



Università di Padova



**Studio del processo di dip coating per la
produzione di rivestimenti funzionali**

Scienza dei Materiali A.A. 2024/2025

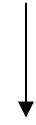
**Relatore:
Luca Salasnich**

**Tutor:
Davide Ferraro**

**Studente:
Massimo Stella**

INTRODUZIONE

Il dip coating



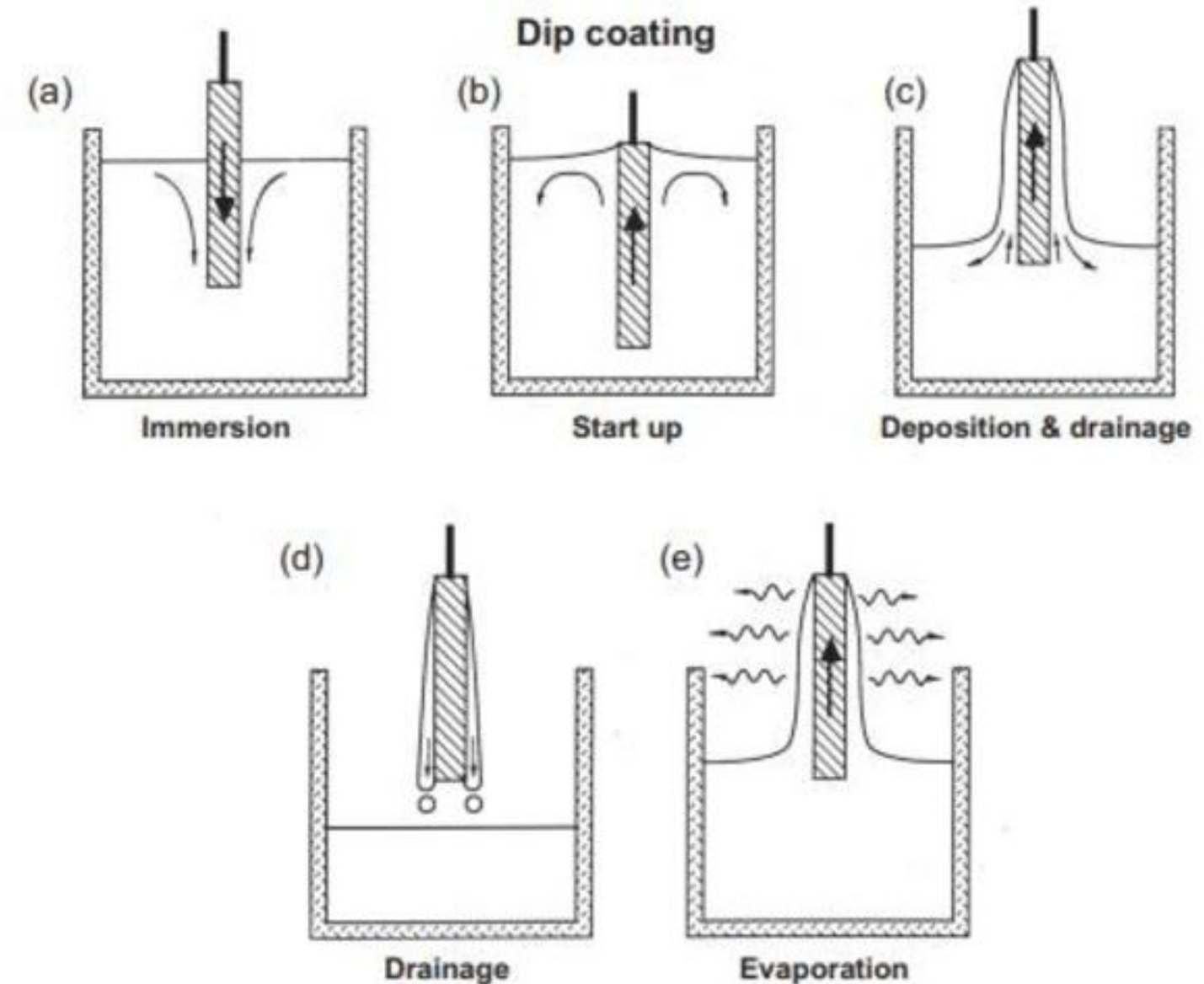
processo più antico utilizzato in commercio
primo brevetto: 1939 per film derivate da SiO₂

Principali applicazioni dei CSD:

- Dielettrici
- Sensori e attuatori
- Rivestimenti protettivi
- Membrane

Il procedimento si suddivide in:

- Immersione e Tempo di immersione
- Deposizione e Drenaggio
- Evaporazione



DIP COATING CLASSICO

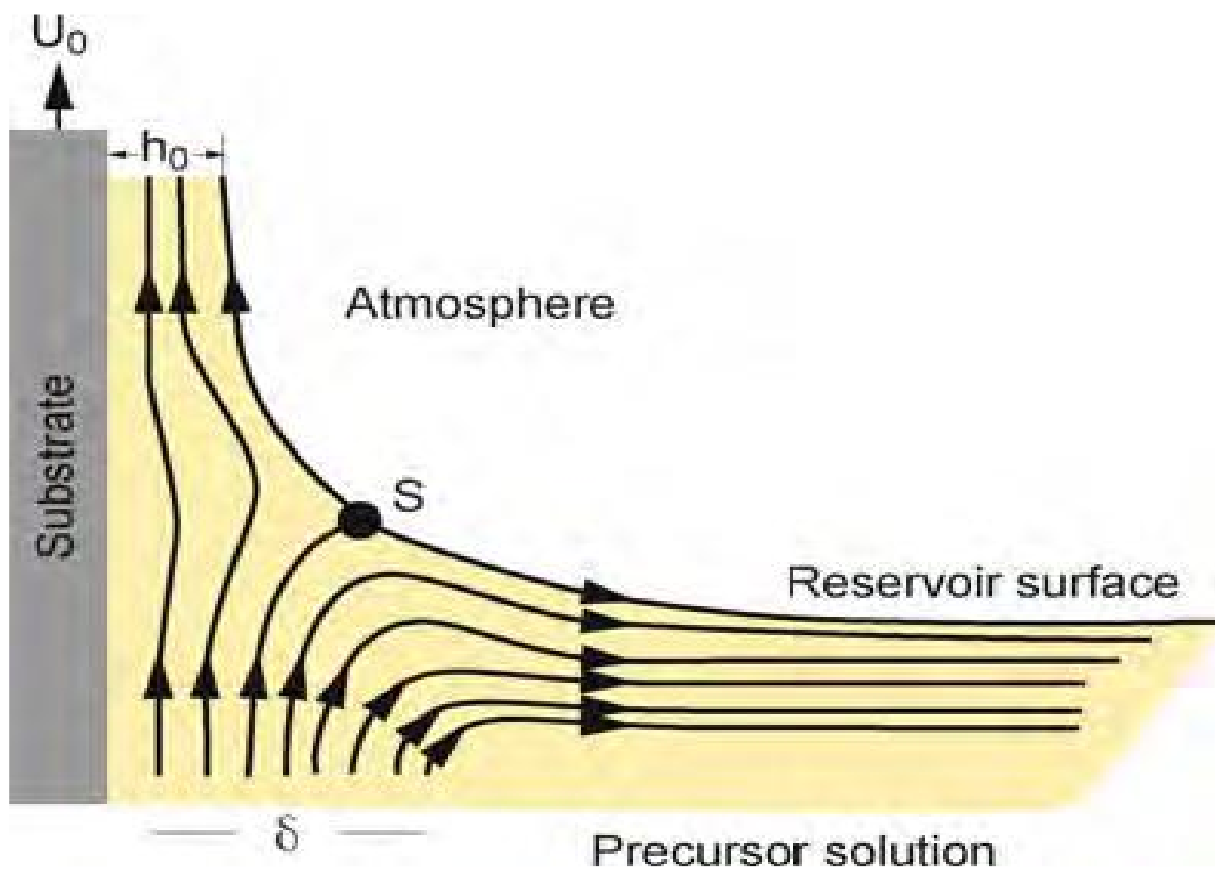


Fig.1 Dettaglio dei modelli di flusso (linee di corrente) durante il processo di dip-coating

- S : punto di stagnazione
- U_0 : velocità di prelievo
- δ : strato limite
- h_0 : spessore del film di fluido trascinato sul substrato

Sopra ad S



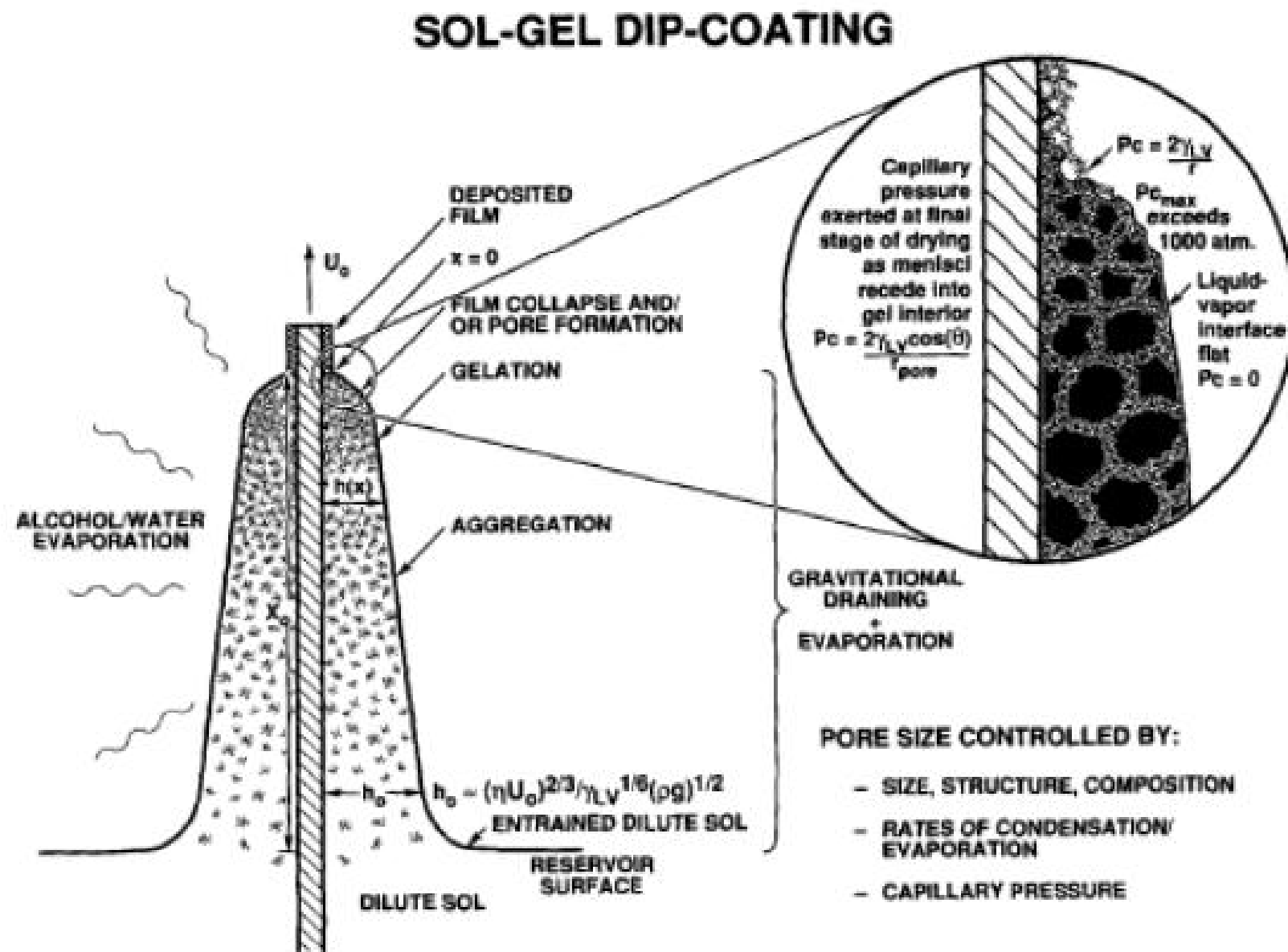
Flusso ascendente bilanciato dall'evaporazione del solvente stabilizza:

Forma Film:

- cuneo e termina con una linea di asciugatura sopra di essa le specie non volatili si:
concentrano \rightarrow aggregano \rightarrow gelificano \rightarrow strato di xerogel

Evoluzione dello spessore del film:

Fig.2 Schema del processo del dip coating stazionario



Lo spessore del film h_0 dipende da:

- Forze viscosive
- Gravità
- Tensione superficiale

Regime di drenaggio (forze viscosive e gravitazionali):

- se la viscosità η è bassa e la U_0 è alta:

$$h_0 = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Regime di drenaggio (modulato dalla tensione superficiale):

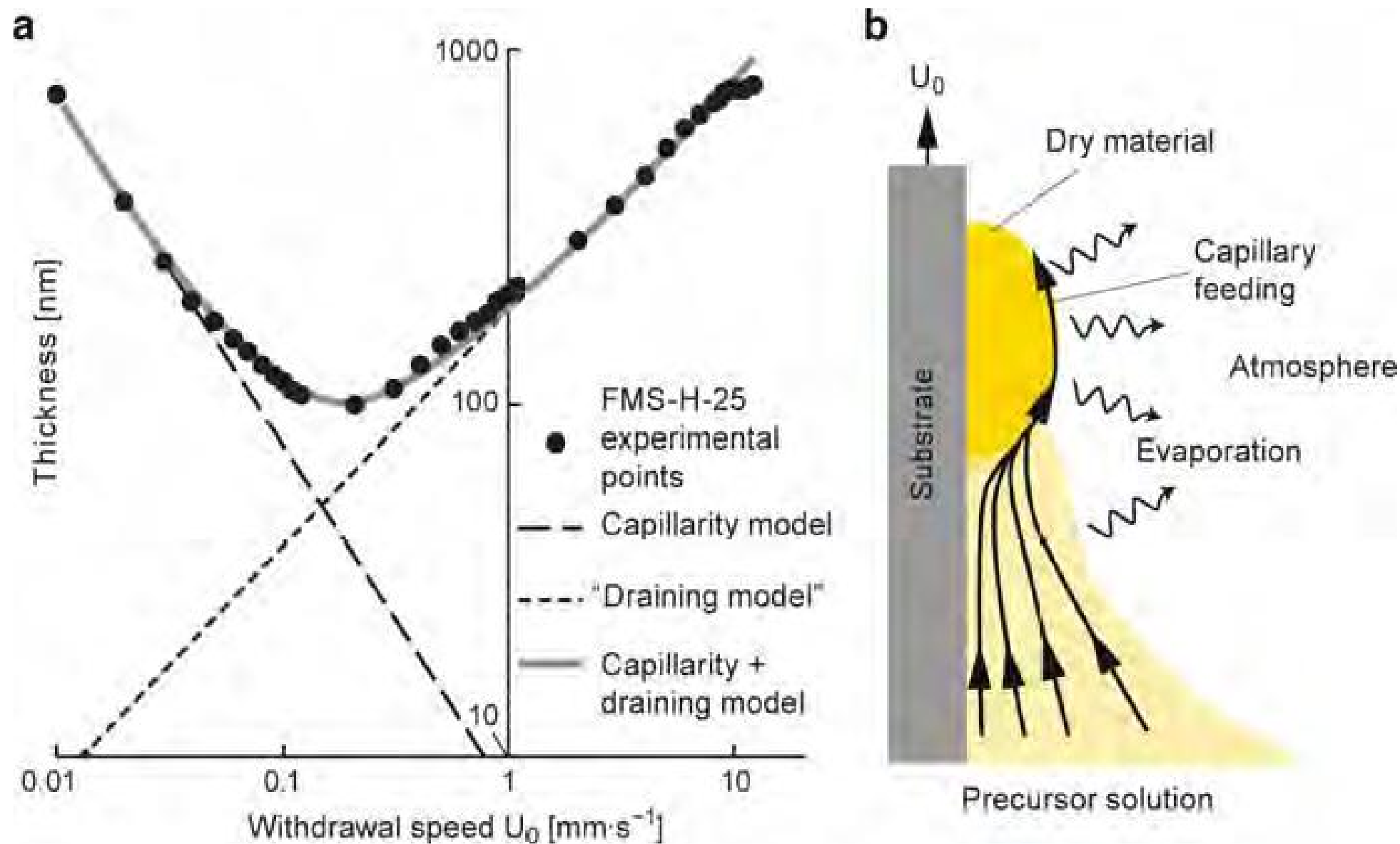
- Se $U_0 = 1 \sim 10 \frac{mm}{s}$

$$h_0 = 0.94 \left(\frac{\eta U_0}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right)^{2/3}$$

γ_{LV} : tensione superficiale
 ρ : densità del liquido

Evoluzione dello spessore del film:

Fig.3: (a) Grafico dello spessore finale rispetto alla velocità di estrazione
(b) illustrazione schematica del processo di dip coating in regime capillare



Regime di capillarità (basse $U_0 < 0.1 \text{ mm/s}$):

- Evaporazione $>$ velocità di avanzamento della linea di asciugatura \rightarrow continuo afflusso di soluzione nel menisco per capillarità

Spessore finale:

$$h_f = k_i \frac{E}{LU_0}$$

- E : tasso di evaporazione
- L : larghezza film
- k_i : costante di composizione

Sovrapposizione dei regimi:

- Per $U_0 \sim 0.1 - 1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$:

$$h_f = k_i \frac{E}{LU_0} + DU_0^{2/3}$$

- Velocità critica:

$$U_{0,C} = \left(\frac{2DE}{3E} \right)^{3/5}$$

$$D = \text{costante per } U_0 \sim 0.1 - 1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$$

Evaporazione

Fig.4: Profili di spessore di due film ottenuti tramite dip-coating da soluzioni diverse (a) Film di etanolo (b) film di propanolo-acqua 50:50.

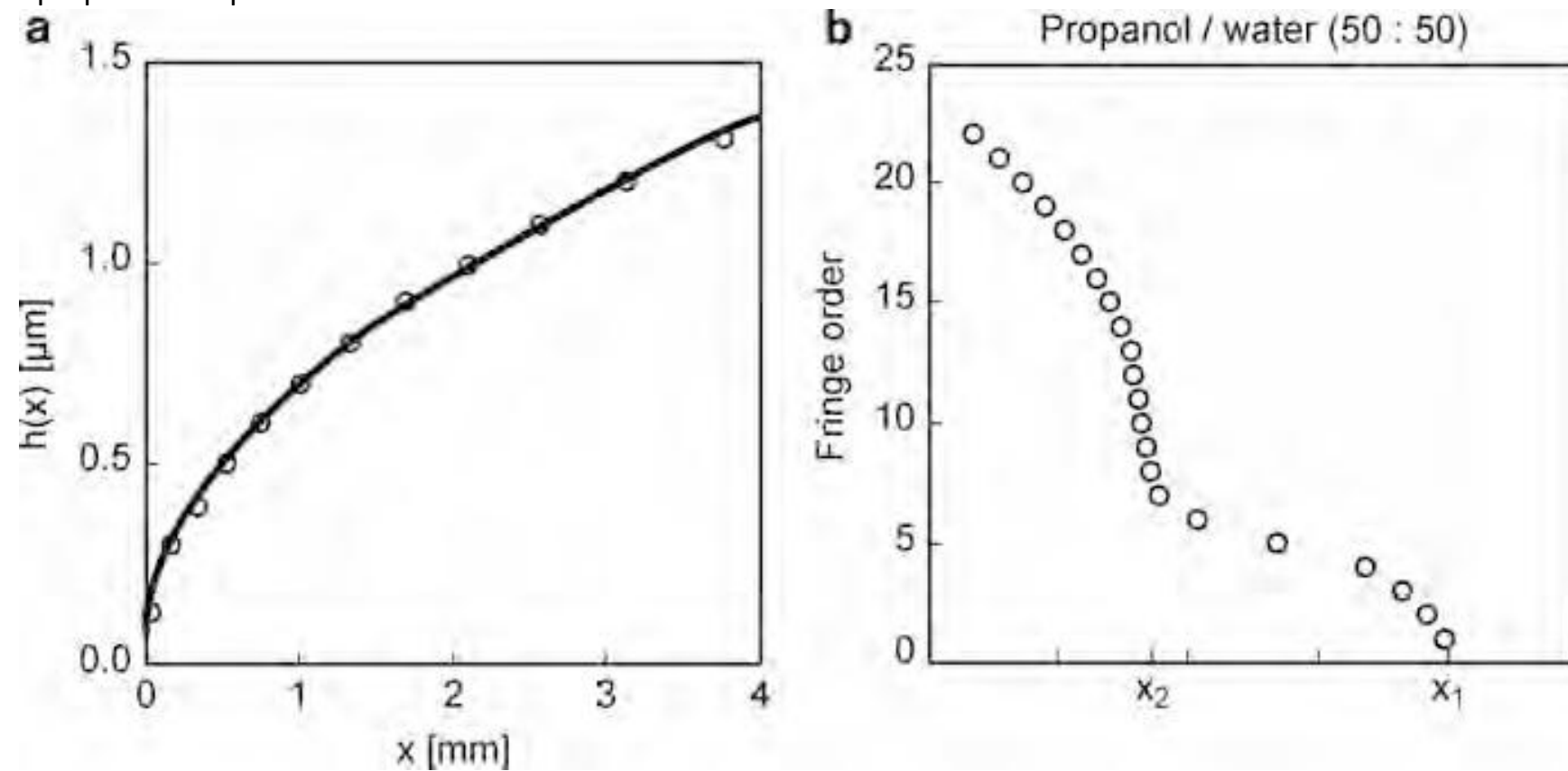
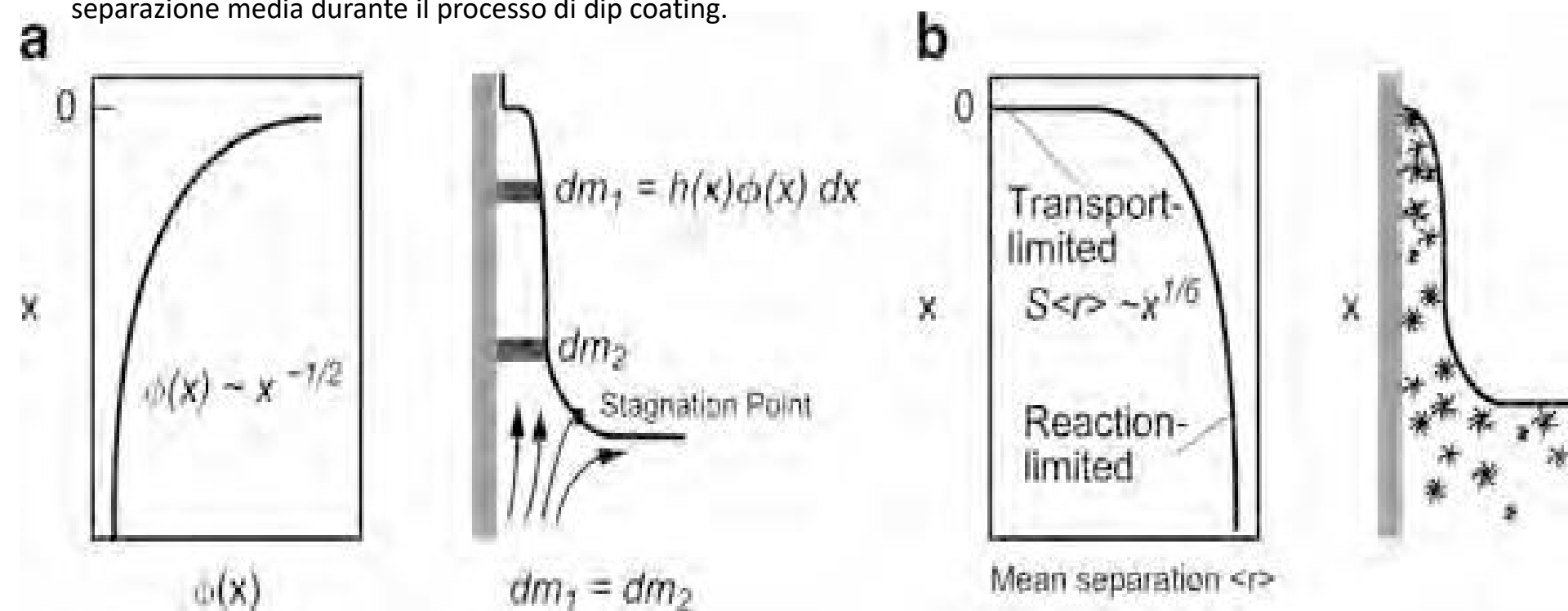


Fig.5 (a) Relazione tra profilo del fluido e concentrazione nel processo di dip coating (b) Relazione tra profilo del fluido e separazione media durante il processo di dip coating.



Fluidi puri → evaporazione aumenta vicino alla linea di asciugatura

$$E(x) = D_v a x^{-1/2}$$

↓
profilo parabolico: $h(x) \sim x^{1/2}$

Fluidi binari → differenze di tensioni superficiali generano due flussi convettivi che modificano il profilo del film

Effetti delle fasi condensate:

Concentrazione crescente delle specie porta a:

- Aggregazione e gelificazione
- Compattazione per pressione capillare
- Stabilizzazione finale dello strato depositato

Concentrazione dei solidi e scala temporale:

- Frazione di solidi media $\phi(x)$ segue: $h(x)\phi(x) = \text{cost}$
- $\langle r \rangle \sim x^{1/6}$ indica un consolidamento rapido
- $\langle r \rangle$: distanza media tra particelle

Evaporazione

Fasi di essiccazione:

- **Fase a tasso costante (CRP):**
 - Il trasferimento di massa è limitato dalla **convezione**
 - Predominante nel **dip-coating**, con interfaccia liquido-vapore sulla superficie del film
- **Fase a tasso decrescente:**
 - Il trasferimento di massa è limitato dalla **permeabilità del gel**
 - Inizia al **punto critico**, quando il liquido si ritira nel gel

Transizione reologica:

- Il film diventa più concentrato nella fase condensata
- Transizione del comportamento reologico:
 - **Newtoniano** → **Shear thinning** (sistemi aggregati) / **Tissotropico** (sistemi ordinati) → **Viscoelastico**
- Gelazione completa → il film diventa un solido elastico

- Pressione capillare max → menischi che si ritirano nei pori
- Massimo nella fase finale → compressione della rete
- Stimata:

$$P_c = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p}$$

r_p : dimensione pori

- densità e dimensione dei pori → equilibrio tra pressione capillare modulo elastico della rete

Stress da asciugatura e formazione di crepe

La tensione interna del film è proporzionale a:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \left(\frac{f_s - f_r}{3} \right)$$

- f_s : volume di frazione del solvente alla solidificazione
- f_r : volume di frazione del solvente residuo nel film asciutto
- E modulo di Young
- ν : rateo di Poisson

Lo spessore critico:

$$h_c = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma\Omega} \right)^2$$

- K_{Ic} : tenacità alla frattura
- Ω : costante ≈ 1

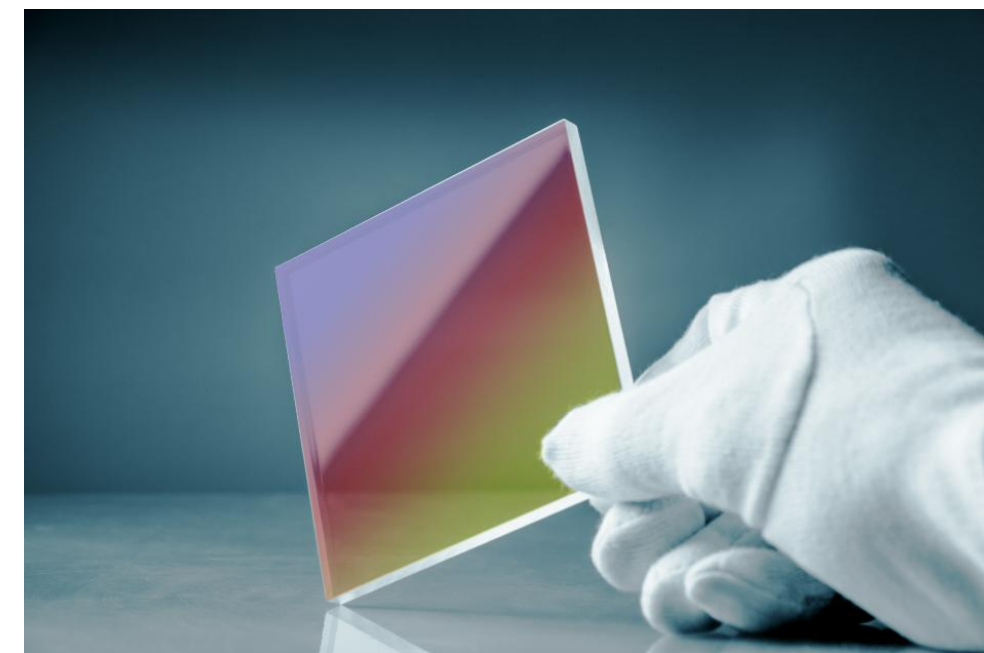
Controllo della microstruttura:

Dipende da:

- Struttura specie sol
- Tempo di deposizione
- Forze di capillarità e di taglio

Strategie di controllo:

- Dimensioni delle particelle:
- Pressione capillare



Elettro-Bagnatura su Dielettrico (EWOD) e Lenti a Fuoco

Variabile:

- **Definizione di EWOD:**
 - Tecnologia per il controllo delle gocce tramite tensione elettrica su un dielettrico
- **Applicazioni:**
 - Display riflettenti
 - Finestre intelligenti
 - Lenti liquide
- **Vantaggi delle Lenti EWOD:**
 - Sostituiscono le lenti solide tradizionali
 - Risposta rapida e semplicità costruttiva
- **Sfida principale**
 - Ridurre la tensione necessaria per il funzionamento
- **Metodo proposto nello studio:**
 - Immersione sol-gel per fabbricare lenti EWOD a bassa tensione
 - Materiali dielettrici utilizzati: Al_2O_3 e TiO_2



Processo di rivestimento metodo di fabbricazione della lente EWO:

- Il rivestimento:

- Strato ITO (400 nm)
- Strato Al₂O₃ (80 nm)
- Strato TiO₂ (120 nm)
- Strato di Teflon (40 nm)

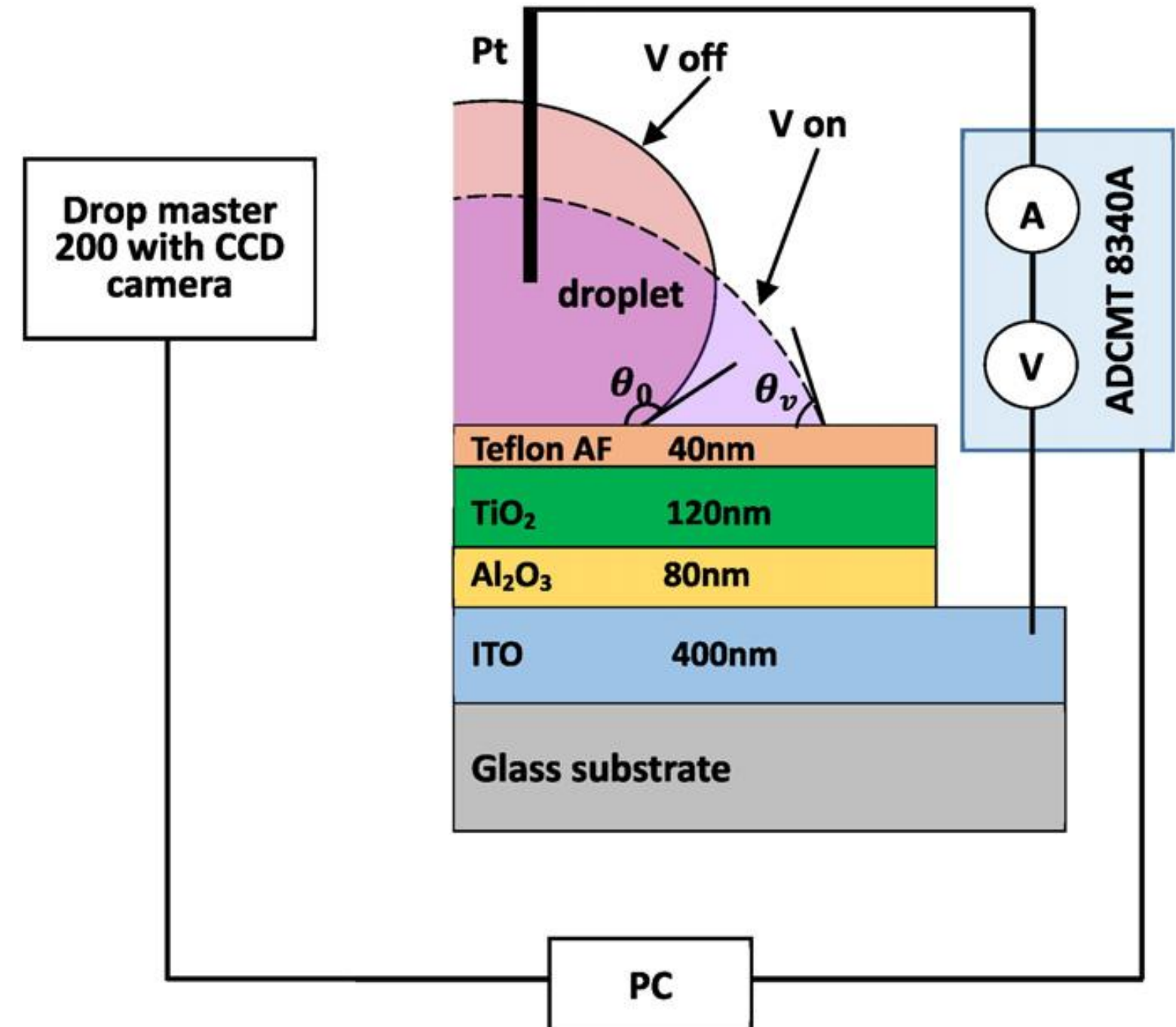
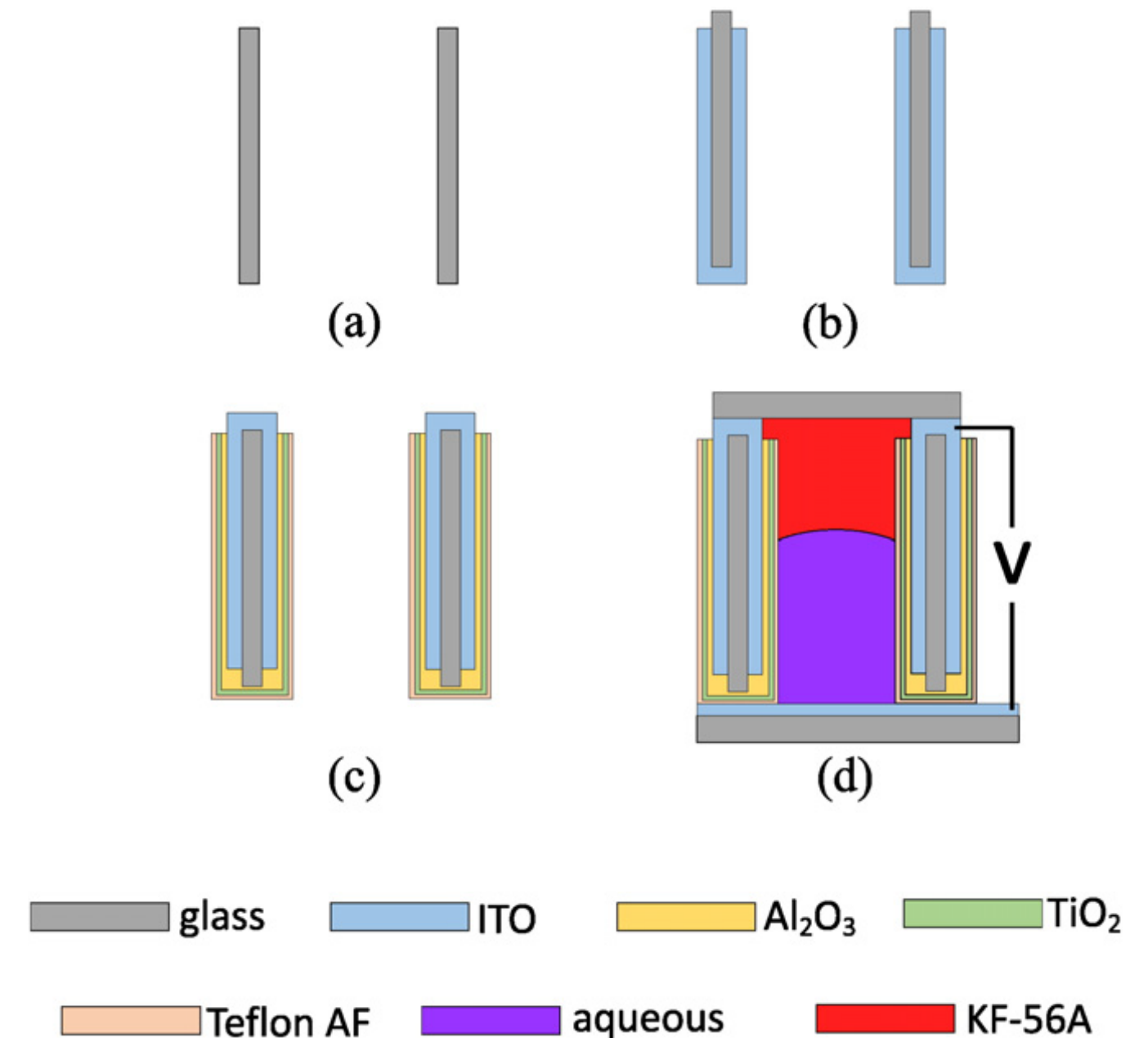


Fig.6 Illustrazione della configurazione di misurazione dell'angolo di contatto.

Fabbricazione della lente EWO:

Lente:

- Preparazione del Substrato
 - tubo di vetro (Fig. 3(a)) con rivestimento:
 - Primo strato: rivestimento ITO (Fig. 3(b)).
 - Secondo strato: Al₂O₃, TiO₂ e Teflon (Fig. 3(c)).
- Connessione e Preparazione per l'Alimentazione
 - aree conduttive per la connessione
 - Affissione di un vetro ITO come controelettrodo.
- Iniezione dei Fluidi
- Iniezione sequenziale di soluzione acquosa e olio siliconico nel tubo.
- Chiusura e Finalizzazione
- Sigillatura
- Connessione degli elettrodi ITO
- Lente EWOD (Fig. 3(d)).



Risultati e discussione

- **Modifica dell'angolo di contatto e corrente di dispersione**

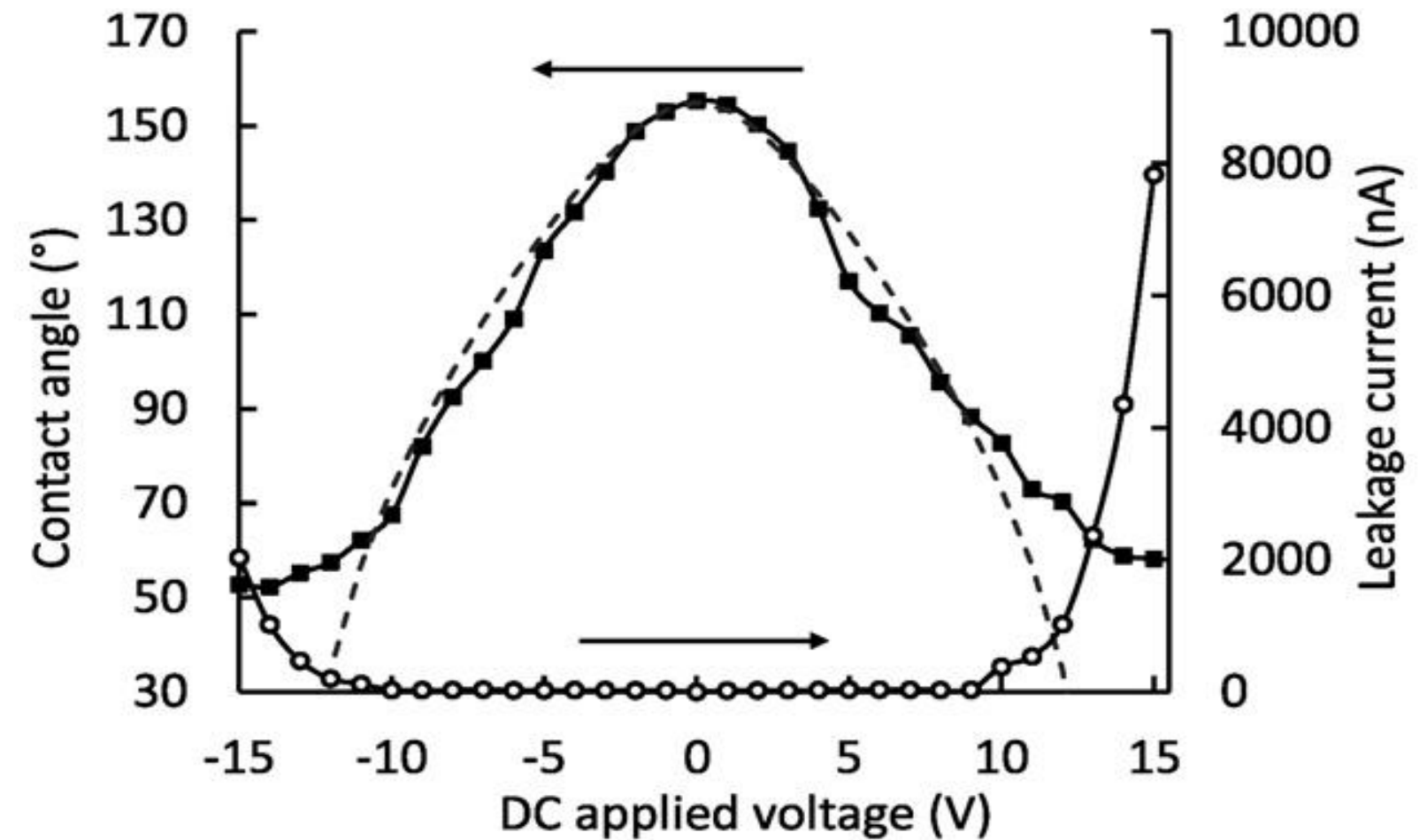
1. L'angolo di contatto originale 155° .
2. -10V DC , l'angolo di contatto 67° (corrente di dispersione trascurabile)
3. -14V DC , l'angolo minimo 52° , la corrente aumenta segnalando la rottura dielettrica.
4. La tensione negativa mostra migliori proprietà di reversibilità e stabilità nel tempo.

- **L'olio deve essere:**

1. Altamente trasparente alla luce visibile.
2. A bassa viscosità per una risposta rapida.
3. Con alto indice di rifrazione per una buona focalizzazione.
4. Leggermente meno denso dell'acqua per mantenere una curvatura stabile.

KF-56A (olio siliconico) viscosità > Dodecano

Fig.7 (a) Variazione dell'angolo di contatto e della corrente di dispersione sotto diversi voltaggi DC applicati.



(a)

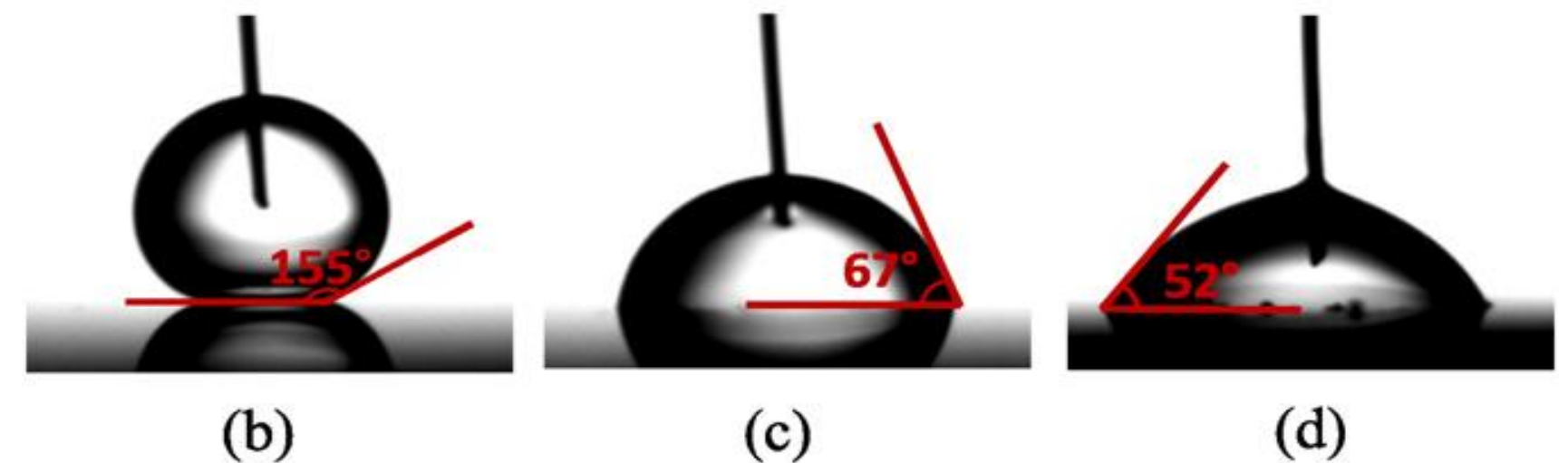


Fig.7 Foto della fotocamera su un analizzatore dell'angolo di contatto della gocciolina a carichi di 0V (b), -10V (c) and -14V (d)

Risultati e discussione

- **Senza tensione:** la lunghezza focale è -2 mm (concava).
- **-8V:** la lunghezza focale è -51 mm.
- **-9V:** la lunghezza focale raggiunge l'infinito.
- **-10V:** la lunghezza focale è 9 mm (convessa).

Conferma della capacità della lente di regolare il fuoco solo applicando tensione, senza bisogno di componenti meccanici.

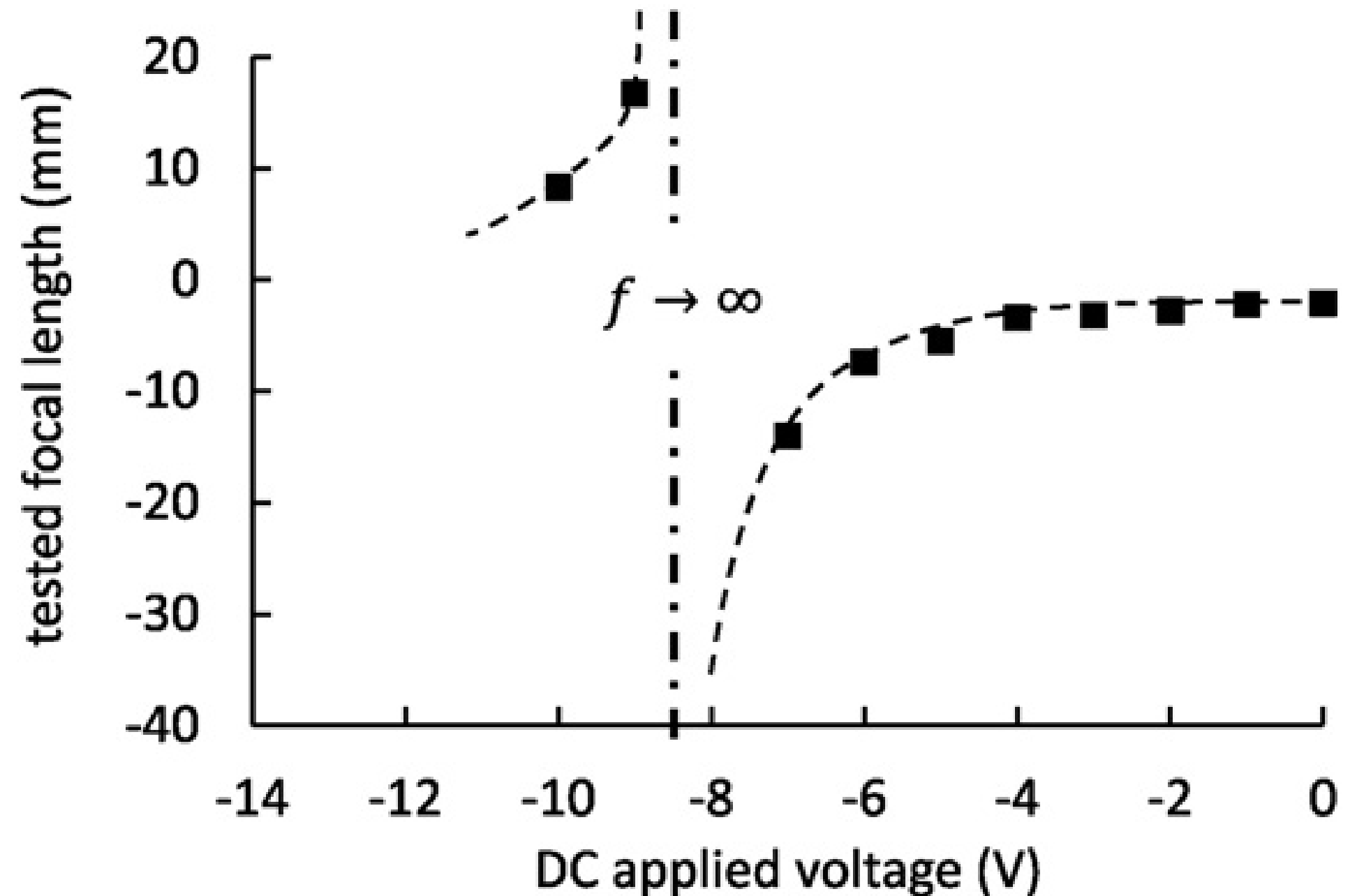


Fig.8 Grafico della lunghezza focale testata con diverse tensioni applicate

Conclusioni:

- È stata sviluppata con successo una lente liquida EWOD a bassa tensione con una struttura multistrato ITO–Al₂O₃–TiO₂–Teflon
- L'angolo di contatto è stato ridotto da 155° a 67° con -10V DC, mantenendo una corrente di dispersione bassa
- La lunghezza focale è regolabile da -2 mm a infinito e poi a +10 mm, senza componenti mobili
- Questa tecnologia potrebbe essere utilizzata in microcamere e dispositivi ottici mobili, riducendo i costi e la complessità meccanica

Bibliografia

- Emmanuelle Rio, François Boulogne, Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated?, Advances in Colloid and Interface Science, Volume 247, 2017, Pages 100-114, ISSN 0001-8686, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.01.006>.
- C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of SolGel Processing Chapter 10 (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- Xing Wei, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda, Fabrication on low voltage driven electrowetting liquid lens by dip coating processes, Thin Solid Films, Volume 608, 2016, Pages 16-20, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.006>.