



Metoda zol-żel otrzymywania cienkich warstw z fazy ciekłej

M. M. Szindler^a M. Szindler^b J. Weszka^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych
email: magdalena.szindler@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: marek.szindler@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano ideę metody zol-żel otrzymywania cienkich warstw z fazy ciekłej oraz możliwości jej zastosowania. Przedstawiono również przykładowe wyniki badań cienkich warstw organicznych i nieorganicznych osadzonych metoda wirową na urządzeniu WS-650 zrealizowanych w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych.

Abstract: The article describes the idea of the sol-gel method for the preparation of thin films from the liquid phase and the possibility of its application. It also presents examples of the results of organic and inorganic thin film deposited on the device WS-650 by spin coating method realized at the Institute of Materials Engineering and Biomaterials.

Słowa kluczowe: zol-żel, spin coating, dip coating

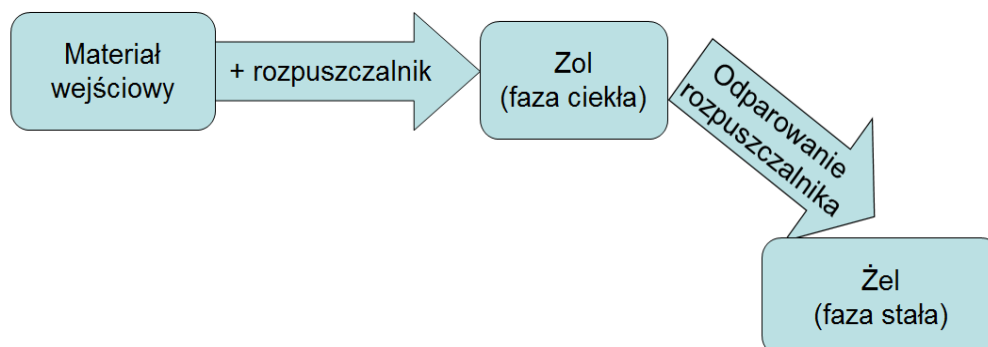
1. WSTĘP

Metoda zol-żel umożliwia otrzymywanie powłok z fazy ciekłej. W porównaniu do technologii CVD, PVD technologia zol-żel wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń, mniejszych nakładów finansowych, a nakładanie warstw nie wymaga wysokiej temperatury [1-4]. Dzięki w/w zaletą metoda zol- żel, znana już od dłuższego czasu, nadal stanowi atrakcyjny i nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej, w tym przede wszystkim inżynierii powierzchni [4, 5].

Ciecze mają pewną szczególną cechę polegającą na samowyrównywaniu, napięcie powierzchniowe utrzymuje równą i gładką powierzchnię cieczy. Metoda zol-żel polega na sporządzeniu roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku hydrolizy i kondensacji użytych prekursorów (rys. 1).

W metodzie zol -żel duże znaczenie mają ciekłe prekursory, które w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji umożliwiają uzyskanie żeli. Do otrzymywania szkielek, ceramiki monolitycznej i powłokowej najczęściej stosowanymi prekursorami są alkoksylany metali przejściowych (M(OR)_z). Alkoksylany tych metali są z reguły bardzo reaktywne z powodu

obecności wysokoelektroujemnych grup OR. Grupy te, stabilizują metal w jego najwyższym stopniu utlenienia a także powodują, iż jest on bardzo podatny na atak cząsteczek nukleofilowych. Jako prekursorzy mogą być użyte związki nieorganiczne lub organiczne [5, 6].



Rysunek 1 Schematyczne przedstawienie metody zol-żel
Figure 1 Schematic representation of the sol-gel method

Metodą zol-żel można pokrywać różnego rodzaju podłoża, ceramiczne w tym szklane, metalowe bądź polimerowe [6-10]. Znaczenie ma natomiast chropowatość oraz czystość pokrywanej powierzchni. Metoda zol-żel umożliwia równomierne pokrycie jedynie powierzchni o niskiej chropowatości. Natomiast od sposobu przygotowania podłoża w dużej mierze zależy jakość otrzymanej warstwy. Stąd pokrywane podłoża najczęściej jest odtłuszczane, a następnie płukane przy pomocy płuczki ultradźwiękowej w odpowiednich związkach (np. aceton i metanol) oraz suszone przy użyciu wirówki laboratoryjnej.

2. TECHNIKI NANOSZENIA POWŁOK METODA ZOL-ŻEL

Powłoki wytwarzane metodą zol-żel mogą być nanoszone różnymi technikami, poprzez zanurzenie, wirowanie, odlewanie lub natryskiwanie. Każda technika charakteryzuje się wybranymi parametrami technologicznymi, które mają znaczący wpływ na właściwości i jakość osadzonych warstw. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach cienkie warstwy organiczne i nieorganiczne osadzane są techniką zanurzeniową oraz wirową.

W procesie nanoszenia zanurzeniowego, ze względu na stadia procesu, można wyróżnić dwie metody: nanoszenie etapami i nanoszenie ciągłe. Pierwsza z nich wyraźnie dzieli się na pięć etapów:

- zanurzenie,
- wynurzenie,
- nanoszenie i początek ociekania,
- ociekanie,
- odparowanie.

Nanoszenie ciągłe natomiast uważane jest jako prostsze, z uwagi na oddzielenie etapu zanurzenia od pozostałych, a także ze względu na minimalizację procesu wynurzenia.

W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych metoda zanurzeniowa realizowana jest na urządzeniu dip coater PTL-MMB01 firmy MTI (rys. 2).



Rysunek 2. Urządzenie PTL-MMB01 do nanoszenia cienkich warstw metodą zanurzeniową
Figure 2. The PTL-MMB01 device to deposit thin film by dip coating method

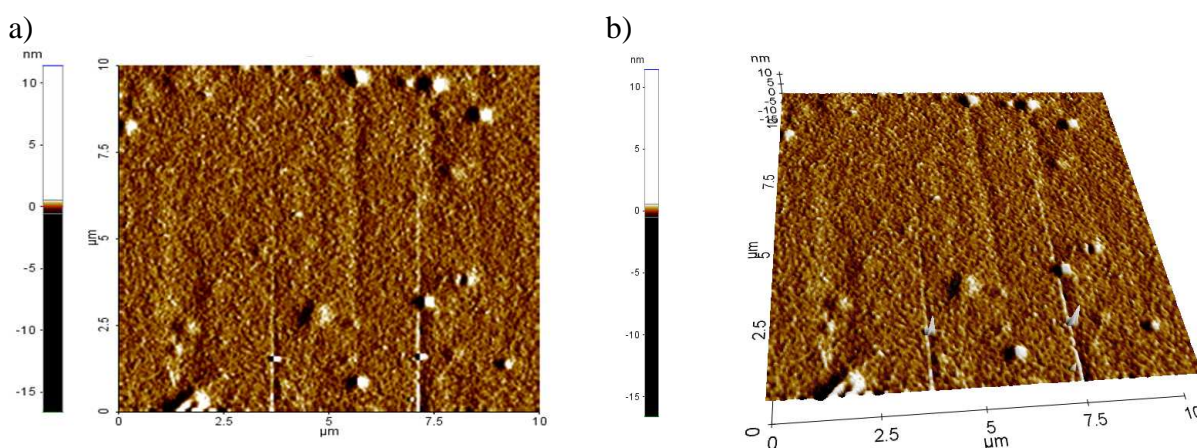
Urządzenie do osadzania powłok techniką zanurzeniową „dip coating” wyposażone jest w uchwyty do mocowania próbek o maksymalnej długości 80 mm. Pokrywane podłoża zanurzane są podczas osadzania z maksymalną prędkością 200 mm/sek. Maksymalna temperatura wygrzewania 200 °C.

Metoda wirowa, wykorzystuje do otrzymywania cienkich warstw urządzenie nazywane spin coater. Jest to odmiana popularnego urządzenia do otrzymania cienkich warstw organicznych i nieorganicznych z roztworów ich rozpuszczalników na wirujące podłoże. Przygotowane i oczyszczone wcześniej podłoża warstwy jest przymocowane do wirnika spin coatera za pomocą podciśnienia. Kropla z roztworem zostaje umieszczona za pomocą pipety na podłożu, który zostaje wprawiony w dwu-etapowy ruch obrotowy. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych metoda wirowa realizowana jest na urządzeniu spin coater WS-650 firmy Laurell Technologie (rys. 3). Urządzenie do osadzania powłok techniką wirową „spin coating” wyposażone jest w uchwyty do mocowania próbek o maksymalnej średnicy 150 mm. Pokrywane podłoża obracają się podczas osadzania z maksymalną prędkością 12 000 obr/min. Stosowane są gazy techniczne takie jak argon lub azot.

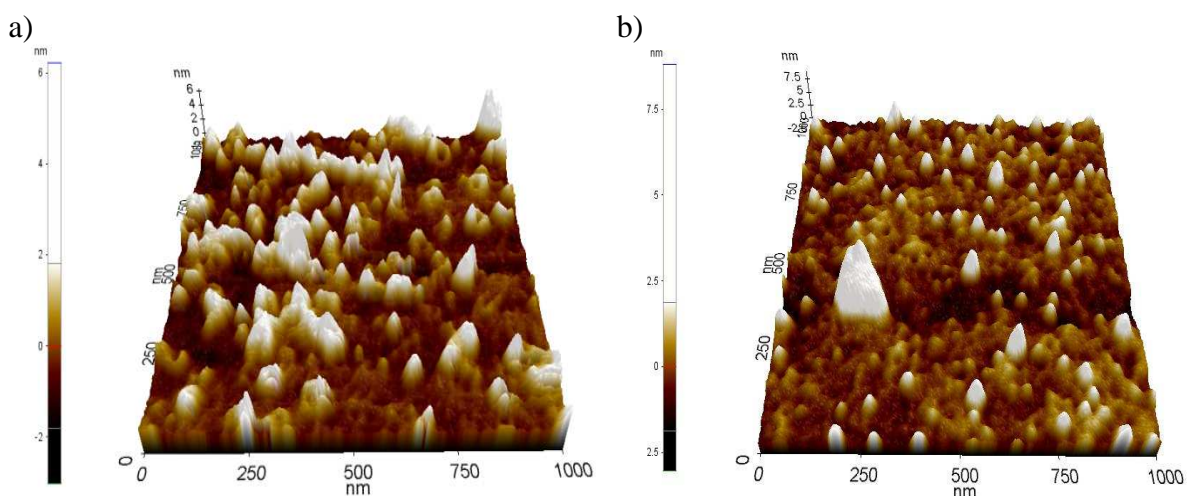


Rysunek 3. Urządzenie WS-650 do nanoszenia cienkich warstw metodą wirową
 Figure 3. The WS-650 device to deposit thin film by spin coating method

Na rysunku 4 przedstawiono obraz topografii powierzchni cienkiej warstwy TiO_2 osadzonej metoda wirową z prędkością 2000 obr/min. Warstwa charakteryzuje się równomierną strukturą z niewielkimi wydzieleniami których wielkość nie przekracza kilku nm. Z kolei na rysunku 5a oraz 5b przedstawiono obraz topografii powierzchni cienkiej warstwy organicznej MEH-PPV osadzonej metoda wirową odpowiednio z roztworu zawierającego chlorobenzen oraz zawierającego chloroform. Morfologia powierzchni w obu przypadkach jest zbliżona a nierówności nie przekraczają 6.5 nm.



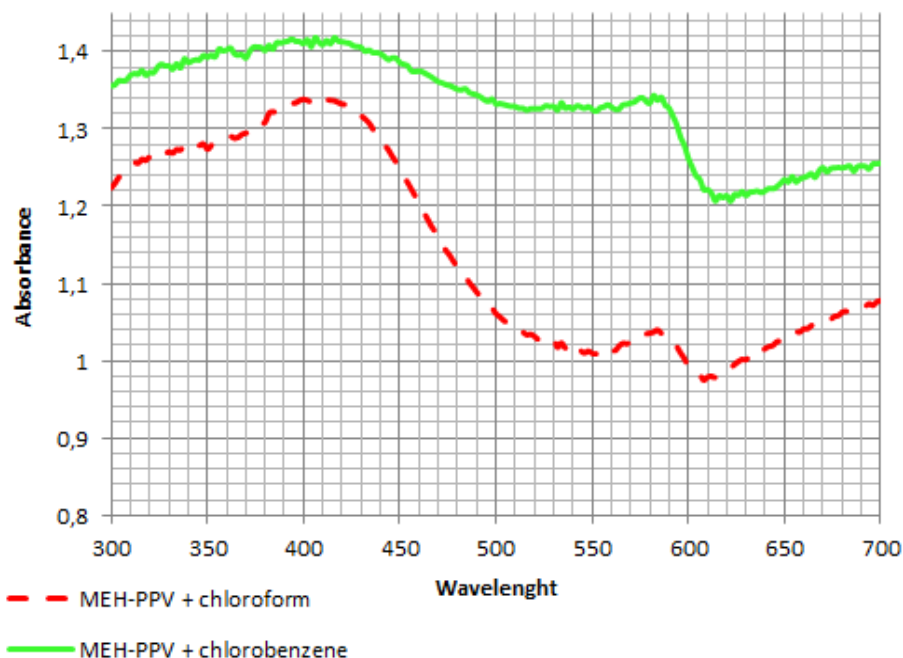
Rysunek 4. Obraz AFM 2D(a) i 3D(b) topografii powierzchni cienkiej warstwy TiO_2 osadzonej metodą wirową
 Figure 4. The AFM surface topography image 2D(a) and 3D(b) TiO_2 thin film deposited by spin coating method



Rysunek 5 Topografia powierzchni cienkiej warstwy MEH-PPV osadzonej metoda wirową: a) roztwór z chlorobenzenem, b) roztwór z chloroformem

Figure 5. The AFM surface topography image of thin film MEH-PPV deposited by the spin coating method obtained from a) solution with chlorobenzene; b) solution with chloroform

Na rysunku 6 przedstawiono wykres absorpcji światła w funkcji długości fali dla cienkich warstw MEH-PPV rozpuszczonych przy użyciu chlorobenzenu oraz chloroformu. Kształt krzywej absorpcji w obu przypadkach jest bardzo podobny, a jej maksima występują przy długości fali 410 i 590 nm.



Rysunek 6. absorpcja światła w funkcji długości fali dla cienkich warstw MEH-PPV osadzonych metoda wirową

Figure 6. Spectral absorbance curve as a function of wavelength for MEH-PPV thin films deposited by the spin coating method

3. PODSUMOWANIE

Metoda zol-żel wykorzystywana jest przede wszystkim do wytwarzania ceramiki tlenkowej (np. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3). Powłoki tlenkowe mogą być stosowane do ochrony szkła przed działaniem czynników korozyjnych (powłoki ochronne), poprawiać parametry wytrzymałościowe, nadawać szkłom szczególne własności optyczne (powłoki refleksyjne, antyrefleksyjne, barwne, luminescencyjne itp.) a także modyfikować przewodnictwo powierzchniowe szkła (warstwy przewodzące, półprzewodzące). Metoda zol-żel umożliwia otrzymywanie nanoproszków ceramiki węglowej (np. NbC, TaC, Cr_3C_2 , ZrC, SiC, TiC, VC).

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost wykorzystania cienkich przewodzących warstw organicznych. Są one znane już od połowy XIX wieku, lecz ich znaczenie praktyczne do niedawna było niedoceniane. Ze względu na szerokie możliwości zastosowania metody zol-żel nadal stanowi ona atrakcyjny i nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej, w tym przede wszystkim inżynierii powierzchni.

LITERATURA

1. M. Wysięcki, A. Biedunkiewicz, Wytwarzanie nanometrycznych węglików i azotków tytanu metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa*, 6/2003.
2. M. Wysięcki, P. Noworol, A. Biedunkiewicz, Otrzymywanie proszków TiC/VC metodą zol-żel, 6/2003.
3. A. Biedunkiewicz, Charakterystyka powłok TiC wytworzonych techniką zol-żel na ceramice tlenkowej 5/2002.
4. J. Głuszek, Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1998.
5. M Langlet, A Kim, M Audier, C Guillard, J.M Herrmann, Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols, *Thin Solid Films*, 429/1-2, 1 April 2003.
6. M. Walczak, J. Bienias, Struktura powłok SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wytwarzanych metodą zol-żel, *Eksploatacja i niezawodność*, 2/2004.
7. Y. Dong, Q. Zhao, S. Wu, X. Lu, Ultraviolet-shielding and conductive double functional films coated on glass substrates by sol-gel process *Journal of Rare Earths*, Volume 28, Supplement 1, December 2010.
8. M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO_2 /metal substrates by sol-gel and dip coating, *Ceramics International*, 33/4, May 2007.
9. M Langlet, A Kim, M Audier, C Guillard, J.M Herrmann, Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols, *Thin Solid Films*, 429/ 1-2, 1 April 2003.
10. K. Hwang, J. Song, B. Kang, Y. Park, Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates, *Surface and Coatings Technology*, 123/ 2-3, 24 January 2000.