

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

MODIFICA DI SUPERFICI

DA SOLUZIONE

TECNICHE DI DEPOSIZIONE



**MATERIALE
ORGANICO**



Solubile

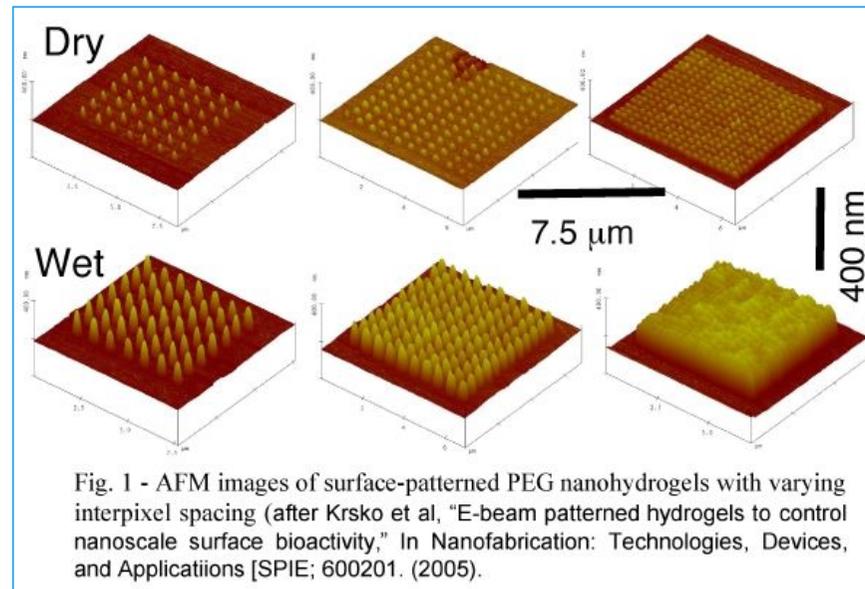
- **Drop Casting**
- **Spin Coating**
- **Dip Coating**
- **Langmuir-Blodgett**
- **Spray Coating**

Insolubile

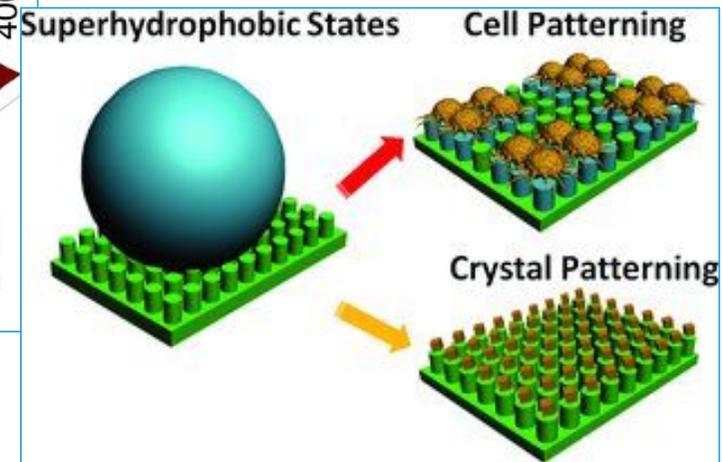
- **Evaporazione sotto vuoto**
- **Deposizione da fase di vapore**
- **Tramite getto molecolare gassoso (fascio molecolare)**
- **Deposizione tramite spray**

MATERIALI PROCESSABILI IN SOLUZIONE: TECNICHE DI PATTERNING

- SCREEN PRINTING
- **SOFT LITHOGRAPHY**
- NIL/EMBOSSING
- PHYSICAL DELAMINATION
- PHOTO PATTERNING
- INK-JET PRINTING



Ma anche tramite AFM!!!



DROP CASTING

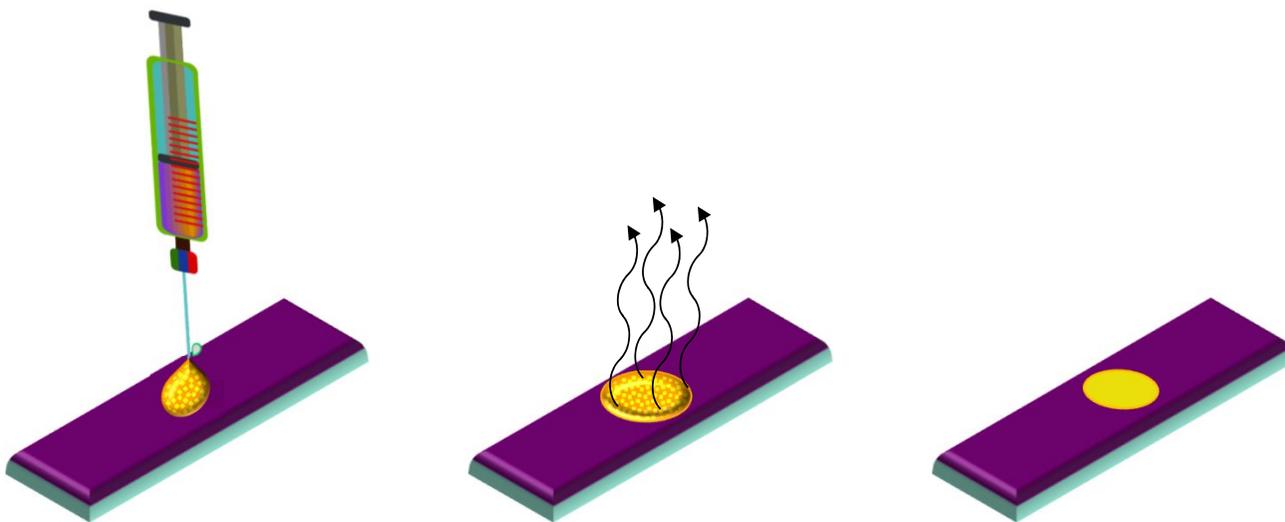
SI PONE UNA GOCCIA DI SOLUZIONE SULLA SUPERFICIE E SI LASCIA EVAPORARE IL SOLVENTE.

VANTAGGI:

- TECNICA MOLTO SEMPLICE
- NON SI SPRECA MATERIALE

SVANTAGGI:

- BASSA UNIFORMITÀ DEI CAMPIONI
- AREA DI DEPOSIZIONE LIMITATA
- BASSO RICOPRIMENTO



SCALDANDO IL SUBSTRATO SI VELOCIZZA IL PROCESSO DI EVAPORAZIONE E SI MIGLIORA LA MORFOLOGIA DEL FILM. USANDO UNA COMBINAZIONE DI SOLVENTI SI HA UNA MIGLIORE UNIFORMITÀ.

DROP CASTING - ESEMPIO

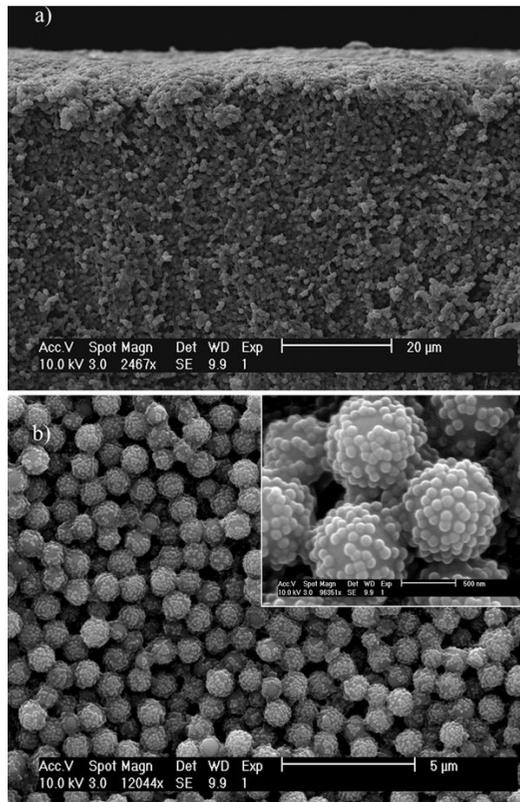


Figure 1. SEM images of typical dual-structured coatings with **raspberry-like morphology** at the air-interface: a) cross-section (detail of the top 60 μm of an ≈150 μm thick coating) and b) air-interface (inset: higher magnification showing the raspberry-like morphology).

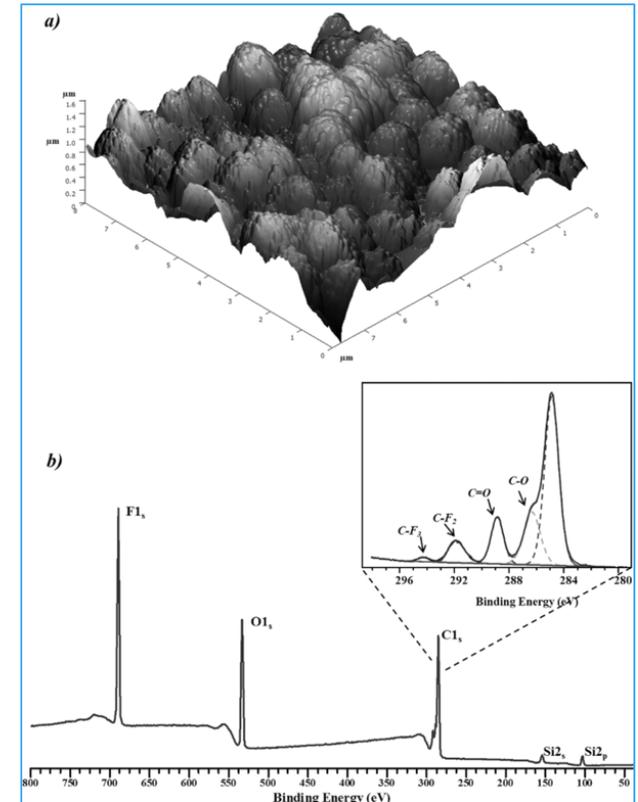
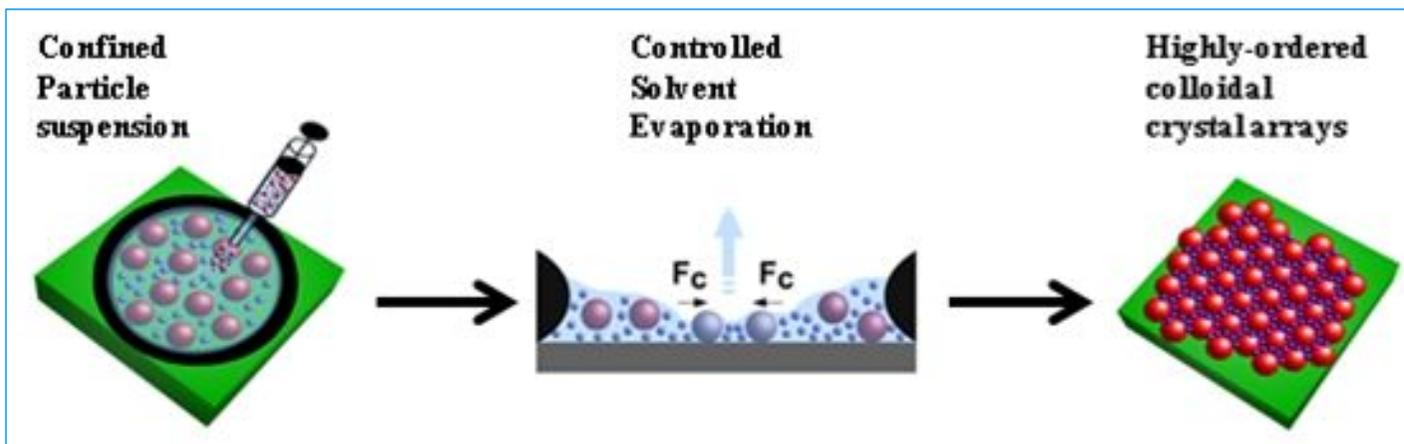


Figure 2. Topography and surface chemical composition of typical dual-structured coatings with raspberry-like morphology at the air-interface: a) AFM 3D height image and b) XPS spectrum (inset: detailed C1s XPS spectrum).

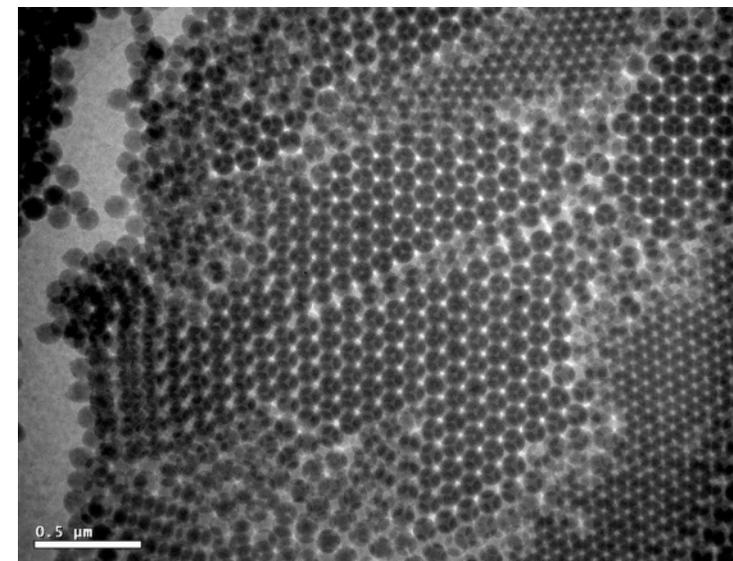
“Self-Replenishing Dual Structured Superhydrophobic Coatings Prepared by Drop-Casting of an All-In-One Dispersion”
A. C. C. Esteves et al., **Advanced Functional Materials**; DOI: 10.1002/adfm.201301909

DROP CASTING

EVAPORAZIONE CONTROLLATA DEL SOLVENTE



Si pone il campione per un tempo di circa 5' su un piatto riscaldato (hotplate) a temperatura controllata.

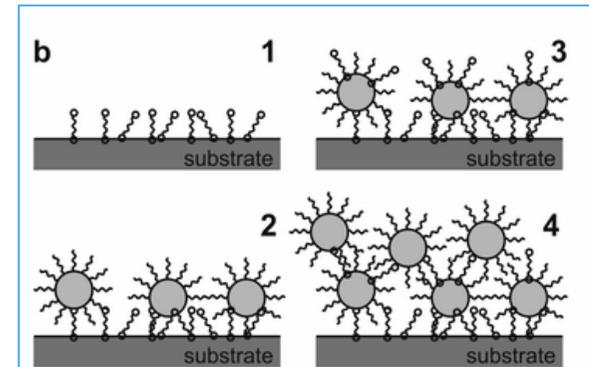
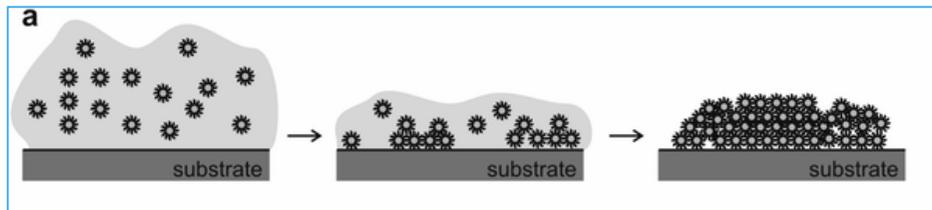


Transmission electron microscope (TEM) micrograph showing $\sim 100\text{nm}$ polystyrene spheres on a carbon support film.

DROP CASTING - ESEMPI

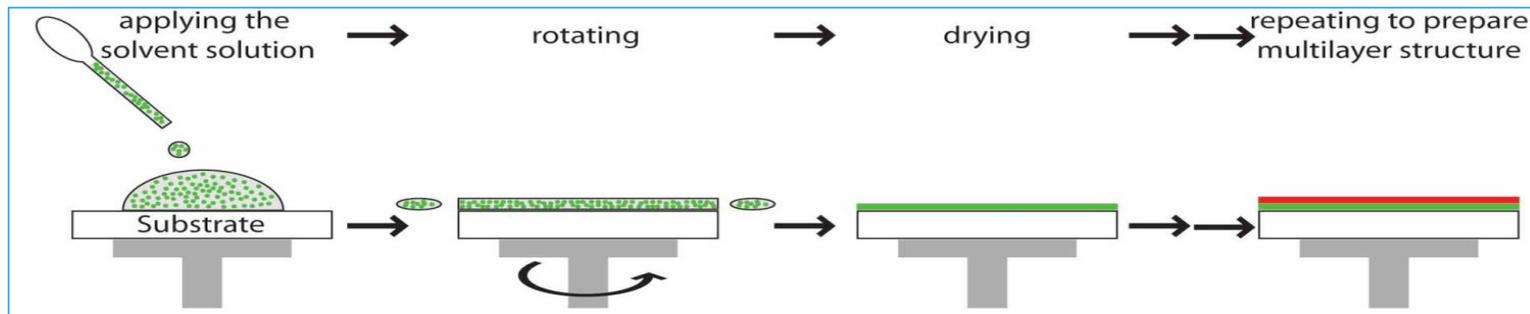
MONOLAYER-PROTECTED CLUSTERS (MPCs)

- (a) CARTOON SHOWING CREATION OF A MULTILAYER MPC FILM BY SIMPLE DROP-CASTING: A DROPLET OF MPCs DISPERSED IN A SOLVENT IS DEPOSITED ON THE SUBSTRATE. EVAPORATION OF THE SOLVENT LEADS TO THE FORMATION OF A CLOSE-PACKED MPC ASSEMBLY.
- (b) SCHEMATIC OF A LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF MPCs USING BIFUNCTIONAL LINKERS SUCH AS DITHIOLS. THE SUBSTRATE IS FIRST FUNCTIONALISED BY THE BIFUNCTIONAL LINKERS (1), FOLLOWED BY ALTERNATING EXPOSURE TO MPC DISPERSION (2, 4) AND A SOLUTION OF THE LINKER MOLECULES (3).



SPIN COATING

SI PONE UNA GOCCIA DI SOLUZIONE SULLA SUPERFICIE, CHE PUÒ RUOTARE, E SI LASCIA EVAPORARE IL SOLVENTE.



VANTAGGI:

- BUONA UNIFORMITÀ/RIPRODUCIBILITÀ
- TECNICA MOLTO SEMPLICE
- BUON CONTROLLO SULLO SPESSORE

SVANTAGGI:

- DIMENSIONI DELLE SUPERFICI RICOPERTE NON ELEVATE
- PERDITA DI MATERIALE (SCHIZZI)
- EVAPORAZIONE DEL SOLVENTE VELOCE, FILM NON OMOGENEO (SE USO SOLVENTI ALTO BOLLENTI O FACCIO UN ANNEALING TERMICO SUCCESSIVO MIGLIORO L'ASPETTO)

SPIN COATING

LO SPESSORE DEL FILM DEPOSITATO È FUNZIONE DI DIVERSI PARAMETRI, CHE POSSONO ESSERE REGOLATI, COME LA VELOCITÀ DI ROTAZIONE ω , IL TEMPO t , L'ACCELERAZIONE ANGOLARE $d\omega/dt$ E LA VISCOSITÀ/DENSITÀ DELLA SOLUZIONE μ/ρ .

$$\mu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r$$

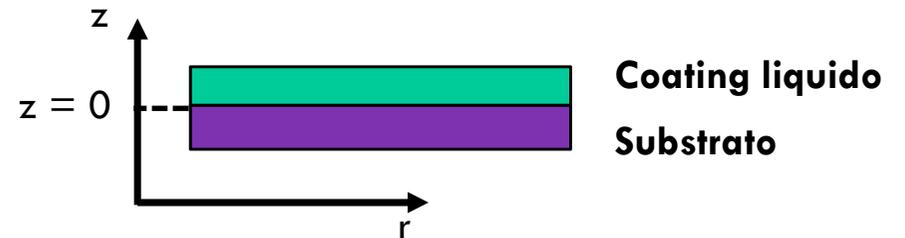
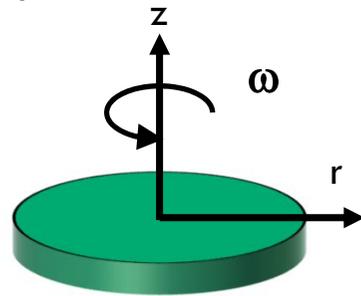
$$h(t) \approx \frac{1}{\omega \sqrt{\left(\frac{4\rho}{3\mu} t\right)}}$$

μ LA **VISCOSITÀ DELLA SOLUZIONE**

ρ LA **DENSITÀ DELLA SOLUZIONE**

ω LA **VELOCITÀ DI ROTAZIONE**

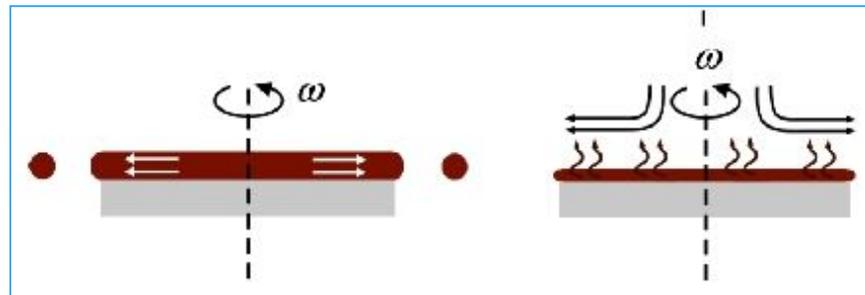
v LA **VELOCITÀ RADIALE**



SPIN COATING

SE PREVALE L'EFFETTO DI FLUSSO VISCOSO SI HA UNO SPARGIMENTO UNIFORME DEL LIQUIDO SUL SUBSTRATO E UN FILM SPESSO.

SE INVECE PREVALE LA VELOCITÀ DI EVAPORAZIONE DEL SOLVENTE SI OTTIENE UN FILM PIÙ SOTTILE.

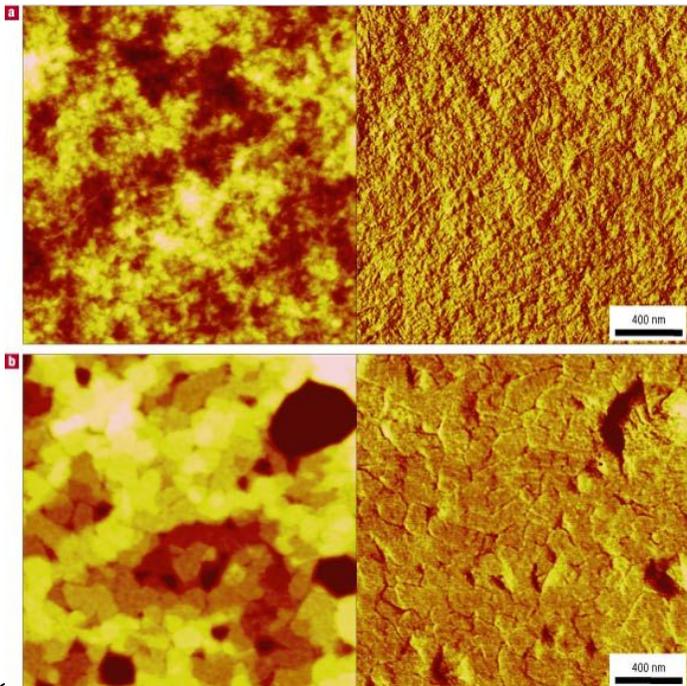


D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven, "Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution", J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 317.



SPIN COATING - ANNEALING

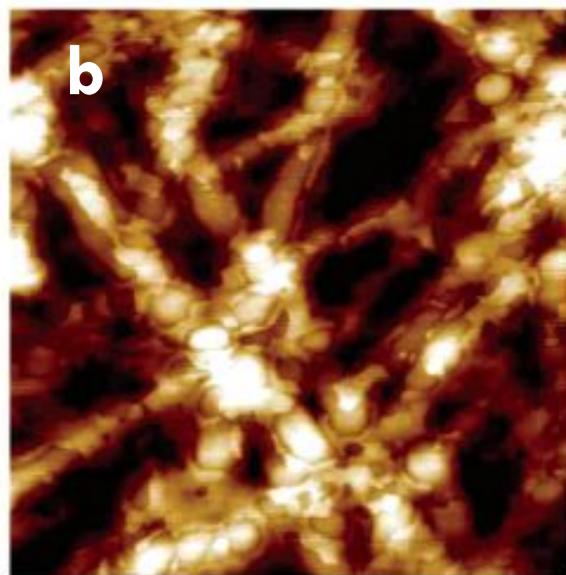
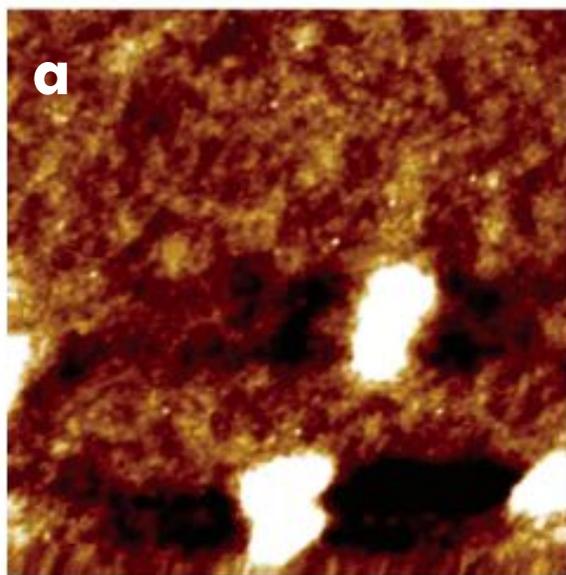
SE DOPO LA DEPOSIZIONE SCALDO IL SUBSTRATO, PER **ANNEALING TERMICO** RIESCO A MIGLIORARE L'ASPETTO DEL FILM.



AFM images of polymer C12 (annealed at 180 °C).
McCulloch et al., Nat. Mater., 2006, 5, 328.

UNA EVAPORAZIONE VELOCE DEL SOLVENTE PRODUCE UN FILM SEMINATO CON GRANI DI CRISTALLINI CHE FUNGONO DA SITI DI NUCLEAZIONE.

SPIN COATING - EFFETTO DEL SOLVENTE



TAPPING-MODE AFM DI P3HT DEPOSITATO DA CLOROFORMIO (A) E TRICLOROBENZENE (B) PER SPIN COATING.

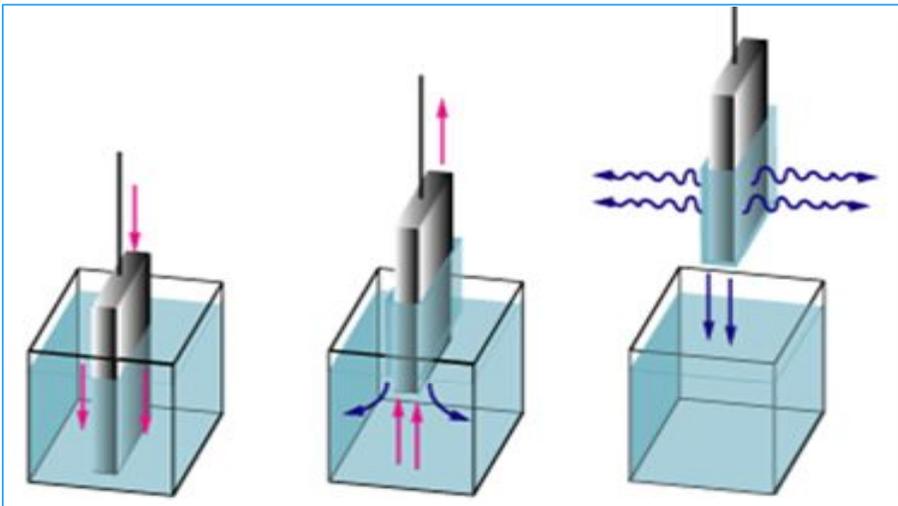
NEL FILM DA CLOROFORMIO SI DISTINGUONO DEI CLUSTER ISOLATI, DOVUTI ALLA AGGREGAZIONE POLIMERICA.

SOLVENTI A MAGGIORE PUNTO DI EBOLLIZIONE PORTANO A FILM PIÙ UNIFORMI.

Chang et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 23.

	b.p. (°C)
Cloroformio	60.5-61.5
Triclorobenzene	218-219

DIP COATING



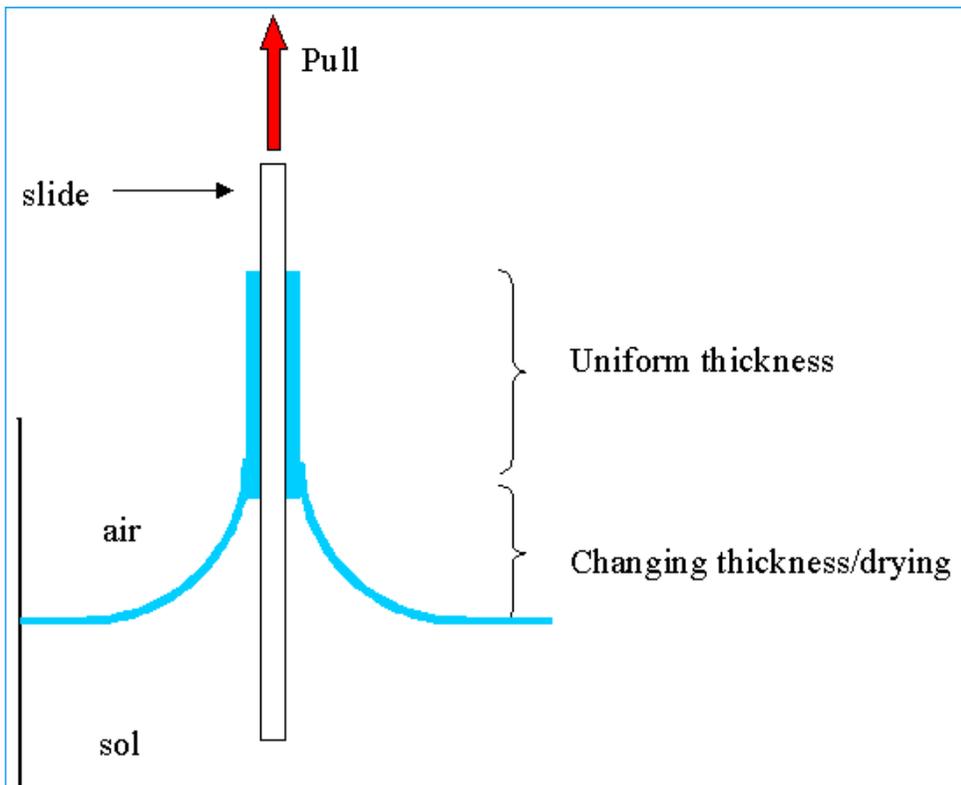
IL PROCESSO DEL DIP COATING PREVEDE TRE FASI

1. **IMMERSIONE:** IL SUBSTRATO VIENE IMMERSO NELLA SOLUZIONE CONTENENTE IL MATERIALE DA DEPOSITARE A VELOCITÀ COSTANTE ED EVITANDO BRUSCHE AGITAZIONI.

2. **PERMANENZA A CONTATTO DELLA SOLUZIONE:** IL SUBSTRATO RESTA FERMO E COMPLETAMENTE IMMERSO PER PERMETTERE IL DEPOSITO DEL MATERIALE DI RIVESTIMENTO.

3. **ESTRAZIONE:** IL SUBSTRATO VIENE ESTRATTO DALLA SOLUZIONE, SEMPRE CON VELOCITÀ COSTANTE ED EVITANDO BRUSCHE AGITAZIONI.

DIP COATING



LO SPESSORE DEL FILM È DETERMINATO DAL BILANCIAMENTO DI FORZE ALL'INTERFASE LIQUIDO-SUBSTRATO.

EQUAZIONE DI LANDAU-LEVICH

$$h = \frac{0.94 (\mu v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

μ LA VISCOSITÀ DELLA SOLUZIONE

ρ LA DENSITÀ DELLA SOLUZIONE

γ LA TENSIONE SUPERFICIALE (LIQUIDO-ARIA)

v LA VELOCITÀ DI EMERSIONE

g LA COSTANTE DI ACCELERAZIONE GRAVITAZIONALE

DIP COATING

VANTAGGI

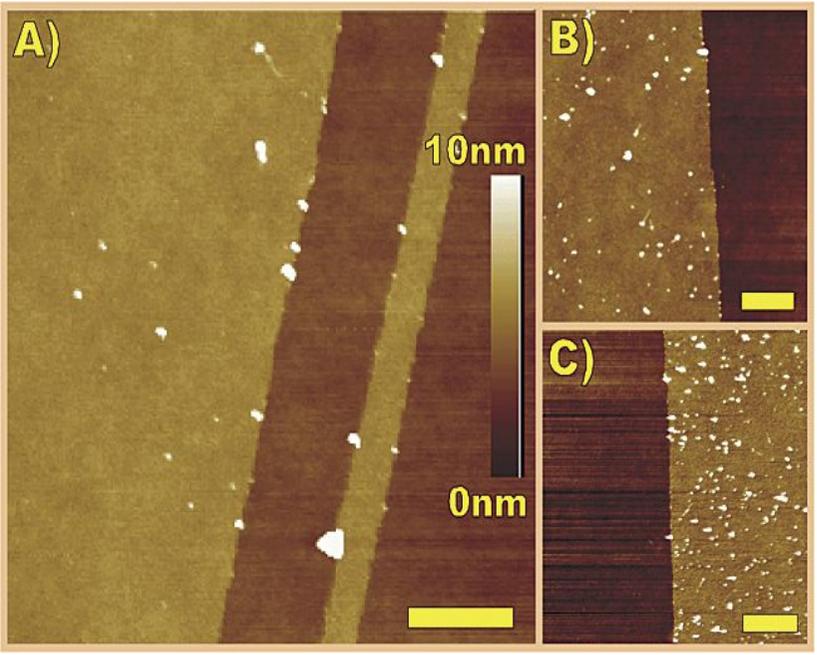
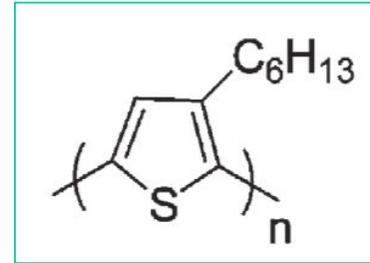
- BUONA OMOGENEITÀ DEL FILM
- FILM MOLTO SOTTILI
- ELEVATA AREA SUPERFICIALE RICOPRIBILE

SVANTAGGI

- PERDITA DI MATERIALE
- TEMPI DI DEPOSIZIONE ELEVATI
- RICOPRIMENTO DA ENTRAMBI I LATI DEL SUBSTRATO

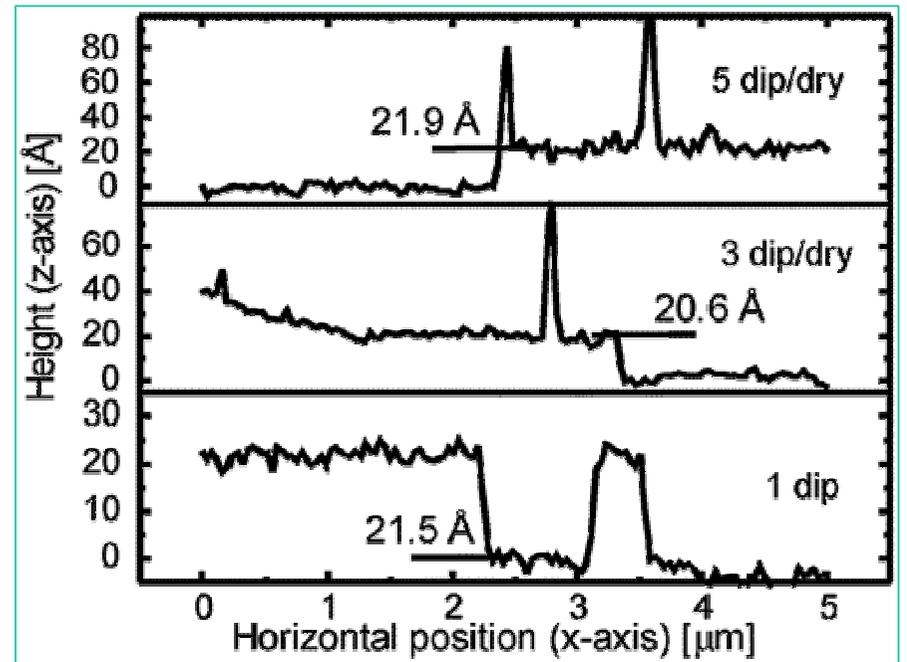
PIÙ VELOCEMENTE AVVIENE L'ESTRAZIONE DELLA SUPERFICIE O PIÙ CONCENTRATA È LA SOLUZIONE E MAGGIORE SARÀ LO SPESSORE DEL FILM FINALE OTTENUTO.

DEPOSIZIONE MULTIPLA



SINGOLO MONOSTRATO DI **P3HT IN XYLENE** \approx 2 nm THICK.

IMMAGINE AFM TOPOGRAFICA DI FILM FORMATI DA PROCESSI A (A) 1 DIP/DRY STADIO, (B) 3 DIP/DRY STADI, E (C) 5 DIP/DRY SU Si/SiO₂ SUBSTRATES.



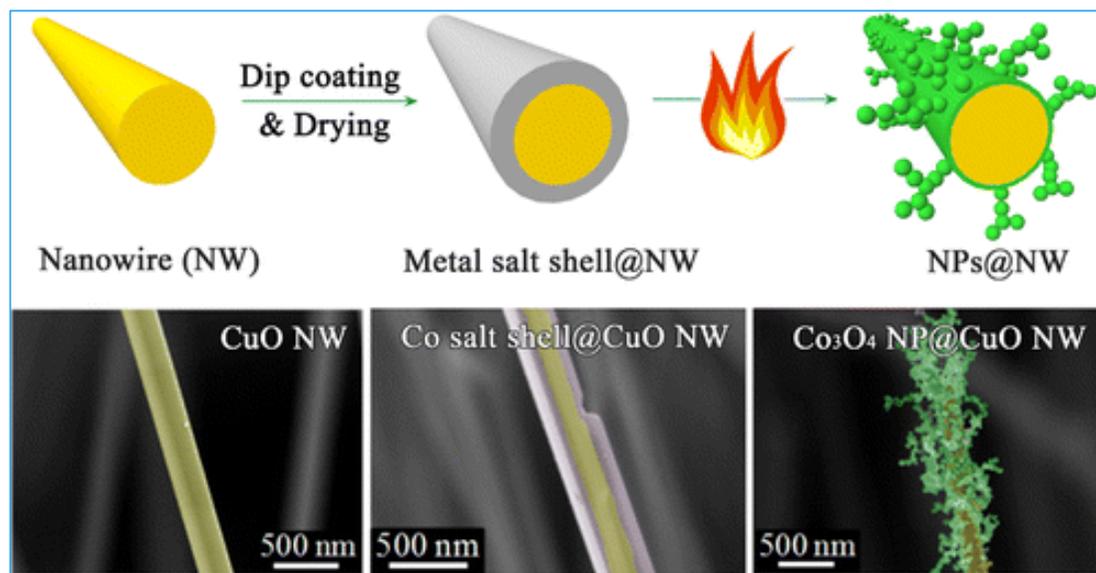
La barra di lunghezza è di 1 micron.

SEZIONE DI GRAFFI MECCANICI PRODOTTI SUI FILM.

Sandberg et Al., Langmuir, 2002, 18, 26.

DIP COATING

NANOFILI DI CuO, RICOPERTI PER DIP COATING (DIP/DRY) CON **SALI DI COBALTO**, CHE POI VENGONO RIDOTTI A NANOPARTICELLE.



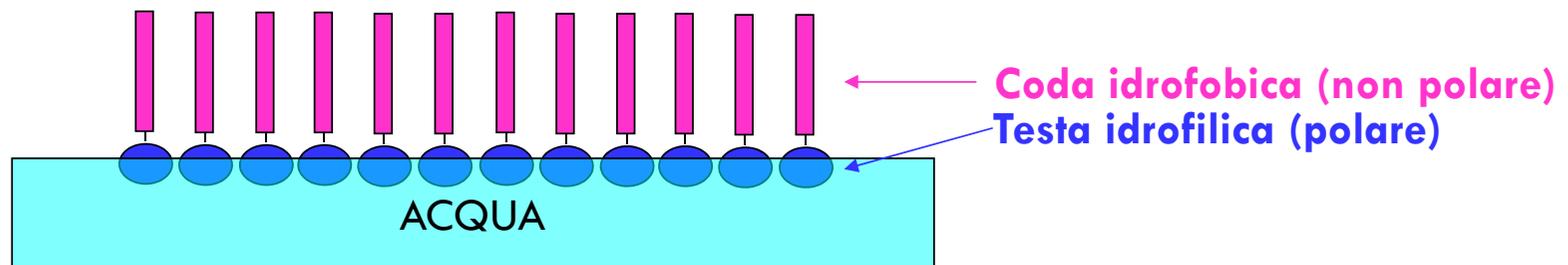
The NWs (A) are dip-coated with the precursor solution of NPs and then dried in air (or N₂) to form a metal salt shell on the NWs. Then coated NWs (B) are annealed in the flame, forming a NP-chain morphology (C). The corresponding SEM images of (D) CuO NW, (E) Co(CH₃COO)₂ shell@CuO NW, and (F) Co₃O₄ NP@CuO NW.

Feng et al., Nano Lett., 2013, 13, 855-860

FILM LANGMUIR-BLODGETT

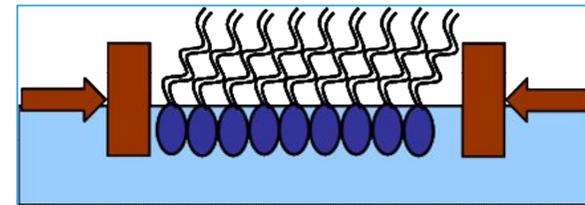
I FILM DI LANGMUIR-BLODGETT SONO OTTENUTI DALLA DEPOSIZIONE DI MONOSTRATI SU UN SUBSTRATO SOLIDO.

SI BASA SULL'UTILIZZO DI **MOLECOLE ANFIFILICHE** SULLA SUPERFICIE DELL'ACQUA SI DISPONGONO COME MONOSTRATI IN CUI LA PARTE IDROFOBICA SI POSIZIONA ALL'INTERFACCIA ACQUA-ARIA.



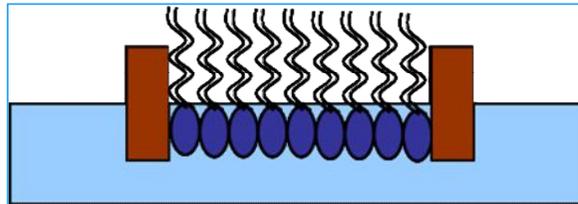
MOLECOLE DI SURFATTANTI SI MUOVONO IN DUE DIMENSIONI COMPORTANDOSI COME UN GAS IDEALE, CON UNA BEN DEFINITA PRESSIONE SUPERFICIALE p , AREA A E DENSITÀ d .

FILM LANGMUIR-BLODGETT

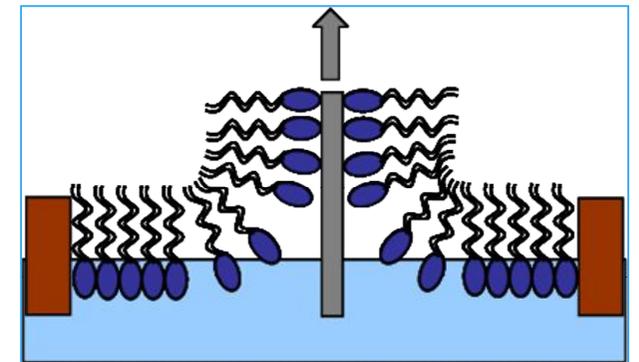


1. SI SPANDE LA SOLUZIONE AMFIFILICA ALL'INTERFACCIA ACQUA/ARIA. TUTTE LE MOLECOLE SI ORIENTANO CON LA TESTA IDROFILICA VERSO LA FASE ACQUOSA E LA CODA IDROFOBICA VERSO L'ARIA.

2. SI COMPRIME IL MONOSTRATO DOPO EVAPORAZIONE DEL SOLVENTE.



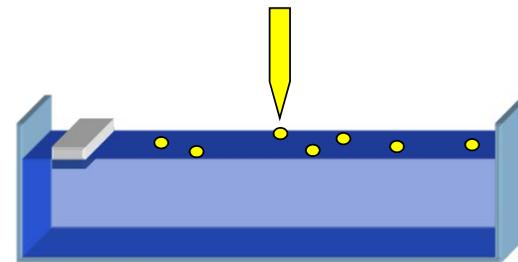
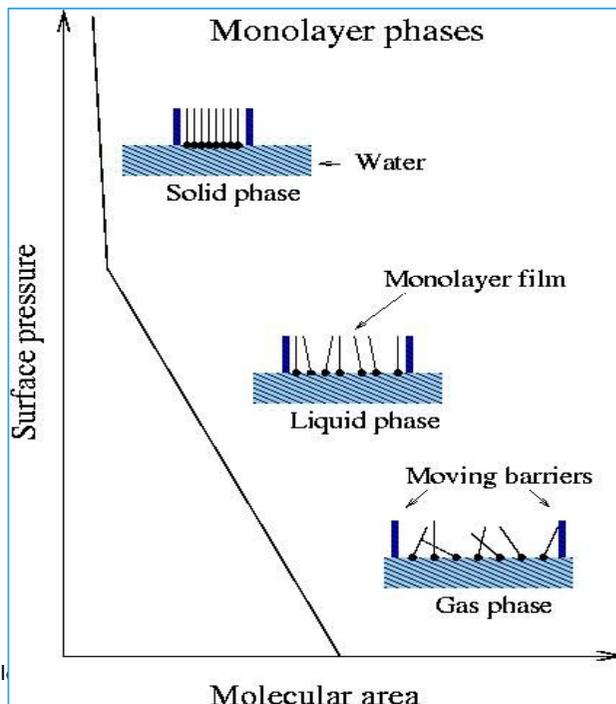
3. IL MONOSTRATO SUBISCE UNA TRANSIZIONE DI FASE.



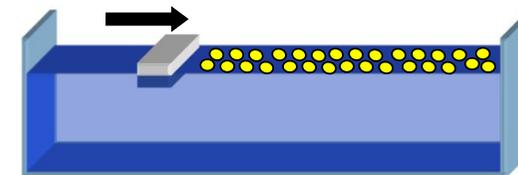
4. SI TRASFERISCE IL MONOSTRATO SU UN SUBSTRATO SOLIDO ATTRAVERSO L'IMMERSIONE E SUCCESSIVA EMERSIONE.

FILM LANGMUIR-BLODGETT

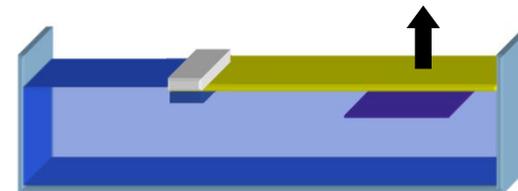
QUANDO LE MOLECOLE SONO DEPOSITATE SULLA SUPERFICIE DELL'ACQUA SONO INIZIALMENTE POCO IMPACCHETTATE ("FASE GASSOSA"). AUMENTANDO LA PRESSIONE PASSANO AD UNA "FASE LIQUIDA" E QUINDI AD UNA "FASE SOLIDA", PER DIMINUZIONE DELLA SUPERFICIE A DISPOSIZIONE.



1. Spreading

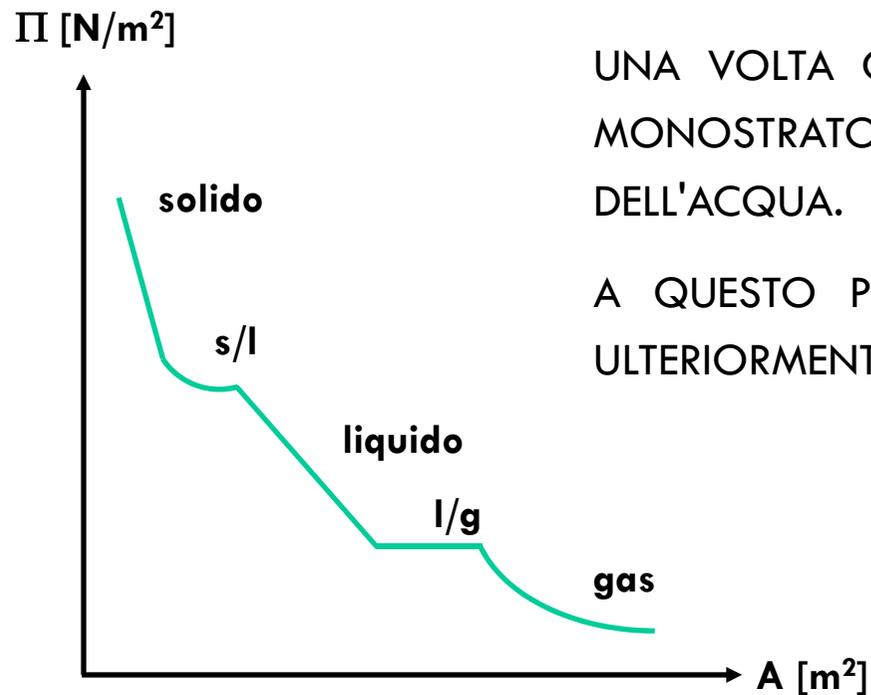


2. Compressione



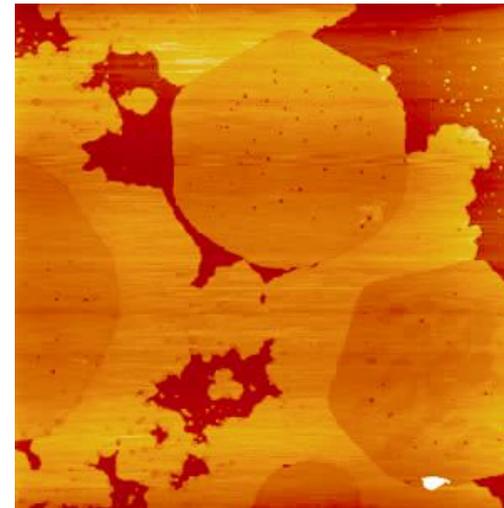
3. Trasferimento

ISOTERMA DI FORMAZIONE DEL FILM LANGMUIR-BLODGETT



UNA VOLTA CHE SI È RAGGIUNTA LA PRESSIONE P_C , SI È FORMATO UN MONOSTRATO MOLECOLARE COMPATTO CHE "NAVIGA" SULLA SUPERFICIE DELL'ACQUA.

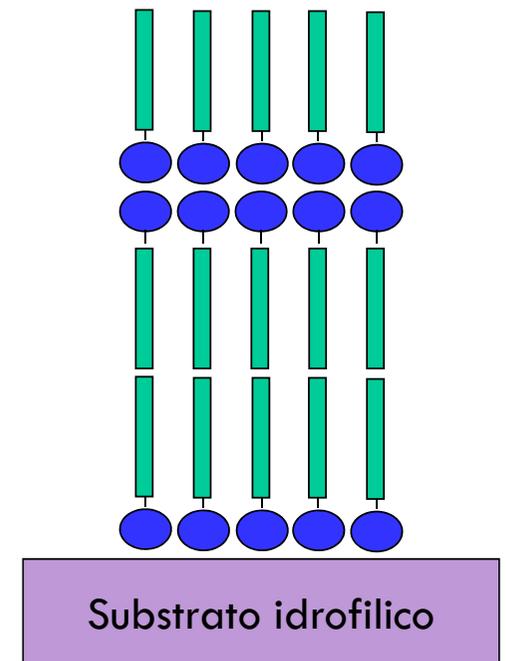
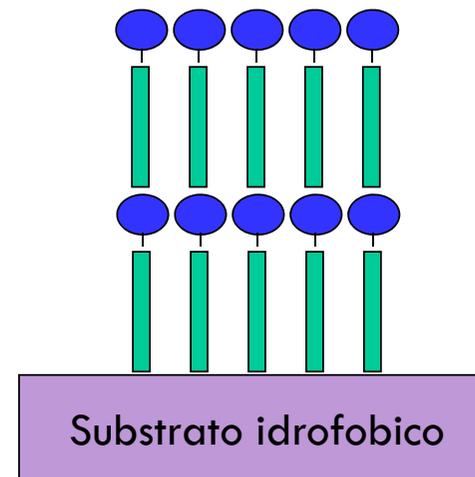
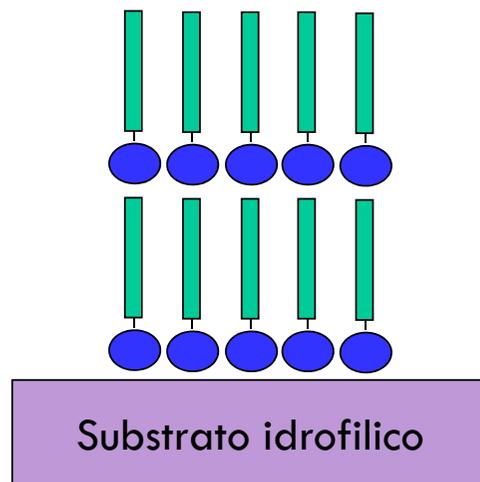
A QUESTO PUNTO L'AREA SUPERFICIALE NON PUÒ PIÙ VENIR RIDOTTA ULTERIORMENTE SENZA CHE SI DISTRUGGA IL MONOSTRATO.



FILM LANGMUIR-BLODGETT

SI HA UN **CONTROLLO ESTREMO SULLO SPESSORE** DEL FILM DEPOSITATO (MONOSTRATO), OLTRE CHE LA POSSIBILITÀ DI AVERE **DEPOSIZIONE MULTISTRATO**.

- **HEAD-TO-TAIL**
- **TAIL-TO-TAIL**
- **HEAD-TO HEAD**



FILM LANGMUIR-BLODGETT

VANTAGGI

- TECNICA SEMPLICE
- ENORME VARIABILITÀ (MOLTI PARAMETRI DA POTER VARIARE, COME LA [], IL pH, LA T, I GRUPPI DI TESTA E DI CODA, LA VELOCITÀ DI TRASFERIMENTO...)
- POSSIBILITÀ DI OTTENERE MULTISTRATO
- OMOGENEITÀ SU SUPERFICI AMPIE
- CONTROLLO ESTREMO DELLO SPESSORE

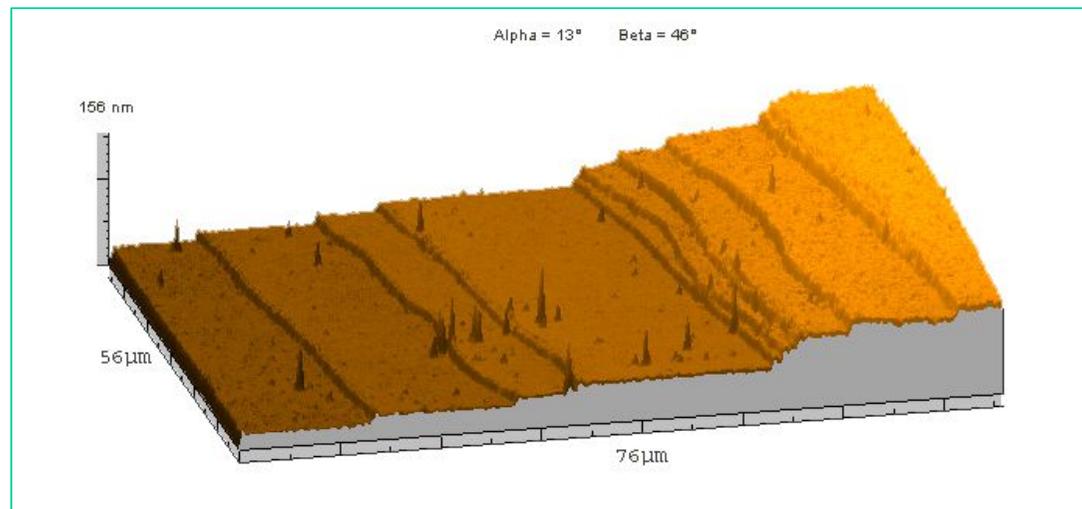
SVANTAGGI

- UTILIZZO SOLO DI SPECIE AMFIFILICHE
- INSTABILITÀ DEL MONOSTRATO
- POSSIBILI CONTAMINAZIONI DELLA SUPERFICIE



FILM LANGMUIR-BLODGETT

IMMAGINE IN 3D DI UN FILM LANGMUIR-BLODGETT A BASE DI FULLERENE (DERIVATI ANFIFILICI), IN CUI SI NOTA LA FORMAZIONE DI GRADINI REGOLARI DI 60 Å DI SPESSORE.



Felder et al., *Angewandte Chemie International Edition* 2000, 3910201-204.

Nota: Un transistor è composto da un materiale semiconduttore al quale sono applicati tre terminali che lo collegano al circuito esterno. L'applicazione di una tensione elettrica o di una corrente elettrica a due terminali permette di regolare il flusso di corrente che attraversa il dispositivo, e questo permette di amplificare il segnale in ingresso (interruttore o amplificatore in un circuito elettrico).

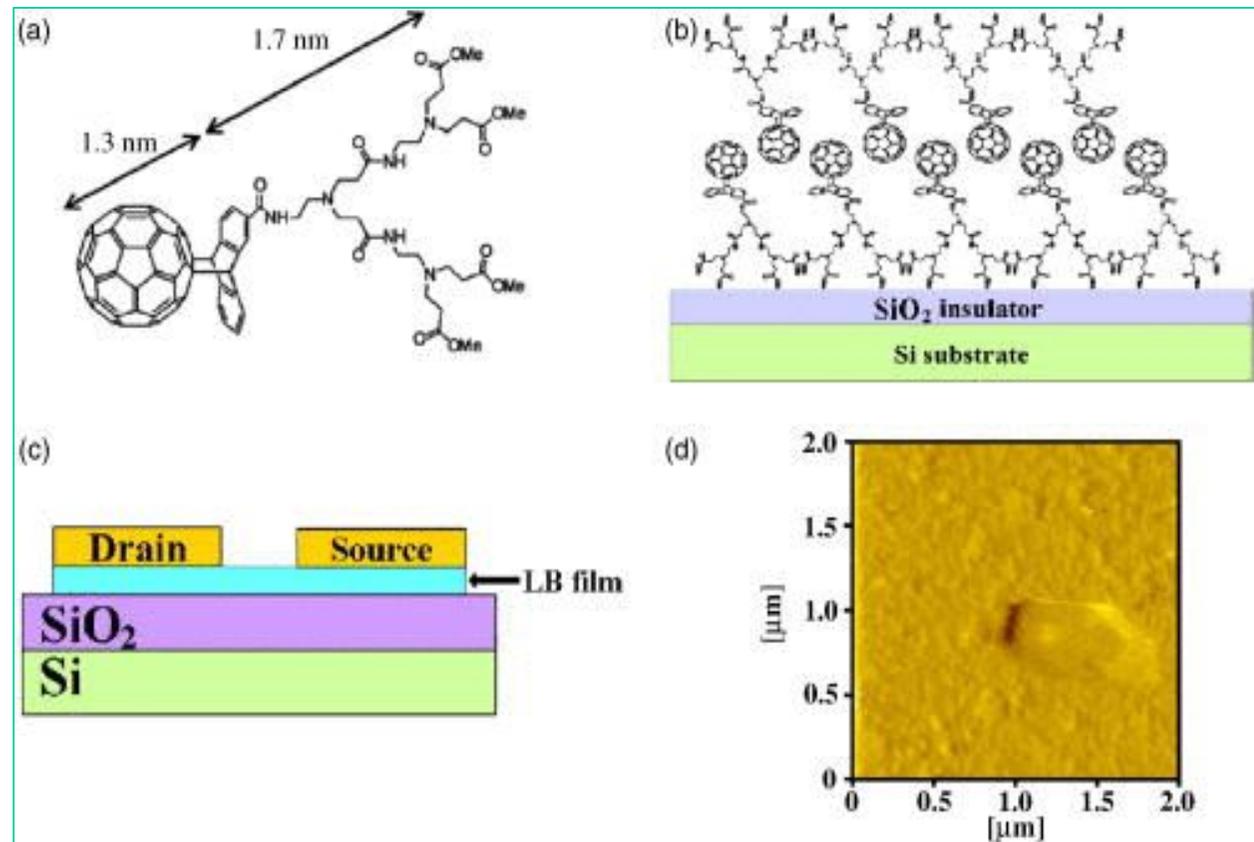
FILM LANGMUIR-BLODGETT

DENDRIMERI DEL FULLERENE (C60) - FIELD EFFECT TRANSISTOR (FET)

- (a) Molecular structure of C60-dendrimer molecule used in this study
- (b) Structure of LB films of C60 dendrimer,
- (c) The device structure of the LB film FET
- (d) AFM image of LB films used for the FET device.

This AFM image contains a defect in which the surface is not covered with the LB films.

Kawasaki et al. Appl. Phys. Lett. 91, 243515 (2007)

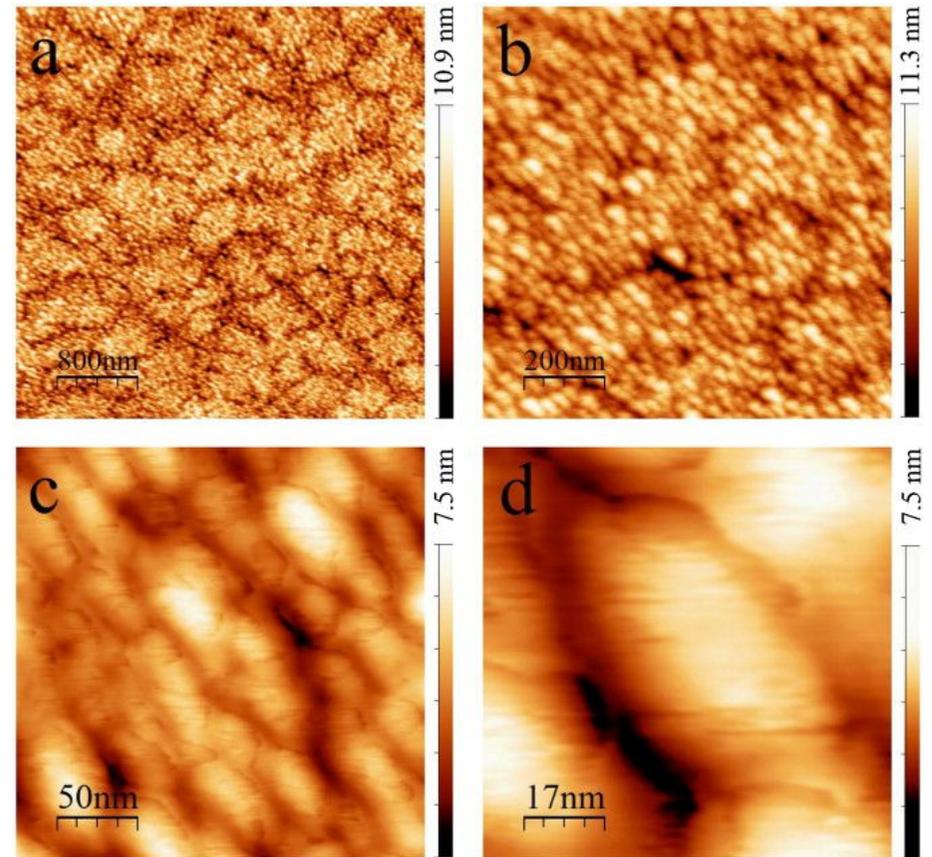


FILM LANGMUIR-BLODGETT

C60 SU HOPG (GRAFITE)

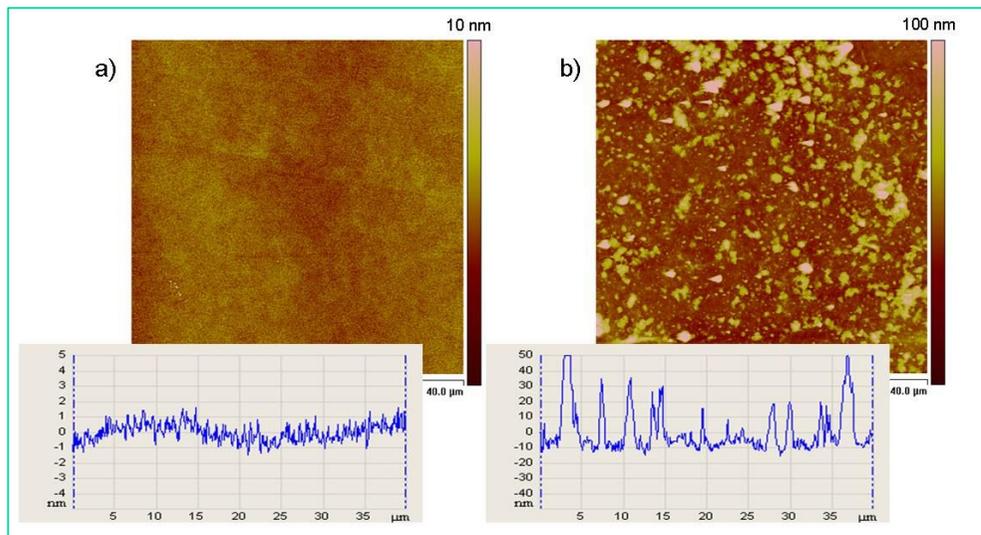
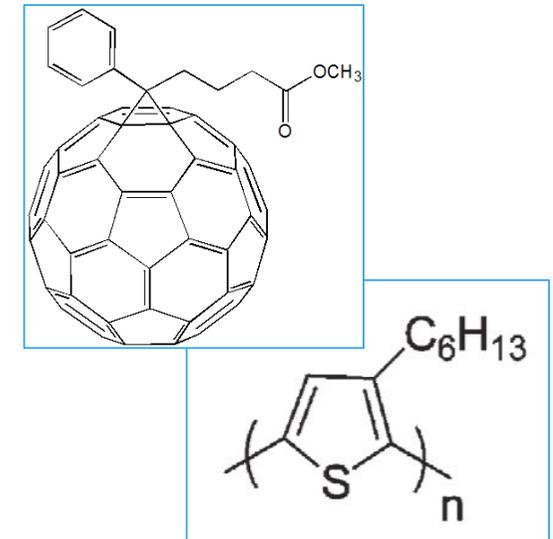
HIGHLY ORDERED PYROLYTIC GRAPHITE

AFM topographic images of C60@HOPG thin films at different magnifications, which show (a) full coverage of the HOPG surface; (b) the arrangement of C60 molecules into overlapping clusters; (c) an oblong shape of the clusters and their size of approximately 20–40 nm by 20–70 nm; (d) the convex (bulged) cluster surface, with a subtle flattening in its center.



FILM LANGMUIR-BLODGETT

MISCELA DI **P3HT:[C60]PCBM** (1:1) IN CLOROBENZENE E O-XYLENE



- AFM images of OPV layer deposited from:
- a) o-xylene without annealing,
 - b) o-xylene annealed during 10 min at 110°C,
 - c) chlorobenzene without annealing and
 - d) chlorobenzene annealed during 10 min at 110°C

Galagan et al. Process Intensification, 2011, 50(5-6): 454-461 .

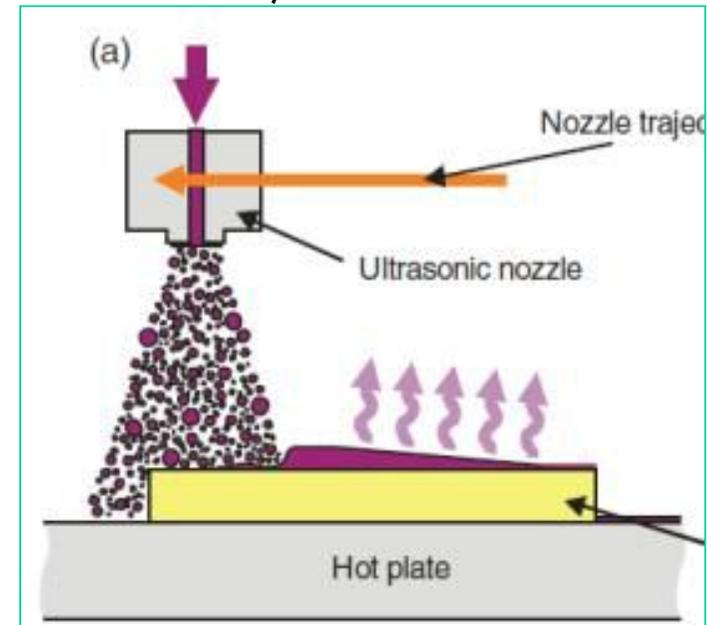
SPRAY COATING

IL SUBSTRATO VIENE COLPITO DA UN **FLUSSO VAPORIZZATO** DELLA SOLUZIONE DA DEPOSITARE.

NELLE TECNICHE PIÙ ANTICHE IL METALLO DA DEPOSITARE ERA OTTENUTO A PARTIRE DALLA FUSIONE IN CONTINUO DI UN FILO (WIRE-ARC-SPRAY) O UNA BARRA (ROD-ARC-SPRAY) DIRETTAMENTE COLLEGATE ALL'UGELLO DI SPRUZZATURA.

LA MORFOLOGIA DEL FILM PUÒ ESSERE CONTROLLATA AGENDO SU:

- PRESSIONE DELL'ARIA
- VISCOSITÀ DELLA SOLUZIONE
- PROPRIETÀ DEL SOLVENTE (VELOCITÀ EVAPORAZIONE,...)
- GEOMETRIA DELLA PUNTA DEL NEBULIZZATORE
- DISTANZA TRA L'AGO E IL SUBSTRATO



SPRAY COATING

- **TECNICA A PASSAGGIO SINGOLO:** LE GOCCE DI SOLUZIONE SI UNISCONO SUL SUBSTRATO FINO A FORMARE UN FILM COMPLETO PRIMA DI SECCARSI (SI OTTIENE UN FILM SOTTILE)
- **TECNICA A PASSAGGIO MULTIPLO:** OGNI GOCCIA SI SECCA INDIPENDENTEMENTE DALLE ALTRE (FILM SPESSO E RUGOSO MA I PROBLEMI DI BAGNABILITÀ POSSONO ESSERE SUPERATI)

VANTAGGI:

- SPESSORE DEL FILM MODULABILE
- RICOPRIMENTO DI AMPIE SUPERFICI
- INDEPENDENZA DALLA TOPOLOGIA DEL SUBSTRATO

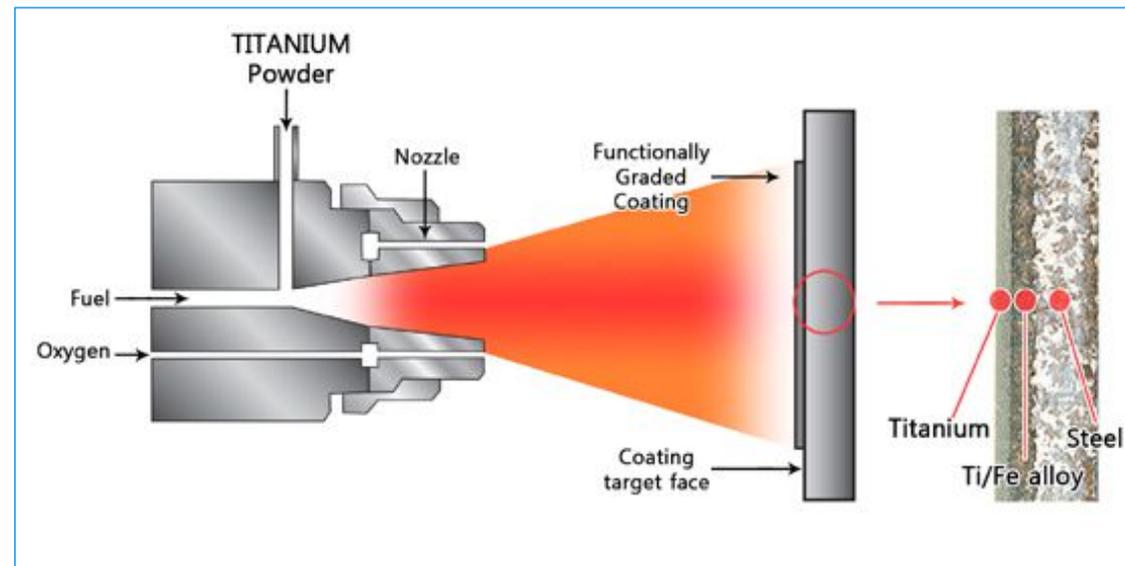
SVANTAGGI:

- DISOMOGENEITÀ DEL FILM

SPRAY COATING - ESEMPI

TRA LE VARIE MODALITÀ SONO TUTTORA PRESENTI ED UTILIZZATE LE PIÙ TRADIZIONALI TECNICHE AD ARCO O FIAMMA MA ANCHE LE PIÙ RECENTI TECNICHE DI **LASER SPRAYING O HVOF** (HIGH VELOCITY OXYGEN FUEL) DOVE IL FLUSSO VIENE RISCALDATO DA UNA CAMERA A COMBUSTIONE CHE UTILIZZA GENERALMENTE CHEROSENE ED OSSIGENO.

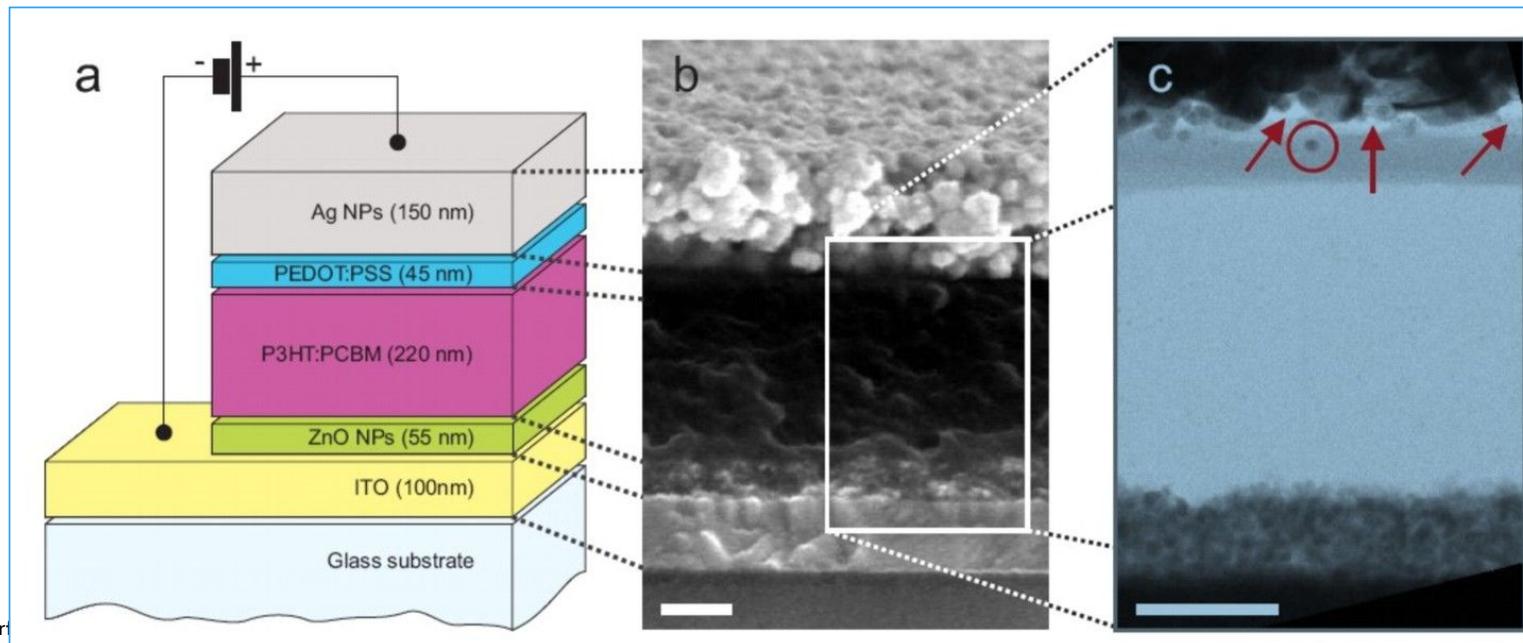
SPRAY COATING DI TITANIO.



SPRAY COATING - ESEMPI

COSTRUZIONE SCHEMATICA DI UNA **CELLA SOLARE ORGANICA** (a), (b) SEM E (c) FIB/TEM .

CROSS SECTIONS DELLA CELLA SOLARE POLIMERICA RICOPERTA CON NANOPARTICELLE DI ARGENTO (SPRAY COATING) CHE FUNZIONANO DA CONTATTO SUPERIORE.



APPROFONDIMENTO: CELLE SOLARI

schema di funzionamento: cella solare organica e cella tradizionale al silicio

