

Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de “Dip Coating”

C.L. Carvalho

*Grupo de Vidros e Cerâmicas, Departamento de Física e Química
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP
Caixa Postal 31, 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brasil*

J.A. Varela

*Departamento de Físico-Química
Instituto de Química de Araraquara - UNESP
Caixa Postal 355, 14800-900, Araraquara, SP, Brasil*

Recebido em 12 de setembro de 2000. Aceito em 23 de abril de 2001.

Neste trabalho, apresentamos a construção e caracterização de um equipamento utilizado na preparação de filmes finos pela técnica conhecida por *dip-coating*. Tal equipamento permite controlar com precisão a velocidade de mergulhamento/puxamento do substrato no qual será depositado o filme. A velocidade é fundamental para controlar a uniformidade e a espessura do filme. Em geral, a viscosidade da solução precursora é um parâmetro muito importante na obtenção dos filmes. Em nosso caso, foi usada uma solução com viscosidade em torno de 20 cP, e a velocidade de puxamento foi limitada entre 0,2 e 2,5 mm/s. O equipamento foi contruído utilizando-se materiais baratos, facilmente encontrados no mercado nacional. O projeto é apresentado de forma detalhada propiciando uma fácil compreensão e construção. Além disso, são apresentados como resultados algumas características como velocidade de puxamento, espessura e estrutura de alguns filmes obtidos pelo equipamento construído.

In this work, we show the building and characterization of the equipment used in the preparation of thin films which is known by Dip coating. This equipment allow us to control with precision the dipping/pulling velocity of the film substrate. The velocity is fundamental to control the thickness and uniformity of the film. In general, the viscosity of the precursor solution is a very important parameter to obtain the films. In our case, it was used about 20 cP for solution viscosity and 0.2 to 2.5 mm/s for range of the dipping velocity. The equipment was built with inexpensive components easily found in the national market. We present an easy to understand detailed project of the Dip-coating which can be built by anyone. Some characteristics like dipping velocity, thickness and structure of some films are shown.

I Introdução

Diferentes técnicas de deposição tem sido empregadas na obtenção de filmes finos/espessos desde as mais sofisticadas até as mais simples, ou seja, *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*, *sputtering*, *Chemical Vapor Deposition (CVD)*, *screen-printing*, *spin-coating*, *paint-on*, *dip-coating*. Acontece que nem sempre torna-se necessário usar as técnicas mais cara para se obter resultados interessantes. A técnica de deposição por mergulhamento, mais conhecida por *di-coating*, tem sido muitíssimo usada fornecendo bons resultados dentro do necessário. Porém, tem se percebido que, no mercado nacional, a maioria dos equipamentos encontrados para

aplicar a técnica em questão, sempre tem apresentado algum tipo de problema para seus usuários. Assim, neste trabalho, apresentamos uma opção de construção de um equipamento simples, barato e que apresenta resultados excelentes, isto é, filmes com espessura bem controlada, devido a grande faixa de velocidade estável obtida, e com superfície uniforme.

II Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do equipamento é muito simples. O sistema consiste basicamente em se mergulhar um substrato dentro de uma solução com certa

viscosidade e depois retirá-lo da mesma com uma velocidade controlada e constante, de tal maneira que não existam vibrações ou qualquer outro tipo de interferência, seja com a solução ou com o sistema que efetua o puxamento. O processo de deposição é dividido em 5 estágios: imersão, *start-up*, deposição, secagem e evaporação [1,2]. Na Fig. 1, podemos ver um esquema do processo. Com solventes voláteis, tais como o álcool, a evaporação normalmente acompanha o *start-up*, a deposição e a drenagem. Quando um substrato está se movendo dentro de um líquido, arrastando as camadas vizinhas desse líquido na direção da região de deposição (RD), onde as camadas vizinhas separam-se em duas, a camada mais interna move-se para cima juntamente com o substrato, enquanto a mais externa retorna à solução (Fig.1f). De maneira geral, pode-se tratar o escoamento de um fluido através de linhas de corrente que são os caminhos traçados por pequenos elementos de fluido[3,4].

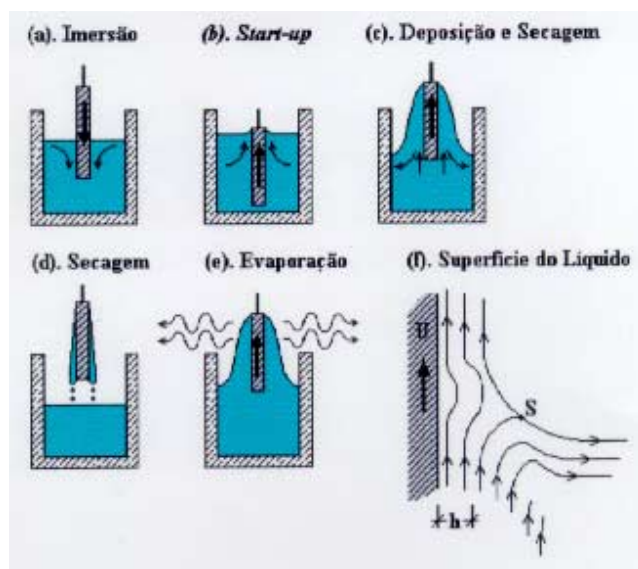


Figura 1. Esquema dos vários estágios que compõem o processo *dip coating*. (a) Imersão do substrato com indicação de arraste das camadas mais próximas, (b) início da retirada do substrato da solução com arraste para cima das camadas mais próximas, (c) deposição da camada de solução mais próxima do substrato, setas indicativas de ascensão, e camadas mais afastadas retornam à solução como indicado pelas setas descendentes, (d) secagem do filme depois de totalmente emerso, (e) evaporação da solução durante a emersão e (f) detalhamento das linhas de correntes em ascensão, região de deposição próxima ao substrato e o ponto chamado de estagnação (S) das linhas ascendentes/descendentes.

A espessura do filme depositado está relacionado à posição das linhas de correntes, dividindo as camadas que vão para cima e as que se movem para baixo. Uma competição entre 6 forças na região de deposição do filme governa a espessura do mesmo e a posição das linhas de corrente [11]. São elas:

a. arraste viscoso do líquido, para cima, pelo movimento do substrato

- b. força da gravidade
- c. força resultante da tensão superficial do menisco
- d. força inercial da camada vizinha de líquidos que chegam da região de deposição
- e. gradiente da tensão superficial (força por unidade de área)
- f. a pressão (força por unidade de área) de conexão e desconexão (importante para filmes de espessura $< 1\mu\text{m}$).

Quando a viscosidade η e a velocidade do substrato U são bastante altas para diminuir a curvatura do menisco, então a espessura h do filme depositado é quem balanceia a viscosidade de arraste $\eta U/h$ e a força da gravidade ρgh [1],

$$h = C_1(\eta U/\rho g)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde

$C_1 = 0.8$ é a constante de proporcionalidade (líquidos newtonianos)

ρ = densidade

g = aceleração da gravidade

Quando a velocidade do substrato e a viscosidade do líquido não são muito elevadas, como é frequente no caso do processamento Sol-Gel, o balanço é modulado pela taxa da viscosidade de arraste e a tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}), de acordo com a relação definida por Landau-Levich [1]

$$h = 0.94(\eta U/\gamma_{LV})^{1/6}(\eta U/\rho g)^{1/2} \quad (2.2)$$

Portanto, de acordo com o descrito acima, para se obter filmes de boa qualidade, necessita-se um equipamento estável, livre de vibrações, com controle de velocidade eficaz e é claro com, conhecimento da densidade e viscosidade da solução utilizada na deposição.

III Material e método

Existem alguns equipamentos no mercado nacional que permitem fazer a deposição de películas muito finas sobre substratos, usando a técnica de puxamento, no entanto, os mesmos não tem oferecido uma boa uniformidade nas películas. Assim, optou-se por construir um equipamento com uma certa versatilidade e totalmente nacional. A Fig. 2 mostra um esquema do dip-coating, construído em nosso laboratório. Esse equipamento permite controlar a velocidade de puxamento através da variação da polia usada no motor (2) e pelo controle de tensão da fonte de alimentação do mesmo.

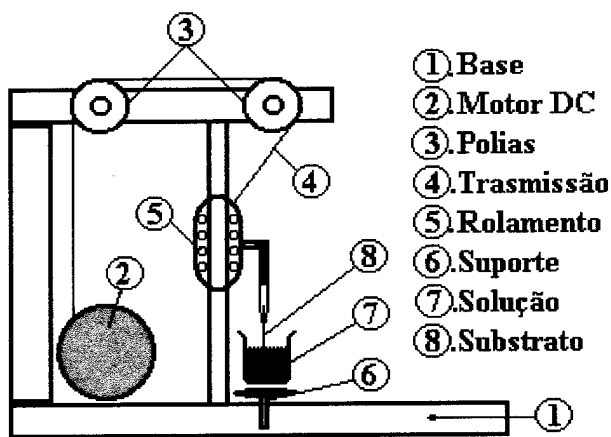


Figura 2. Esquema do *dip coating* construído.

O material usado na construção do sistema de puxamento ou *dip-coating*, que daqui pra frente denominaremos por DP, pode ser encontrado facilmente no mercado nacional ou em ferros velhos. A base (1) foi feita de ferro utilizando-se uma fresa para que fosse obtida a esquadria de todos seus componentes. Esse material sendo pesado contribui também para a estabilidade do sistema. O motor (2) é de limpador de parabrisa de carro, particularmente, de carros pequenos porque não necessita de grandes esforços e também devido ao seu baixo custo (quando usado). As polias (3) foram feitas de latão que é facilmente usinado e, no seu interior foram colocados rolamentos com o objetivo de diminuir o atrito quando da passagem do fio de transmissão (4). O rolamento (5) é uma parte fundamental de um sistema desse tipo, pois o mesmo deve evitar oscilações e vibrações dos substratos quando retirados da solução, nesse caso trata-se de um rolamento linear adquirido já com o eixo apropriado. O suporte do substrato foi feito com um jacaré pequeno, normalmente usado na área de eletrônica e com um pequeno ímã para poder fixá-lo e tirá-lo facilmente do rolamento (5). A transmissão do movimento do motor para o suporte do substrato é feito através de uma polia fixa no eixo do motor e um fio flexível com uma extremidade fixa neste e a outra extremidade fixa na base do suporte do substrato. A utilização de um fio fino, flexível

evita que possíveis vibrações sejam transferidas ao suporte; eventuais vibrações provenientes do eixo do motor serão amortecidas nas polias (3). O controle da velocidade de puxamento é feito através da variação da tensão nos terminais do motor. Isso pode ser feito facilmente usando-se uma fonte de tensão regulável e estável. O fato de variar a tensão, dentro dos limites de bom funcionamento do motor, não comprometem em nada o sistema. Mesmo porque tal sistema não executa grandes esforços. A variação da velocidade do motor pode ser feita de várias outras maneiras, como por exemplo, variação de frequência do pulso de tensão, mas optamos por usar equipamentos mais simples e que estavam disponíveis no laboratório. Na Fig. 3 tem-se o desenho técnico detalhado de todas as partes que compõem o equipamento descrito acima.

Para a caracterização do dip-coating em termos de velocidade com que o substrato emerge de um líquido, foi feita uma calibração da voltagem aplicada aos terminais do motor e o percurso por unidade de tempo descrito pelo mesmo. O percurso por unidade de tempo, ou a velocidade, foram medidos usando-se uma escala milimetrada e um cronômetro digital, ambos facilmente disponíveis em qualquer laboratório de física. As velocidades em questão são, normalmente pequenas (1 mm/s), o que implica numa grande facilidade no momento das medidas dos deslocamentos. O circuito para inverter o sentido da velocidade do sistema de puxamento/mergulhamento pode ser bastante simples, isto é, existem outras opções factíveis. Neste caso, usouse, simplesmente, um circuito contendo uma entrada para a fonte de tensão regulável, uma chave liga-desliga, um LED como luz piloto e uma chave liga-desliga com duas posições. O circuito utilizado está mostrado na Fig.4a. Nesse circuito pode-se ver os bornes de entrada da tensão proveniente da fonte regulável, os bornes de saída para o motor dc, a chave inversora de polaridade para inversão do sentido de rotação do motor e o LED. No caso particular em que o motor possui mais que uma velocidade própria, existe um circuito opcional para selecionar velocidades, bastando apenas ligar o circuito opcional nos pontos A e B. Na Fig.4b. é mostrado uma fotografia do tipo de acondicionamento do circuito feito com chapas de alumínio e do DP.

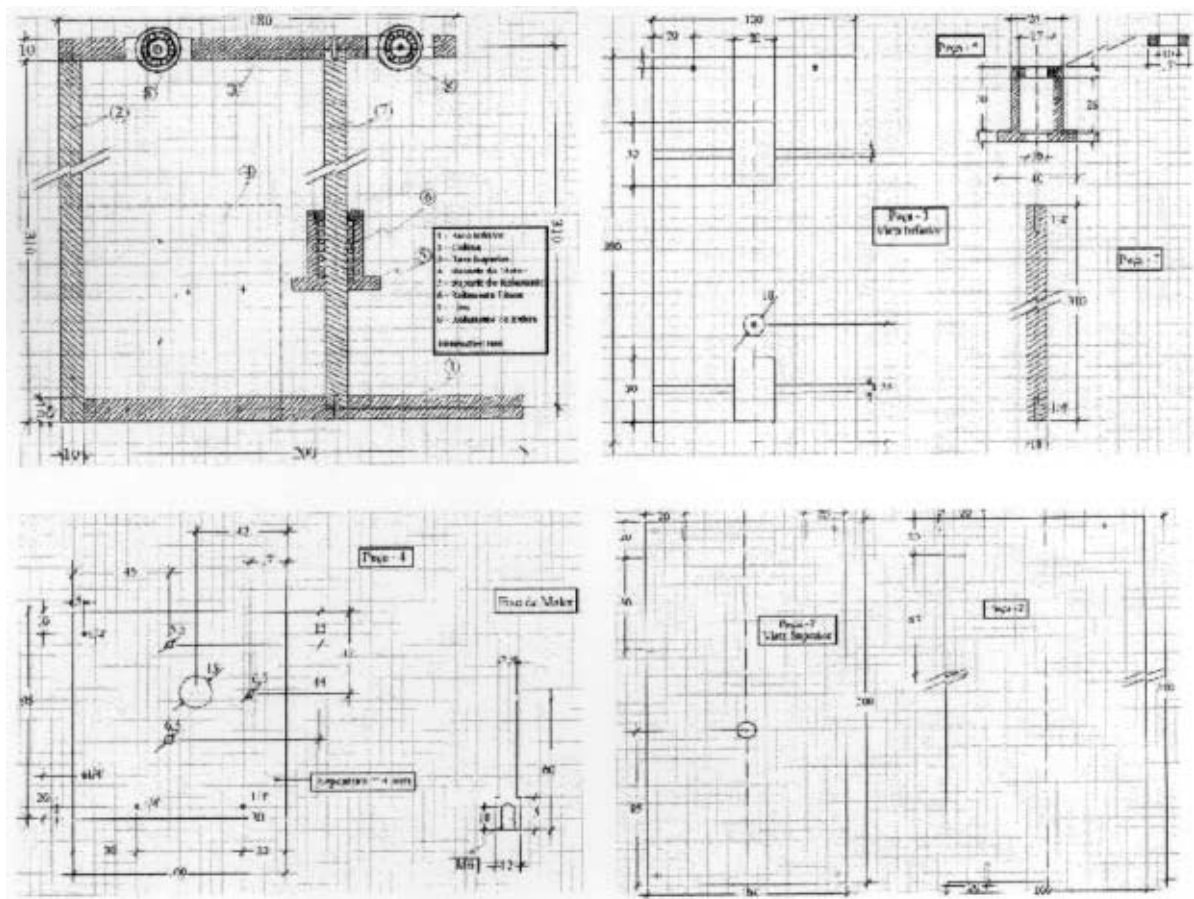


Figura 3. Desenho técnico, com detalhes, do *dip coating* construído.

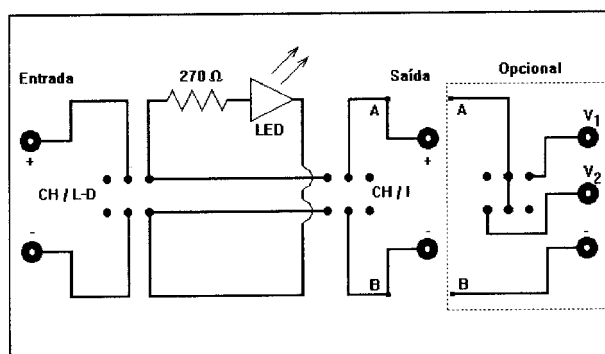


Figura 4a. Circuito elétrico de alimentação e inversão do motor de (CH/L-D = Chave Liga-Desliga, CH/I = Chave Inversora, V₁ e V₂ são velocidades opcionais).

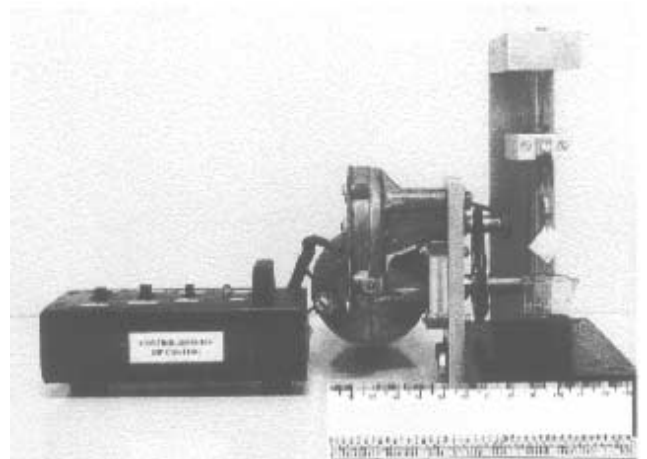


Figura 4b. Fotografia do acondicionamento do circuito elétrico de alimentação e inversão e do *dip coating*.

IV Resultados experimentais

Uma curva da velocidade de puxamento, em função da tensão aplicada, foi feita para se conhecer precisamente o equipamento e poder reproduzir as condições de de-

posição. Na Fig. 5, tem-se um gráfico da velocidade de puxamento do substrato em função da tensão aplicada ao motor. Nesse gráfico, pode-se ver que existe uma dependência linear entre a velocidade e a tensão, e que o sistema só começa a funcionar a partir de uma tensão em torno de 1.5 Volts [5]. Na preparação dos filmes procurou-se trabalhar com a tensão de 2.0 V, o que implica numa velocidade em torno de 0.2 mm/s. Nessa faixa de velocidade, obteve-se filmes finos com espessura da ordem de $5 \mu\text{m}$, onde a espessura depende diretamente da velocidade de puxamento (a menos de um fator de potência) conforme visto anteriormente na breve explanação teórica sobre o processo. Na Fig. 6, usando-se microscopia eletrônica de varredura, pode-se ver a espessura de um filme com aproximadamente $15 \mu\text{m}$ formado por múltiplas camadas e a uniformidade da sua superfície [5].

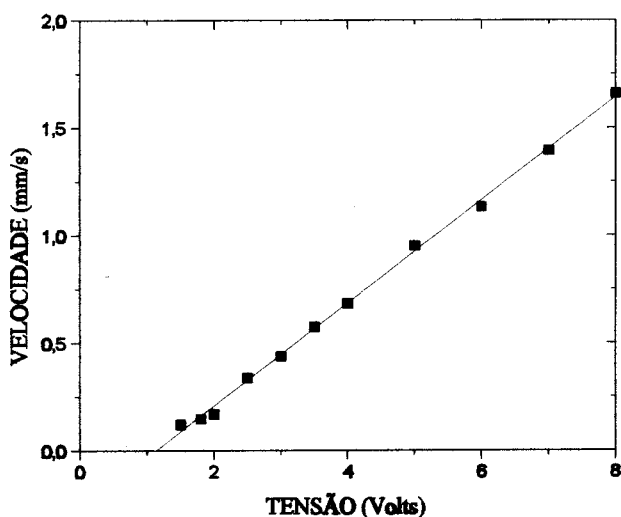


Figura 5. Curva de caracterização da velocidade de puxamento em função da tensão aplicada do *dip-coating*.

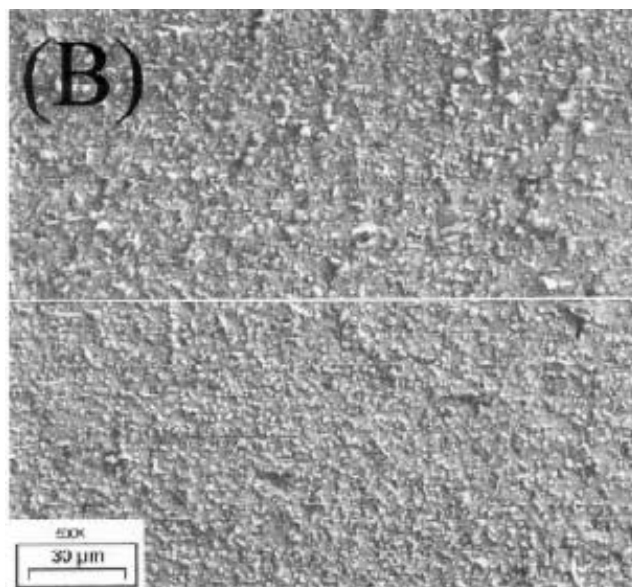
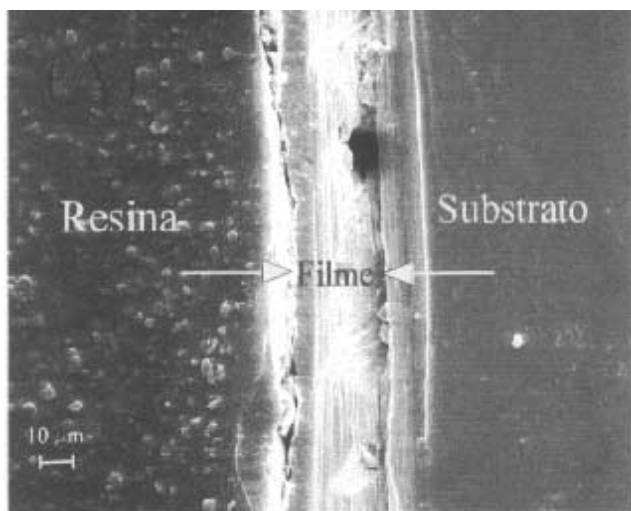


Figura 6. Micrografias por microscopia eletrônica da seção transversal (A) e da superfície (B) de um filme supercondutor do sistema Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O com múltiplas camadas.

V Conclusão

O equipamento em questão, apresentou características extremamente interessantes para a obtenção de filmes, tais como, filmes com espessura controlada e uniforme, bem como um equipamento fácil e barato de se construir. Além disso, permite obter uma vasta gama de velocidades através, ou do uso de polias com diferentes diâmetros ou variação da tensão de alimentação, o que propicia utilizar soluções com diferentes viscosidades e a otimização do processo de deposição.

Agradecimentos

Os autores agradecem muito a contribuição do Prof. Dr. João Carlos Silos de Moraes pela revisão, sugestões e incentivos e a FUNDUNESP pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic-Press, Inc.(1990).
- [2] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk and C.S. Ashley, - The Centennial Memorial Issue of Journal of the Ceramic Society of Japan **99**(10), 862-877 (1991).
- [3] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física*, Vol. II Editora LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 4a. edição 1996, Rio de Janeiro.
- [4] P.A. Tipler, *Física*, Vol. II Editora LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 3a. edição 1995, Rio de Janeiro.
- [5] C.L. Carvalho, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unesp Araraquara/SP (1999).