prima della misura. Sono stati acquisiti spettri in tre diverse posizioni sulla superficie del campione, al fine di controllare la qualità del deposito effettuato.

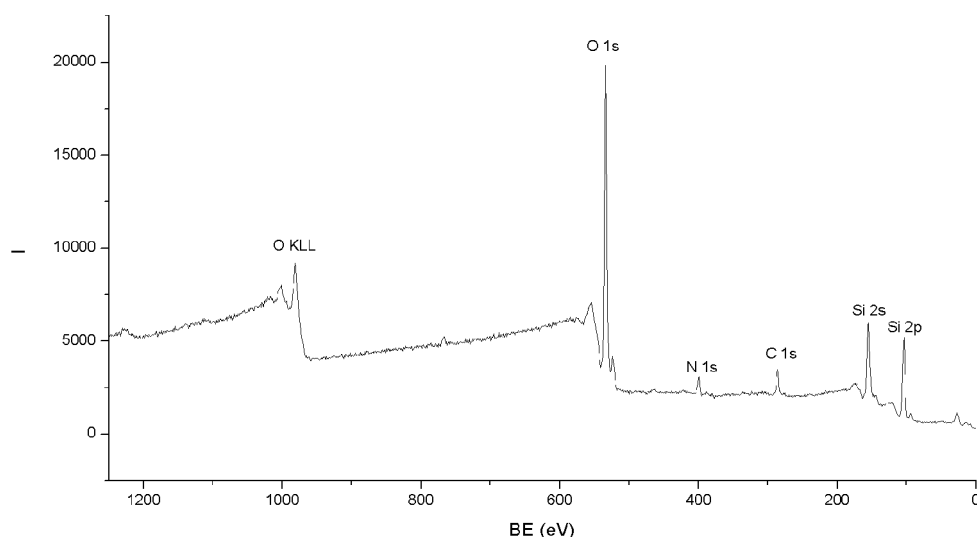


Fig. 27: Spettro XPS del film PHPS 5%

In queste scansioni preliminari a bassa risoluzione (Fig.27) non è possibile vedere picchi relativi all'alluminio, che dovrebbero comparire a 74eV (2p) e a 120eV (2s). Analisi multi-picco a risoluzioni maggiori hanno permesso di calcolare la concentrazione delle specie in superficie:

Posizione	Carbonio	Azoto	Silicio	Ossigeno	Alluminio
1	11%	4%	32%	53%	0%
2	12%	4%	30%	54%	0%
3	11%	4%	31%	53%	1%

Si può notare come le concentrazioni non siano omogenee su tutto il campione e come in posizione 3 sia presente un piccolo segnale dovuto alla presenza di alluminio. Questo è indice di un film non adeguato ad essere utilizzato come protezione da ambienti corrosivi, in quanto le zone in cui l'alluminio affiora dalla superficie di *coating* sono luoghi preferenziali per gli attacchi degli ioni cloruro che portano ai fenomeni di cavitazione.

La presenza dei picchi riconducibili all'azoto indica che la reazione di *crosslinking* e la conseguente conversione a silice non è andata a compimento: questo è dovuto alla lentezza del processo in assenza di una specie che catalizzi la reazione. Le percentuali di silicio e ossigeno, presenti in rapporto 3:5, indicano che la superficie non è composta di silice pura, in quanto in tal caso il loro rapporto sarebbe compreso tra 1:2 e 1:3 (non è 1:2 a causa dei fenomeni di idratazione). Il leggero difetto di ossigeno è da imputare alla non completezza della reazione di conversione PHPS → silice, dovuta nuovamente alla lentezza del processo in assenza di un adeguato catalizzatore.

Le scarse proprietà anti-corrosione dei film al 5% erano già note dalle precedenti prove qualitative (immersione in soluzioni di HCl 2M) e lo studio XPS ha potuto confermare la disomogeneità della deposizione.

8.2. Campioni al 20%

Per quanto riguarda i film ottenuti da soluzioni al 20% sono stati acquisiti gli spettri in tre diverse posizioni su due campioni diversi: uno preparato il giorno prima, con solamente 24 ore di trattamento ammoniacale e uno preparato 10 giorni prima, con 24 ore di esposizione a vapori di NH_3 e 9 giorni di invecchiamento. Il confronto tra campioni invecchiati e campioni “freschi” permette di valutare nuovamente la cinetica di reazione, controllando sia il rapporto Si/O che la presenza in superficie di azoto, indici di *crosslinking* e conversione non complete.

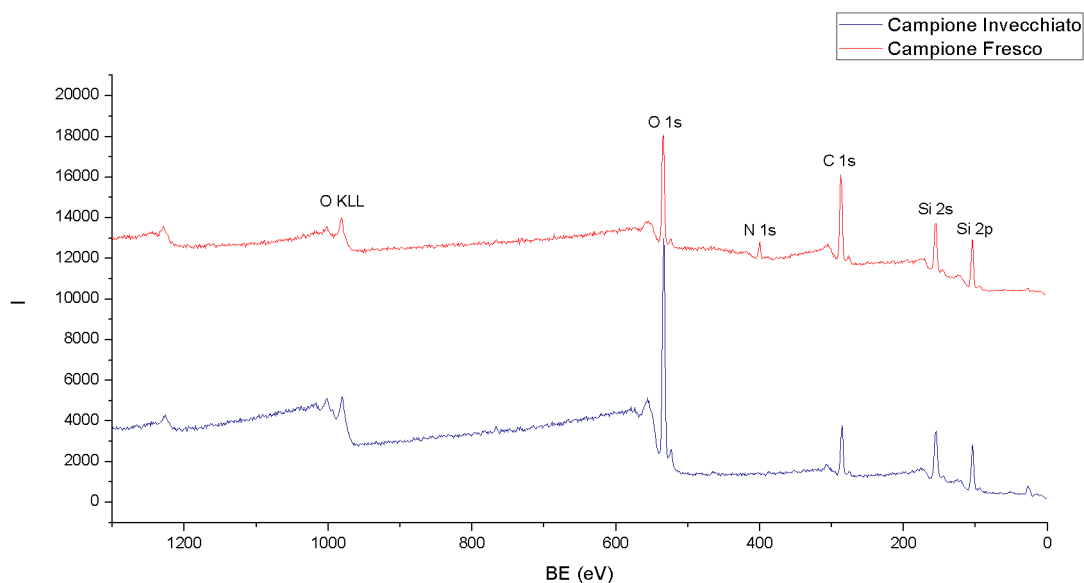


Fig. 28: Confronto tra spettri XPS di due campioni PHPS 20%: uno invecchiato 9 giorni e uno non invecchiato. Gli spettri sono stati normalizzati sulla base del picco del silicio.

Anche in queste *survey* a bassa risoluzione (Fig.28) è possibile notare come l'intensità del picco dell'ossigeno sia molto minore nel caso di film non invecchiati, in quanto la reazione di conversione PHPS \rightarrow silice è lenta. In campioni privi di catalizzatore 24 ore di esposizione ai vapori non sono sufficienti a permettere una reazione completa e diventa necessario invecchiare il *coating* all'aria. Un'altra cosa che è possibile notare è che nei campioni di PHPS 20% invecchiati il segnale relativo all'azoto è scomparso, indice questo

della completezza, a 10 giorni dalla deposizione, delle reazioni di *crosslinking* e conversione a silice.

Anche in questo caso sono state condotte analisi multi-picco a risoluzione maggiore, al fine di ricavare la composizione percentuale della superficie. I risultati sono la media di tre punti diversi sulla superficie del campione:

Campione	Carbonio	Azoto	Silicio	Ossigeno	Alluminio
Fresco	50%	4%	23%	23%	0%
Invecchiato	25%	0%	25%	50%	0%

Non ci sono variazioni nelle composizioni percentuali nelle tre posizioni in cui è stata condotta l'analisi e, come si poteva prevedere, queste sono sensibilmente diverse nei due campioni analizzati. Innanzitutto il rapporto Si/O passa da 1:1 nel campione fresco a 1:2 in quello invecchiato, indice di una più avanzata conversione a silice. Il segnale dell'azoto inoltre scompare completamente, segnale di una completa conversione dei gruppi NH. Non è possibile vedere picchi relativi al segnale dell'alluminio (Fig.29), indice di una buona copertura ed adesione del film al substrato.

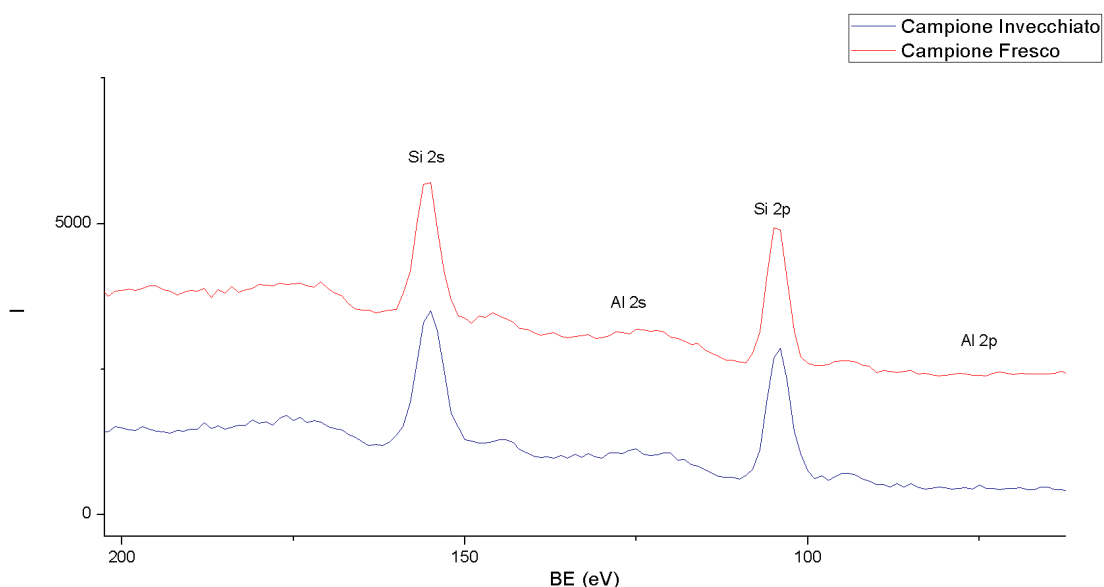


Fig. 29: Confronto degli spettri XPS nella zona dove dovrebbero esserci i picchi relativi all'alluminio, non visibili in entrambi i casi

9. Analisi AFM

Al fine di ricavare informazioni sulle modificazioni morfologiche della superficie del campione sono state eseguite analisi AFM ripetute nel tempo. In particolare modo è stato valutato l'andamento della rugosità superficiale dei campioni, in quanto questo valore può essere indice di svariate proprietà del *coating*. Un buon deposito, infatti, riduce sensibilmente la rugosità superficiale, ricoprendo valli e creste e appianandone la differenza di elevazione. Una superficie più liscia è inoltre una superficie più resistente, in quanto non vi sono presenti punti ad elevata energia come le cime delle creste, dove gli atomi hanno intorni chimici non completi. Nel caso di campioni non ricoperti la corrosione agirebbe preferibilmente proprio su questi punti ad elevata energia. Sono state effettuate prove AFM su campioni ottenuti da soluzioni di precursore al 5% e al 20%, depositate con velocità di 15cm/min. Non sono stati effettuati trattamenti ammoniacali in quanto i campioni, una volta introdotti nella camera di misura AFM, non sono più stati spostati. La cinetica di reazione è pertanto uguale a quella vista all'infrarosso, più lenta e non completa come quella dei campioni esposti a vapori di NH₃.

9.1. Caratterizzazione del substrato

Prima di procedere all'analisi sui film si è preferito caratterizzare il substrato: dopo una prima analisi di *survey* su un'area di 100x100µm sono state effettuate 5 acquisizioni a maggiore risoluzione su aree più piccole (25x25µm) e in posizioni diverse, al fine di valutare più accuratamente la rugosità media.

Posizione	Rugosità (Å)	Rugosità Media (Å)
1	962	
2	1960	
3	1630	1422,4
4	1120	
5	1440	

Il campione di alluminio è parecchio rugoso nonostante alla vista esso si presenti lucidato a specchio. Le analisi AFM possono essere convertite in immagini 3D della superficie del campione, che permettono di valutare visivamente le qualità morfologiche:

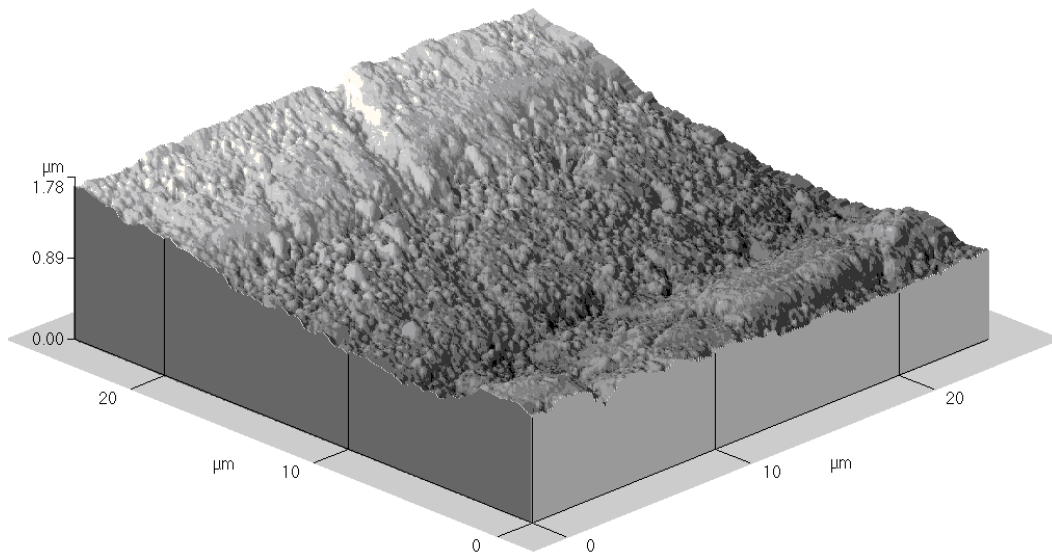


Fig. 30: Immagine AFM ($25 \times 25 \mu\text{m}$) della superficie del substrato lucidato a specchio

Si può notare dall'immagine proposta (Fig.30) come il campione sia infatti piuttosto irregolare se osservato in scala nanometrica.

9.2. Campione al 5%

La deposizione di PHPS al 5% in etere ha reso la superficie dei campioni molto più liscia: questo è indice di un buon ricoprimento della superficie, in accordo con le analisi XPS che mostravano tracce minime di alluminio in superficie e solo in poche posizioni (1 su 3). Infatti, due giorni dopo la deposizione la rugosità era calata vistosamente, passando da 1422 a 838 \AA .

Anche per il campione al 5%, dopo una *survey* iniziale su di un'area di $100 \times 100 \mu\text{m}$, sono state acquisite cinque immagini a risoluzione maggiore su aree più piccole ($25 \times 25 \mu\text{m}$) e in posizioni diverse, al fine di calcolare la rugosità media superficiale con più precisione.

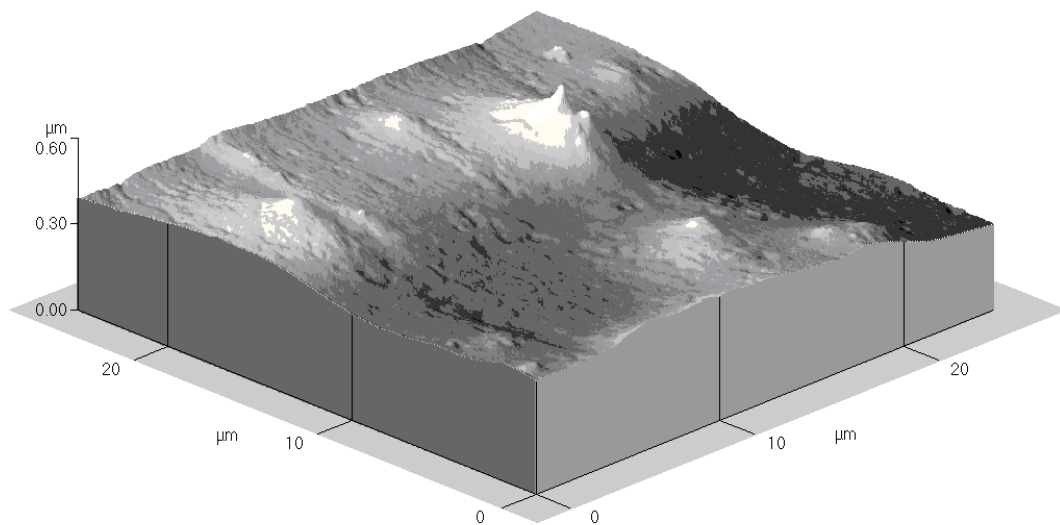


Fig. 31: Immagine AFM (25x25 μm) del campione PHS 5% a due giorni dalla deposizione

Come si può vedere in Fig.31, la superficie a due giorni dalla deposizione è molto meno rugosa e irregolare rispetto al substrato. Si nota in quest'immagine la presenza di una cuspidè, probabilmente dovuta alla presenza di una zona molto elevata nell'alluminio sottostante.

Le analisi AFM sono proseguite per altri 20 giorni, al fine di valutare l'andamento della rugosità e verificare se il film fosse statico o se esso modificasse la sua morfologia nel tempo.

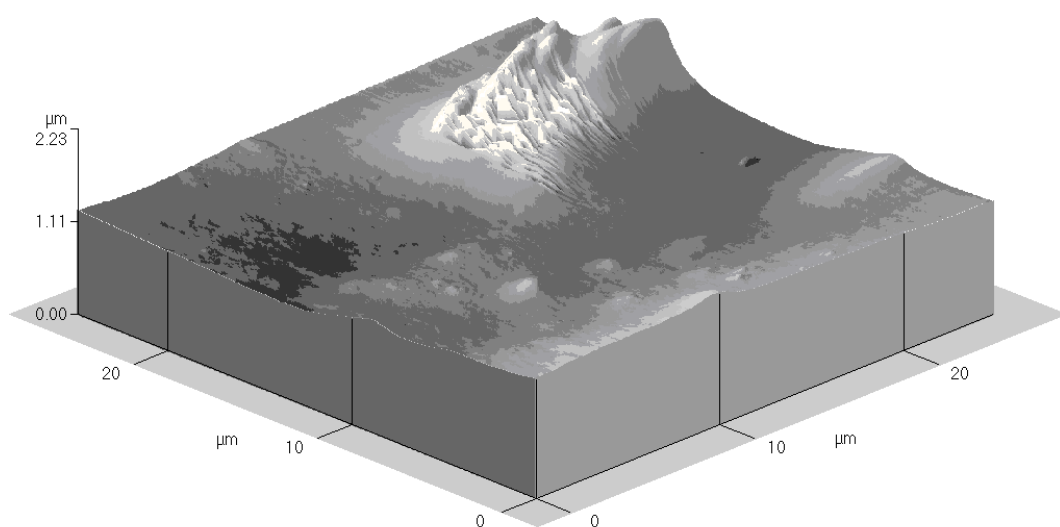


Fig. 32: Immagine AFM (25x25 μm) del campione PHS 5% a 22 giorni dalla deposizione

Nell'immagine proposta (Fig. 32) si vede come, a 22 giorni dalla deposizione, la superficie sia diventata più irregolare. Questo conferma la teoria che il film sottile deposto non sia una struttura statica, ma che la sua morfologia vari nel tempo a causa dei processi chimici di polimerizzazione e conversione a silice.

I risultati completi sono riportati in grafico e tabella (sempre come media di 5 acquisizioni ad alta risoluzione su aree di 25x25µm):

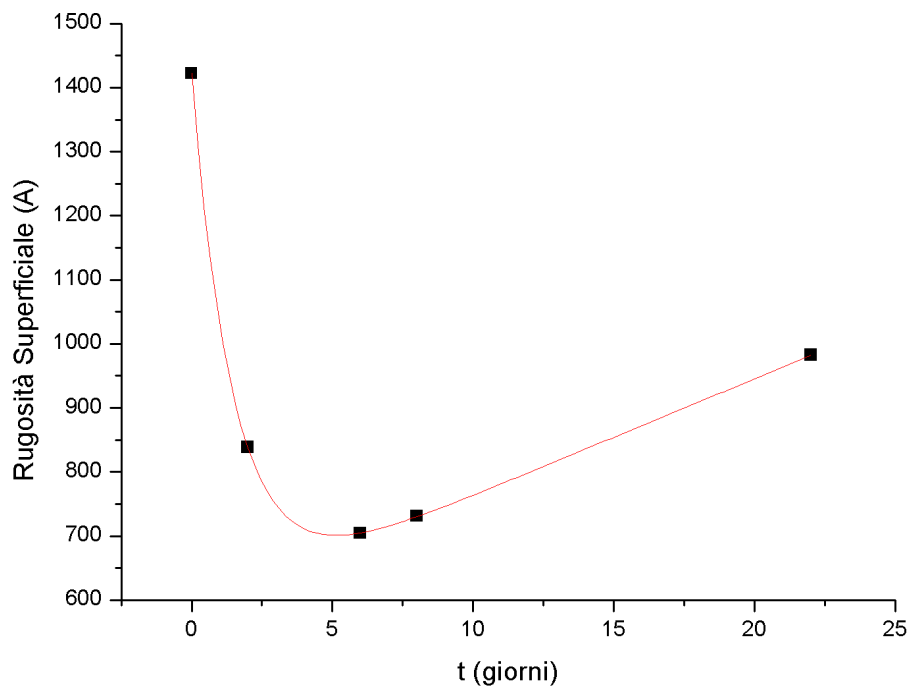


Fig. 33: Andamento nel tempo della rugosità superficiale per il campione PHPS 5%

Giorno	Rugosità RMS (Å)
0 (senza deposizione)	1422
2	838
6	704
8	731
22	982

I dati, riportati in grafico, hanno un andamento del tipo decadimento esponenziale/crescita lineare e l'interpolazione mostra un valore di R^2 pari a 0,997, indice di ottima affidabilità del *fit*.

Andamenti di questo tipo sono indice del fatto che, mentre inizialmente si ottiene una ricopertura omogenea del substrato, il *coating* nel tempo si riarrangia fino a far riaffiorare le cuspidi della superficie metallica (Fig.34).

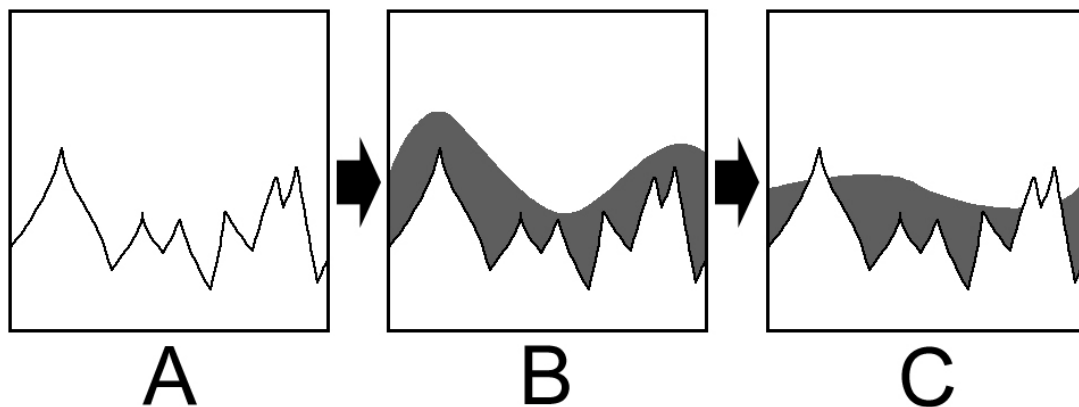


Fig. 34: A) Film non depositato B) Film poco dopo la deposizione C) Film a distanza di tempo dalla deposizione

Un'altra interpretazione del fenomeno (Fig.35) prevede invece un riarrangiamento del *coating* con relativo assottigliamento dello stesso in presenza delle cuspidi sottostanti:

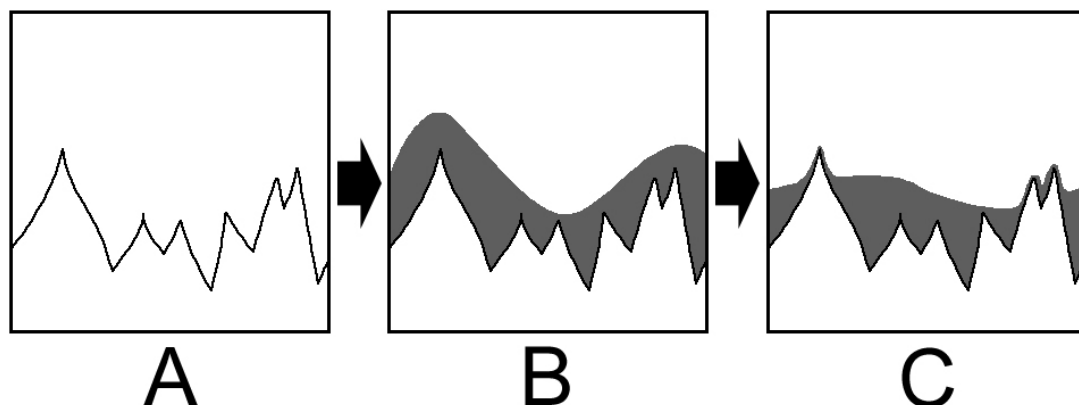


Fig. 35: A) Film non depositato B) Film poco dopo la deposizione C) Film a distanza di tempo dalla deposizione

In entrambi i casi la protezione dalla corrosione viene compromessa, in quanto o il film è completamente mancante in alcune zone del campione o è troppo sottile per agire efficacemente da *barrier layer*.

9.3. Campione al 20%

Anche per il campione ottenuto per *dip-coating* di una soluzione al 20% di precursore si è assistito ad un calo della rugosità, indice nuovamente di una buona copertura. La maggiore concentrazione di precursore prevede un film più spesso a causa della viscosità più elevata: questo spessore in più può essere utile per evitare i fenomeni di riarrangiamento che portano al riaffiorare delle asperità del substrato, garantendo un film di maggiore qualità per la protezione dai fenomeni corrosivi.

Dopo la consueta *survey* a bassa risoluzione su un'area di $100 \times 100 \mu\text{m}$, sono state acquisite cinque immagini più dettagliate su aree più piccole ($25 \times 25 \mu\text{m}$) e in posizioni diverse, al fine di calcolare la rugosità media superficiale con più precisione. Il calo di rugosità è stato meno evidente a due giorni dalla deposizione rispetto al campione al 5%, in quanto si è passati da 1422 a 921 \AA .

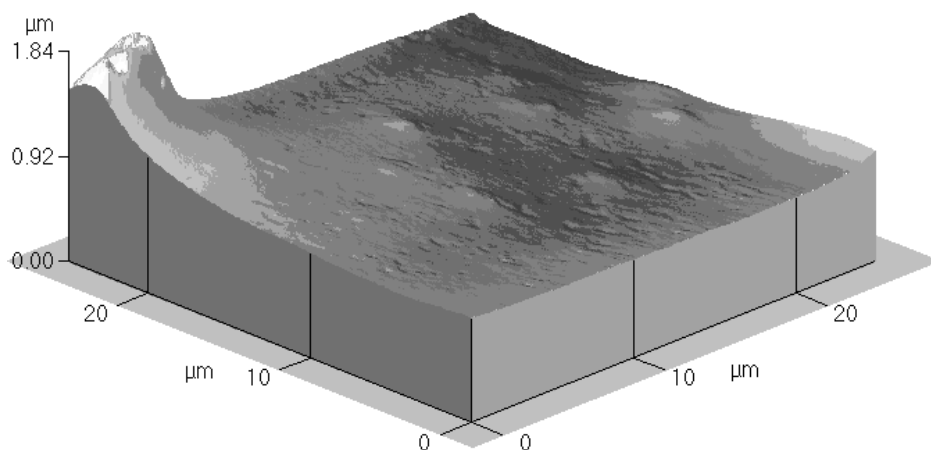


Fig. 36: Immagine AFM ($25 \times 25 \mu\text{m}$) del campione PPHS 20% a 2 giorni dalla deposizione

Anche per il campione al 20% è stato seguito il processo di assestamento morfologico della superficie per 20 giorni: la rugosità media è sempre andata a calare, portando pertanto a superfici sempre più lisce come si può vedere dalle immagini AFM ottenute (Confronto Fig.36 e Fig.37).

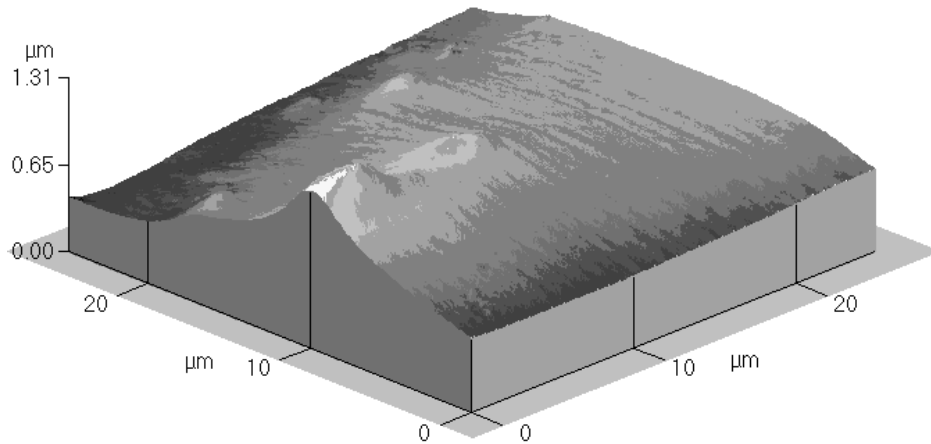


Fig. 37: immagine AFM (25x25 μm) del campione PHPS 20% a 8 giorni dalla deposizione

La cinetica del processo di assestamento è leggermente più lenta rispetto al campione al 5%, come si può vedere dai grafici seguenti (Fig.38). Questo è dovuto al maggiore spessore del film, che richiede più tempo per una conversione completa in quanto viene limitata la diffusione dei gas reagenti all'interno. Una volta raggiunto il *plateau* della cinetica non è stato considerato rilevante continuare l'analisi, in quanto la resistenza alla corrosione di tali film in seguito a lunghi periodi di invecchiamento è stata confermata dalle stime qualitative. Si può pertanto scartare l'ipotesi di una ulteriore evoluzione del film che ne peggiori le proprietà di *barrier layer*.

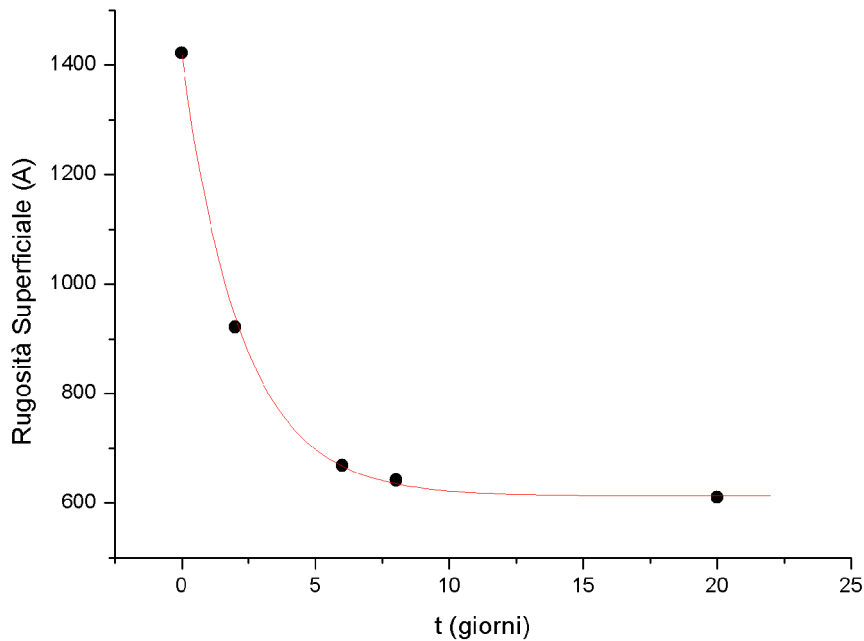


Fig. 38: Andamento nel tempo della rugosità superficiale per il campione PHPS 20%

Giorno	Rugosità RMS (Å)
0 (senza deposizione)	1422
2	921
6	669
8	642
20	611

Per il campione al 20% non sussistono i problemi che affliggono i campioni a concentrazione minore: la rugosità cala con decadimento esponenziale senza più risalire, attestandosi a valori medi di circa 60nm già dopo 8 giorni dalla deposizione. La superficie, per rugosità del genere, può essere considerata piuttosto liscia ed in effetti al tatto si ha una sensazione vetrosa. L'utilizzo di film a spessore maggiore ha pertanto scongiurato il problema del riaffioramento del substrato, permettendo di ottenere *coating* che offrono un'ottima protezione dalla corrosione.

10. Plot di Tafel

L'ultima serie di test effettuati sui campioni al fine di valutarne la resistenza alla corrosione sono stati di tipo elettrochimico, per ottenere una stima più precisa dell'estensione dei fenomeni corrosivi. I test elettrochimici effettuati sono stati improntati all'ottenimento dei cosiddetti *diagrammi di Tafel*, i quali permettono di ricavare i valori di E_{CORR} e di i_{CORR} . Di questi valori è particolarmente importante i_{CORR} , in quanto essa è direttamente proporzionale alla velocità a cui avviene il processo corrosivo.

I test elettrochimici sono stati condotti su campioni di alluminio con un lato lappato e l'altro lucidato a specchio, esponendo una superficie di circa 1cm^2 per ogni esperimento.

E' stato utilizzato un potenziostato operando nell'intervallo compreso tra $-1,3$ e $-0,2\text{V}$ con passo di $0,01\text{V}$ e *scan rate* di $0,1\text{V/s}$. L'elettrodo di riferimento era in platino, il controelettrodo in calomelano e l'elettrodo di lavoro era la lamina di alluminio. La soluzione in cui sono stati immersi i tre elettrodi conteneva Na_2SO_4 $0,1\text{M}$ (per aumentare la conducibilità) e HCl $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (per simulare la concentrazione di cloruri presente in un ambiente industriale).

Per i campioni sono state utilizzate soluzioni di precursore al 20%, velocità di estrazione di 17cm/min e 24h di esposizione a vapori di ammoniaca.

10.1. Prove elettrochimiche

Innanzitutto è stata eseguita una prova (Fig.39) su un campione non invecchiato per valutare quanto gli effetti di bordo del *coating* influissero sulla protezione dalla corrosione. Infatti queste zone, essendo a porosità maggiore, non assicurano un efficiente effetto barriera, permettendo la diffusione di ioni dalla soluzione alla superficie di alluminio e, pertanto, rendono possibile la corrosione sul metallo sottostante. Le zone più esterne di un campione sono state protette con del parafilm, impedendo di fatto il contatto con la soluzione corrosiva.

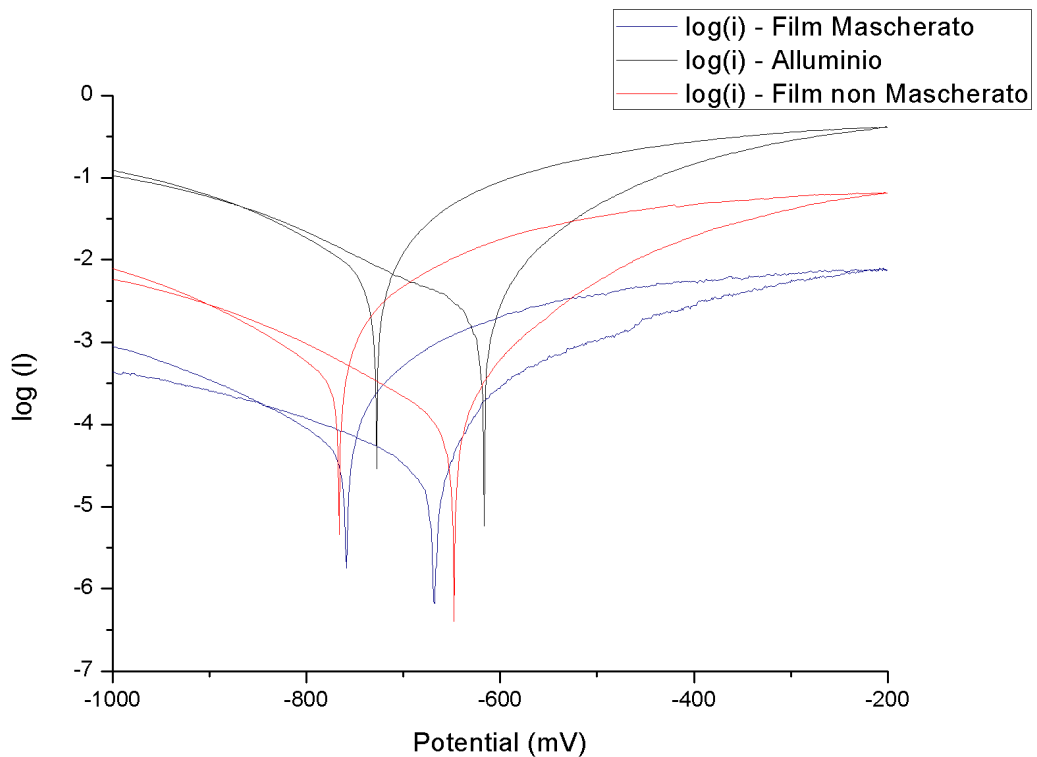


Fig. 39: Plot di Tafel per campioni non invecchiati PHPS 20%. Confronto tra campioni con maschera e campioni senza.

Campione	E _{CORR} (mV)	Log i _{CORR} (mA)
Al substrato	-614	-2,61
Al substrato	-728	-2,23
Film non mascherato	-647	-3,97
Film non mascherato	-768	-3,43
Film mascherato	-668	-4,72
Film mascherato	-759	-4,42

Il campione non invecchiato pertanto offre una buona protezione dalla corrosione, in quanto c'è un salto di due ordini di grandezza tra la corrente di corrosione dell'alluminio e quella del campione protetto. La presenza degli effetti di bordo diminuisce effettivamente la protezione dalla corrosione, con i valori di i_{CORR} del campione senza maschera sensibilmente più elevati rispetto a quelli del campione mascherato.

Dopo aver scelto di procedere con analisi su campioni mascherati al fine di limitare gli effetti di bordo si è proceduto ad una prova di confronto tra campioni invecchiati 10 giorni (V), campioni freschi di deposizione (N - solo le 24h di trattamento ammoniacale) e lamina di alluminio non protetta (Fig.40).

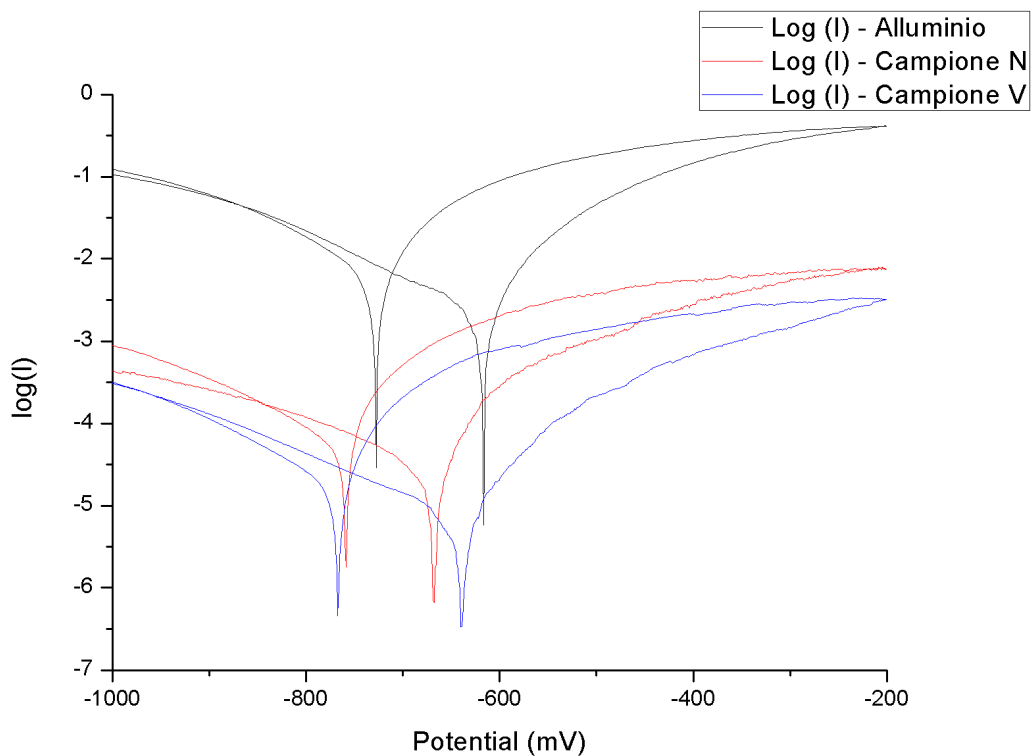


Fig. 40: Plot di Tafel per campioni PHPS 20%. Confronto tra campioni invecchiati e campioni freschi di deposizione.

Campione	E_{CORR} (mV)	Log $ i_{CORR} $ (mA)
Al substrato	-614	-2,61
Al substrato	-728	-2,23
Campione invecchiato	-639	-5,11
Campione invecchiato	-768	-4,93
Campione nuovo	-668	-4,72
Campione nuovo	-759	-4,42

Il campione invecchiato offre pertanto una miglior resistenza alla corrosione, presentando una i_{CORR} inferiore a quella del campione non invecchiato. Tuttavia la differenza non è così grande da giustificare la necessità di una completa

conversione a silice per offrire una buona resistenza alla corrosione: il PHPS deposto è già in grado di fungere da *barrier layer* dopo sole 24h (durante le quali è però necessaria l'esposizione ai vapori di ammoniacca).

Durante le prove qualitative di corrosione si era notata una resistenza maggiore del lato lappato delle lamine di alluminio, in quanto si vedeva sia una minore evoluzione di idrogeno che minori alterazioni della superficie al microscopio. La differenza tra le due superfici è stata pertanto valutata anche attraverso metodi elettrochimici, provvedendo a mascherare uno dei due lati con del parafilm e confrontando nuovamente questi due campioni con l'alluminio privo di deposito superficiale (Fig.41).

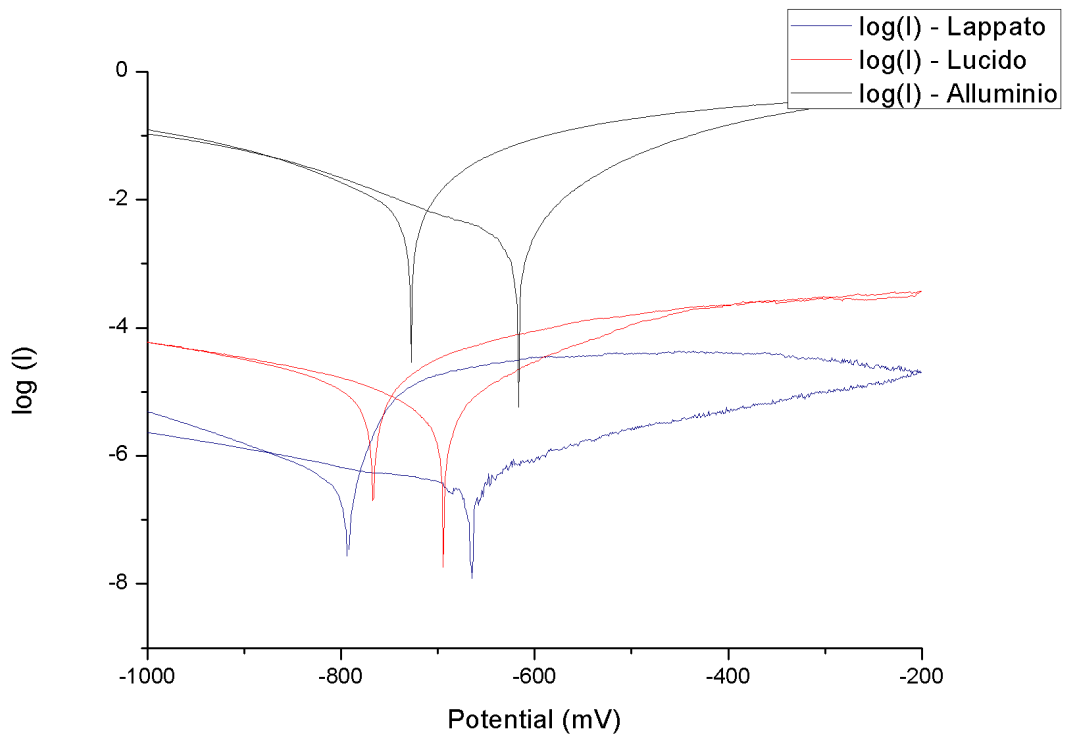


Fig. 41: Plot di Tafel per campioni PHPS 20%. Confronto tra lato lappato e lato lucidato a specchio.

Campione	E _{CORR} (mV)	Log i _{CORR} (mA)
Al substrato	-614	-2,61
Al substrato	-728	-2,23
Lato lappato	-666	-6,65
Lato lappato	-794	-6,54
Lato lucidato	-694	-5,41
Lato lucidato	-766	-5,21

Le prove elettrochimiche hanno confermato l'osservazione di fenomeni corrosivi più limitati sul lato lappato. I valori di i_{CORR} più bassi rispetto a quelli dei campioni analizzati contemporaneamente su tutti e due i lati sono dovuti al fatto che la superficie esposta è stata minore durante questa analisi. La miglior resistenza alla corrosione del lato lappato dei campioni può essere dovuta a molteplici fattori: innanzitutto la rimozione dello strato di allumina anodizzata permette la ricrescita di allumina amorfa, che potrebbe interagire diversamente con il PHPS e formare un film più adesivo, se non addirittura un *interlayer* alluminosilicato. Inoltre l'allumina amorfa non è munita dei canali porosi che si trovano nell'allumina anodizzata, pertanto non sussistono fenomeni di assorbimento e rilascio di gas che portano ad un aumento della porosità del *coating*. Un altro fenomeno da tenere in mente è che, durante la lappatura, è possibile che siano stati asportati agenti inquinanti impossibili da rimuovere tramite sonicazione in acetone o lavaggi in presenza di tensioattivi; tali agenti possono alterare l'adesione del film al substrato e comprometterne le proprietà di protezione dalla corrosione.

11. Conclusioni e sviluppi futuri

11.1 Conclusioni

Il progetto di tesi era finalizzato all'ottenimento di un rivestimento che proteggesse i manufatti in alluminio dalla corrosione, in particolar modo dai processi di *pitting* che avvengono in presenza di ioni cloruro. Sebbene la possibilità di depositare questi prodotti su substrati in alluminio fosse già stata confermata da studi precedenti^[10], il processo di ricerca è stato complicato dal grande numero di fattori che influiscono su proprietà fondamentali del film come il grado di adesione, lo spessore e la porosità. E' stato perciò necessario ottimizzare tutte le variabili del processo di *dip-coating* al fine di ottenere un film che garantisse una protezione adeguata. In seguito alle analisi elettrochimiche è parso evidente che i film ottenuti sono ottimi candidati per la protezione dell'alluminio, in quanto riducono sensibilmente il valore della corrente di corrosione e, pertanto, della quantità di materiale corrosivo nel tempo. Una riduzione di tre ordini di grandezza come quella vista nei film depositati su superfici lappate, con soluzioni di precursore al 20%, velocità di 17cm/min e 24 ore di esposizione a vapori di ammoniacca garantisce infatti una durata del manufatto di 1000 volte maggiore.

11.1 Sviluppi futuri

Nonostante si sia ottenuto un film in grado di proteggere efficacemente dalla corrosione rimangono ancora numerose questioni aperte. Analisi AFM e XPS hanno infatti permesso di caratterizzare sia la morfologia che la composizione delle superfici dei film ottenuti, ma la loro composizione e struttura interna rimane ancora sconosciuta. Precedenti analisi SIMS hanno infatti dimostrato che la conversione a silice avviene prevalentemente in superficie, mentre le ipotesi riguardanti la formazione di un *interlayer* alluminosilicato non sono assolutamente confermate.

Un parametro estremamente importante che non è stato possibile misurare è lo

spessore del film ottenuto e la sua correlazione alla concentrazione di precursore. Le analisi ellissometriche eseguite a tal proposito si sono rivelate inaffidabili in quanto lo spessore teorico del film ($\sim 120\text{nm}$ per il PHPS 20%^[30]) è inferiore alla rugosità superficiale del substrato, il che porta a risultati sperimentali difficilmente interpretabili. Allo stesso tempo i risultati ottenuti depositando il PHPS su altri materiali non sono utilizzabili per fare previsioni riguardanti il comportamento sull'alluminio, in quanto per film così sottili le interazioni con il substrato influenzano fortemente il loro spessore.

A livello chimico i possibili sviluppi futuri prevedono la sintesi in laboratorio del PHPS e una sua eventuale funzionalizzazione con gruppi organici, al fine di ottenere policarbosilazani le cui proprietà sia di protezione dalla corrosione che di resistenza ai trattamenti termici sono già oggetto di discussione nell'ambiente scientifico^[28]. Oltre a questo, l'introduzione di gruppi organici può modificare sensibilmente la reattività del PHPS, portando a film che si evolvono più rapidamente nel tempo o che non richiedono trattamenti ulteriori in seguito alla deposizione per offrire una buona adesione e protezione.

Un altro sviluppo possibile è lo studio di fotoiniziatori radicalici, da utilizzare per velocizzare i processi di polimerizzazione al posto dei catalizzatori metallici in quanto questi ultimi hanno come effetto collaterale la colorazione del film e, pertanto, una degradazione delle qualità ottiche ed estetiche.

Infine, la buona adesione dimostrata su una superficie come quella dell'alluminio rende il PHPS e la famiglia dei polisilazani ottimi candidati per la protezione di altri substrati metallici sia da agenti atmosferici che dalla corrosione in ambienti industriali.

Bibliografia:

- [1] Giovanna Gabetta, Paolo Cavassi - *Upstream e Materiali*, TPoint 3 (2001)
- [2] Joseph R. Davis - *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM Int. (1999)
- [3] P. Pedferri - *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, CittàStudi Edizioni (2006)
- [4] Ulrich Gosele et al. - *Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications*, Dissertation (2004)
- [5] M. Stratmann, G.S. Frankel – *Encyclopedia of Electrochemistry Volume 04*, Wiley (2007)
- [6] M. Guglielmi – *Sol-Gel Coatings on Metal*, *J. Of Sol-Gel Sci. and Tech.* 8, 443–449 (1997)
- [7] T.L. Metroke et al. - *Corrosion Resistance Properties of Organic-Inorganic Hybrid Materials on Aluminum Alloys using Salt Spray Techniques*
- [8] N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol* 140 (2001) 24-28
- [9] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, G. S. Ferriera - *J. Mater. Chem.* 15 (2005), 5099-5111
- [10] M. Monti - *Studio del Peridropolisilazano come Precursore per la Sintesi di Film protettivi di Silice su Superfici di Alluminio*, Tesi di Laurea (2008)
- [11] King, III et al – *Method for Making Polysilazanes*, U.S. Patent No. 4675424, 23 Jun. 1987
- [12] Herdle et al. - *Preparation of Dimethylaminosilanes*, US. Patent No. 4255348, 10 Mar. 1981
- [13] Matsuo et al. - *Conver. Tech.* (1995) 23-25
- [14] T. Kubo, E. Tadaoka et al. - *Preparation of Hot Water-Resistant Silica Thin Films from Polysilazane Solution at Room Temperature*, *J. Of Sol-Gel Sci and Tech.* 31, 257–261 (2004)
- [15] T. Kubo, E. Tadaoka et al. - *Formation of silica coating films from spin-on polysilazane at room temperature and their stability in hot water*, *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 2 (2004)
- [16] M. Birot, J.P. Pillot et al. - *Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics*, *Chem. Rev.* 95, 1443-1477 (1995)
- [17] E. Kroke et al. - *Silazane Derived Ceramics and Related Materials*, *Mat. Sci. and Eng.* 26 97-199 (2000)
- [18] J.M. Schwark - *Organic amide-modified polysilazane ceramic precursors*, US. Patent No. 5032649, 27 Nov. 1989
- [19] F. Bauer, U. Decker et al. - *Preparation of moisture curable polysilazane coatings Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy*, *Prog. in Org. Coat.* 53 (2005) 183–190
- [20] R. Denegri, A. Espositi et al. - *AFM, dispense di lezione*
- [21] C.M. Colombo, F. Fontana et al. - *Metodi di Analisi Mineralogica del Suolo, Cap. XVII – AFM*
- [22] T.L. Barr – *Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press (1994)
- [23] V.I. Nefedov – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP (1998)
- [24] D.A. Skoog, J.J. Levi – *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES (2001)
- [25] J.J. Licari - *Coating materials for electronic applications*, Springer/Noyes (2003)
- [26] N. Janakiraman, F. Aldiger – *J. Eur. Chem. Soc* 29 163-173 (2009)
- [27] K. Nakamoto – *Infrared Spectra of Inorganic Compound*, Wiley (1963)
- [28] M. Gunthner et al. - *Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation*, *Journal of the European Ceramic Society* 29 2061–2068 (2009)
- [29] M. A. Aegerter, Martin Mennig - *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Kluwer Academic Publisher Group (2004)
- [30] Kion-Clariant TB1 – *Ceraset Polysilazane Data Sheet*
- [31] John C. Kotz, Paul Treichel – *Chimica*, EdiSES (2001)
- [32] Axiotech and Axiotech 100, *Operating Manual* 2002.
- [33] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben – *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei approfittare di questo spazio per ringraziare il professor Renzo Bertoncetto per avermi dato nuovamente possibilità di seguire un progetto di tesi sotto la sua supervisione. Un ringraziamento anche a tutti i professori, dottorandi e ricercatori con cui ho avuto a che fare in questo anno di tesi. In particolar modo ringrazio il prof. Giulio Capobianco per l'aiuto e i suggerimenti riguardanti la parte di corrosione, il prof. Pierluigi Zanonato per l'ospitalità in laboratorio di spettroscopia IR, il prof. Paolo Pastore per la gentilezza nel permettere le analisi all'ellissometro e il prof. Luciano Pandolfo per le indicazioni su come mettere a punto una linea di Schlenk e per i preziosi consigli. Un ringraziamento speciale va anche alle persone cui è toccato seguirmi attivamente nel processo di ricerca: Dott.ssa Elena Paz Rebollo San Miguel, Dott.ssa Barbara Dal Bianco, Dott. Stefano Voltolina, Dott. Luca Nodari e Dott. Andrea Mondin.

Un ringraziamento al dott. Massimiliano Rossetto e alla SAV s.r.l per aver fornito i campioni di alluminio, fondamentali per il progetto di tesi.

Grazie a Mamma e Papà per aver sempre accettato le mie scelte, anche quelle non facilmente condivisibili e, soprattutto, per avermi spronato, incitato e insultato, affinché mi impegnassi sempre ad essere una persona migliore di ciò quanto lo ero stato il giorno prima. Un ringraziamento anche a quel disperato di mio fratello Paolo, che adesso fa finta di lavorare e si sente un vero uomo. Alla fine sai che per me resterai sempre quel bambino che terrorizzavo millantando un'imminente invasione di zombie.

Grazie a tutte le persone che ho avuto la fortuna di conoscere qui a Padova e che hanno allietato ulteriormente i già troppo spensierati anni universitari. Alla fine è tutta colpa vostra se ci ho messo così tanto a laurearmi, io in realtà sarei una persona seria. Ringrazio pertanto Francesca per avermi sopportato per quattro anni, Marco per la sequela interminabile di sproloqui con cui è in grado di rallegrare anche la più nera delle giornate, Cervo perchè anche se si è laureato resta comunque un mona, Uber perchè anche se sembra uno spacciatore rumeno alla fine è un bravo ragazzo, Francesco, Andrea, Chiara e la cricca di fisici perchè se non ci fossero loro non avrei mai mangiato la SALAMA DA SUGO, Fausto/Flautio per la sua interpretazione memorabile di Allen Cacamina, Alessandra e Giulia perchè il mondo sarebbe un posto molto più triste senza due persone così, Matteo De Poli per la sua risata "cristallina", Matteo Moronato perchè ha i peli pubici in testa e dovrebbe farsi la pettinatura afro e la Fede perchè impedisce a Matteo di farsi la

pettinatura afro.

Per concludere veramente in bellezza, vorrei ringraziare quella manica di disperati di Bassano del Grappa che hanno avuto la sfortuna di essere miei amici: ringrazio pertanto Alberto "Ska" Spazzola perchè da quando ha cominciato a lavorare è diventato un quarantenne depresso (ma io ti voglio bene lo stesso) e ha pertanto confutato la frase "il lavoro nobilita l'uomo", Dido perchè senza di lui non avrei nessuno a cui dire che la Apple è un'azienda di merda e che i Mac costano un sacco solo perchè sono bianchi, Ciucc perchè se lui non ci fosse il problema della fame del mondo sarebbe risolto, la famiglia Boso per aver cresciuto e mantenuto i due debosciati che rispondono ai nomi di BosoG e BosoP, Sgrostian perchè è una persona troppo seria per farsi firmare il gesso, Gori perchè quanto lo vedo capisco cosa significa l'espressione baudelairiana "mal de vivre", Pich perchè sembra George Clooney con meno fascino e più capelli grigi, Guglielmo perchè è un folle e ruba i panini alle anziane signore, Jennifer per aver dimostrato che basta far finta di avere l'asma per non farsi ritirare la patente, Sole perchè finalmente si è messa a studiare qualcosa di interessante e utile, gli amici di mio fratello (Valeria, Gheb, Bobo, Marion, Sara, Michael, Spike, Jay e tutti gli altri) perchè il mondo ha bisogno di persone disastrose come voi, Cespo per i testicoli sporgenti (una delle immagini più brutte della mia intera esistenza, al pari di quella volta che... vabbè lasciamo perdere), Martino e Peo per le pokerate abusive e, per concludere, tutte le persone che mi sono dimenticato ma che, per qualche motivo, sentono di dover essere compresi in questa lista. Evidentemente non eravate così importanti da meritare addirittura una frase intera. Oppure è il mio cervello che funziona sempre peggio. Sono sicuro che sarete in grado di farmi ricordare per sempre della vostra esistenza gonfiandomi di botte il giorno della proclamazione.

Un ringraziamento speciale a J.J. Palpacul. Anche se non esistono prove fotografiche della sua esistenza è ormai una figura mitica al pari dell'ippogrifo o della manticora.