

CAPÍTULO 10

FILMES POR CENTRIFUGAÇÃO (*SPIN-COATING*)

Rafaela Cristina Sanfelice,¹ Débora Terezia Balogh²

10.1 INTRODUÇÃO

A técnica de formação de filmes por rotação ou centrifugação, do termo em inglês *spin-coating*, é uma forma de obtenção de filmes finos muito simples. Os primeiros trabalhos sobre o uso da técnica surgiram na década de 1920 com a aplicação de vernizes sobre substratos,¹ e desde então é utilizada extensivamente em uma série de aplicações, que serão melhor descritas adiante, neste capítulo.

Nessa técnica pode ser utilizado praticamente qualquer material que esteja em estado líquido, em solução, em suspensão ou gel e que forme filme ao secar ou solidificar. Os materiais vão desde polímeros dos mais diversos tipos a semicondutores, óxidos e seus precursores, nanopartículas, entre outros. Neste capítulo, o foco maior será na aplicação em polímeros, já que é uma técnica bastante empregada na produção de revestimento polimérico de alta qualidade e uniformidade em um substrato. Tipicamente, a produção de um filme por essa técnica consiste na deposição de um volu-

1 Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG

2 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

me de solução ou do material no estado líquido (fluido), no centro de um substrato sólido e plano, fixado em um suporte rotacional com velocidade controlada (rotor). Os equipamentos comerciais são conhecidos como “*spin coater*” ou “*spinner*”. De forma simplificada, podemos ilustrar um “*spin-coater*” como na Figura 10.1, onde observamos ser possível alterar a velocidade de rotação do substrato e o tempo que o mesmo permanecerá girando com velocidade controlada. O equipamento dispõe um motor para rotação do substrato com uma bomba de sucção, que garantirá que o substrato fique preso pela ação do vácuo gerado. Em geral os equipamentos contam com uma tampa de segurança, caso o substrato se solte do suporte durante a rotação. Também podem possuir controle de aceleração, dois estágios de controle de velocidade e de tempo e cobertura de acrílico transparente com uma pequena abertura no topo, logo acima do substrato, por onde é possível depositar o material líquido manualmente ou de forma automática, e válvulas de exaustão e de fluxo de entrada de gás para atmosferas controladas, bem como diferentes tipos e tamanhos de suporte para o substrato.

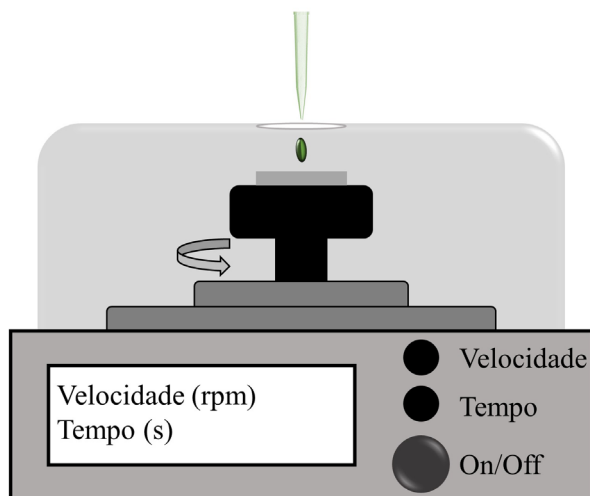


Figura 10.1 – Ilustração simplificada de um *spin-coater*.

O processo de formação do filme por centrifugação é representado na Figura 10.2. Em um primeiro estágio, um volume do material é depositado sobre o substrato e o sistema rotacionado com uma certa aceleração até uma determinada velocidade (Figura 10.2 A). Durante a rotação, uma parte da solução é jogada para fora do substrato (Figura 10.2 B). E por fim, após a completa evaporação do solvente, o filme é formado na superfície do substrato (Figura 10.2 C). A velocidade de rotação pode ser variada, e o seu valor ideal dependerá de alguns fatores, como a natureza do material empregado, a volatilidade do solvente e da espessura desejada do filme seco. O revestimento por centrifugação é uma técnica amplamente usada para fazer filmes de polímero bastante finos (da ordem de micrometros a nanômetros de espessura) e de recobrimento uniforme, usados principalmente em dispositivos óticos e eletrônicos. O filme desejado pode ser obtido através da otimização de alguns parâmetros, como a con-

centração da solução, a proporção de polímero e outros aditivos, a viscosidade da solução, a velocidade de rotação, e dessa forma, controlar a dinâmica de formação do revestimento, que está intrinsecamente ligada à estrutura final do filme.¹

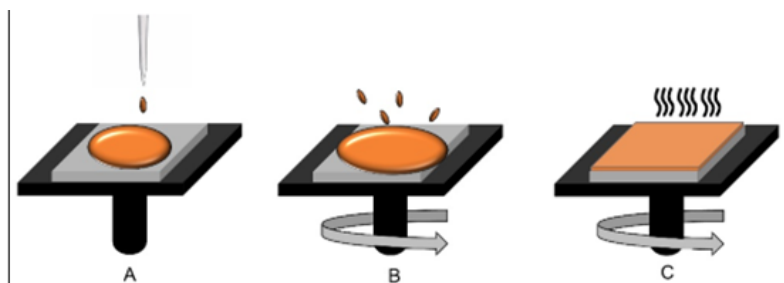


Figura 10.2 – Processo geral de obtenção de um filme pelo método revestimento por centrifugação.

10.2 APLICAÇÕES DE FILMES POR CENTRIFUGAÇÃO

A técnica de revestimento por centrifugação foi desenvolvida inicialmente para a deposição de filme fotossensíveis (um filme fotossensível ou fotorresiste (do inglês *photoresiste*) consiste em uma camada sensível à luz utilizada para demarcar ou proteger uma região de interesse do substrato em um processo de litografia) em substratos de silício na área de microeletrônica. Depois passou a ser aplicada para a deposição de materiais diversos na forma de filmes de espessura micro, submicro e nano-métricas. Esses materiais são aplicados em diversos tipos de dispositivos como diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, transistores, telas (*displays*), sensores e biossensores, recobrimentos antiembaçamento, revestimentos antirreflexo e muitas outras aplicações.

10.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TÉCNICA

A técnica de formação de filmes por centrifugação tem a vantagem de ser uma técnica muito simples, que pode ser realizada utilizando equipamentos de baixo custo, tanto de aquisição ou montagem, quanto de manutenção. A otimização dos diversos fatores para a obtenção de filmes de boa qualidade é relativamente simples e o processo de produção dos filmes é rápido e reprodutível.

É intrinsecamente um processo em batelada, portanto não pode ser adaptado para um processo contínuo de deposição, o que limita a utilização em áreas muito grandes de deposição. O uso de substratos flexíveis ou muito finos exige o uso de suportes adicionais para prender o substrato e evitar a deformação pela sucção e pela rotação. A maior desvantagem da técnica é a grande perda de material, principalmente quando a deposição do líquido é feita de forma estática (ver definição no item 10.5.1), uma vez que até 90% do líquido pode ser jogado para fora do substrato e na maioria das vezes não pode ser reaproveitado.

10.4 PARÂMETROS IMPORTANTES NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS FILMES

A etapa que diferencia a formação de um filme pela técnica de revestimento por centrifugação das técnicas de formação de filme por derramamento (*drop-casting*) e por imersão (*dip-coating*) (Capítulo 9) é a etapa de aceleração radial do substrato. A solução ou líquido precursor do filme é depositado no centro do substrato sólido que pode estar em rotação lenta (deposição dinâmica), ou completamente parado (deposição estática). Vamos, primeiramente, imaginar o substrato parado, no qual depositamos uma quantidade desejada de material no centro. Dependendo da tensão superficial do líquido e da sua viscosidade, este poderá não se espalhar por todo o substrato. Quando o substrato começa a rotacionar, o aumento da velocidade faz com que, em um dado momento, a força centrífuga proporcionada pelo movimento de rotação seja superior à tensão superficial, e o material se espalha por toda a superfície e finalmente o excesso de líquido é expulso para fora do substrato. Logo, os parâmetros mais importantes em um processo de formação de filme por essa técnica estão relacionados a essas duas forças que ocorrem de forma simultânea no sistema, tensão superficial e força centrífuga. A força centrífuga é dependente da aceleração do substrato, e quanto maior for a velocidade angular do sistema, maior será a sua magnitude. A tensão superficial é dependente da natureza das moléculas de soluto e do solvente, bem como da interação entre elas.

Para obtermos um bom revestimento, é importante manter o substrato girando até que o filme esteja totalmente sólido e praticamente seco. Isso dependerá principalmente, da pressão de vapor do solvente e das condições ambientais, como temperatura e umidade, em que o revestimento é formado. Para a maioria dos solventes, como a água, etanol, metanol, acetona, clorofórmio, tolueno, uma rotação com duração de 30-60 segundos geralmente, é suficiente e esse valor é recomendado como ponto de partida para a maioria dos processos. Para solventes com ponto de ebulição mais alto, como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), diclorobenzeno, entre outros, a secagem pode demorar consideravelmente mais, e podem ser necessárias etapas de secagem adicionais ao processo de recobrimento.

A interação entre solvente e polímero (soluto) também é um aspecto importante que deve ser considerado para a obtenção de filmes finos com elevada uniformidade.² A maior afinidade química entre os dois faz com que as moléculas de polímero estejam mais expandidas na solução, com uma elevada área em contato com o solvente, e por isso, ocorre uma melhor solubilização, possibilitando a obtenção de soluções mais concentradas. Assim, é bastante útil escolher um solvente que tenha considerável afinidade química com o polímero e que seja volátil ao mesmo tempo.

Além da velocidade de rotação, a concentração e viscosidade da solução também têm papel importante na formação e espessura do filme seco. Quando analisamos as características de uma solução polimérica, devemos lembrar que o tamanho das cadeias e as interações intermoleculares influenciam significativamente na viscosidade da solução.

Condições operacionais do ambiente em que o filme está sendo formado também precisam ser consideradas. Parâmetros, como temperatura, tipo de atmosfera (ambiente, seca, livre de O₂ etc.), umidade relativa e velocidade do fluxo de gases, devem ser observados. Dependendo da temperatura do ambiente no qual o filme é fabricado, podemos ter um aumento ou diminuição da taxa de evaporação do solvente, por isso é importante que a temperatura seja constante e controlada, para que sejam evitadas mudanças bruscas nas condições de secagem do filme. O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos parâmetros de umidade relativa e velocidade do fluxo de ar. Todos esses aspectos interferem de forma significativa na taxa de evaporação do solvente. Já o tipo de atmosfera e a umidade relativa do ar podem ser importantes para evitar degradação/oxidação dos recobrimentos, bem como a deposição de vapor de água sobre a superfície do filme tornando-o opaco. Assim, para que possamos determinar quais são as condições ideais para a formação de um determinado filme, precisamos garantir que, na medida do possível, esses parâmetros externos permaneçam constantes e sob controle.

10.5 ETAPAS DO PROCESSO

10.5.1 DEPOSIÇÃO ESTÁTICA OU DINÂMICA

A primeira etapa de formação de um filme por centrifugação é denominada de etapa de deposição e pode ocorrer de duas maneiras distintas. A solução ou fluido polimérico pode ser depositada no centro do substrato imóvel, e após alguns segundos, a rotação é ligada, sendo o processo chamado de deposição estática. Nesse tipo de deposição, é indicado cobrir todo o substrato com a solução antes de iniciar o processo de rotação, embora não seja estritamente necessário, assim como é feito nos processos de obtenção de filmes *drop-casting* relatados no Capítulo 9 – Filmes *Drop-casting* e *Dip-coating*.

Por outro lado, a deposição pode ocorrer com o substrato em baixa rotação, que chamamos de deposição dinâmica. Nesse processo é essencial que a rotação seja baixa, caso contrário a solução pode ser totalmente eliminada do substrato no momento em que é depositada. Após alguns segundos, a velocidade pode ser aumentada até o valor desejado. Em geral, uma deposição dinâmica é preferida quando se deseja economizar material, quando o material tende a agregar ou quando o solvente é muito volátil, uma vez que o solvente tem menos tempo para evaporar antes do início da rotação. Além disso, também é possível obter uma menor influência da aceleração, já que a velocidade não parte do zero. Independente do tipo de deposição escolhida, é preciso assegurar que o rotor e o plano no qual o substrato está fixado estejam perfeitamente nivelados horizontalmente, caso contrário a deposição não ocorrerá de forma homogênea e a qualidade do filme será comprometida.

A escolha do substrato também deve ser feita de maneira cuidadosa para cada tipo de aplicação. A energia de superfície do substrato deve ser maior que a tensão super-

ficial do líquido para não gerar problemas com o espalhamento da solução pelo substrato todo. Se o substrato tiver as bordas muito rugosas pode dificultar o escoamento da solução durante o processo de rotação e ocorrer um maior acúmulo de material nessa região.

A preferência de uma forma de deposição à outra é uma particularidade de cada sistema. Entretanto graças a diferentes estudos já realizados com materiais distintos para diversas aplicações, podemos obter algumas informações que podem nos ajudar na hora de decidirmos qual deposição usarmos. Para filmes formados com velocidades de centrifugação acima de 1.000 rpm, uma deposição dinâmica é preferida. Nesse caso, podemos usar uma pipeta para depositar uma certa quantidade de solução de uma só vez. Essa quantidade é dependente do tamanho do substrato, mas podemos estimar cerca de 100 μl para substratos de $50 \times 50 \text{ mm}^3$. É importante ressaltar que esse valor depende também da concentração e da viscosidade da solução, sendo simplesmente um possível ponto de partida para estudar as condições ideais para a formação do filme de interesse. Sendo assim, as condições ideais sempre devem ser determinadas de acordo com as características do sistema em estudo.

Alguns cuidados na etapa de deposição dinâmica podem ser enumerados para obtermos um filme fino e uniforme:

- 1) O material (solução polimérica ou fluido) deve ser depositado o mais no centro do substrato possível, para evitarmos a formação de buracos nessa região;
- 2) O material deve ser depositado de uma só vez, de forma rápida e suave, para evitarmos a formação de múltiplas camadas;
- 3) Todas as bolhas dentro da pipeta devem ser removidas; e
- 4) Ao depositar o material, é necessário ter extremo cuidado para que a ponta da pipeta não toque a superfície do substrato.

Para que uma deposição dinâmica aconteça de forma satisfatória, é recomendado que a velocidade de rotação do substrato alcance valores elevados, ou que se utilize uma maior quantidade de material para recobrir de forma adequada o substrato (no entanto, maior o desperdício). A possibilidade de obtenção de filmes usando elevada velocidade de rotação, muitas vezes exige a mudança na concentração e viscosidade da solução ou fluido polimérico. Entretanto, frequentemente, essas alterações não são possíveis, pois alguns materiais simplesmente não apresentam solubilidade suficiente, ou, então, a diminuição da velocidade é necessária para que ocorra um processo de cristalização do material. Logo, para esses casos, uma deposição estática é recomendada.

Na deposição estática, o substrato deve ser totalmente recoberto pela solução ou fluido antes de iniciarmos a rotação. Nesse caso, nem sempre a solução ou fluido irá se espalhar de forma espontânea por todo o substrato. Quando isso ocorre, podemos simplesmente depositar mais material para cobrir todo o substrato ou arrastar a solução com o auxílio da ponteira da pipeta. Ao fazer o arraste da solução, é preciso ter cuidado para que a ponteira toque somente a superfície da gota e não “arranhe” o

substrato, de forma a não danificar a superfície a ser recoberta ou eventuais camadas de filme já formadas anteriormente. Quando esse arraste não puder ser feito sem danificar o substrato, uma alternativa é apenas adicionar mais material até que o substrato esteja totalmente coberto, porém, nesse caso, ocorrerá um maior desperdício de material.

Ambas as deposições podem ocorrer de forma automatizada, utilizando uma bomba de seringa programável. A deposição automática é preferível em algumas situações em que a deposição precisa ocorrer em um momento específico ou em uma taxa específica. Às vezes, a deposição precisa ser muito lenta ou ocorrer deposições múltiplas em um curto espaço de tempo. De forma resumida, a deposição automática é necessária quando a execução manual dificilmente será feita de forma precisa.

10.5.2 ETAPA DE ACELERAÇÃO E ROTAÇÃO DO SUBSTRATO

O estágio de aceleração é geralmente caracterizado pela cobertura completa do substrato com a solução ou fluido e através da expulsão de parte do material pelas bordas, provocada pelo movimento rotacional. No início desse processo é possível observar, brevemente em alguns casos, a formação de vórtices rotacionais que se formam devido às velocidades de rotação diferentes do topo e das camadas mais internas. Essa diferença é mais pronunciada quanto mais espesso for o filme, e a presença dos vórtices vai diminuindo com o decorrer do processo. À medida que o fluido é espalhado e a velocidade de rotação atinge o valor máximo desejado, o filme se torna fino o suficiente para estar completamente em rotação com o substrato e qualquer evidência de diferenças de espessura desaparece.

Existe uma relação ótima entre a velocidade de rotação e concentração da solução, de modo que a viscosidade não se torne um impedimento para o fluxo viscoso no substrato durante o processo de rotação. Não é possível estabelecer uma regra simples para determinar essa condição, uma vez que a interação entre o material a ser depositado, o substrato, a volatilidade do solvente, a aceleração, a velocidade de rotação, o fluxo de ar circundante e as condições de umidade do ambiente também determinam as características do filme. Por isso, frequentemente, essa relação é estabelecida experimentalmente para cada sistema.

Tipicamente, as velocidades finais de rotação do substrato variam de 1.000-6.000 rpm, dependendo das propriedades do fluido ou solução, do substrato e do produto final. O tempo que o filme permanece nessa etapa pode ser de alguns segundos ou de vários minutos, e depende da volatilidade do solvente, mas ele deve ser longo o suficiente para garantir a secagem do filme durante a rotação.

Durante o processo de rotação, a diminuição da espessura do filme líquido pode ocorrer em duas etapas, uma em que as forças viscosas do fluido dominam, e outra onde a evaporação do solvente domina o processo. O estágio dominado pelas forças viscosas é caracterizado pelo afinamento gradual do filme líquido de forma praticamente uniforme. À medida que a espessura do filme líquido vai afinando, o sistema

atinge um ponto onde os efeitos da viscosidade se tornam desprezíveis. A partir daí, a evaporação do solvente se torna o processo dominante, aumentando a viscosidade até o filme se tornar sólido. Evidentemente, essas duas etapas ocorrem simultaneamente ao longo de todo o tempo que o substrato permanece em rotação. No entanto, para facilitar o entendimento do processo, consideramos que os efeitos do fluxo viscoso dominam no início do afinamento do filme, enquanto os processos de evaporação dominam a parte final do processo.

Para muitos processos, todo o solvente é evaporado nessa última etapa. Porém, em alguns casos, quando são utilizados solventes com baixa volatilidade, resquícios de solvente ainda permanecem no filme mesmo após a solidificação. Sendo assim, é necessária uma última etapa para retirada do solvente residual que pode ocorrer aquecendo-se o filme ou colocando-o em uma câmara a pressão reduzida ou com fluxo de gás para o arraste do solvente.^{3,4}

10.6 RELAÇÃO DA VELOCIDADE ANGULAR, DA CONCENTRAÇÃO E DA VISCOSIDADE COM A ESPESSURA

Descrever matematicamente um processo de recobrimento por centrifugação levando em consideração os vários parâmetros que influenciam a espessura final dos filmes, como concentração e viscosidade da solução, velocidade e aceleração do sistema, bem como a variação da viscosidade e da concentração ao longo do processo pode ser um processo bastante complexo. Tratamentos matemáticos que descrevem o comportamento do fluxo viscoso mostram que se o líquido exibe um comportamento newtoniano, ou seja, uma variação linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento, e se a espessura do fluido é inicialmente uniforme em todo o substrato, mesmo sendo bastante espessa muitas vezes, então o perfil de espessura do fluido em qualquer momento durante a rotação também será uniforme, levando a um revestimento final homogêneo.

Por simplicidade, os tratamentos matemáticos que serão descritos nos próximos parágrafos foram baseados em um processo de deposição estática. Em todos os casos se observa que a espessura do filme é diretamente proporcional à viscosidade e à concentração da solução e inversamente proporcional à velocidade de rotação do rotor. Isso sugere que, em geral, quanto maior a velocidade angular do rotor e menor a viscosidade e concentração da solução, mais fino será o revestimento final.^{1,5,6}

As primeiras tentativas de descrição física e matemática do processo de recobrimento por centrifugação foram feitas na década de 1950. Emlis e colaboradores⁴ descreveram matematicamente o processo assumindo que o líquido utilizado apresentava comportamento Newtoniano, e que inicialmente formava uma camada de espessura h_0 sobre um substrato cuja borda permitia que o excesso de líquido transbordasse ao girar. Chegaram à conclusão que, independentemente da distribuição inicial do líquido sobre o substrato, camadas uniformes cuja espessura diminuía em função do tempo eram obtidas e era possível calcular o tempo (t) necessário para ob-

ter camadas de determinada espessura utilizando uma dada velocidade de rotação. A espessura final (h) da camada seria proporcional à velocidade de rotação (ω):

$$h = h_0 \times (1 + 4Kh_0^2 t)^{-1/2} \quad (10.1)$$

onde

$$K = \frac{\omega^2}{3\nu} \quad (10.2)$$

e ν é a viscosidade cinemática (viscosidade dinâmica/densidade ou η/ρ). Esse modelo é muitas vezes referido como EBP, iniciais dos sobrenomes de Alfred G. **Emslie**, Francis T. **Bonner**, e Leslie G. **Peck**, autores do modelo.¹ Assim, essa equação também pode ser usada tanto para estimar a espessura final como para o cálculo do tempo necessário para obter uma determinada espessura de filme:

$$t = \frac{3}{4\omega^2} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (10.3)$$

Na década seguinte, Acrivos e colaboradores⁷ estenderam o modelo para líquidos não Newtonianos e chegaram à conclusão que a camada final não é uniforme se a concentração do líquido não for baixa o suficiente para que o comportamento do fluido se aproxime de um líquido Newtoniano. Em 1965, Damon⁸ utilizou dados de experimentos de deposição de fotoresistores por centrifugação na Kodak Inc. e chegou a uma equação empírica que permitia a previsão do valor da espessura (h) da camada em função da velocidade de rotação (ω) e da concentração inicial da solução (c):

$$h = k \times \frac{c^2}{\omega^a} \quad (10.4)$$

onde a constante de proporcionalidade k dependia do sistema polímero/solvente e do equipamento utilizado e o termo a era igual a 0,5 para os solventes utilizados por ele.

Até então, os modelos não levavam em conta a taxa de evaporação do solvente, o que foi abordado por Meyerhofer⁹ em 1978. Baseando-se no modelo EBP, Meyerhofer incluiu a influência da viscosidade cinemática inicial (V_0) e da taxa de evaporação (e) em seu modelo. Ele usou, como aproximação, que o líquido se encontra em condições Newtonianas e que apenas as forças de centrifugação seriam importantes (outras forças como a gravitacional não seriam significantes uma vez que o substrato é planar e

horizontal). No início do processo, a concentração da solução é uniforme ao longo da camada e o solvente evapora uniformemente e, conseqüentemente, a concentração aumenta de forma uniforme. Assim, tanto a espessura quanto a concentração são independentes da direção radial. Meyerhofer assumiu que tanto as densidades do sólido quanto do líquido são unitárias e que o volume da solução por unidade de área do substrato é a soma dos volumes do líquido e do sólido. Assim, a espessura inicial do líquido seria facilmente calculada pelo volume da solução e área do substrato.

A base do modelo foi a observação de que a camada de revestimento forma um filme sólido após a rotação, portanto o solvente precisa evaporar. Assim, no começo do processo o substrato está completamente recoberto com uma camada uniforme da solução e não possui bordas que atrapalhem o escoamento do excesso de líquido ao girar. No começo da rotação, o escoamento viscoso domina o processo sem que ocorram mudanças significativas na concentração da solução. Em seguida, quando a espessura diminui para cerca de um terço da espessura inicial, o processo de evaporação começa a se tornar importante e o teor de sólidos chega rapidamente ao seu valor final com a cessão do fluxo devido à alta viscosidade e a reduzida espessura do líquido. A partir desse ponto do processo, apenas a evaporação continuaria.

Assumindo que no início não há evaporação, então $c = c_0$ e $v = v_0$. Quando a espessura da camada líquida chega à metade da espessura inicial, a taxa de evaporação se iguala ao escoamento, então:

$$e = \frac{(1-c)2\omega^2 h^3}{3v} \quad (10.5)$$

Após esse ponto, ou seja, quando a espessura da camada for menor que a metade da espessura inicial, cessará o escoamento e apenas a evaporação será importante e assim, a espessura poderá ser calculada por:

$$h = \frac{3^{\frac{1}{3}}}{2} \times c_0 (1-c_0)^{\frac{1}{3}} \times \omega^{-\frac{2}{3}} \times v_0^{\frac{1}{3}} \times e^{\frac{1}{3}} \quad (10.6)$$

Embora essa equação seja muito utilizada até hoje e funcione na maioria dos casos para prever a espessura do filme a partir da viscosidade, da concentração inicial e da velocidade de rotação, deve-se sempre lembrar que a equação é válida apenas para altas acelerações de rotação, substratos completamente planos e horizontais, sem bordas que atrapalhem o livre escoamento, com a solução distribuída uniformemente sobre o substrato em uma camada de pelo menos 1 mm antes do início da rotação.

O modelo de Meyerhofer estabelece para simplificação dos cálculos que há uma transição abrupta entre os dois processos que levam a formação do filme – o escoamento e a evaporação – o que não representa o processo real. Na década de 1980, Flack e colaboradores,¹⁰ também trabalhando com fotoresistes, desenvolveram um

modelo mais completo que leva em conta o caráter não Newtoniano dos fluídos, bem como mudanças na viscosidade e na difusividade do solvente em função das mudanças na concentração da solução durante o processo de rotação. Esse modelo é diferente dos demais, pois propõe que a transição entre os processos de escoamento e de evaporação não é abrupta, visto que os dois processos coexistem durante praticamente todo o tempo, sendo o escoamento mais importante no início do movimento de rotação e a evaporação mais importante nos tempos finais do processo. Outra contribuição importante foi a observação do efeito da aceleração da rotação na espessura do filme: todas as acelerações levam a mais ou menos a mesma espessura final, mas a aceleração afeta a uniformidade radial do filme. Quanto maior a aceleração, mais uniforme será o filme.

No final da década de 1980, Lawrence¹¹ descreveu o mecanismo de formação de filmes por rotação e apresentou um modelo que independe da aceleração (considerada como rápida), mas leva em conta a variação da viscosidade e da difusividade com a concentração. Em seu modelo, Lawrence assume que a velocidade de evaporação do solvente é proporcional à velocidade de rotação, a qual não deve ser menor que 1.000 rpm. Ele dividiu o processo de deposição em três fases distintas. Na fase inicial, o fluido se espalha com importante contribuição da tensão superficial e da inércia. Depois que o substrato é todo recoberto, só as forças inerciais atuantes sobre o fluido dominam o processo. Nessa fase, o cisalhamento é alto e o material pode se tornar pseudoplástico (comportamento não Newtoniano onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento).¹² Nesse estágio, a evaporação começa a acontecer na superfície e há a formação de um filme na interface do fluido com o ar. Cerca de 90% do fluido é escoado para fora do substrato logo no início dessa fase e a taxa de cisalhamento diminui a ponto de não haver mais inércia do fluido ou pseudoplasticidade. A partir daí começa a segunda fase, em que o escoamento é um balanço entre as forças viscosas e centrífugas e a concentração é uniforme por quase todo o filme. O decréscimo da espessura se dá pelo escoamento e pelo fato da camada interfacial com o ar se tornar mais espessa. O fluido é considerado newtoniano e a viscosidade depende fortemente da concentração. Essa fase se estende até que o aumento da viscosidade se torne o efeito mais importante. Na fase final, a concentração do soluto varia ao longo do filme. O escoamento cessa devido ao grande aumento da viscosidade e a perda de fluido se dá exclusivamente por evaporação do solvente. O processo acaba quando a concentração é uniforme ao longo do filme e a viscosidade é extremamente alta, com algum solvente residual em pouca quantidade (em geral menos de 10% em massa), ou o filme estar completamente seco. A espessura do filme poderia então ser calculada por:

$$h = C_0 (v_0 D_0)^{1/4} \omega^{1/2} \quad (10.7)$$

com C_0 , V_0 e D_0 sendo respectivamente a concentração, a viscosidade e a difusividade iniciais, ω a velocidade de rotação. O maior problema da utilização dessa equação é o valor da difusividade do polímero no solvente, cujos valores são encontrados

na literatura para poucos sistemas polímero/solvente. Lawrence fez também observações empíricas trabalhando com deposição de fotoresistores. A partir delas, observou que a viscosidade à baixa taxa de cisalhamento (i.e na faixa de comportamento newtoniano) durante o processo de rotação aumenta cerca de 10^7 vezes enquanto a concentração aumenta 18 vezes e a espessura diminui cerca de 1.000 vezes.

Já Bornside, Macosko e Scrivens¹³ também ao final da década de 1980, apresentaram um modelo baseado também na variação da viscosidade e da concentração, assumindo a formação de uma película sobre o filme que se espessa à medida que o processo avança. Modificando o modelo de EBP descreveram a taxa de evaporação (E) como sendo

$$E = k(x_0 - x_\infty) \quad (10.8)$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa, X_0 é a fração de massa inicial do solvente, e X_∞ é a fração de massa do solvente no filme que se encontra em equilíbrio com a fração de massa do solvente na fase gasosa.

A espessura do filme ainda na presença de solvente, ou seja, do filme úmido seria:

$$h_w = \left[\left(\frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k (x_0 - x_\infty) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (10.9)$$

Com η_0 sendo a viscosidade dinâmica inicial, ρ a densidade da solução, e ω a velocidade de rotação.

Porém, o mais importante é a determinação da espessura do filme no estado sólido (seco). Para isso, é necessário multiplicar a espessura do filme úmido pela massa de solvente que foi retirada. Portanto, após a completa evaporação do solvente, a espessura final do filme totalmente seco seria:

$$h_f = (1 - x_0) h_w \quad (10.10)$$

Outros modelos têm sido desenvolvidos ao longo do tempo para levar em consideração variáveis, como taxa de evaporação, difusividade, deposição dinâmica, aceleração da rotação entre outras, e suas referências podem ser encontradas no fim desse capítulo.

10.7 REMOÇÃO DE BORDAS E OUTROS DEFEITOS DOS FILMES

Um bom filme é aquele cujo aspecto final apresente uniformidade (Figura 10.3a). Porém, muitas vezes um filme uniforme não é obtido com as primeiras tentativas de fabricação. Existem alguns problemas comumente encontrados na fabricação do filme que podem ser facilmente contornados com mudanças nas variáveis do sistema.

Se a solução utilizada não apresentar completa solubilidade de seus componentes, o filme resultante pode conter pequenos precipitados, como observamos na Figura 10.3(b), que são visíveis a olho nu ou com o auxílio lentes de pequenos aumentos. Também podem aparecer os chamados cometas (Figura 10.3(c)), que derivam da presença das partículas durante o processo de rotação. Esses defeitos aparecem devido à presença de partículas de poeira ou mesmo devido à agregação do material durante a secagem. Eles são eliminados ou reduzidos filtrando-se o líquido imediatamente antes da deposição sobre o substrato, no caso da presença de partículas, ou utilizando-se uma mistura de solventes para prevenir a agregação durante a secagem.

A presença de bolhas na solução, principalmente se a solução for muito viscosa, ou a formação de bolhas durante a secagem do solvente pode provocar a formação de pequenos furos no filme (*pinholes*), como representado na Figura 10.3(d). Os pequenos furos podem ser evitados removendo-se as bolhas (degasando) do líquido antes da deposição, controlando a taxa de evaporação do solvente pela diminuição da velocidade de rotação, usando-se um solvente de mais alto ponto de ebulição ou diminuindo-se a temperatura. Esse tipo de defeito também pode ocorrer por problemas de molhabilidade do substrato. Esses problemas podem ser resolvidos ajustando-se a tensão superficial do líquido (com o uso de aditivos se possível ou uso de misturas de solventes) e/ou a energia de superfície do substrato por tratamentos que aumentem ou diminuam a energia de superfície de forma que a tensão superficial do líquido seja menor que a energia de superfície do substrato.¹⁴

Outro defeito que pode ocorrer é o não recobrimento total do substrato em virtude da deposição de uma quantidade insuficiente de solução. O aspecto do filme, nesse caso, é similar ao representado na Figura 10.3(e). Problemas de molhabilidade também podem causar esse defeito, como no caso dos pequenos furos. O filme ainda pode apresentar padrões de espessura irregular, causado pela combinação de alguns fatores, como alta viscosidade da solução aliado à elevada taxa de evaporação; deposição de porções da solução fora do centro do substrato (no caso da deposição dinâmica); e elevada velocidade e aceleração rotacional. Padrões como esses podem ter a aparência representada na Figura 10.3(f).¹⁵

Outros defeitos que podem aparecer são as estrias, Figura 10.3(g), e as marcas do suporte do rotor Figura 10.3(h). As estrias são linhas orientadas radialmente e são causadas pelo aumento da tensão superficial durante a centrifugação. Essas podem ser amenizadas pelo uso de solventes mistos. As marcas de suporte são causadas tanto pela deposição do líquido fora do centro do substrato, no caso da deposição dinâmica do líquido, ou pela deformação do substrato por efeito da pressão reduzida aplicada ao suporte para prendê-lo. Isso ocorre com substrato de vidro de menos de 1 mm de es-

grossura e pode ser resolvido utilizando-se substratos mais grossos, suporte rígidos adicionais ou velocidades mais altas.

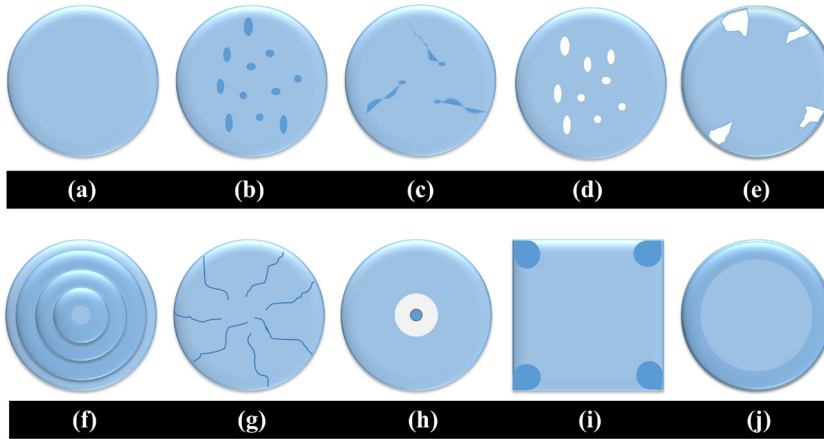


Figura 10.3 – Representações de filmes *revestimento por centrifugação* sem defeitos visíveis (a) e com defeitos; (b) grãos; (c) cometas; (d) pequenos buracos (pinholes); (e) cobertura incompleta; (f) espessura irregular; (g) estrias; (h) marca do rotor; (i) marca em cantos (substratos não redondos); e (j) bordas espessas.

No caso de substratos não redondos, pode ocorrer o acúmulo de material nos cantos, Figura 10.3(i), devido à tensão superficial, e em alguns casos ocorre a formação de bordas mais espessas no filme, Figura 10.3(j). Esse problema pode ser resolvido pelo uso de um processo de dois estágios. Em um primeiro momento, o substrato é rotacionado à velocidade suficiente para que a espessura do filme líquido seja reduzida ao valor desejado e pelo tempo necessário para praticamente secá-lo na maior parte do substrato. Em seguida, a velocidade é aumentada para valores bastante altos para expulsar o líquido remanescente nas bordas e cantos e secar completamente o filme. Outra maneira de evitar a formação de bordas mais grossas é aplicar um fluxo de gás (ar, nitrogênio, argônio ou outro) localizado, contendo ou não o solvente utilizado na formação do filme, sobre a borda do substrato enquanto este é rotacionado.

10.8 CARACTERIZAÇÕES

As principais técnicas de caracterização de filmes finos poliméricos serão descritas com detalhes no Capítulo 15, por isso neste tópico somente citaremos como frequentemente são caracterizados os filmes obtidos pela técnica de revestimento por centrifugação.

A uniformidade do filme pode ser avaliada a olho nu, o que permite mudanças imediatas nos parâmetros experimentais para obtenção de um filme com a qualidade desejada. Porém, para uma caracterização mais eficiente é necessária uma análise mais detalhada da superfície do filme, utilizando-se para isso técnicas microscópicas,

como a microscopia ótica por reflexão (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM – do inglês *atomic force microscopy*).

Após a caracterização da superfície do filme, outro parâmetro muito importante a ser determinado é a espessura do filme. Muitas técnicas podem ser usadas para esse fim, sendo separadas em métodos óticos e diretos. Dentre as técnicas óticas mais comuns, podemos destacar a elipsometria. De modo bastante simplificado, a Elipsometria usa as mudanças na polarização da luz, conforme ela é refletida ou transmitida por um material. A partir dos chamados ângulos elipsométricos, que representam as mudanças de fase e de amplitude da luz polarizada refletida pelo material pode-se calcular a espessura do filme, além da cristalinidade, índice de refração, a rugosidade, a concentração de dopagem e outras propriedades associadas a uma mudança na resposta ótica, dependendo do modelo matemático utilizado.

Se o filme for formado por materiais cromóforos (que apresentam interações com a luz no comprimento de onda na faixa do ultravioleta-visível), podemos analisar a espessura do filme usando sua absorbância ou luminescência no UV-VIS. Porém, nesse caso, o método não é direto, e usamos essas técnicas para comparar se um filme está mais espesso ou mais fino que antes de algum processo, ou em comparação com outros filmes formados com o mesmo material cuja espessura foi determinada por outros métodos.

Os métodos ditos diretos são aqueles nos quais podemos obter um valor exato da espessura do filme, de forma bastante confiável, mesmo que o filme seja invisível aos nossos olhos. Dentre essas técnicas destacamos a perfilometria de agulha e o AFM. A perfilometria pode ser usada para determinar a topografia da superfície de uma amostra sólida de qualquer espécie. Ao rastrear as mudanças da superfície usando um perfilômetro, a rugosidade da superfície e as imagens morfológicas das amostras podem ser determinadas (com um acessório de varredura 3D). Nesse método, uma ponta de teste em contato com a amostra se move lateralmente através da superfície da amostra por uma certa distância. O resultado geralmente é visto na forma de um gráfico de altura por posição. Para determinar a espessura do filme, precisamos comparar a região coberta pelo filme com uma região que contém apenas o substrato. Nesse caso, podemos fazer um arranhão no filme, retirando todo o material depositado, e assim poderemos fazer a comparação.

Utilizando o AFM, podemos determinar a espessura do filme pela diferença de altura entre uma região do substrato revestido e uma sem revestimento. Essa técnica pertence à família de técnicas microscópicas em que uma sonda física varre o filme gerando imagens de superfícies. A sonda pode ou não entrar em contato com a superfície. Uma imagem da superfície é obtida através do escaneando de linha por linha, que registra a interação da superfície do material com a sonda em função da sua posição. Um instrumento de AFM típico consiste em um cantiléver com uma ponta afiada ou sonda que é usada para escanear a superfície do filme. Dependendo da análise, a força medida no AFM pode ser diferente e inclui força de contato mecânico, força de Van der Waals, força capilar, ligação química, força eletrostática, força magnética e assim por diante. Além da determinação da espessura, essa técnica permite obter in-

formações sobre a rugosidade e morfologia do filme, estimando a altura de regiões específicas da amostra e ainda obter imagens bi e tridimensionais de alta resolução.¹⁶

10.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo vimos que a técnica de formação de filmes por centrifugação, frequentemente chamada pelo termo em inglês *Spin-coating*, é bastante utilizada para a formação de filmes finos em superfícies planas de diferentes formatos e dimensões. Por ser uma técnica bastante simples, os equipamentos utilizados no processo são baratos e de fácil obtenção, principalmente para estudos em laboratório. Os parâmetros mais importantes que devem ser levados em conta para a formação de um filme *spin-coating* de boa qualidade são a concentração da solução, o tipo de solvente usado, a velocidade de rotação do *spinner*, o tempo de rotação e de secagem, e o tipo de deposição (estática ou dinâmica). Por essa técnica é possível obter filmes com diferentes valores de espessura e com multicamadas de diferentes tipos de materiais, sendo possível, portanto, a sua aplicação em diferentes áreas de interesse.

10.10 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

O Fluoreto de polivinilideno, mais conhecido como PVDF, é um polímero que apresenta excelente processabilidade, moldabilidade, leveza, estabilidade mecânica e química, e baixa impedância mecânica e acústica. Além disso, apresenta pelo menos quatro fases cristalinas, α , β , γ e δ , o que é bastante incomum no caso de polímeros. Dentre muitas de suas possibilidades de aplicações, o PVDF pode ser utilizado na construção de plataformas sensoriais utilizando a técnica de revestimento por centrifugação. Para uma determinada aplicação, é solicitada a obtenção de filmes-revestimento por centrifugação de PVDF contendo diferentes valores de espessura, e você precisa determinar quais serão as melhores estratégias para conseguir este objetivo. O que você propõe como condições experimentais iniciais?

Questão 2

Citar três possíveis aplicações de filmes poliméricos obtidos por revestimento por centrifugação.

Questão 3

Qual o princípio da caracterização de filmes por perfilometria e qual característica é determinada por esta técnica?

Questão 4

Cite duas vantagens e duas desvantagens da obtenção de filmes pela técnica de revestimento por centrifugação.

Questão 5

Quais os principais fatores que podem afetar a espessura de um filme obtido pela técnica de revestimento por centrifugação?

Questão 6

Por que defeitos como pequenos buracos podem aparecer nos filmes obtidos pela técnica de revestimento por centrifugação e como fazer para evitá-los?

Questão 7

Quais são os dois processos principais na formação de um filme pela técnica de revestimento por centrifugação?

Questão 8

O que acontece com a espessura final de um filme obtido pela técnica de revestimento por centrifugação quando se:

- a) aumenta a velocidade de rotação, mantendo a viscosidade e concentração fixas;
- b) aumenta a concentração da solução, mantendo a velocidade de rotação fixa;
- c) diminui a viscosidade da solução (por aumento da massa molar do polímero), mantendo a velocidade de rotação e concentração fixas.

Questão 9

Quais as diferenças entre a deposição estática e a dinâmica?

REFERÊNCIAS

1. Mouhamad, Y.; Mokarian-Tabari, P.; Clarke, N.; Jones, R. A. L.; Geoghegan, M. ;J. Appl. Phys. 2014, 116.
2. Jenekhe, S. A. ;Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984, 23, 425.
3. Tyona, M. D. ;Adv. Mater. Res. 2013, 2, 195.
4. Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. ;J. Appl. Phys. 1958, 29, 858.
5. Reisfeld, B.; Bankoff, S. G.; Davis, S. H. ;J. Appl. Phys. 1991, 70, 5258.
6. Sahu, N.; Parija, B.; Panigrahi, S. ;Indian J. Phys. 2009, 83, 493.
7. Acrivos, A.; Shah, M. J.; Petersen, E. E. ;J. Appl. Phys. 1960, 31, 963.
8. Damon, G. . Proceedings of the Second Kodak Seminar on Microminiaturization; Eastman Ko.; Monterey, Calif, 1966.
9. Meyerhofer, D. ;J. Appl. Phys. 1978, 49, 3993.
10. Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hess, D. W. ;J. Appl. Phys. 1984, 56, 1199.
11. Lawrence, C. J. ;Phys. Fluids 1988, 31, 2786.

12. Bretas, R. E.; D'Ávila, M. A. Reologia de Polímeros fundidos; EdUFSCar.; São Carlos, SP, 2005.
13. Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. ;J. Appl. Phys. 1989, 66, 5185.
14. Owens, D. K.; Wendt, R. C. ;J. Appl. Polym. Sci. 1969, 13, 1741.
15. Aguilar, R. G.; López, J. O. ;Latin-American J. Phys. Educ. 2011, 5, 368.
16. Peurrung, L. M.; Graves, D. B. ;J. Electrochem. Soc. 1991, 138, 2115.

SOBRE OS AUTORES



Rafaela Cristina Sanfelice: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por dois anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós-doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas – MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica – PMPIT – UFTM. Nos programas de pós graduação da Unifal, atua no programa de pós graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).



Débora Tereza Balogh: É Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Mestre em Físico-Química e Doutora em Ciências, ambos na área de Biomassa e realizados no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Atua desde 1995 como Química no Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo na área de Polímeros para aplicações em eletrônica orgânica. Tem experiência na área de Química e Ciência dos Materiais, com ênfase em Polímeros, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese e caracterização de polímeros, em especial polímeros conjugados e azopolímeros, filmes finos e ultrafinos, sensores e outros dispositivos optoeletrônicos, nanopartículas e materiais híbridos.