www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 66, 4, (2014), 424-428

Powłoki funkcyjne na szkle sodowo-wapniowo-krzemianowym otrzymane na drodze trawienia chemicznego

Joanna Zontek-Wilkowska*, Jan Wasylak

*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: joanna.zontek@gmail.com

Streszczenie

W pracy podjęto próbę otrzymania powłok funkcyjnych na szkle sodowo-wapniowo-krzemianowym na drodze trawienia chemicznego. W oparciu o przegląd literaturowy wybrano medium trawiące w postaci kwasu fluorowodorowego. Próbki przed trawieniem poddano procesowi dealkalizacji. Każde z wytrawionych szkieł scharakteryzowano pod względem właściwości optycznych, mikrostruktury oraz procesu zwilżania powierzchni poprzez pomiar statycznego kąta zwilżania, natomiast postęp procesu trawienia chemicznego kontrolowano poprzez pomiary pH. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano powierzchnie szklane charakteryzujące się zwiększonym stopniem chropowatości, zwiększonym w stosunku do szkła podstawowego statycznym kątem zwilżania, jak również zwiększonym poziomem transmitancji w zakresie zarówno fali widzialnej, jak i bliskiej podczerwieni.
Słowa kluczowe: powłoki funkcyjne, powierzchnia szkła, trawienie chemiczne, statyczny kąt zwilżania

FUNCTIONAL COATINGS OBTAINED ON SODA-LIME-SILICA GLASSES USING CHEMICAL ETCHING

The paper reports an attempt of obtaining the functional coatings on soda-lime-silica glasses by wet chemical etching. Based on a literature review, hydrofluoric acid has been selected as an etching medium. All glass samples were subjected to dealkalization before the chemical etching process. The etched glasses were characterized with respect to their optical properties, microstructures and wetting properties measured by static contact angle. The wet etching process was controlled by measurements of pH. The obtained glass surfaces showed an increase in degree of roughness, a relative increase of static contact angle when compared to the base glass, and an increased level of transmittance in the visible and near infrared wavelength range.
Keywords: Functional coatings, Glass surface, Wet etching process, Static contact angle

1. Wprowadzenie

Tematyka związana z procesem trawienia chemicznego szkieł krzemianowych w roztworach wodnych kwasu fluorowodorowego była podejmowana przez wielu naukowców. Pierwsza udokumentowana praca z tego zakresu pochodzi z roku 1771; wówczas to Carl Wilhem Scheele, szwedki aptekarz a z zamiłowania również chemik, odkrył zjawisko rozpuszczania powierzchni szkła pod wpływem stężonego kwasu fluorowodorowego [1]; jednakże jest to jedna z niewielu prac opisujących zjawiska występujące podczas trawienia chemicznego w szkłach. Przez lata wielu naukowców pracowało nad poznaniem charakteru trawienia krystalicznego SiO_2 lub domieszkowanego, w formie warstw dielektrycznych, ze względu na możliwość wykorzystania go jako dielektryka w układach scalonych [2]. Zjawisko rozpuszczania krzemionki w wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego można w sposób uproszczony opisać następującym równaniem:

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (1)$$

Odpowiednio prowadzony proces trawienia chemicznego roztworem kwasu fluorowodorowego powinien uwzględniać całą kinetykę reakcji (1). Według autorów prac [3-12] pozwala to na dokładne określenie charakteru całego procesu trawienia, jak również wyjaśnienie charakteru adsorpcji na powierzchni szkła związków zawierających fluor.

W niniejszej pracy podjęto próbę analizy zagadnienia związanego z procesem trawienia chemicznego powierzchni szklanych roztworami kwasu fluorowodorowego o niskim stężeniu. W oparciu o dane dotyczące kinetyki reakcji dobrano optymalne czasy trawienia i stężenia medium trawiącego.

2. Metodyka eksperymentu

Przedmiot badań stanowiło podłoże szklane ze szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego, o niskiej zawartości żelaza, wyprodukowane przez firmę Guardian Extra Clean*TM*. W pierwszym etapie podłoże poddano procesowi odtłuszczania za pomocą detergentów, po czym wypłukano w roztworze izopropanolu przy użyciu płuczki ultradźwiękowej POLSONIC 05 przez okres 10 min. Tak przygoto-

wane podłoże osuszono i poddano procesowi dealkalizacji w roztworze wody destylowanej przez okres 15 min, 30 min i 45 min.

Kolejny etap obejmował przygotowanie roztworów do trawienia chemicznego. Przygotowano roztwory kwasów fluorowodorowego o stężeniach podanych w Tabeli 1; wykorzystano stężony 40% HF o gęstości 1,13 g/ml i czystości cz.d.a. firmy POCh Gliwice. Roztwory te użyto do trawienia wcześniej przygotowanych podłoży szklanych przez okres 1 min, 2 min i 3 min.

Charakterystyka optyczna szkieł została wykonana w oparciu o spektroskopię UV-VIS. Wyznaczono poziom transmitancji dla każdej z trawionych próbek szklanych. Pomiary fotometryczne wykonano za pomocą spektrofotometru UV-VIS Jasco V630, wykorzystując do pomiarów odbicia kulę Ulbrichta, nazywaną także sferą zintegrowaną ISP-REF (ang. *Integrating SPhere REFlection measurements*), rejestrującą całkowitą energię świetlną odbitą lub wychodzącą z badanej próbki. Pomiary wykonano w zakresie fali widzialnej i bliskiej podczerwieni od 300 nm do 1100 nm.

Pomiar kąta zwilżania badanych powłok został wykonany za pomocą goniometru cyfrowego DSA10Mk2 firmy Kruss.

Obserwacja powierzchni szkła została wykonana przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego wraz z wyznaczeniem widma pierwiastków z powierzchni. Badania wykonano na aparacie Nova NanoSEM 200 firmy FEI. Każda z badanych próbek została napylona węglem, ponieważ szkło jest materiałem nieprzewodzącym elektrycznie. Z tego względu widma EDS zawierają linie pochodzące od węgla.

Zmiany pH do jakich dochodziło wraz z upływem czasu w użytych do trawienia szkieł roztworach HF zbadano za pomocą stacjonarnego pH-metru PCP-505 wyposażonego w elektrodę szklaną.

Tabela 1. Roztwory użyte w procesie trawienia chemicznego.
Table 1. Solutions used in wet-chemical etching.

Medium trawiące	HF [ml]	H_2O [ml]	Stężenie [%]
HF	1	50	0,9
HF	2	50	1,5
HF	3	50	2,3

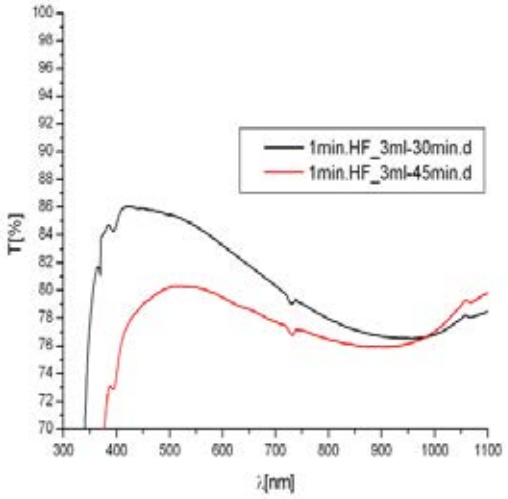
3. Rezultaty badań

3.1. Właściwości optyczne

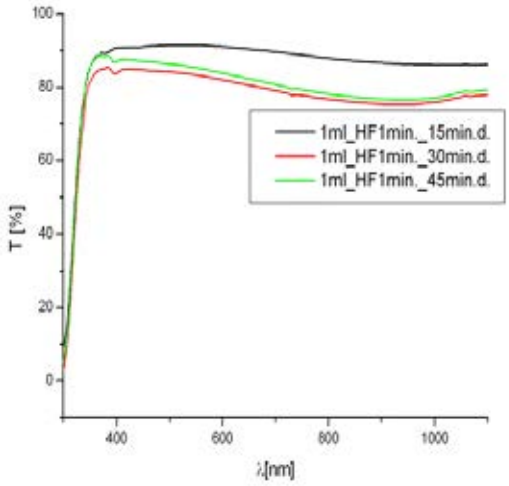
Charakterystyka optyczna szkieł została wykonana w oparciu o spektroskopię UV-VIS i obejmowała wyznaczenie poziomu transmitancji dla każdej z próbek szklanych trawionych w roztworach o niskim stężeniu kwasu flurowodorowego.

Na Rys. 1-4 zaprezentowano zależności transmitancji od długości fali w zakresie 300-1100 nm.

Dla szkieł trawionych w roztworze wodnym HF o stężeniu 1,5% przez okres 2 minut i 3 minut zaobserwowano charakterystyczne zmiany wzrostu transmitancji w całym zakresie długości fali. Na skutek odpowiednio prowadzonego procesu trawienia chemicznego zaobserwowano szereg zmian zachodzących w obrębie zewnętrznych warstw szkła.

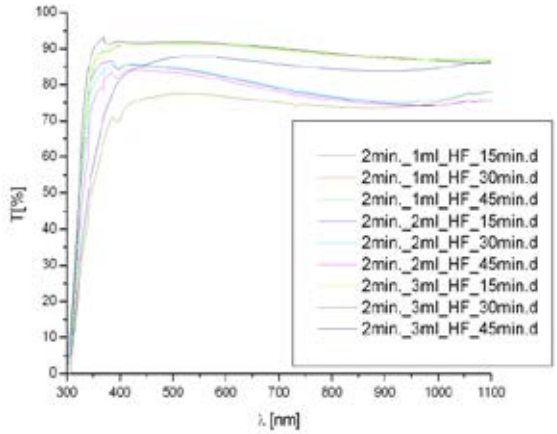


Rys 1. Widma optyczne szkieł dealkalizowanych przez 30 min i 45 min, trawionych przez jedną minutę w roztworze HF o stężeniu 2,3% (HF_3ml).
Fig. 1 Optical spectra of glasses after 30 min and 45 min dealkalization, and 1 min etching in 2.3% HF solution (HF_3ml).

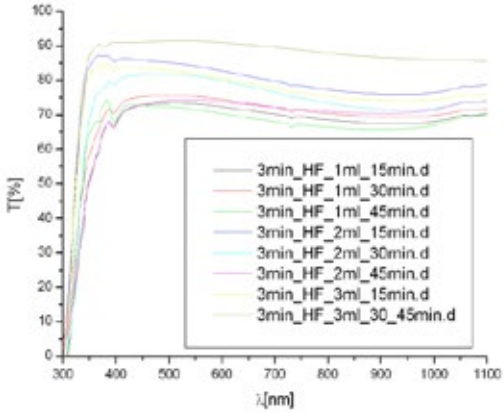


Rys. 2. Widma optyczne szkieł dealkalizowanych przez 15 min, 30 min i 45 min, trawionych przez jedną minutę w roztworze HF o stężeniu 0,9% (1ml_HF).
Fig. 2. Optical spectra of glasses after 15 min, 30 min and 45 min dealkalization, and 1 min etching in 0.9% HF solution (1ml_HF).

Dealkalizacja powierzchni szkła, stanowiąca pierwszy etap przygotowania próbek, przyczyniła się do przyśpieszenia zajścia procesu dyfuzji jonów sodu, znajdujących się w głębi więźby krzemotlenowej. Proces wyługowywania alkaliów z powierzchni stanowił kolejny z etapów przygotowywania szkła przed procesem trawienia chemicznego. Powstałe na skutek dealkalizacji pory po jonach sodowych, charakteryzujące się kształtem kulistym, przyczyniły się do zmiany charakteru rozpuszczania kolejnych warstw szkła przez wodny roztwór HF. Zaobserwowano charakterystyczny wzrost zawartości jonów Si (co zostało potwierdzone badaniem za pomocą detektora EDAX) bezpośrednio po procesie trawienia chemicznego, co związane jest z tworzeniem żelu krzemionkowego (SiO_2) po dealkalizacji, jak również fluorku krzemu SiF_4 po trawieniu chemicznym.



Rys. 3. Widma optyczne szkieł jako funkcja czasu dealkalizacji i stężenia roztworu HF użytego do trawienia przez 2 min; 1ml_HF – 0,9%, 2ml_HF – 1,5%, 3ml_HF – 2,3%.
Fig. 3. Optical spectra of glasses as a function of dealkalization time and concentration of HF solution used for 2 min etching; 1ml_HF – 0.9%, 2ml_HF – 1.5%, 3ml_HF – 2.3%.

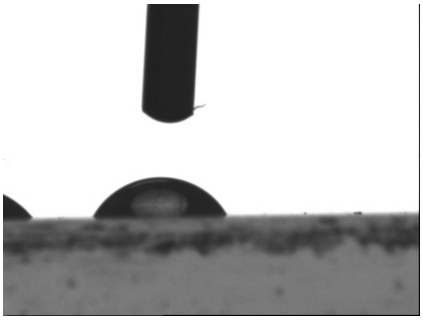


Rys 4. Widma optyczne szkieł jako funkcja czasu dealkalizacji i stężenia roztworu HF użytego do trawienia przez 3 min; 1ml_HF – 0,9%, 2ml_HF – 1,5%, 3ml_HF – 2,3%.
Fig.4. Optical spectra of glasses as a function of dealkalization time and concentration of HF solution used for 2 min etching; 1ml_HF – 0.9%, 2ml_HF – 1.5%, 3ml_HF – 2.3%.

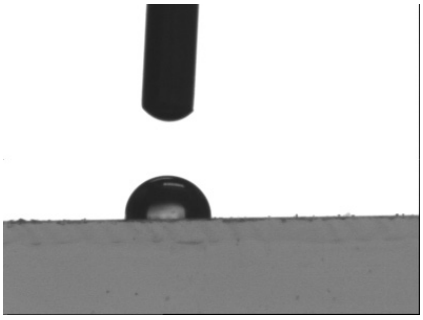
3.2. Statyczny kąta zwilżania

Wyniki pomiaru statycznego kąta zwilżania na granicy powłoka ciecz dla wybranych próbek przedstawiono na Rys. 5 i 6.

Analiza wyników dotyczących wpływu trawienia na kąt zwilżania wskazuje, że proces ten przyczynia się do jego wzrostu, zmniejszając zwilżalność powierzchni szkła przez wodę. Jest to w bezpośredni sposób związane z powstawaniem charakterystycznych porów o kształcie przypominającym dendryt, które wnikają w głąb powierzchni szklistej. Ponadto obserwuje się w wyniku tak prowadzonego procesu trawienia zjawisko występowania dwóch współistniejących ze sobą porów o rozmiarach mikrometrycznych i nanometrycznych. Na powierzchni mikrometrycznego pora pojawia się powierzchnia drugiej luki o wymiarach nanometrycznych, w ten sposób powstaje tak zwana powierzchnia hierarchiczna [13-14]. Na skutek różnicy w poziomach chropowatości powstała powierzchnia charakteryzuję się niższym poziomem zwilżalności, staje się hydrofobowa [14].



Rys. 5. Statyczny kąt zwilżania wynoszący 60° w przypadku próbki trawionej przez 2 min w 1,5% roztworze HF.
Fig. 5. Static contact angle of 60° for the sample etched for 2 min in 1.5% HF solution.

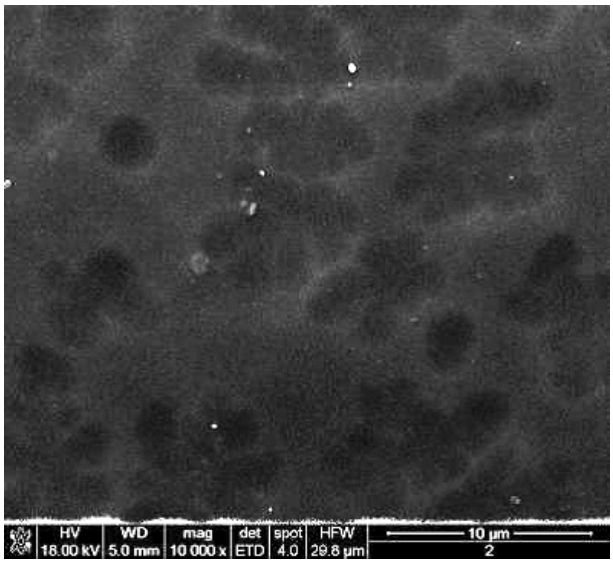


Rys. 6. Statyczny kąt zwilżania wynoszący 100° w przypadku próbki trawionej przez 6 min w 2,3% roztworze HF.
Fig. 6. Static contact angle of 100° for the sample etched for 6 min in 2.3% HF solution.

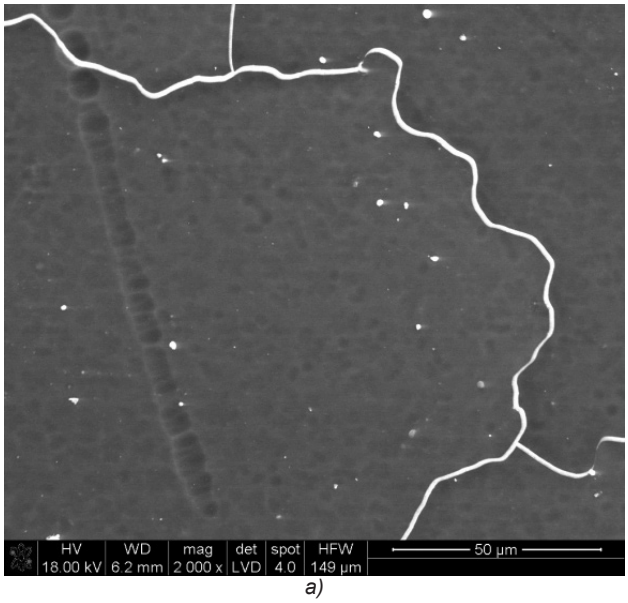
3.3. Mikrostruktura powłok

Wyniki obserwacji powierzchni badanych szkieł przedstawiono na Rys. 7-8.

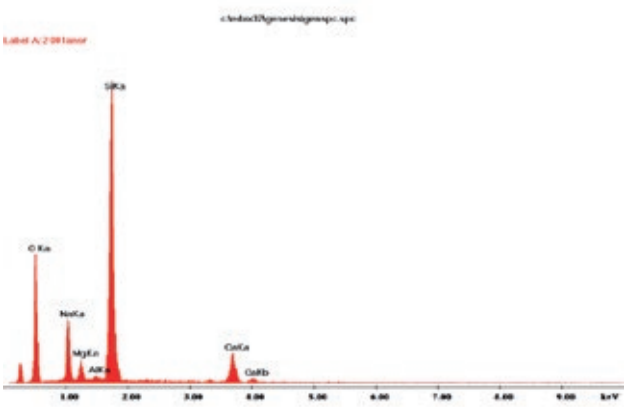
Na Rys. 7 zaprezentowano powierzchnię szkła bezpośrednio po procesie dealkalizacji widoczne pory są związane z wyługowaniem z powierzchni alkaliów. Koncentracja na powierzchni porów ma charakter chaotyczny; w bezpośredni



Rys.7. Mikrostruktura szkła po procesie dealkalizacji z widocznymi porami o dendrytycznym kształcie w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki.
Fig. 7. SEM image of microstructure of glass after dealkalization showing visible dendrite-shaped pores in direction perpendicular to the sample surface.



a)



b)

Rys. 8. Obraz SEM (a) wraz z analizą EDAX (b) szkła po dealkalizacji trwającej 30 min, trawionego w roztworze 1,5% HF przez 2 min.
Fig. 8. SEM image (a) and EDAX analysis (b) of glass after 30 min dealkalization and 2 min etching in 1.5% HF solution.

sposób jest ona związana z rozmieszczeniem jonów sodu w warstwach powierzchniowych szkła [15]. Zerwanie ciągłości więźby krzemotlenowej na skutek procesu dealkalizacji może się przyczynić do przyspieszenia i zmiany charakteru procesu trawienia chemicznego.

Na Rys. 8 zaprezentowano powierzchnię szkła trawionego w środowisku wodnego roztworu HF o stężeniu 1,5%. Zaobserwowano charakterystyczne pory, rozmieszczone periodycznie na całej powierzchni badanych szkieł; ponadto powstało również pęknięcie warstwy powierzchniowej, powstałe na skutek różnicy współczynników rozszerzalności liniowej α warstwy zewnętrznej trawionej i warstw wewnętrznych szkła.

3.4. Zmiany pH w roztworach podczas procesu trawienia szkieł

Zmiany pH roztworów trawiących do jakich dochodziło w wyniku trawienia szkieł zostały zbadane. We wszystkich przypadkach dochodziło do wzrostu pH w roztworach trawiących. Jest to związane z przedostawaniem się z powierzchni szkła alkaliów do roztworu.

4. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie procesu trawienia chemicznego szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego, o niskiej zawartości żelaza, poprzez dobór najbardziej istotnych parametrów, takich jak czas, stężenie i skład chemiczny roztworów trawiących.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

Zaobserwowano charakterystyczne zmiany wzrostu transmitancji w całym zakresie długości fali w przypadku szkieł trawionych w wodnym roztworze HF o stężeniu 1,5% przez 2 min i 3 min przy czasie dealkalizacji wynoszącym odpowiednio 30 min i 45 min; dealkalizacja powodowała powstanie na powierzchni warstwy żelu krzemionkowego. Po procesie trawienia nastąpiło odsłonięcie kolejnych warstw w strukturze szkła.

Obserwacja powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdzała powstanie charakterystycznych wżerów dendrytycznych na powierzchni szkła. Analiza EDAX natomiast potwierdziła wzrost stężenia jonów

Tabela 2. Zmiany pH roztworów trawiących w zależności od czasu i stężenia.
Table 2. Time and solution concentration dependences of pH for HF etching solutions.

Medium trawiące	Dodatek medium trawiącego HF [ml] na 50 ml H_2O	Okres prowadzonego procesu trawienia [min]	Zmiana pH
HF	1	1	od 3,8 do 4,1
HF	1	2	od 4,1 do 4,2
HF	1	3	od 4,2 do 4,23
HF	2	1	od 3,1 do 3,3
HF	2	2	od 3,3 do 3,5
HF	2	3	od 3,5 do 3,7
HF	3	1	od 2,9 do 3,1
HF	3	2	od 3,1 do 3,4
HF	3	3	od 3,4 do 3,6

krzemionkowych na powierzchni oraz obniżenie zwartości alkaliów.

Proces trawienia przyczynił się także do wzrostu kąta zwilżania w układzie woda -powierzchnia szkła i utworzenia powierzchni hierarchicznej.

Podziękowania

Praca powstała w ramach działalności statutowej - umowa nr 11.11.160.365 na rok 2014.

Literatura

[1] Burg, A. B.: w *Fluorine chemistry*, Vol. I, J. H. Simons (Ed.), Academic Press, New York, USA, (1950), 180.
[2] Koch, K., Bhushan, B., Barthlott, W.: Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci*., 54, (2009), 137-78.
[3] Judge, J. S.: A Study of the Dissolution of SiO_2 in Acidic Fluoride Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 118, (1971), 1772.
[4] Tso, S. T., Pask, J. A.: Reaction of glasses with hydrofluoric acid solution, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65, (1982), 360.
[5] Liang, D.-T., Readey, D. W.: Dissolution kinetics of crystalline and amorphous silica in hydrofluoric-hydrochloric acid mixtures, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70, (1987), 570.
[6] Born, H. H., Prigogine, M.: The rate equation for the dissolution of silica in hydrochloric–hydrofluoric acid mixture, *J. Chim. Phys.*, 76, (1979), 538.
[7] Prigogine, M., Fripiat, J. J.: In Situ Monitoring and Universal Modelling of Sacrificial PSG Etching Using Hydrofluoric Acid, *J. Chim. Phys.*, 76, (1979), 26.
[8] Kline, W. E., Fogler, H. S.: The dissolution of Na_2O-MgO-CaO-SiO_2 glass in aqueous HF solutions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, (1981), 155.
[9] Kline, W. E., Fogler, H. S.: Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 82, (1981), 93-103.
[10] Spierings, G. A. C. M., Van Dijk, J.: Etching mechanism of vitreous silicon dioxide, *J. Mater. Sci.*, 22, (1987), 1869.
[11] Kikuyama, H., Miki, N., Saka, K., Takano, J., Kawanabe, I., Miyashita, M., Ohmi, T.: Analysis and modelling of a silicon nitride slot-waveguide microring resonator biochemical sensor, *IEEE Trans. Semiconductor Mfg.*, 4, (1991), 26.
[12] Kikuyama, H., Waki, M., Kawanabe, I., Miyashita, M., Yabune, T., Miki, N., Takano, J., Ohmi, T.: Analysis and modelling of a silicon nitride slot-waveguide microring resonator biochemical sensor, *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 2.
[13] Wilkowska-Zontek, J., Wasylak, J., Tadel, M.: Krzemionkowe warstwy funkcyjne na szkle, *Materiały Ceramiczne*, 65, 3, (3013), 361-365.
[14] Youngsam Yoon, Daeyoung Kim, Jeong-Bong Lee: Hierarchical micro/nano structures for super-hydrophobic surfaces and super-lyophobic surface against liquid metal, *Micro and Nano Systems Letters*, 2014, 2:3.

♦

Otrzymano 9 lipca 2014, zaakceptowano 14 października 2014.