

# Využití metod sol-gel v materiálovém inženýrství

Ivana Kupská

---

Bakalářská práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2007/2008

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ivana KUPSKÁ**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Využití metod sol-gel v materiálovém inženýrství**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma využití metod sol-gel v materiálovém inženýrství. Vyjmenujte hlavní aplikační oblasti a blíže je specifikujte.
2. Provedte přípravu 3 zkušebních vzorků technického skla potaženého vrstvičkou metodou sol-gel na bázi silikátů.
3. Provedte charakterizaci smáčecích vlastností připravených vrstev.
4. Citujte veškerou použitou literaturu, včetně webovských stránek.
5. Výsledky měření zpracujte ve formě tabulek a grafů, určete také chyby měření.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan: Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, New York, Basel (1997).
2. J. D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk: Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. (2001).

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**  
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. srpna 2008**

Ve Zlíně dne 29. července 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



prof. Ing. Josef Janča, DrSc.  
*vedoucí katedry*

## ABSTRAKT

Příprava materiálů metodou sol-gel je v dnešní době často využívá v oboru povrchového inženýrství, hlavně pro své zpracování a relativně krátkou dobu přípravy. Bakalářská práce je zaměřena na přípravu polymerních povlaků právě touto metodou. Výchozí látkou, tedy prekurzorem byl tetraethoxyorthosilan (TEOS). Připravený povlak, byl nanášen na základní látku (substrát), která byla upravena plazmováním. Tento substrát byl dále technologií dip-coating připraven a sušen při teplotě 25°C. Vlastnosti a struktura výsledného materiálu, byla určena podle kontaktních úhlů smáčení a povrchových energií. Experimentální část se zabývá závislostí konstantních úhlů smáčení a povrchové energie na reakčních podmínkách.

Klíčová slova: metoda sol-gel, chemické reakce procesu sol-gel, SPIN coating, DIP coating, tetraethylorthosilan (TEOS), kontaktní úhel smáčení, SeeSystem

## ABSTRACT

Preparation of materials by means of sol-gel method is at the present time very often used technology in materials science of surfaces mainly due to the relatively short time for preparation and processing. Bc. Thesis is aimed on preparation of polymer based coatings by application of the latter method. As the starting material, i.e. the precursor was used tetraethoxyorthosilan (TEOS). Prepared coating was deposited on the base substrate surface which was plasma treated. This substrate was consecutively coated by dip coating method at 25°C. Properties and the structure of the final material were characterized by measuring static contact angles of wetting by means of sessile drop method measurements and by determination of the surface free energies. Experimental part deals with the dependence of the contact angles of wetting and of the surface free energy on reaction conditions.

Keywords: sol-gel method, chemical reactions of sol-gel process, SPIN rating, DIP rating, TEOS, contact angles of wetting, SeeSystem

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, PhD. za odbornou pomoc, rady a trpělivosti v průběhu psaní této práce. Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům za podporu při studium a také při vzniku bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci na téma “Využití metod sol-gel v materiálovém inženýrství“ pracovala samostatně a veškerou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně dne .....

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
<b>1 METODA SOL-GEL</b> .....	<b>9</b>
1.1 PRŮBĚH PROCESU SOL-GEL A OBECNÝ POSTUP .....	9
1.2 CHEMICKÉ REAKCE A MECHANISMY PROCESU SOL-GEL.....	10
1.2.1 Alkoxidy.....	11
1.2.2 Hydrolýza.....	11
1.2.3 Kondenzace .....	13
1.2.4 Gelovatění a stárnutí .....	13
1.2.5 Sušení a tepelné zpracování .....	14
1.3 VYUŽITÍ METODY SOL-GEL V PRAXI .....	14
<b>2 TENKÉ VRSTVY</b> .....	<b>17</b>
2.1 DEPOZIČNÍ PROCESY.....	17
2.2 TECHNOLOGIE NÁNOSU .....	19
2.2.1 DIP coating.....	19
2.2.2 SPIN coating .....	20
2.3 APLIKACE TENKÝCH VRSTEV.....	20
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>22</b>
<b>3 ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ SLOUČENINY A PŘÍSTROJE</b> .....	<b>23</b>
3.1 ZÁKLADNÍ LÁTKA .....	23
3.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	23
3.3 PŘÍSTROJE .....	23
<b>4 POSTUP PRÁCE A VLASTNOSTI PLAZMA SKLA</b> .....	<b>25</b>
4.1 U PLAZMATICKÉHO SKLA .....	25
4.2 SMÁČIVOST .....	26
4.3 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ .....	27
<b>5 PŘÍPRAVA SOLU A NÁSLEDNÝ NÁNOS</b> .....	<b>28</b>
5.1 TETRAETHYLORTHOSILAN KATALYZOVANÝ KYSELINOU CHLOROVODÍKOVOU.....	28
5.2 NANESENÍ SOLU TECHNIKOU DIP-COATING .....	28
<b>6 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH VZORKŮ</b> .....	<b>29</b>
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>31</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>32</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>34</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>35</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>36</b>

## ÚVOD

Příprava přesně definovaných povrchů jednak z hlediska jejich chemického složení, morfologie a topologie povrchové vrstvy, případně selektivní porosity a smáčivosti je jedna z industriálně významných oblastí studia v současnosti. Tyto materiály mají své uplatnění v široké oblasti aplikací jak v technické praxi, tak také v oblasti zdravotnictví a potravinářského průmyslu. Z tohoto důvodu tato bakalářská práce si klade za cíl shrnutí části stávajících výsledků přípravy materiálových povlaků metodou sol-gel a jejich základní charakteristiku pomocí fyzikálně-chemických metod.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**



## 1 METODA SOL-GEL

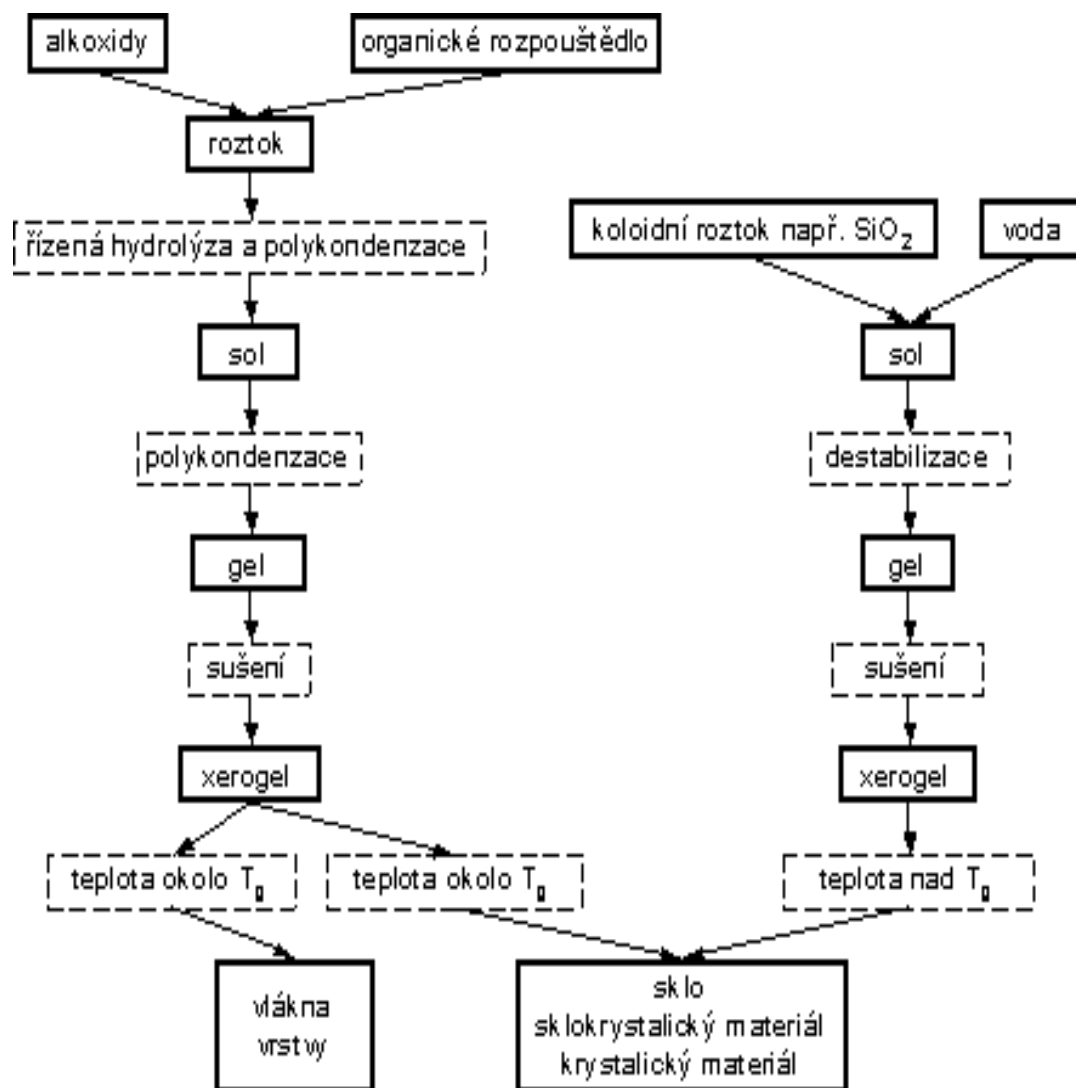
Pod pojem sol-gel je skryta velmi specifická skupina postupů na přípravu skelných a skelně krystalických a nebo krystalických materiálů. Společným znakem těchto postupů je homogenizace složek konečného produktu ve formě roztoku, jeho převod přes sol na gel a konečný produkt. [1,2]

Sol je tedy koloidní roztok charakterizován jako pevná látka v kapalině, je také koloidní suspenzí tak malých částic že nedochází k sedimentaci. Sol lze rozdělit na hydrosol a organosol. Toto dělení je podle spojitosti prostředí, u hydrosolů je spojitě prostředí voda a u organosolů je spojitě prostředí organická kapalina. Gel vytváří makromolekulární síť v 3D, která zachycuje kapalnou fázi a chová se viskózně. To znamená, že gel se chová jako pevná látka. [3]

Metoda sol-gel zahrnuje celou řadu postupů a cest až k výslednému materiálu, který vzniká chemickou reakcí za relativně nízké teploty a normálního tlaku. [4]

### 1.1 Průběh procesu sol-gel a obecný postup

V následujícím obrázku je popsán obecný průběh procesu sol-gel. Na počátku je roztok, který je tvořen vodou a kyselinou (nebo zásadou), kde probíhá hydrolýza a polykondenzace. Tímto vznikne sol, který se přemění na gel po nanesení a další polykondenzaci. Gel se po vysušení, což je po odstranění rozpouštědla přemění na tzv. xerogel a po tepelném zpracování na výsledný produkt. [5]

Obrázek 1: Obecné schéma procesu sol-gel a schéma s  $\text{SiO}_2$ 

## 1.2 Chemické reakce a mechanismy procesu sol-gel

V typickém sol-gel procesu je prekurzor (výchozí látka) podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly. První chemická reakce v procesu se nazývá hydrolýza, jak bylo zmíněno v předchozí kapitole. Dále následuje druhá reakce kondenzace. Další reakce je gelovatění a stárnutí a naposledy je to sušení a konečné tepelné zpracování. [3]

### 1.2.1 Alkoxidy

Alkoxidy jsou organické sloučeniny prvků a jsou výchozími látkami, tedy prekurzory pro metodu sol-gel. Suroviny pro nejpoužívanější alkoxidy jsou Si, Ti, Al, Zr z toho se nejvíce používají deriváty silanu - alkoxyxilany jako např.  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  – tetraethoxysilan (TEOS).

Alkoholy jsou deriváty uhlovodíků, v nichž je –OH skupiny připojena k uhlíkovému atomu, který není součástí aromatického kruhu. Dělíme je na primární, sekundární a terciární podle toho, kolik C—C vazeb má uhlíkový atom nesoucí hydroxylovou skupinu (1 vazba – primární, 2 vazby – sekundární, 3 vazby – terciární). K primárním alkoholům řadíme též metanol. Účinkem alkalických kovů tvoří alkoholy soli zvané alkoholáty nebo-li alkoxidy, které jsou přibližně stejně silné báze jako hydroxidy alkalických kovů. [4,6]

Alkyl (alkanyl) je uhlovodíkový zbytek, jednovazebný radikál obsahující jen uhlíkové a vodíkové atomy uspořádané do řetězce. Alkylly tvoří homologické řady s obecným vzorcem  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Mezi příklady je možno uvést methyl ( $\text{CH}_3\cdot$ ), který je odvozený z methanu a butyl ( $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ ), který je odvozený z butanu. Obvykle se nevyskytují samostatně, ale jako části rozvětvenějších řetězců organických molekul. Samostatně jde o volné radikály, které jsou extrémně reaktivní. Podle doporučení platných pro Česko od roku 2000 by název měl být alkanyl. [6]

Alkoxy je tedy ligand vzniklý odstraněním protonu z hydroxyly a alkoholu, mezi příklady je možno uvést methoxy ( $\text{OCH}_3\cdot$ ) a ethoxy ( $\text{OC}_2\text{H}_5\cdot$ ). Alkoxidy jsou proto nazývány jako chemické vazby kov-kyslík-uhlík. Musí se brát v potaz, že v této chemické vazbě jsou rozdílné elektronegativity daných atomů, které jsou polarizované. Míra polarizace závisí na elektronegativitě prvku, ale dále je ovlivněna indukčním efektem donoru elektronů z alkylové skupiny. Čím víc se zvyšuje elektronegativita prvku, tím větší je indukční efekt donoru elektronů alkylových skupin. [3]

### 1.2.2 Hydrolýza

Hydrolýza je chemická reakce nebo proces, ve kterém je molekula rozdělena do dvou částí působením s molekulou vody, který má chemický vzorec  $\text{H}_2\text{O}$ . V organické chemii, hydrolýza může být považována za zpáteční rychlost nebo protiklad kondenzace.

Je to reakce, ve které dva molekulární fragmenty jsou spojené pro každého, aby molekula vody produkovala. Hydrolýza může být vratná reakce, tak kondenzace a hydrolýza se mohou současně vykonávat a s rovnovážnou polohou určovat množství každého produktu. [6]

Hydrolytické reakce v procesu sol-gel nahrazuje alkoxidovou skupinu (OR) za hydroxylovou skupinu (OH). Kde se hydroxylové ionty vážou na kovový atom, tato závislost je znázorněna v následující rovnici (1).



Hydrolýzu můžeme urychlit přidáním katalyzátoru (HCl, kyseliny octové, KOH, aminy, atd.). Rychlost hydrolýzy je ovlivněna silou koncentrace kyseliny nebo základního katalyzátoru. Katalýza může být, kyselá a ta tvoří lineární makromolekuly (vlákna, vrstvy), nebo katalýza zásaditá, která vytváří kulovité částice (prášky, monolity). [1,3]

Obrázek 2: Kyselá a zásaditá katalýza

- **Acid-catalyzed**

- yield primarily linear or randomly branched polymer



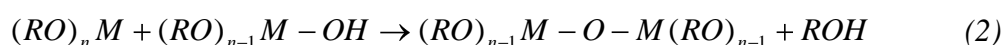
- **Base-catalyzed**

- yield highly branched clusters



### 1.2.3 Kondenzace

Následná chemická reakce je kondenzace, kterou jsem uvedla na příkladě s Si, protože se velmi využívá při metodě sol-gel. Tudiž silanové skupiny (Si-OH) vyrábí siloxanové řetězce (Si-O-Si) s vedlejším produktem vodou nebo alkoholem. Takže při kondenzaci v procesu sol-gel musí vzniknout vazba kov-kyslík-kov. Mohou nastat dva případy kondenzace, první z nich je *heterokondenzace*. Tako reakce probíhá mezi hydroxylovým a alkoxylovým ligandem, obecné vyjádření je v rovnici (2).



Druhý případ kondenzace je *homokondenzace*, tato kondenzace probíhá mezi hydroxylovými ligandy. V rovnici (3), je znázorněno obecné vyjádření.



Je třeba také zdůraznit, že přidáváním rozpouštědel do reakce za některých podmínek mohou podporovat esterifikace a depolymerace. Hlavní faktory, které ovlivňují hydrolyzy a kondenzační reakce v sol-gel procesu jsou především: pH, povaha a koncentrace katalyzátoru, molární poměr H<sub>2</sub>O/Si, teplota a čas reakce. [1,3,7]

Dalším stupněm v metodě sol-gel po hydrolyze a kondenzaci je gelovatění, nebo jinými slovy želatinace.

### 1.2.4 Gelovatění a stárnutí

Ihned po nanesení vrstvy solu dochází k postupnému odpaření rozpouštědla, to vede k reakci s vlhkostí z okolního prostředí a přechodu solu na tuhý gel. V chemickém vyjádření je to tak, že neprovázané částice solu se chytají do sítě, kterou tvoří gel. Gel má malou elasticitu ale vysokou viskozitu. Ale čím více se zesilovávají sol částice, tím větší je elasticita výsledného materiálu. Tento gel však obsahuje vedle složek budoucího materiálu

i vázané organické zbytky a velké množství hydroxylových skupin a je vysoce porézní. Vznik gelu při přípravě vrstev nebo vláken je velmi rychlý, naproti tomu při přípravě masivních vzorků touto metodou je technologicky nejobtížnější fází a navazující sušení je velmi časově náročné. [2,3]

Značný vliv na rychlost i vlastnosti vznikajícího gelu má teplota. Při vzrůstu teploty probíhá gelace rychleji. Ale intenzivnější tepelný pohyb při vyšších teplotách může být příčinou opětného přechodu gelu v sol. Také má značný vliv mechanické působení, např. míchání, které obvykle brání tvorbě gelu. [8]

U čerstvých gelů dochází k řadě samovolných jevů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. Při tomto ději, který se nazývá stárnutí, roste počet styčných bodů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje. Děj stárnutí se může také nazývat jako proces zrání. Část původně přítomné kapaliny, pro kterou již v gelu není místo, je vytlačována a odmísí se od gelu. Tento jev – vytékání kapaliny z gelu, který se nazývá synerese, lze pozorovat obzvláště u čerstvých gelů. Stárnutí gelů je možné urychlit zvýšením teploty, a nebo přidávkem elektrolytů. [8]

### 1.2.5 Sušení a tepelné zpracování

Sušením gelu při nižší teplotě (25°C - 100° C) se získá tzv. xerogel. Sušení probíhá jemně, aby se zabránilo popraskání, které je spojené s velmi nízkou propustností z pevné sítě. Dá se také odstranit rozpouštědlo za superkritických podmínek to znamená, že teplota je vyšší než kritická teplota pro dané rozpouštědlo a získáme tzv. aerogel. Tyto látky jsou velmi porézní a mají nízkou hustotu. Závěrečná fáze tepelného zpracování, by měla probíhat opatrně. Protože by se mohla odpařovaná kapalina usadit v pórech a tím by mohla způsobit popraskání výsledného materiálu. [3,9]

## 1.3 Využití metody sol-gel v praxi

Materiály vyrobené metodou sol-gel v současné době nachází své široké uplatnění v praxi, především pro přípravu speciálních vrstev (tenký filmů) a vláken, povlaků a velmi jemných prášků pro speciální keramiku. Největší oblastí jsou tenké filmy, které se

především uplatňují v materiálech na optiku, elektrooptických komponentech a ochranných a dekoračních povlacích. Díky vhodné viskozitě připraveného solu je možné připravit optická a ohnivzdorná keramická vlákna pro optické senzory a tepelnou izolaci.

Dále se využívají v praxi jemné homogenní keramické prášky, které lze získat srážením. Tyto prášky složené z jedné nebo více látek lze vyrobit v rozměrech v řádu mikrometrů a menších. Jemné prášky nacházejí uplatnění v zubařském průmyslu a biolékařství a dále kompozitní prášky se také často používají v zemědělství např. na herbicidy.

Pomocí sol-gel procesů lze snadno včlenit kovy nebo jejich oxidy do struktury zeolitů. Mezi další oblasti využití těchto materiálů patří keramické membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a reversní osmózu. [9]

Již řadu let se metodou sol-gel vyrábějí i velmi svérázné anorganicko-organické hybridní polymery, například s označením ORMOCER. V těchto materiálech jsou na atomy křemíku, titanu a dalších typicky anorganických prvků navázány různé organické funkční skupiny včetně fenyl nebo epoxyskupin. Tyto materiály slouží jako povlaky odolné proti poškrábání nebo jako materiál na brylová skla a optoelektronické povlaky. [2]

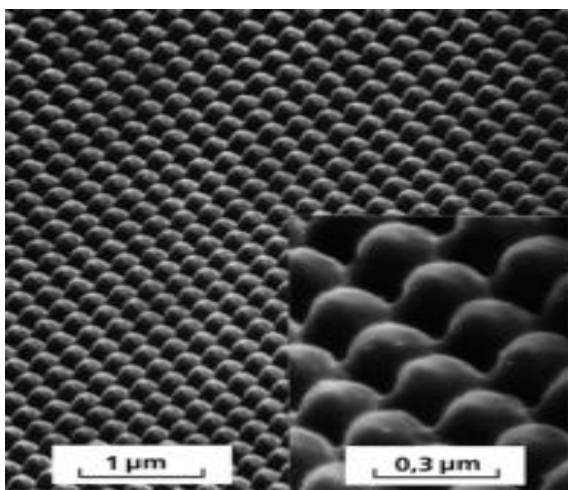
Metoda sol-gel má ale i své slabé stránky, a to zejména takové, že připravené gely mají nízkou hustotu a proto tyto materiály vykazují vysokou hodnotu objemového smršťování. Proto se tato metoda přípravy materiálů využívá zejména na výrobu práškových materiálů a tenkých povlaků, jak už bylo zmíněno v předcházejícím odstavci. [4]

Na následujících obrázcích je znázorněna tabulka skla upravená metodou sol-gel s antireflexními vlastnostmi. Jak je vidět, tak v horní části je upravena a v dolní části je bez povrchové úpravy. V dalším obrázku je znázorněna příprava periodické mikrostruktury v hybridní polymeru ORMOCER. [10]

*Obrázek 3: Sklo s antireflexními vlastnostmi*



*Obrázek 4: Struktura polymeru ORMOCER*

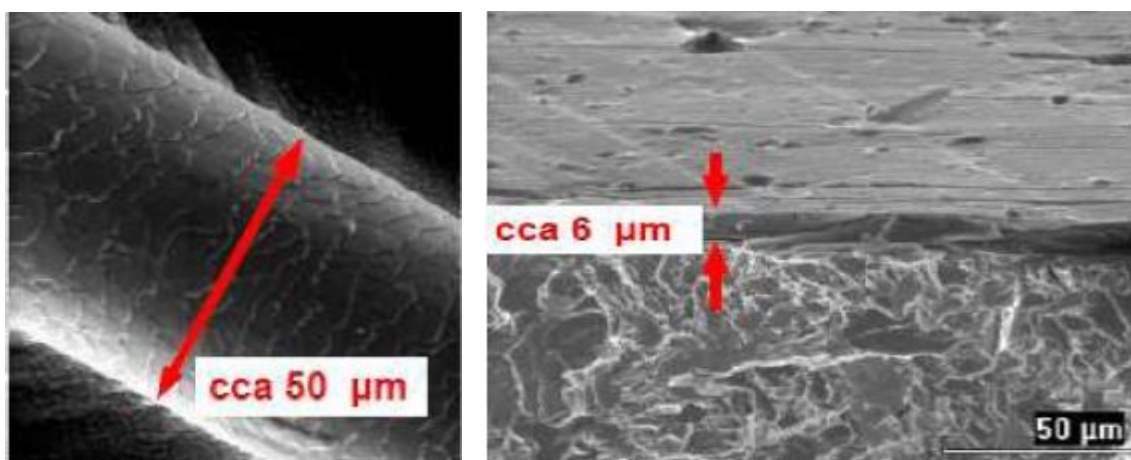




## 2 TENKÉ VRSTVY

Tenká vrstva je z hlediska depozice velmi podstatný termín. Jedná se o nanášení vrstvy materiálu o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů, která je vytvořena na základním materiálu tj. substrátu. Jen pro srovnání lidský vlas má tloušťku cca 50  $\mu\text{m}$ , tloušťka tenké vrstvy se může pohybovat i okolo 6  $\mu\text{m}$ . Proto se tenké vrstvy již řadu let používají k povrchovým úpravám. [11,12]

Obrázek 5: Porovnání tloušťky lidského vlasu s tenkou vrstvou



### 2.1 Depoziční procesy

Je to metoda přípravy tenkých vrstev na výsledný materiál, depozit je tedy povlak (nový povrch). Je vytvořen ze tří částí: vrstva – rozhraní – substrát. Vrstva společně se substrátem dosahuje nových specifických vlastností a chování. Před samotnou depozicí je nutná povrchová úprava základní látky (substrátu), tedy jeho očištění od organických a anorganických nečistot. Depoziční procesy nejsou tedy technologickou novinkou a používají se v jiných sférách výroby. Především ve strojírenství, medicíně a při vytváření dekorativních povlaků. Jedno z nejstarších využití aplikací tenkých vrstev depozicí je známo v oblasti řezných, střížných, tvarovacích a lisovacích nástrojů. Další velkou oblastí, kde lze využít depozice je lékařství a optika. [11,13]

Zdrojem deponovaného materiálu může být:

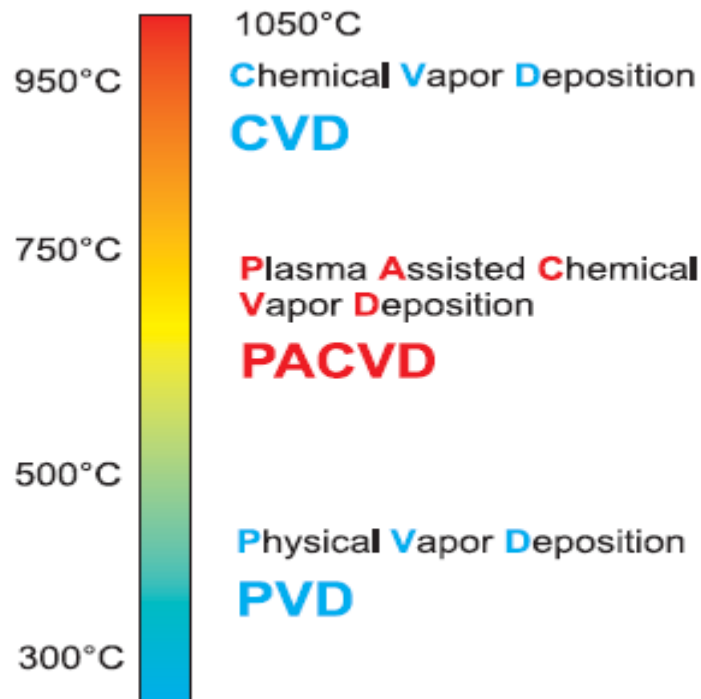
1. Kapalina – např. galvanické povlaky, suspenze sol-gel
2. Plyn – pára CVD, proud nabitých částic PVD
3. Tuhá fáze – prášky při plazmování pomocí stříkání

Základní procesy, kterými lze depozici dosáhnout, jsou tři. Princip může být fyzikální, chemický či plasmou. Na základě těchto principů se pro depoziční procesy používají zkratky:

- CVD – Chemical Vapor Deposition
- PVD – Physical Vapor Deposition
- PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

V následujícím obrázku, jsou znázorněny depoziční procesy s teplotami. [11,12,13]

Obrázek 6: Rozdělení základních depozičních procesů



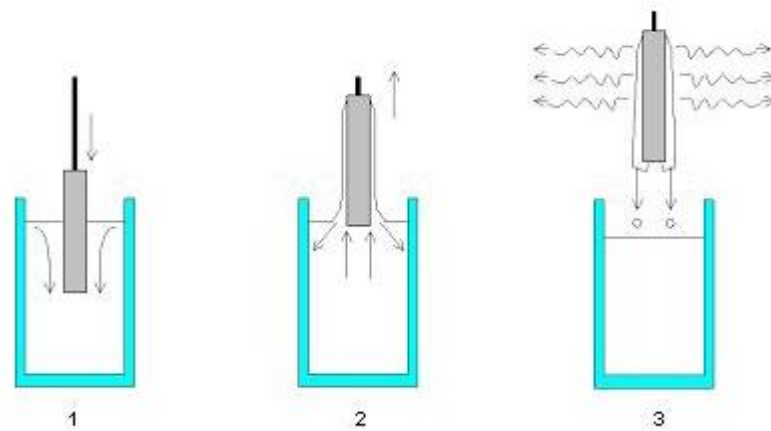
## 2.2 Technologie nánosu

Sol-gel proces patří mezi chemické principy v kapalně fázi. Existuje velká řada metod pro nanášení vrstev na substrát. Mezi nepoužívanější patří metoda DIP-coating a SPIN-coating. Další metody jsou například: flow-coating, spray-coating, capillary-coating a nebo roll-coating. Přesný popis těchto ostatních dalších metod je popsán v literatuře. [14]

### 2.2.1 DIP coating

Tento postup přípravy, je založen na ponoření substrátu do kapaliny a poté je hned vytahován konstantní rychlostí pod kontrolovanou teplotou a atmosférických podmínkách. Tloušťka povlaku je závislá na rychlosti. Tato technika lze rozdělit na 3 části, které jsou znázorněny v následujícím obrázku.

Obrázek 7: Příprava metodou DIP-coating



1. Ponoření substrátu do solu
2. Vytažení
3. Odpařování substrátu z povrchu

Tyto postupy se používají pro solární energetické systémy a antireflexní povlaky, ale hlavně se používá pro optické povlaky např. žárovky a zrcadla. [5,14]

### 2.2.2 SPIN coating

Tato metoda by se volně dala přeložit jako rotační nanášení. Substrát rotuje kolem vlastní osy, která by měla být kolmá na nanášenou vrstvu. Na tento rotující substrát je nanesen sol. Během rotování substrátu dochází k úletu přebytečné kapaliny. Se snižující se tloušťkou filmu klesá množství odletující kapaliny, jelikož roste množství netěkavých složek ve vrstvě a s tím i viskozita systému. Výhodou této metody je rovnoměrná tloušťka filmu, která se pohybuje v rozmezí od několika stovek nanometrů až do 10 mikrometrů. Tato metoda byla vyvinuta pro takzvaná skla „spin-on“, která se vyráběla pro mikroelektroniku nebo pro skla s rotační symetrií, např. optické čočky. V následujícím obrázku, je znázorněna příprava také ve 3 krocích jako v předcházející metodě DIP-coating. [5,14]

Obrázek 8: Příprava metodou SPIN-coating

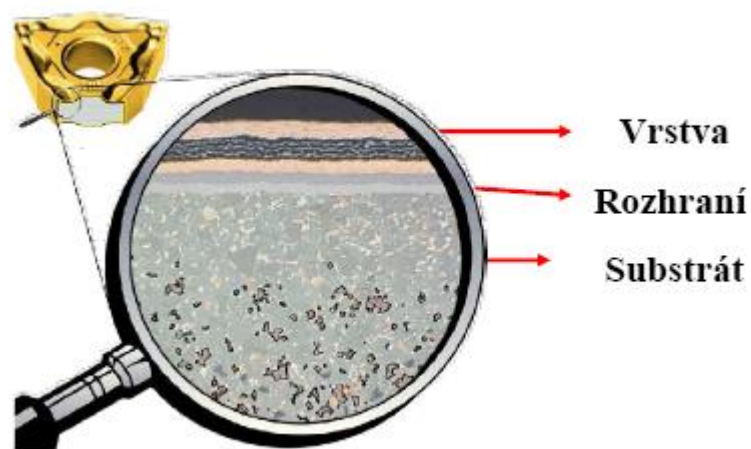


### 2.3 Aplikace tenkých vrstev

Zajímavé jsou tenké vrstvy průhledné ve viditelné oblasti záření a elektricky vodivé, hlavně z důvodu své aplikace. Lze je použít k povrchové úpravě skla nebo průhledných folií. Důležitou aplikací těchto vrstev jsou kvalitní přední elektrody v plochých displejích, přes které musí být vidět zobrazovaná informace. Tyto elektrody se používají u zobrazovacích površích např.: u LCD, plazmové televize, hodinkách, kalkulačkách atd.

Aplikaci můžeme rozdělit na 4 vrstvy, kde první by měla zajišťovat přilnavost. Druhá a třetí vrstva je proti oděru a antireflexní a čtvrtá (závěrečná) vrstva je tzv. vrstva čistá, která plní funkci estetickou. Deponované tenké vrstvy je třeba chápat jako systém, protože vrstva pro svoji tloušťku dosahuje společně se substrátem specifických vlastností a chování. Tenké vrstvy mají od objemových materiálů rozdílné vlastnosti. [12]

*Obrázek 9: Znárodnění tenké vrstvy na materiálu*



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ SLOUČENINY A PŘÍSTROJE

#### 3.1 Základní látka

Jako základní látka byla použita podložní sklíčka do mikroskopu o velikosti 76x26x1 mm. Toto sodno-vápenné sklo neobsahovalo žádné zbytky chemikálií.

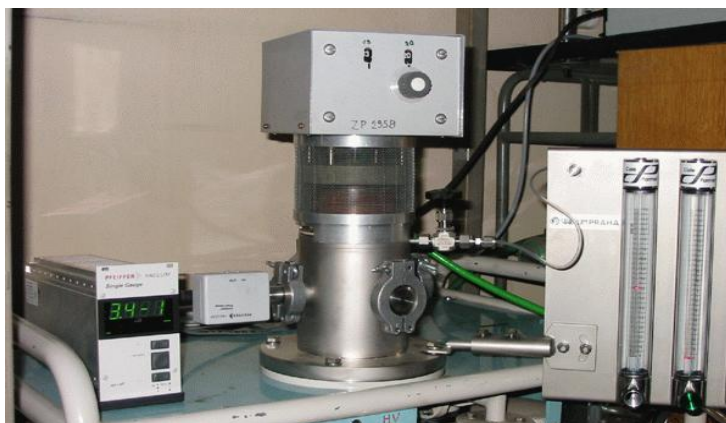
#### 3.2 Použité chemikálie

- Tetraethylorthosilan - ( $C_8H_{20}O_4Si$ )
- Kyselina chlorovodíková - (HCl)
- Etylenglykol -  $C_2H_6O_2$
- Etanol -  $C_2H_6O$
- Glycerol -  $C_3H_8O_3$

#### 3.3 Přístroje

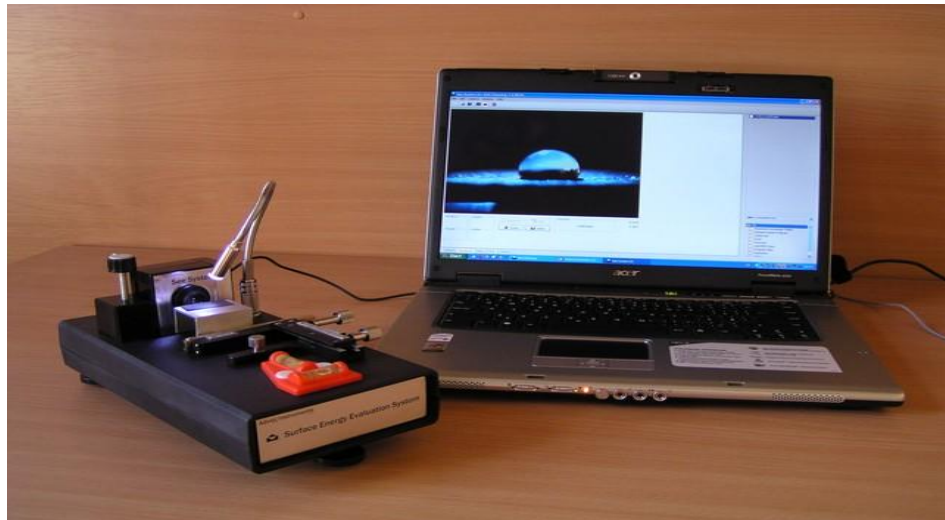
- **Plazmochemický reaktor** VAKUUM Praha, tento přístroj umožňuje opracování materiálů v atmosféře Ar, N<sub>2</sub>, vzduchu, kyslíku a jejich směsí. [15]

Obrázek 10: Plazmochemický reaktor



- **See Systém** (Surface Energy Evaluation System) vybavený CCD kamerou, přístroj byl vyvinutý na Ústavu fyzikální elektroniky v Brně. Tento přístroj umožňuje stanovení povrchové energie metodou sedící kapky a vyhodnocuje na základě více teorií. [16]

*Obrázek 11: See Systém*



- **Mikrokondenzační sušící zařízení** (MCDS) sušící zařízení vyvinuto na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství FT Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. [15]



## 4 POSTUP PRÁCE A VLASTNOSTI PLAZMA SKLA

Úkolem praktické části bakalářské práce bylo, prozkoumat vliv povrchové úpravy základní látky na vlastnosti tzv. nastávajícího povlaku. Proto bylo sklíčko upraveno plazmovým opracováním povrchu.

### 4.1 U plazmatického skla

Před plazmováním, bylo sklíčko očištěno, aby zde nebyli žádné nečistoty. Dále bylo umístěno do plazmochemického reaktoru VAKUUM na Petriho misce. Průběh plazmování probíhalo po dobu 10 minut, při elektrickém výkonu 6 – 10 W a tlaku 0,4 mBa. Proces byl prováděn ve vzduchu o průtoku 15 dílců průtokoměru Cole Palmer. Po plazmování povrchu prvního vzorku byly změřeny kontaktní úhly smáčení metodou sedící kapky. Tato metoda se provádí pomocí softwaru SeeSystem, kde smáčecí kapalina byla voda. Tento systém je vybaven CCD kamerou, která měří obraz kapky kapaliny na povrchu základní látky. Kontaktní úhel se měří z menisku základní látka – kapalina. Objem kapky musí být stejný, pro přesné změření kontaktních úhlů. Jako další smáčecí kapaliny při druhém plazmování byly použity glycerol a etylenglykol. Měření kontaktních úhlů mělo zjistit, zda bylo oplazmování rovnoměrné z obou stran vzorku.

*Tabulka 1: První plazmování vzorku na Petriho misce - KÚS*

číslo měření	vrchní část kontaktního úhlu	spodní část Kontaktního úhlu
1	32,87	18,32
2	30,85	19,37
3	31,32	20,51
4	33,63	21,86
5	32,29	17,75
<b>průměr</b>	<b>32,29 ± 1,07</b>	<b>19, 56 ± 1,49</b>

Tabulka 2: Druhé plazmování vzorku – průměrné hodnoty KÚS pro tři kapaliny

	plazma sklo
voda	<b>26,35 ± 1,71</b>
glycerol	<b>32,34 ± 1,21</b>
etylenglykol	<b>22,26 ± 0,44</b>

Dále byla spočítána povrchová energie podle Owens-Wendt modelu, kde bylo zahrnuto do výpočtu hodnoty kontaktních úhlů dvou smáčecích kapalin: etylenglykol a voda. Celková povrchová energie je rozdělena do dvou složek, které se sčítají. První je polární složka  $\gamma_{AB}$  a druhá je nepolární složka  $\gamma_{LW}$ .

$$\gamma_{cel} = \gamma_{AB} + \gamma_{LW} \quad (4)$$

- $\gamma_{LW}$  vyjadřuje disperzní části
- $\gamma_{AB}$  vyjadřuje acidobazické části

Tabulka 3: Hodnoty povrchové energie použitím modelu Owens-Wendt

základní látka	Owens-Wendt model		
	Celková energie [mJ/m <sup>2</sup> ]	Polární složka [mJ/m <sup>2</sup> ]	Nepolární složka [mJ/m <sup>2</sup> ]
plazma sklo	<b>70,23</b>	<b>66,55</b>	<b>3,68</b>

## 4.2 Smáčivost

Smáčivost je určena povrchovým napětím na kapalině. Čím větší je povrchové napětí na kapalině, tím větší je krajový úhel - úhel smáčení  $\nu$ . Styčná plocha kapky kapaliny a povrchu tuhé látky – částice – je menší, možnost smáčení částice se snižuje. Pokud je teoreticky úhel  $\nu = 0^\circ$ , je částice dokonale smáčena, je-li  $\nu = 180^\circ$ , je částice nesmáčena. Za dobře smáčené jsou považovány látky s okrajovým úhlem  $\nu = 0 - 90^\circ$ . Povrchové napětí kapalin lze významně snížit zvýšením teploty. [17]

### 4.3 Kontaktní úhel smáčení

Kontaktní úhel smáčení udává kvantitativní vyjádření rozsahu smáčivosti pevných látek kapalinami. Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka – kapalina. Když je hodnota kontaktního úhlu vysoká, vypovídá to o nedostatečné smáčivosti. A naopak nízká hodnota kontaktního úhlu odpovídá o povrchu dobře smáčeném. [18]

## 5 PŘÍPRAVA SOLU A NÁSLEDNÝ NÁNOS

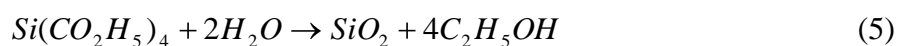
Vzorek solu byl připravován na bázi kovového alkoxyly, přesněji z alkoxysilanu. Ze skupiny alkoxysilanů byl vybrán jako nejvhodnější zástupce tetraethylorthosilan (TEOS). Pro lepší hydrolyzu byl TEOS katalyzován pomocí kyseliny chlorovodíkové.

### 5.1 Tetraethylorthosilan katalyzovaný kyselinou chlorovodíkovou

Vzorek solu byl připraven smícháním 7,6 ml TEOS s 2,4 ml 0,04 mol/l HCl a byl míchán po dobu 10 minu při 25°C. Poté byl tento hydrolyzovaný sol přidán k 15 ml etanolového roztoku obsahujícího 3,75 ml 0,04 mol/l HCl. U zkušební vzorku se musela zjistit doba, při které sol samovolně zgelovatí při teplotě 25°C. Důvodem zjištění doby, bylo ověření, zda bude možné provést proces nanášení solu ještě v nezglavatělém stavu. Po uběhnutí 31 hodin byl sol pořád nezglovaný a byl tedy vhodný pro následný nános na vzorek. U solu katalyzovaného HCl byla změřena velikost částic 4283 nm. Tato hodnota částic je poměrně vysoká, ale mohlo by se zvýšením teploty měrného solu (na 60°C), zmírnit a dále následně nechání v sonikátoru. Toto snižování velikosti částic má velký význam, při nanášení solu na vzorek. Ovlivňuje to především vlastnosti povrchu výsledné tenké vrstvy.

### 5.2 Nanesení solu technikou DIP-coating

Nanášení touto technikou bylo prováděno po povrchových úpravách na vzorku. Následné nanášení bylo prováděno ručně, kde základní látka (substrát) byla ponořena konstantní rychlostí do připraveného solu a ihned vytáhnout také konstantní rychlostí ven. Po nánosu solu, byl vzorek ihned dán do mikrokondenzačního sušícího zařízení (MCDS). Sušení probíhalo při teplotě 25°C a byla 0% nebo 100% kondenzace vzniklých par. Přeměna, která se odehrávala v TEOS, lze vyjádřit rovnicí:



## 6 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH VZORKŮ

Z předcházející tabulky 1 vyplývá, že první plazmování na Petriho misce nedosáhlo stejnoměrného rozložení oplazmovaného povrchu na vrchní a spodní straně vzorku. Proto se vzorek otočil a plazmoval se dalších 10 minut v reaktoru. Po přeměření kontaktních úhlů po druhém plazmování už nebyly žádné odchylky mezi vrchní a spodní částí vzorku. Průměrná hodnota je uvedena v tabulce 2 a všechny naměřené hodnoty jsou v níže uvedené tabulce 4, kde další smáčecí kapaliny byly použity glycerol a etylenglykol.

Tabulka 4: Kontaktní úhly smáčení základní látky - PLAZMO SKLA

číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL
	kontaktní úhel	kontaktní úhel	kontaktní úhel
1	25,54	32,77	21,78
2	28,96	30,59	23,04
3	26,06	31,54	22,17
4	27,29	32,61	21,95
5	23,88	34,17	22,38
<b>průměr</b>	<b>26,35 ± 1,71</b>	<b>32,34 ± 1,21</b>	<b>22,26 ± 0,44</b>

Hodnoty kontaktních úhlů naměřené pro základní látku s vrstvou TEOS katalyzovaným HCl jsou v níže uvedené tabulce 5.

Tabulka 5: KÚS s vrstvou TEOS katalyzovaným HCl při 25 °C a při kondenzaci 0% a 100%

číslo měření	VODA		GLYCEROL		ETYLENGLYKOL	
	0%	100%	0%	100%	0%	100%
1	30,23	41,05	29,65	36,83	17,88	28,05
2	30,81	42,38	31,81	35,16	18,63	30,72
3	30,67	41,52	29,76	37,23	18,59	29,42
4	30,98	42,07	30,37	36,54	17,34	28,99
5	30,70	41,81	31,08	38,06	17,61	29,37
<b>průměr</b>	<b>30,68 ± 0,25</b>	<b>41,77 ± 0,46</b>	<b>30,53 ± 0,82</b>	<b>36,78 ± 0,96</b>	<b>18,01 ± 0,52</b>	<b>29,31 ± 0,86</b>

A dále hodnoty naměřené povrchové energie TEOS vrstev katalyzovaných HCl je uvedeno v tabulce 6.

Tabulka 6: Povrchová energie TEOS katalyzovaným HCl při 25 °C a při kondenzaci 0% a 100% podle modelu Owens-Wendt

Plazmo sklo	Owens-Wendt model		
	Celková energie [mJ/m <sup>2</sup> ]	Polární složka [mJ/m <sup>2</sup> ]	Nepolární složka [mJ/m <sup>2</sup> ]
<b>0%</b>	69,64	64,86	4,78
<b>100%</b>	58,61	54,86	3,75

## ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla v teoretické části rozdělena na dvě kapitoly, které byly zaměřeny na metodu sol-gel a tenké vrstvy. V první kapitole je stručně popsáno co je to metoda sol-gel a její jednotlivé části přípravy. Nepostradatelnou částí této kapitoly je také využití metody v praxi. Sol-gel je tedy metoda přípravy, která má své velké využití v materiálovém inženýrství v oboru povrchové aplikace. V druhé kapitole je popsána tenká vrstva a s tím spojené depoziční procesy. V závěru této kapitoly je rozdělení technologií nánosu a aplikace.

V praktické části byly provedeny experimenty přípravy modelových povlaků metodou sol-gel. Substrát byl upravený plazmováním, prekurzorem byl TEOS a při nanášení solu byla použita technika DIP coating. Takto vytvořené povlaky byly dále sušeny při teplotě 25°C. U povlaků byly změřeny kontaktní úhly smáčení pomocí metody sedící kapky softwarem SeeSystem, kde byly použity 3 smáčecí kapaliny. Průměrné hodnoty kontaktních úhlů při různých druzích smáčecí kapalin a s vrstvou TEOS katalyzovaným HCl jsou uvedeny v tabulce 4 a v tabulce 5. Dále byly vypočteny povrchové energie podle modelu Owens-Wendt, které sou uvedeny v tabulce 6.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Mauritz K., *Sol-Gel Research*. [online]. [cit.3.8.2008]. Dostupný z www:  
<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
- [2] Petr Exnar, *Metoda sol-gel a její použití v praxi*, Technická univerzita Liberec – Technika, technologie – vydání 30/2002 [online]. [cit.13.8.2008]. Dostupný z  
www: <http://www.glassrevue.com/news.asp?nid=1423&cid=6>
- [3] J.D. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, 2001, ISBN 90-5699-326-7.
- [4] Prof. Ing. L. Lapčík, Ph.D. a doc. RNDr. Miroslav Raab, CSc., *Nauka o materiálech II.*, Zlín 2004, 31,80 s. ISBN 80-7318-229-7
- [5] Ing. Josef Matoušek, DrSc., Ing. Helena Hradecká, Ing. Marek Novotný, *Ústav skla a keramiky*. [online]. 2004. [cit.3.8.2008]. Dostupný z www:  
<http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>
- [6] Ing. Jiří Svoboda, CSc. A kolektiv, *Organická chemie I. 1. Vyd.* Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2005, ISBN 80-7080-561-7.
- [7] Pope, E.J.A. Sakka, S., Klein, L. C. ,*Sol-Gel Science and Technology*. The American Ceramic Society, 1995, p 400, ISBN 09-4490-497-1.
- [8] Doc. Ing. Lidmila Bartovská, CSc., doc. Ing. Marie Šišková, CSc., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Praha 2005, 199-204 s. ISBN 80-7080-579-X.
- [9] Wikipedie otevřená encyklopedie, *Sol-Gel*, 2008 [online]. [cit.1.8.2008].  
Dostupný z www: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Sol\\_gel](http://cs.wikipedia.org/wiki/Sol_gel).
- [10] *Obrázek sklo s antireflexní vrstvou a hybridní polymer ORMOCER*, [online]. [cit.28.7.2008]. Dostupný z www: <http://solgel.com>
- [11] Ing. Jana Žižková, *Technologie – Inovace ve výrobě flexibilních materiálů*. [online]. [cit.10.8.2008]. Dostupný z www:  
[http://www.packaging-cz.cz/pdf/2008\\_01/Packaging\\_01\\_08-6.pdf](http://www.packaging-cz.cz/pdf/2008_01/Packaging_01_08-6.pdf)
- [12] Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž, *Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie – přednáška o tenkých vrstvách*. [online]. [cit.5.8.2008]. Dostupný z www:  
[http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)



- [13] Š. Kavecký, *Moderné povlaky – príprava a aplikacie moderných povlakov pripravených z plynnej fázy metódou CVD*. [online]. [cit.8.8.2008]. Dostupný z www: [http://www.matdesign.sav.sk/data/long\\_files/kavecky.pdf](http://www.matdesign.sav.sk/data/long_files/kavecky.pdf)
- [14] H. Schmidt, M. Mennig, *Wet Coating Technologies for Glass*. [online]. [cit.28.7.2008]. Dostupný z www: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [15] *Vybavení laboratoří na ústavu fyziky a materiálového inženýrství*. [online]. [cit.5.8.2008]. Dostupný z www: <http://www.ft.utb.cz/czech/ufmi/vybaveni.html>
- [16] Obrázek *SeeSystem*, [online]. [cit.6.8.2008]. Dostupný z www: <http://www.cost540.com/img/sees.jpg>
- [17] Ing. Miroslav Richter, Ph.D., EUR ING, *Technologie ochrany životního prostředí část II – Technologie ochrany ovzduší*. [online]. 2004. [cit.20.7.2008]. Dostupný z www: [http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/tezp/tezp2.pdf](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/tezp/tezp2.pdf)
- [18] Ing. H. Bartková a Doc. Dr. Ing. P. Klusoň, *Laboratoř oboru chemie a chemické technologie (N150013)-3.r.- B6*. [online]. [cit.25.7.2008]. Dostupný z www: [www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labchcht-001/n150013-b8.pdf](http://www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labchcht-001/n150013-b8.pdf)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

CCD	Charge couple device – kamera, která měří optický jas na elektrický signál
CVD	Chemical Vapor Deposition – depozice chemických par
HCl	Kyselina chlorovodíková
KOH	Hydroxid draselný
KÚS	Kontaktní úhel smáčení
LCD	Liquid crystal display – display s tekutých krystalů
MCDS	Mikrokondenzační sušící zařízení
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – depozice chemických par podporovaná plazmou
PVD	Physical Vapor Deposition – depozice fyzikálních par
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý
TEOS	Tetraethylorthosilan
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
$\gamma_{AB}$	Polární část povrchové energie
$\gamma_{cel}$	Celková povrchová energie
$\gamma_{LW}$	Nepolární část povrchové energie
$\nu$	Úhel smáčení
$\mu\text{m}$	Mikrometr

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1: Obecné schéma procesu sol-gel a schéma s SiO<sub>2</sub></i> .....	10
<i>Obrázek 2: Kyselá a zásaditá katalýza</i> .....	12
<i>Obrázek 3: Sklo s antireflexními vlastnostmi</i> .....	15
<i>Obrázek 4: Struktura polymeru ORMOCER</i> .....	16
<i>Obrázek 5: Porovnání tloušťky lidského vlasu s tenkou vrstvou</i> .....	17
<i>Obrázek 6: Rozdělení základních depozičních procesů</i> .....	18
<i>Obrázek 7: Příprava metodou DIP-coating</i> .....	19
<i>Obrázek 8: Příprava metodou SPIN-coating</i> .....	20
<i>Obrázek 9: Znárodnění tenké vrstvy na materiálu</i> .....	21
<i>Obrázek 10: Plazmochemický reaktor</i> .....	23
<i>Obrázek 11: See Systém</i> .....	24

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: První plazmování vzorku na Petriho misce - KÚS.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabulka 2: Druhé plazmování vzorku – průměrné hodnoty KÚS pro tři kapaliny.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabulka 3: Hodnoty povrchové energie použitím modelu Owens-Wendt.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabulka 4: Kontaktní úhly smáčení základní látky - PLAZMO SKLA.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 5: KÚS s vrstvou TEOS katalyzovaným HCl při 25 °C a při kondenzaci 0% a 100%.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 6: Povrchová energie TEOS katalyzovaným HCl při 25 °C a při kondenzaci .....</i>	<i>30</i>