



## Wytworzenie oraz charakterystyka cienkich warstw SiO<sub>2</sub> osadzonych metodą wirową na szkle

J. Sitek<sup>a</sup>, M. Szindler<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
email: jakub.w.sitek@gmail.com

<sup>b</sup> 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:** Celem niniejszej pracy było wytworzenie i zbadanie nanometrycznych warstw SiO<sub>2</sub> na szkle metodą wirową. Zbadano wpływ stężenia prekursora oraz prędkości wirowania podłoża na własności warstw. Otrzymane warstwy zbadano na mikroskopie sił atomowych, mikroskopie konfokalnym oraz spektrometrze UV-VIS.

**Abstract:** The aim of this work was to create and investigate nanometrical SiO<sub>2</sub> thin films on glass by spin coating method. The influence of precursor concentration and spin speed on the properties of thin films was examined. Prepared thin films were investigated on AFM, confocal microscope and UV-VIS spectrometer.

**Słowa kluczowe:** cienkie warstwy, tlenek krzemu, *spin coating*, technika wirowa, mikroskop konfokalny, AFM, spektrometr UV-VIS

### 1. WSTĘP

Jedną z metod *bottom-up*, umożliwiającą otrzymanie cienkich warstw, jest metoda zol-żel. Można wyróżnić kilka technik zol-żelowych, jak np. technikę zanurzeniową czy natryskową, jednak w tej pracy skupiono się na technice wirowej. Pozwala ona na uzyskiwanie cienkich warstw o grubościach od 200 μm do poniżej 1 nm. W technice wirowej roztwór jest przygotowany poprzez rozpuszczenie prekursora w rozpuszczalniku, który w trakcie wirowania podłoża odparowuje. Roztwór jest nakrapiany na wcześniej przygotowane podłoże, a następnie jest ono wprawiane w ruch obrotowy. Ciecz rozplywa się radialnie wskutek działania siły odśrodkowej, a nadmiar jest wyrzucany z krawędzi podłoża. Warstwa staje się coraz cieńsza do momentu uzyskania równowagi między siłami kohezji materiału a siłą odśrodkową lub do momentu przejścia w stan podobny do stałego, spowodowany gwałtownym wzrostem lepkości cieczy z powodu odparowania rozpuszczalnika. Finalna grubość warstwy zależy w dalszej części procesu głównie od stopnia odparowania rozpuszczalnika [1,2].

Matematyczny opis zjawiska jest bardzo skomplikowany ze względu na wzajemną relację reologii cieczy i procesu odparowania rozpuszczalnika. Wzór jest widoczny poniżej [2]:

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

gdzie:

$h$  – szacowana grubość cienkiej warstwy pod koniec procesu,

$h_0$  – początkowa grubość warstwy,

$\omega$  – prędkość obrotowa próbki,

$\eta$  – lepkość roztworu,

$t$  – czas wirowania.

To równanie można także przedstawić w innej formie, uwzględniając przy tym pierwszą fazę, w której nadmiar roztworu jest usuwany i następuje zwiększenie lepkości cieczy (równanie 2) oraz fazę, w której następuje odparowanie rozpuszczalnika (równanie 4).

$$h_w = \left[ \left( \frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k (x_1^0 - x_{1\infty}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

gdzie:

$h_w$  – grubość mokrej warstwy,

$\eta_0$  – lepkość początkowa,

$\rho$  – gęstość roztworu,

$x_1^0$  – początkowa ilość rozpuszczalnika w roztworze,

$x_{1\infty}$  – ilość rozpuszczalnika w stanie równowagi,

$k$  – współczynnik przemieszczania się masy, który jest dany wzorem (3):

$$k = \left( \frac{cD_g}{v_g^2 \rho} \right) \left( \frac{p_1^0 M_1}{RT} \right) \omega^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

gdzie:

$c$  – stała zależna od liczby Schmidta fazy gazowej,

$D_g$  – dyfuzyjność rozpuszczalnika w fazie gazowej,

$v_g$  – kinetyczna lepkość fazy gazowej,

$p_1^0$  – ciśnienie czystego rozpuszczalnika w temperaturze  $T$ ,

$R$  – stała gazowa.

Kolejna faza pocieniania warstwy zachodzi jedynie dzięki odparowaniu rozpuszczalnika i wyrażona jest ona wzorem (4):

$$h_f = (1 - x_1^0) h_w \quad (4)$$

gdzie:

$h_f$  – końcowa grubość warstwy [2].

Technika wirowa jest powszechnie znana jako sposób otrzymywania materiałów monolitycznych, włókien oraz cienkich warstw do zastosowań optycznych. Wśród technik zol-żel można wyróżnić 3 główne, wyróżnione ze względu na mechanizm powstawania żelu:

żelowanie roztworów koloidalnych proszków (metoda 1), hydrolizę i polikondensację alkoholowych albo azotanowych prekursorów, po których następuje nadkrytyczne schnięcie żelu (metoda 2) oraz hydroliza i polikondensacja prekursorów alkoholowych, po których następuje starzenie oraz suszenie na powietrzu atmosferycznym (metoda 3) [3].

Zol to inaczej mówiąc mieszanina dyspersyjnych cząstek koloidalnych w cieczy, które mają rozmiar między 1 a 100 nm. Żelem nazywa się wzajemnie połączoną, sztywną sieć z porami o rozmiarach submikrometrycznych, składającą się z łańcuchów polimerowych, których średnia długość przekracza mikrometr. Ze względu na strukturę żele można podzielić na 4 kategorie: pierwsza to uporządkowana struktura warstwowa, druga to nieuporządkowana sieć polimerowa o wiązaniach kowalencyjnych, trzecia to sieć polimerowa, powstała poprzez fizyczną agregację, w większości nieuporządkowana oraz czwarta, czyli częściowo zdefektowane struktury [3÷6].

Żel, zawierający krzem, można uformować na dwa sposoby: metodą pierwszą, czyli wzrost sieci z koloidalnych cząstek lub też poprzez jednoczesną hydrolizę i polikondensację prekursora organometalicznego we wzajemnie połączoną sieć (metody 2 i 3) [3,7,8].

## 2. PRZEBIEG BADAŃ

W niniejszym artykule opisano proces, wykorzystujący metody hydrolizy i polikondensacji azotanowych prekursorów oraz hydrolizy i polikondensacji alkoholowych prekursorów. Do otrzymania warstw SiO<sub>2</sub> jako prekursora użyto TEOS (tetraetoksylan, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). Aby uzyskać żel, mieszano TEOS z wodą, w wyniku czego zachodzi hydroliza, zgodnie ze wzorem (5):



Tak powstały wodorotlenek krzemu kondensuje, tworząc wiązania ≡Si–O–Si≡, a jako produkt uboczny powstaje woda. Do tak utworzonych łańcuchów dołączane są grupy ≡Si–OH, które w końcowym etapie polikondensacji tworzą sieć złożoną z cząstek SiO<sub>2</sub>. Otrzymana w ten sposób sieć, po odparowaniu rozpuszczalnika, staje się porowata [3,9,10].

Badanie polegało na wytworzeniu nanometrycznych warstw SiO<sub>2</sub> na szkle metodą wirową oraz następnie porównanie ich własności w zależności od przyjętych parametrów wytwarzania. Pierwszym krokiem było przygotowanie podłoża dla warstw. Aby je otrzymać, diamentowym rysikiem przecięto szkła laboratoryjne, uzyskując płytki o wymiarach ok. 2x2,5 cm. Następnie podłoża oczyszczono. Do tego celu użyto myjki ultradźwiękowej firmy Intersonic. Podłoża odtłuszczono w wodzie dejonizowanej, acetonie i na końcu w metanolu.

Do każdej z trzech przygotowanych zlewek nalano 1 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu etylowego, a następnie dodano odpowiednio 0,06, 0,15 oraz 0,21 ml prekursora, a jako rozpuszczalnika dodano po 0,09 ml kwasu octowego (CH<sub>3</sub>COOH). Objętości substancji dozowano przy użyciu mikropipetora.

Do nanoszenia warstw dwutlenku krzemu techniką wirową użyto urządzenia *spin coater* firmy Laurell, model WS-650-23B. Dla każdego ze stężeń użyto 4 prędkości wirowania podłoża: 1000, 2000, 3000 oraz 12000 obr./min, w efekcie czego uzyskano 12 próbek. Próbkę oznaczono jako ZxY, gdzie Z to ilość prekursora, mierzona w dziesiątkach µl, użytego do przygotowania roztworu, a Y to wartość prędkości obrotowej [10].

Próbki zbadano przy użyciu trzech urządzeń. Pierwszym z nich był konfokalny mikroskop LSM 5 EXCITER firmy Zeiss na którym sprawdzono, czy uzyskana warstwa w skali mikrometrycznej jest ciągła.

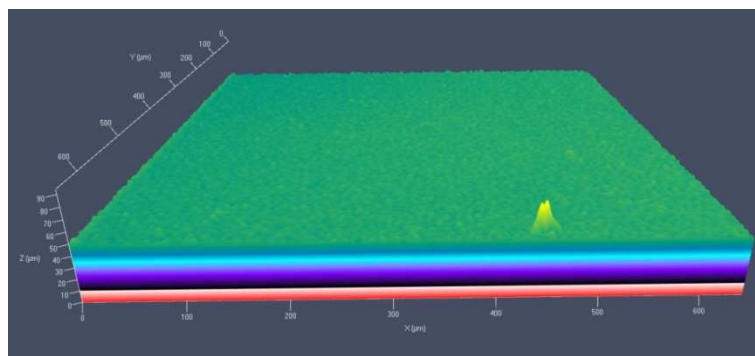
Kolejnym badaniem, któremu poddano próbki, było badanie topografii powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych firmy Park Systems, model XE-100. Wszystkie badania było prowadzone w trybie bezkontaktowym [11].

Próbki ponadto poddano badaniom na spektrometrze UV-VIS firmy Thermo Scientific, model Evolution 220. Zbadano zdolność absorpcji próbek.

### 3. WYNIKI

Przygotowane próbki poddano badaniom, sprawdzającym jaki wpływ na własności warstw mają przyjęte stężenia oraz zadana prędkość obrotowa.

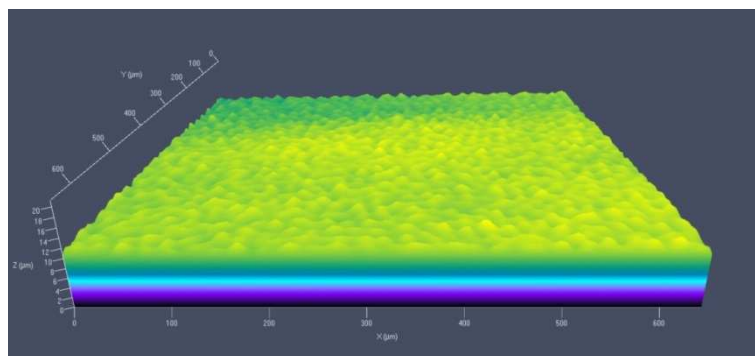
Na początku zbadano ogólną topografię próbek na mikroskopie konfokalnym. Na rysunku 1 widoczna jest topografia próbki 6x1000. Na poniższym rysunku widać, że badana próbka cechuje się dużą równomiernością powierzchni w skali makroskopowej. Widoczny jest jeden pik, lecz prawdopodobnie jest to zanieczyszczenie.



Rysunek 1. Topografia próbki 6x1000

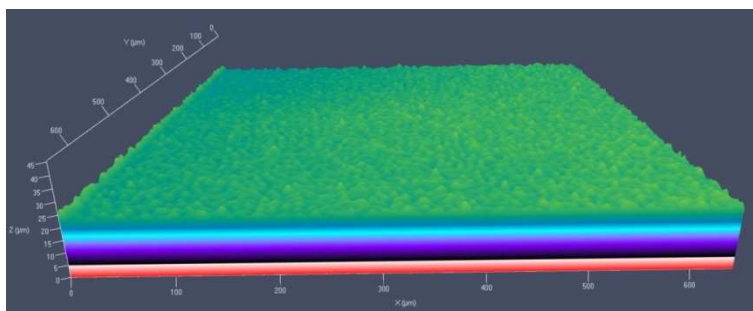
*Figure 1. The topography of the 6x1000 sample*

Na rysunkach 2÷6 widoczne są topografie próbek 6x2000, 15x1000, 21x1000, 21x3000 oraz 21x12000. Na poniższych zdjęciach udokumentowano, że nierówności na powierzchni próbek są małe, niezależnie od zastosowanej prędkości wirowania podłoża. Warstwa jest ciągła, bez przerw i uszkodzeń, ponadto rozkład nierówności jest równomierny.

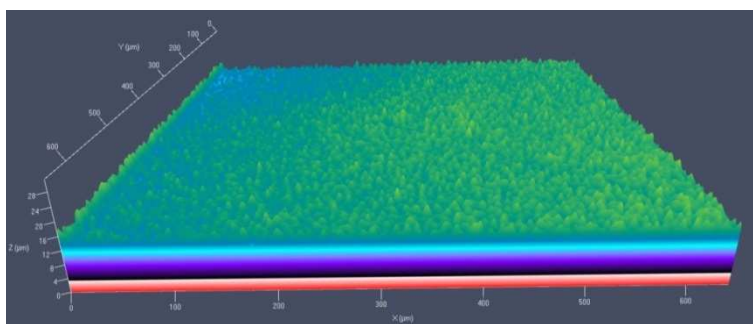


Rysunek 2. Topografia próbki 6x2000

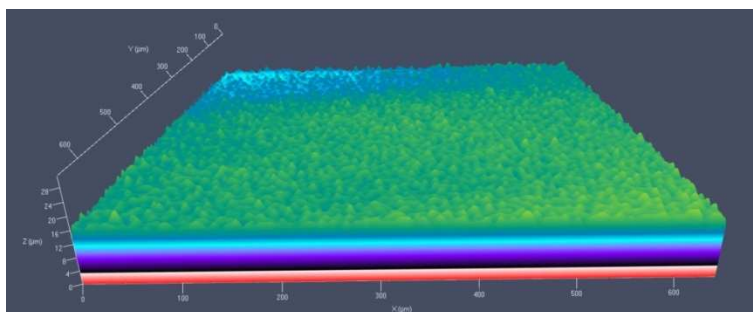
*Figure 2. The topography of the 6x2000 sample*



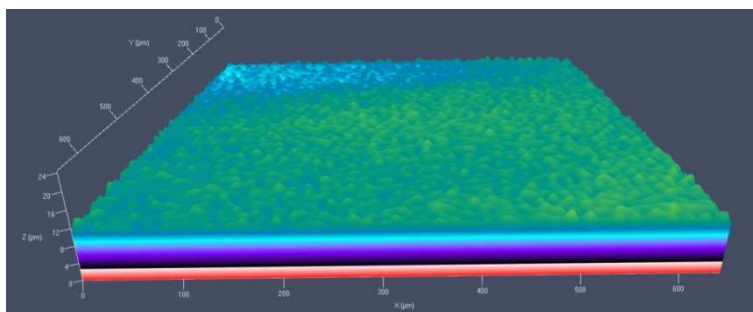
Rysunek 3. Topografia próbki 15x1000  
*Figure 3. The topography of the 15x1000 sample*



Rysunek 4. Topografia próbki 21x1000  
*Figure 4. The topography of the 21x1000 sample*



Rysunek 5. Topografia próbki 21x3000  
*Figure 5. The topography of the 21x3000 sample*

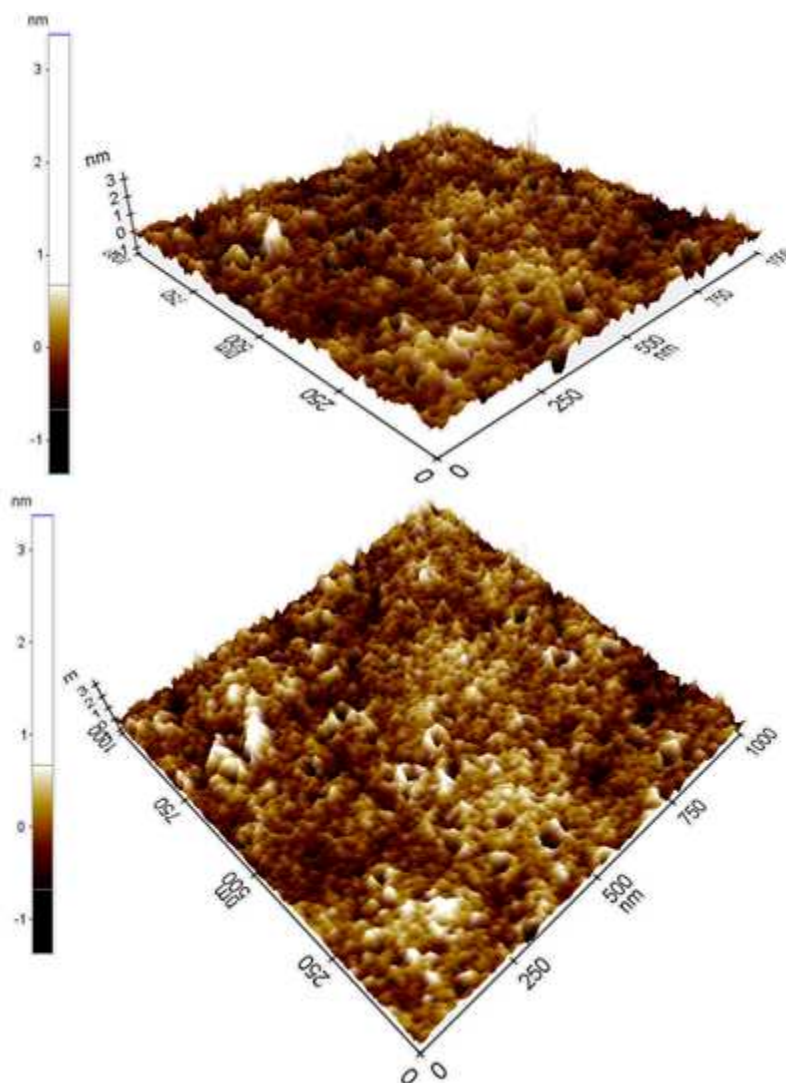


Rysunek 6. Topografia próbki 21x12000  
*Figure 6. The topography of the 21x12000 sample*

Dla próbek o stężeniu 0,21 ml można zauważyć, że nierówności są mniejsze wraz ze wzrostem prędkości wirowania podłoża.

Powierzchnię próbek zbadano również na mikroskopie sił atomowych. Można na nim uzyskać znacznie większą zdolność rozdzielczą, co w przypadku cienkich warstw nanometrycznych powinno umożliwić uzyskanie bardziej wiarygodnych rezultatów.

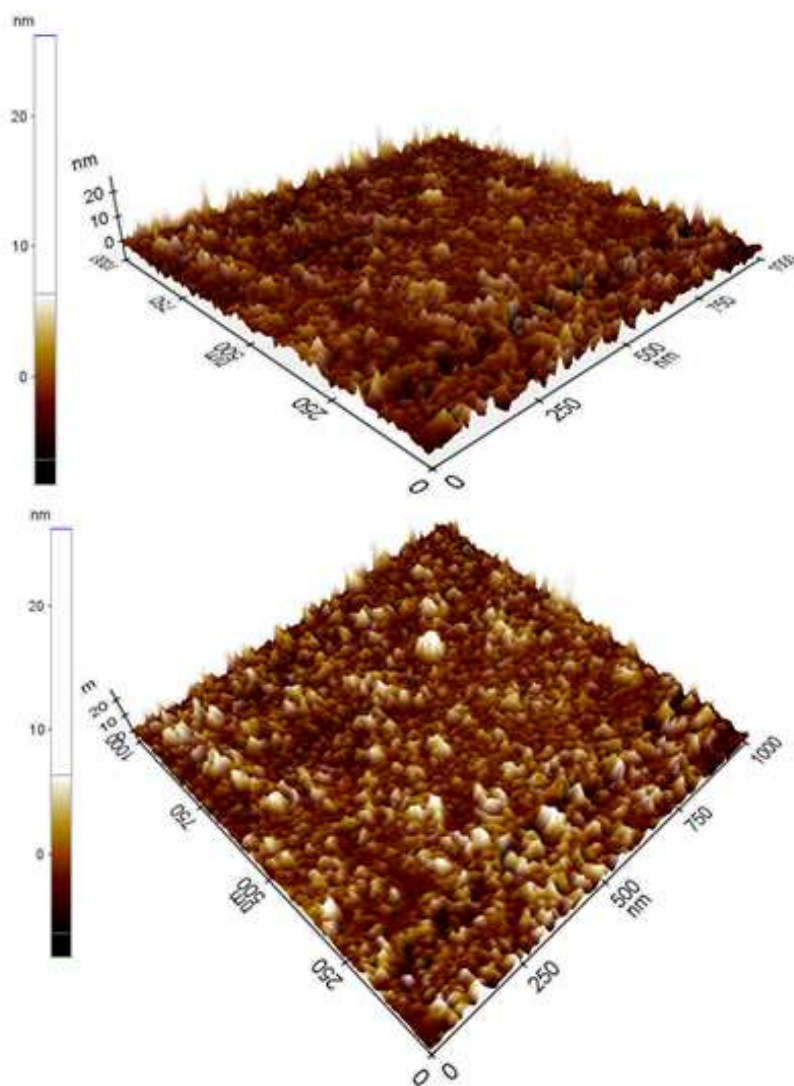
Na rysunku 7 widoczny jest obraz topografii warstw 6x1000. Ze zdjęć można odczytać, że nierówności na powierzchni próbki są rozmieszczone nierównomiernie i są skupione w klastrach. Wysokość nierówności oscyluje w okolicach 1÷2 nm.



Rysunek 7. Próbką 6x1000

Figure 7. Sample 6x1000

Topografia próbki 21x1000 (rys. 8) znacząco się nie różni od próbki 6x1000. Rozkład nierówności jest podobny jak w przypadku poprzedniej próbki, natomiast nie występują tutaj struktury krateru. Nierówności są wyraźniej porozdzielane, nie są skupione w klastrach. Różnica występuje w średniej wysokości nierówności. Dla próbki 21x1000 jest ona kilkakrotnie wyższa, oscylując w granicach 10 nm.



Rysunek 8. Próbką 21x1000

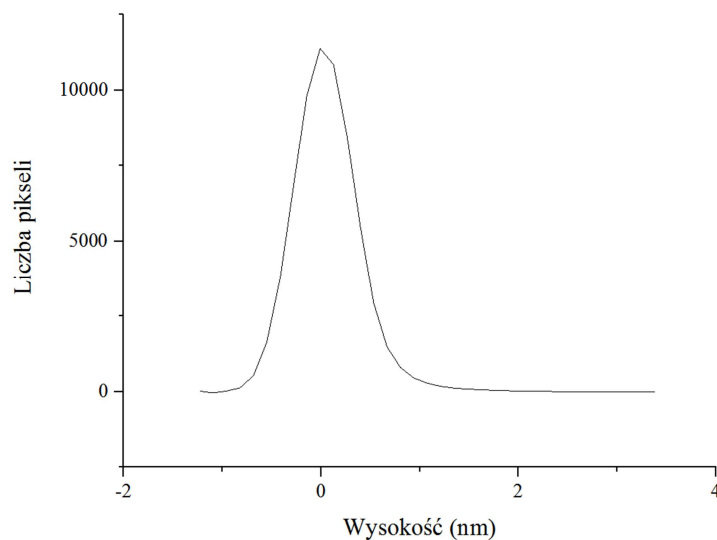
*Figure 8. Sample 21x1000*

Na rysunkach 9 oraz 10 widoczny jest rozkład wysokości nierówności na powierzchniach próbek 6x1000 oraz 21x1000. Krzywa rozkładu próbki 6x1000 jest bardzo równomierna, a przy tym rozkład jest symetryczny, przez co można przypuszczać, że uzyskana warstwa jest dobrej jakości.

Rozkład dla próbki 21x1000 ma kształt inny niż w przypadku próbki 6x1000. Jest on niesymetryczny, z przesunięciem maksimum do wartości ujemnych. Krzywa jest także znacznie szersza, rozciągając się od ok. -5 do 15 nm głębokości. Oznacza to, że warstwa jest znacznie gorszej jakości, ze względu na występowanie znacznych nierówności powierzchni oraz asymetryczności krzywej rozkładu.

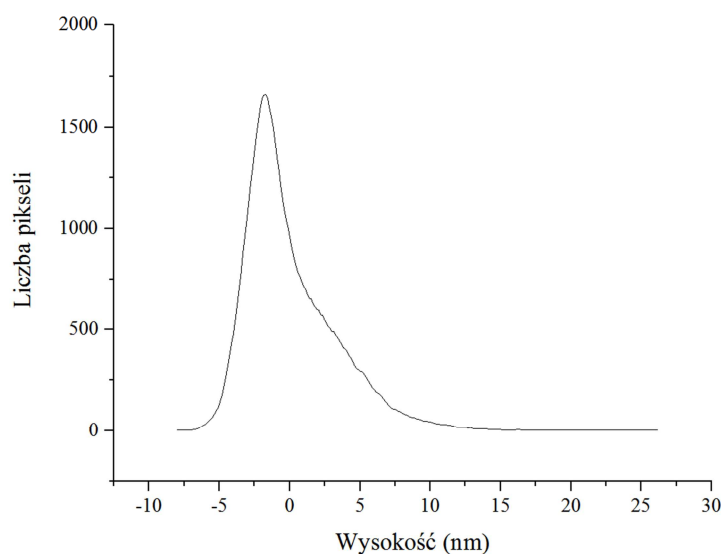
Na spektrometrze UV-VIS zbadane zostały próbki 6x1000 oraz 21x1000. Na rysunku 11 widoczne jest porównanie absorbancji próbek 6x1000 oraz 21x1000. Krzywe absorbancji dla obu próbek są do siebie podobne. Obie wykazują większą absorbancję w zakresie bliskiego

ultrafioletu niż w zakresie światła widzialnego, z widoczną granicą przy długości fali równej ok. 350 nm. W zakresie 350÷1000 nm krzywa jest zbliżona do funkcji liniowej, ze wzrastającą absorbancją w kierunku większych długości fal.



Rysunek 9. Rozkład nierówności dla próbki 6x1000

*Figure 9. Uneven distribution of sample 6x1000*

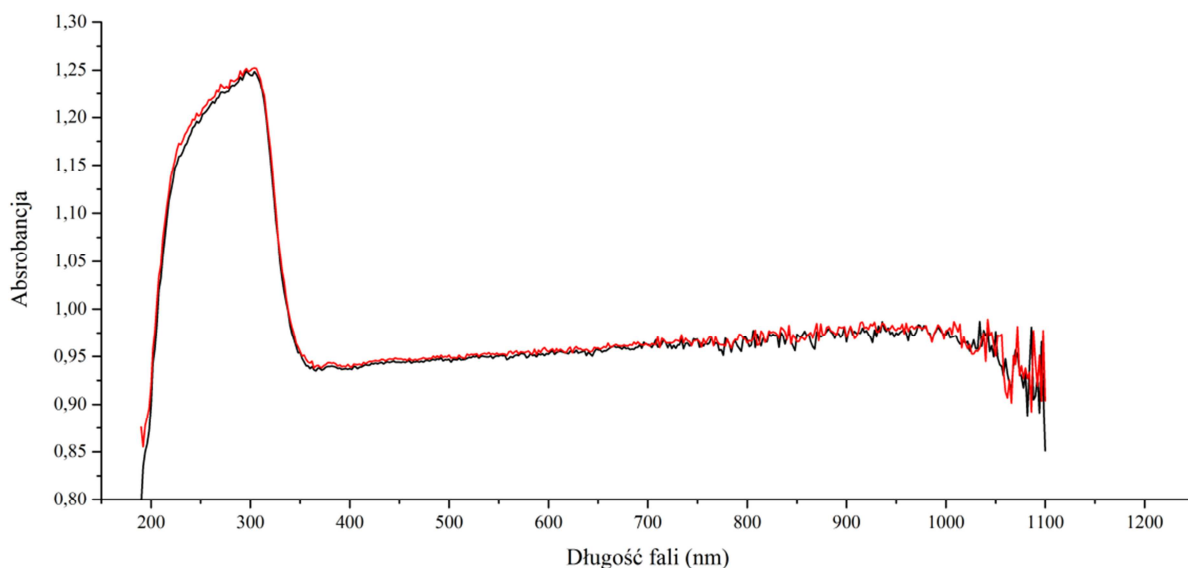


Rysunek 10. Rozkład nierówności dla próbki 21x1000

*Figure 10. Uneven distribution of sample 21x1000*

Z wykresu można odczytać, że próbka o większym stężeniu ma minimalnie większą absorbancję w stosunku do próbki 6x1000. Prawdopodobnie jest to związane z większą nierównością warstw oraz być może z większą grubością. W powyższych wykresach nie widać żadnych przesunięć długości fali, co jednoznacznie wskazuje na podobny skład chemiczny.





Rysunek 11. Porównanie absorbancji próbek 6x1000 (czarna krzywa) oraz 21x1000 (czerwona krzywa)

Figure 11. Comparison of absorbance of sample 6x1000 (black curve) and 21x1000 (red curve)

#### 4. WNIOSKI

W artykule opisano metodę zol-żel nakładania cienkich warstw SiO<sub>2</sub> na podłoże szklane. Zbadano wpływ obecności warstw na absorbancję. Zbadane warstwy charakteryzują się bardzo podobnymi własnościami optycznymi, co jednoznacznie wskazuje na podobną grubość warstw. Warstwy o niższym stężeniu prekursora wykazują nieznacznie odmienne własności optyczne niż te o większej zawartości TEOS w roztworze, na co wskazuje niższa wartość absorbancji. Nie występuje także przesunięcie krzywych absorbancji, zatem własności optyczne warstw są niemalże identyczne.

Zbadano także wpływ stężenia prekursora na własność cienkich warstw. Wraz ze wzrostem stężenia prekursora wzrasta średnia wysokość nierówności warstw. Ponadto, wyższe stężenie w stopniu nieznacznym pogarsza przepuszczalność światła. Z uzyskanych wyników nie można określić wpływu szybkości wirowania podłoża na własności cienkich warstw.

#### LITERATURA

1. D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering and Science* 38/12 (1998) 2039-2045.
2. Y.-Y. Huang, K.-S. Cho, Studies on the spin coating process of silica films, *Ceramics International* 29 (2003) 485-493.
3. L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chemical Review* 90 (1990) 33-72.
4. M.A. Fardad, Catalysts and the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel films, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 1835-1841.

5. G.-D. Kim, D.-A. Lee, J.-W. Moon, J.-D. Kim, J.-A. Park, Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process, *Applied Organometallic Chemistry* 13 (1999) 361-372.
6. S. Kawano, S. Tamaru, N. Fujita, S. Shinkai, Sol-gel polycondensation of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in sugar-based porphyrin organogels: inorganic conversion of a sugar-directed porphyrinic fiber library through sol-gel transcription processes, *Chemistry. A European Journal* 10 (2004) 343-351.
7. R. Brenier, A. Gagnaire, The sol-gel route of TEOS ozonation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 38 (2006) 37-46.
8. X. Zhang, Y. Wu, S. He, D. Yang, Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors, *Surface Coatings & Technology* 201 (2007) 6051-6058.
9. B. Gündüz, M Cavaş, F. Yakuphanoglu, Quality controlling of SiO<sub>2</sub> thin films by sol gel method, *Materiały 6-tego Międzynarodowego Sympozjum "Advanced Technologies Symposium"*, Turcja, 2011.
10. Strona internetowa: <http://www.laurell.com/>
11. Strona internetowa: <http://www.azonano.com/>