



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAUL BATISTA PEIXOTO

FÍSICA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR SPIN COATING

FORTALEZA

2021

RAUL BATISTA PEIXOTO

FÍSICA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR SPIN COATING

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P431f Peixoto, Raul Batista.

Física do processo de deposição de filmes finos por spin coating / Raul Batista Peixoto. – 2021.
40 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.

1. Spin coating. 2. Filmes finos. 3. Deposição. I. Título.

CDD 530

RAUL BATISTA PEIXOTO

FÍSICA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR SPIN COATING

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo
Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eduardo Bede Barros
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A meus familiares e ao grande amor da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aqueles que me acompanharam e que me apoiaram nessa etapa da minha vida. Primeiramente, a minha mãe Emanuela por sempre ter me apoiado e mesmo com todas as dificuldades fez de tudo para que eu pudesse me dedicar aos estudos. Ao meu padastro Claudemiro que sempre buscou me ajudar de todas as formas e proporcionar conforto e carinho a nossa família. Aos meus irmãos Rauane, Rilane e Ruan por sempre acreditarem em mim. A minha namorada Amanda que sempre esteve comigo, acreditando e me apoiando em todas as situações e que sempre teve muita paciência comigo. Ao meu pai Marcos Venício, que infelizmente não pode me acompanhar nessa jornada pessoalmente, mas sempre estará comigo em meus pensamentos, minhas lembranças e como a referência de pai que foi.

Também gostaria de agradecer ao meu orientador Carlos William Araujo Paschoal por ter me orientado nessa monografia e ter me dado a oportunidade de ser seu aluno. Obrigado pela paciência comigo e por todo o conhecimento que me proporcionou. Agradeço ao Departamento de Física da UFC e a todos os professores pelo apoio em vários momentos. Agradeço ao CNPq pela oportunidade de Bolsa de Iniciação Científica.

Agradeço a meu professor do ensino médio Eriksson Mendes que me incentivou a cursar física e a todos os meus professores do ensino médio que tiveram um papel crucial para que eu ingressasse em uma universidade pública. Agradeço também a todos os meus amigos do ensino médio de que tenho contato até hoje e acreditam no meu potencial em especial Paulo que possui um potencial tremendo e vai ser um engenheiro de sucesso, Brenda que é muito esforçada e vai ter um futuro excepcional, Rafael que merece todo o sucesso do mundo e Laís que sempre foi uma excelente amiga.

Finalmente, agradeço aos amigos que fiz durante a graduação, em especial a Lara que me acompanha nos estudos das disciplinas e conversa comigo sobre coisas da vida e, portanto, tenho um grande apreço. A Isabel com quem conversei muito durante a graduação e também tenho um grande apreço. Ao Cleber e a Laisa com quem sempre comento sobre as disciplinas e exercícios. Além destes, aos vários outros colegas que tive nesse período, Junior, Igor, Felipe, Germano, Ribamar, Diego, dentre outros.

"Hoje em dia, dizer que somos animais inteligentes não é dizer algo filosófico e pessimista, mas algo político e esperançoso – ou seja, se pudermos trabalhar juntos, podemos nos transformar no que formos inteligentes e corajosos o suficiente para nos imaginarmos se tornando. Isto é para deixar de lado a pergunta de Kant "O que é o homem?" e substituir pela pergunta "Que tipo de mundo podemos nos preparar para nossos bisnetos?".

(Richard Rorty)

RESUMO

Neste trabalho serão abordadas algumas das técnicas mais usadas para a formação de filmes finos com foco no processo de spin coating. Discute-se a física envolvida no processo de formação dos filmes por spin coating, apresentando as formulações matemáticas necessárias para a descrição física deste processo. Pode ser observado que cada uma das formulações apresentam boas aproximações e levam a uma boa descrição física do processo de deposição. As aproximações realizadas por Meyerhofer que incluem a evaporação ao processo se adequam muito bem as soluções típicas usadas, conforme confirmado por diversos autores, enquanto a formulação assintótica usada por Cregan e O'Brien corrige os erros obtidos por esta aproximação.

Palavras-chave: spin coating; filmes finos; deposição.

ABSTRACT

In this work, some of the most used techniques for the formation of thin films with focus on the spin coating process will be approached. The physics involved in the process of film formation by spin coating is discussed, presenting the necessary mathematical formulations for the physical description of this process. It can be observed that each of the formulations presents good approximations and lead to a good physical description of the deposition process. The approximations carried out by Meyerhofer that include evaporation in the process fit very well with the typical solutions used, as confirmed by several authors, while the asymptotic formulation used by Cregan and O'Brien corrects the errors obtained by this approximation.

Keywords: spin coating; thin films; deposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de sistema de evaporação térmica com suporte de substrato (a) em um sistema de rotação planetária e (b) diretamente acima da fonte de evaporação.	12
Figura 2 – Diagrama esquemático da evaporação do feixe de elétrons.	13
Figura 3 – Diagrama esquemático da deposição a laser pulsada.	14
Figura 4 – Diagrama do sistema sputtering.	14
Figura 5 – Representação esquemática do revestimento de mergulho (dip-coating). . . .	16
Figura 6 – Técnica de deposição de banho químico.	16
Figura 7 – Etapas para a formação do filme fino.	17
Figura 8 – Aproximação de um disco giratório usada por Emslie, Bonner e Peck. . . .	18
Figura 9 – Contornos de superfície sucessivos para um Distribuição do fluido gaussiano.	23
Figura 10 – Contornos de superfície sucessivos para o Gaussiano inicial sobreposto ao contorno uniforme.	23
Figura 11 – Contornos de superfície sucessivos para uma superfície inicial slowly falling .	24
Figura 12 – Etapas para a formação do filme fino.	25
Figura 13 – Evolução temporal do solvente para as soluções exatas, assintótica e a de Meyerhofer para o caso de $\varepsilon = 0.1$, $\delta = 0.01$	37
Figura 14 – Evolução temporal do soluto para as soluções exatas, assintótica e a de Meyerhofer para o caso de $\varepsilon = 0.1$, $\delta = 0.01$	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FILMES FINOS E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	11
2.1	Conceitos básicos	11
2.2	Principais Técnicas de deposição de filmes finos	12
2.2.1	<i>Evaporação térmica a vácuo</i>	12
2.2.2	<i>Evaporação por feixe de elétrons</i>	12
2.2.3	<i>Deposição a laser pulsado (PLD)</i>	13
2.2.4	<i>Sputtering</i>	14
2.2.5	<i>Técnica Sol-gel</i>	15
2.2.6	<i>Técnica de revestimento de mergulho ou dip coating</i>	15
2.2.7	<i>Técnica de deposição de banho químico</i>	15
2.2.8	<i>Spin coating</i>	17
3	FÍSICA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FILMES POR SPIN COATING	18
3.1	Modelo de Emslie, Bonner e Peck	18
3.2	Os efeitos da evaporação e o Modelo Meyerhofer	24
3.3	Solução assintótica para o processo de deposição	28
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico se está cada vez mais interessado em técnicas que minimizem materiais em escalas micrométricas e nanométricas, o que tem levado ao surgimento de comportamentos únicos de materiais. Estes, por sua vez, têm provado possuir propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas, etc, que revelam uma ampla gama de aplicações como em dispositivos microeletrônicos, tais como: *displays*, sensores, equipamentos ópticos (JILANI *et al.*, 2017), causando um grande *boom* de novas tecnologias para aplicações industriais. Desta forma, este campo vem se tornando um dos mais promissores atualmente, pois a expectativa de desenvolvimento de novas matérias e técnicas promove avanços em diversas áreas do conhecimento.

Neste contexto, os filmes finos são cada vez mais estudados e possuem grande importância científica por suas inúmeras aplicações. Há diversas técnicas para a deposição desses filmes, tais como *dip coating*, *PLD*, *sputtering*, *spin coating*, e estas também possuem diversas aplicações na indústria. No entanto, um dos desafios é alinhar custos e benefícios com essas técnicas, pois boa parte dos processos que geram filmes uniformes e de boa qualidade, nos quais se tem um melhor controle do processo de deposição, demandam equipamentos caros. Portanto, são necessários o desenvolvimento de métodos simples que possibilitem a formação de filmes uniformes com boa espessura e qualidade para que os compostos obtidos possam oferecer qualidade e competitividade.

Entre estas, destaca-se o processo de *spin coating* (ou *spin cast*) por sua simplicidade no controle do processo de formação, levando em conta que é suficiente para a formação de bons filmes, apenas o controle da rotação e viscosidade, capacidade de formação de filmes homogêneos e de baixa espessura a temperatura ambiente, e por permitir o uso de substratos poliméricos bastante usuais. Observa-se que no processo de *spin*, o controle de rotação, o tempo e o fluxo de ar podem ocasionar um custo alto na indústria, no entanto, essa questão pode ser resolvida com o uso de dispositivos de controle, como arduino, *drivers* e sensores ópticos. Desta forma, o *spin coating* possui uma gama de vantagens para a indústria.

2 FILMES FINOS E TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Neste capítulo será abordado conceitos básicos sobre filme finos e sua formação, além de uma visão geral das diversas técnicas de deposição químicas e físicas mais usuais, tanto em laboratório quanto na indústria, deixando claro as suas limitações e vantagens. Ao final, será discutido sobre o processo de *spin coating* e a descrição física de seu movimento, no qual observa-se que o ponto chave para uma boa descrição envolvem alguns aspectos relacionados a parâmetros que, em geral, são controlados de forma simples.

2.1 Conceitos básicos

O termo filme se aplica a materia condensada restrita a um plano, em que sua espessura é geralmente muito menor que suas outras dimensões. A espessura dos filmes finos podem ser nanométricos (na faixa de $0,1 - 100\text{nm}$), micrométricos (na faixa de $0,1 - 100\mu\text{m}$) e até milimétricos (na faixa de $0,1 - 100\text{mm}$).

A superfície que suporta fisicamente o filme é denominada de substrato e, idealmente, deve fornecer o suporte mecânico necessário sem que haja alguma alteração do material. Isto é muito difícil de ser obtido, portanto alguns tipos de substratos podem ser muito úteis para aplicações específicas. Em geral, são utilizados substratos de metais, vidros, cerâmicas policristalinas e monocristais (GALEMBECK, 1998).

A deposição é o nome que se dá ao processo pelo qual o filme é formado em um substrato, este possui uma fase distinta da inicialmente usada como fonte de material. Pode-se depositar diversos tipos de materiais para a formação dos filmes, geralmente são usados óxidos, metais ou polímeros (GALEMBECK, 1998). É evidente que a estrutura dos filmes depende das condições de deposição e tratamentos térmicos posteriores, portanto, dependendo dessas condições podemos obter filmes mais rugosos, ou seja, menos uniformes.

O processo de deposição pode ser realizado por meio de diversas técnicas que são divididas em processos de deposição físicos e químicos. Nos processos de deposição física, o material é depositado fisicamente sobre o substrato através de técnicas de evaporação, em que a fase do material é alterada da fase sólida para fase de vapor e convertida novamente em fase sólida no substrato específico. Esse processo ocorre sob vácuo ou condição atmosférica controlada. Os processos de deposição física são eficazes, mas geralmente muito caros, de forma que há a necessidade da produção de filmes finos a baixo custo e boa qualidade. Para isto,

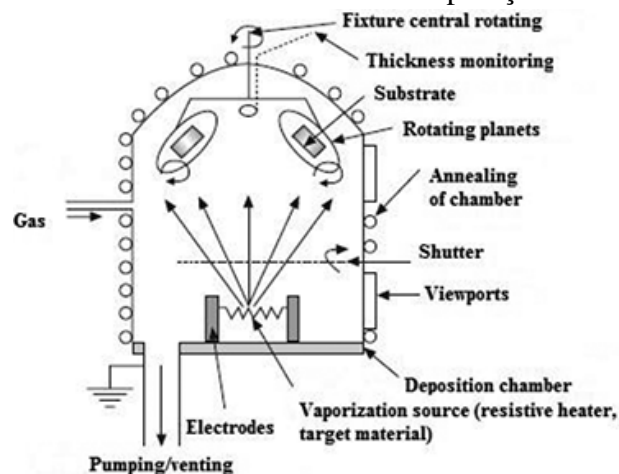
técnicas de deposição química são muito usadas e muito dependentes da química das soluções, valor do pH, viscosidade, etc (JILANI *et al.*, 2017). A seguir serão descritas alguns dessas técnicas.

2.2 Principais Técnicas de deposição de filmes finos

2.2.1 Evaporação térmica a vácuo

Esta técnica é a mais simples para a preparação de filmes finos amorfos (JILANI *et al.*, 2017). A deposição ocorre pela evaporação do material do filme em um ambiente de alto vácuo, este se deposita nos substratos e nas paredes de processo (TATSCH, 2011). O processo depende fortemente da vaporização do material e da diferença de potencial aplicada ao substrato que está a uma pressão entre 10^{-5} à 10^{-9} mbar (JILANI *et al.*, 2017). Além disso, a uniformidade da espessura é o resultado da distribuição do material sobre um suporte do tipo sistema planetário que gira durante a evaporação em torno de um eixo vertical da câmara de processo enquanto os suportes giram em torno de um eixo secundário (TATSCH, 2011). Esse processo é descrito na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de sistema de evaporação térmica com suporte de substrato (a) em um sistema de rotação planetária e (b) diretamente acima da fonte de evaporação.



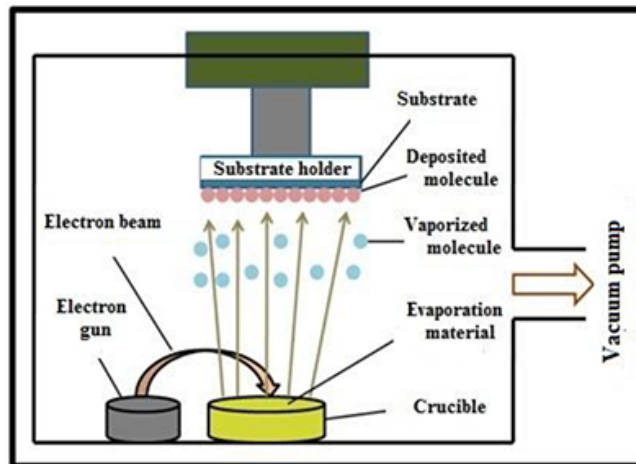
Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

2.2.2 Evaporação por feixe de elétrons

Neste método a evaporação é gerada por um feixe de elétrons de alta energia que é obtido a partir de um filamento (um ânodo). O feixe é direcionado ao alvo por um campo

magnético e evapora o material sob um ambiente de vácuo (JILANI *et al.*, 2017). A Figura 2 mostra um diagrama esquemático deste processo.

Figura 2 – Diagrama esquemático da evaporação do feixe de elétrons.



Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

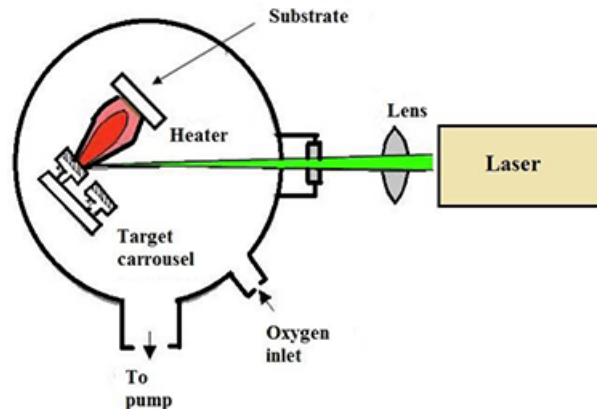
Os filmes depositados pela evaporação do feixe de elétrons são de boa qualidade e pureza, pelo fato de o feixe ser localizado e poder ser controlado, e é usada para deposição de materiais como semicondutores amorfos e cristalinos, metais, óxidos, e materiais moleculares (JILANI *et al.*, 2017). Devido o feixe ser focalizado, os filmes produzidos são de alta pureza, no entanto, a produção de raios-X do aparato pode danificá-los (TATSCH, 2011).

2.2.3 Deposição a laser pulsado (PLD)

Nesta técnica a deposição do filme fino é realizada por pulsos de um laser de alta energia para vaporizar a superfície do material e condensando o vapor em um substrato dentro de uma câmara de vácuo (JILANI *et al.*, 2017), como mostra a Figura 3.

A pluma de plasma formada quando o laser atinge o material possui uma estequiometria muito similar a do alvo, de forma que em geral é mais simples se obter a estequiometria desejado com PLD do que com outros métodos (LIU, 2010). Vários tipo de fontes de laser são usadas para ablar o material, as fontes mais comuns são os lasers de Nd-YAG, KrF (248 nm) e XeCl (308 nm) (JILANI *et al.*, 2017). A qualidade do filme fino do PLD depende de parâmetros como comprimento de onda do laser, energia do laser incidida no alvo, pressão do gás do ambiente de deposição (quando usada), duração da pulsação, número de pulsos e distância do alvo ao substrato (JILANI *et al.*, 2017).

Figura 3 – Diagrama esquemático da deposição a laser pulsada.

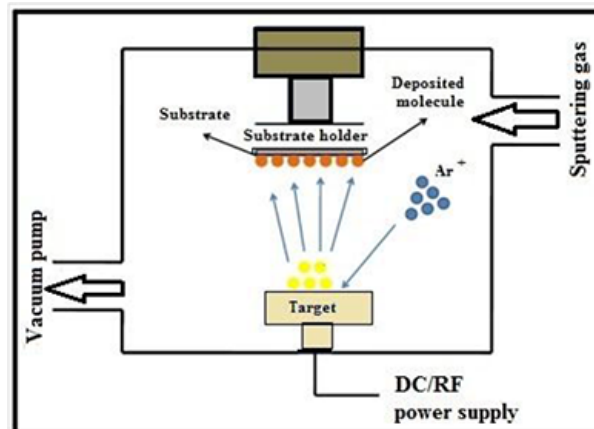


Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

2.2.4 Sputtering

O sputtering consiste em uma câmara a vácuo contendo um ânodo metálico e um cátodo com o objetivo de se obter uma descarga de partículas de alta energia (normalmente íons de Argônio), devido a aplicação de alta tensão e a baixa pressão, fazendo com que a deposição ocorra (JILANI *et al.*, 2017). A Figura 4 mostra um diagrama esquemático do processo.

Figura 4 – Diagrama do sistema sputtering.



Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

Essa técnica é geralmente usada para a deposição de filmes de metais e óxidos e depende do bombardeio dos íons liberados da descarga para as moléculas no cátodo levando à liberação das moléculas com maior energia cinética no cátodo que se deslocam até o substrato (JILANI *et al.*, 2017). O sputtering é a técnica mais usada na indústria para a deposição de filmes de calcagenetos para aplicações ópticas (DVD, Blue-ray) e de armazenamento de dados elétricos (FLASH, RAM). Mas, novas técnicas promissoras estão se tornando mais presentes

como deposição a laser pulsada (PLD) e deposição química a vapor (CVD) (ORAVA *et al.*, 2014).

2.2.5 Técnica Sol-gel

Entre as técnicas de deposição química, essa é a mais importante para a obtenção de filmes inorgânicos (geralmente de óxidos). O termo "sol" é devido formação de uma suspensão coloidal durante o processo, a qual depois se torna um gel viscoso ou um material sólido, o que da origem ao outro termo "gel" (JILANI *et al.*, 2017).

Esse método fundamenta-se na hidrólise de precursores metálicos que são convertidos em óxidos por hidrólise e policondensação durante todo o processo. A técnica Sol-gel requer baixo custo, baixa temperatura e baixa pressão para que seja possível a formação de uma superfície homogênea e em sua maioria os filmes preparados por esse método possuem uma boa aderência a substratos de vidro devido ao grupo de óxidos usados (GALEMBECK, 1998).

2.2.6 Técnica de revestimento de mergulho ou dip coating

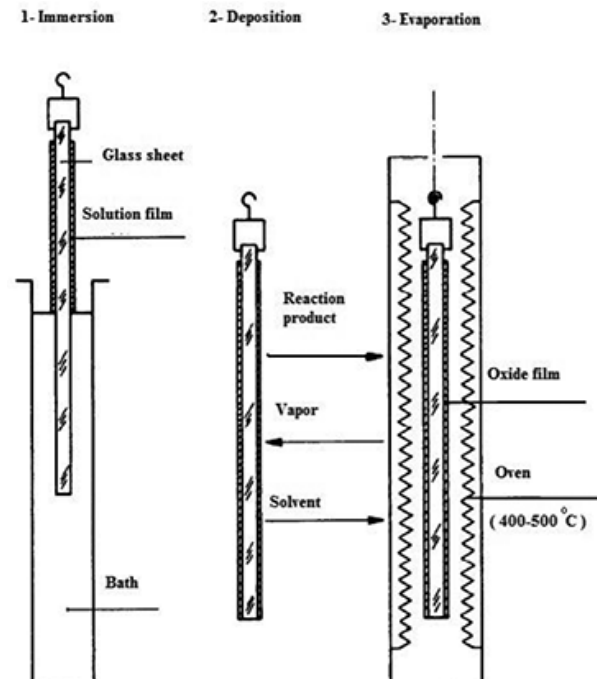
Esta técnica pode ser usada para fabricar camadas transparentes de óxidos em um substrato transparente com boa qualidade de espessuras de até $1\mu m$ onde várias camadas podem ser sobrepostas (JILANI *et al.*, 2017). É mais usada para fins de pesquisa devido o baixo custo e a facilidade de manipulação do processo, este é afetado por parâmetros como temperatura, pressão, velocidade e diluição (KAKAEI *et al.*, 2019). A Figura 5 resume o procedimento.

A espessura do filme é determinada pela competição entre a força viscosa, a tensão superficial e a gravidade (SCRIVEN, 1988). o processo de revestimento de mergulho é descrito por SCRIVEN (1988) em cinco etapas: imersão, start-up, deposição, drenagem e evaporação sendo que geralmente o processo de evaporação acompanha todas as etapas.

2.2.7 Técnica de deposição de banho químico

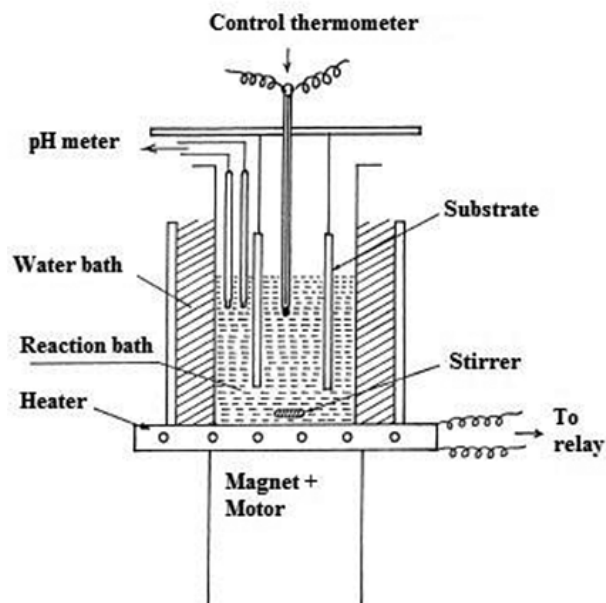
Dentre as técnicas de deposição química é provavelmente a mais simples. Possui poucos requisitos para que seja usado efetivamente. Basta termos um recipiente com alguma solução e o substrato onde a deposição será realizada, como mostrado na Figura 6. A reação pode ser controlada por meio de parâmetros como a concentração do precursor, temperatura da solução e pH (MUGLE; JADHAV, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática do revestimento de mergulho (dip-coating).



Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

Figura 6 – Técnica de deposição de banho químico.



Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

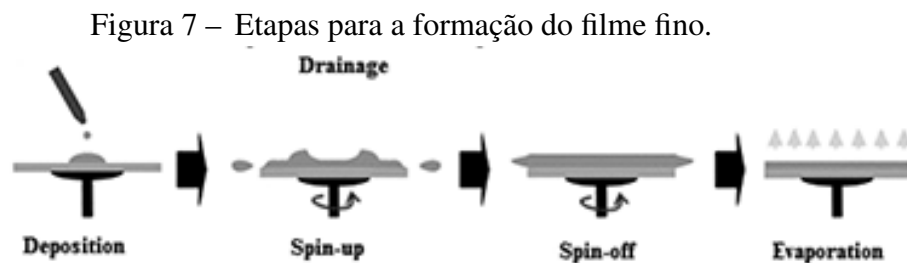
É também conhecida como técnica de crescimento de soluções ou precipitações controladas. É um método muito antigo usado principalmente para a deposição de filmes de calcogenetos e de óxidos metálicos. A solução precursora dos íons metálicos deve ser complexada por ligantes, e essa solução é quase obtida por meio de soluções como amônia, amina trietanol, ácido cítrico, entre outros. Após isto, a adição de ânions é realizada por meio de soluções como

tioárea, tioacetamida, tiosulfato e sulfeto de sódio (JILANI *et al.*, 2017).

2.2.8 Spin coating

O spin coating (ou spin cast) é uma técnica de deposição química amplamente usada para a criação de filmes de polímeros. A sua análise foi inicialmente realizada por Emslie *et al.* (1958) que considerou um fluido newtoniano em um substrato girando com velocidade angular constante e percebeu que a força centrífuga faz com que a distribuição irregular tenda a se tornar uniforme. Posteriormente, a análise da influência do fator evaporação no processo foi analisado por Meyerhofer (1978).

Nesta técnica uma solução do material é despejado sobre um substrato em alta rotação (geralmente acima de 600 rpm) de forma que a força centrífuga combinada com a tensão superficial faz com que o líquido flua radialmente de forma que uma superfície uniforme é formada (EMSLIE *et al.*, 1958). Ao longo do processo a evaporação do solvente faz com que sobre apenas uma fina camada polimérica. Os principais passos desse procedimentos são mostrados na Figura 7.



Fonte: (JILANI; ABDEL-WAHAB; HAMMAD, 2017)

O revestimento e secagem leva menos de um minuto. É um processo simples e embora seja mais complexo que o processo de revestimento de mergulho a espessura e uniformidade obtida, supera este e vários outros métodos de deposição e, como resultado é muito usado para a criação de dispositivos eletrônicos avançados (LARSON; REHG, 1997). Pode ser usado para a formação de filmes de uma ampla gama de materiais, e isto aliado a facilidade de controle do processo o torna muito usado para pesquisa.

Neste trabalho, discute-se os principais modelos para a descrição física da formação de filmes pelo processo de Spin coating.

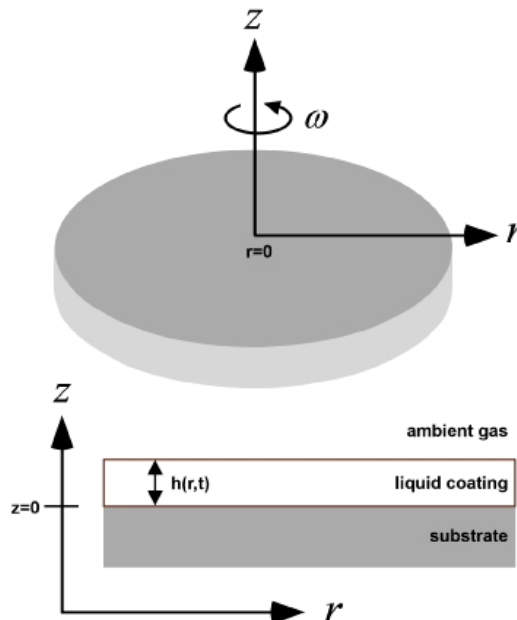
3 FÍSICA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FILMES POR SPIN COATING

Os principais parâmetro de um filme fino é sua espessura, homogeneidade e estrutura. Enquanto a homogeneidade e estrutura do filme dependem das condições termodinâmicas, químicas e do ambiente do processo, a espessura do filme é um parâmetro que pode ser discutido quase que totalmente com base na descrição dos processos físicos sofridos por um fluido em rotação. Neste capítulo, discute-se os principais modelos que descrevem essa abordagem física.

3.1 Modelo de Emslie, Bonner e Peck

Uma forma de explicar a evolução da espessura de um filme fino ao longo do tempo foi realizada por Emslie, Bonner e Peck (1958) em seu artigo intitulado *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*. Nessa análise, eles consideraram a dispersão de um fluido viscoso submetido a uma rotação de modo que haja a formação de um filme fino, como mostrado na Figura 8. Serão discutidos os principais pontos do modelo de Emslie, Bonner e Peck.

Figura 8 – Aproximação de um disco giratório usada por Emslie, Bonner e Peck.



Fonte: (BORNSIDE; MACOSKO; SCRIVEN, 1989)

Sabe-se que a equação que descreve um sistema sujeito a um campo de velocidade \vec{v} e um campo de pressão $\vec{p}(\vec{r})$, levando em conta o papel da viscosidade durante o processo é a equação de Navier-Stokes. Aqui, a solução que desejamos é a mais simples possível, levando em conta que o fluido é homogêneo, incompressível e newtoniano, ou seja, sua viscosidade não

varia. Para esta situação a equação de Navier-Stokes se torna:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f} \quad (3.1)$$

onde η é a viscosidade do líquido, ρ é a sua densidade e o termo \vec{f} se refere às forças externas atuantes sobre o fluido, como por exemplo a força gravitacional, a força de coriolis e a força centrífuga.

Perceba que o termo diferencial total se anula no caso de um regime estacionário e o campo \vec{p} não sofre uma variação considerável no caso de um filme suficientemente fino o que nos permite desprezar o termo ∇p . Desta forma, a equação (2.1) pode ser reescrita como:

$$\eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f} = 0 \quad (3.2)$$

Em vista da simetria do problema, é mais adequado tratá-lo em coordenadas cilíndricas, ou seja, teremos $\vec{v} = \vec{v}(r, \theta, z)$. Observe também que, devido a alta rotação a qual o fluido é submetido a componente radial da velocidade se sobrepõe as demais substancialmente, como consequência da alta velocidade angular ($\omega \propto 10^3 \text{ rpm}$). Esta velocidade permite negligenciar a força de Coriolis e se considerar apenas a força centrífuga atuando sobre o líquido (EMSLIE *et al.*, 1958). Assim, a dependência em z da velocidade radial do líquido em rotação para cada ponto (r, θ, z) é dada por:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad (3.3)$$

onde ω é a velocidade angular do fluido.

Para a solução desta equação são necessárias duas condições de contorno apropriadas à situação física da formação de um filme fino. Uma dessas condições é considerar que $v = 0$ na superfície de contato do substrato com o fluido (em $z = 0$); a segunda é $\partial v / \partial z = 0$ na superfície livre do líquido (em $z = h$), onde a força de cisalhamento deve ser nula (EMSLIE *et al.*, 1958). Dessa forma, podemos integrar a Equação (3.3), assim:

$$v = -\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + Cz \quad (3.4)$$

É observado que a condição $v(z=0) = 0$ é satisfeita caso C não dependa de z , enquanto a segunda condição com relação a derivada nos dá o valor de C :

$$\left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{z=h} = 0 \longrightarrow C = \rho \omega^2 r h \quad (3.5)$$

Portanto, tem-se:

$$v = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right) \quad (3.6)$$

Observe que esta equação descreve o movimento do fluido apenas com relação à coordenada z com r constante, sendo necessário definir uma quantidade que relaciona o fluxo radial com o comprimento da circunferência do fluido para que assim seja determinada a dependência da espessura do fluido com relação ao tempo. O fluxo é dado por:

$$q = \int_0^h v(z) dz \quad (3.7)$$

Substituindo a Eq. (3.6) na Eq. (3.7):

$$q = \int_0^h \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right) dz \longrightarrow q = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{6} \rho \omega^2 r z^3 + \frac{1}{2} \rho \omega^2 r h z^2 \right)_0^h \quad (3.8)$$

De onde obtemos que:

$$q = \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 r h^3 \quad (3.9)$$

Agora, veja que q possui unidade de velocidade por altura, de forma que podemos portanto escrever uma equação de continuidade para a espessura h :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r q)}{\partial r} = 0 \longrightarrow \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 r h^3 \right) \quad (3.10)$$

Esta equação pode ser reescrita introduzindo uma constante

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) \quad (3.11)$$

onde

$$K = \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2$$

Assim, conseguimos obter uma relação para h não apenas com dependência temporal, mas também com dependência radial usando como artifício o uso da quantidade q . A solução da equação agora leva em conta a dependência de h com o tempo e com o raio, ou seja, se $h = h(t)$ ou $h = h(r, t)$.

Consideraremos inicialmente que a altura h tenha dependência explícita apenas com relação a t . Ou seja, para o caso particular $h = h(t)$, tem-se que:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 \quad (3.12)$$

A solução é obtida pela simples integração de ambos os lados da equação, usando a condição de contorno $h(t = 0) = h_0$:

$$\int_{h_0}^h \frac{dh'}{h'^3} = \int_0^t (-2K) dt' \longrightarrow \frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = 4Kt \quad (3.13)$$

tal que

$$h = \frac{h_0}{(1 + 4Kh_0^2 t)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.14)$$

Deste modo percebe-se que se a distribuição inicial de fluido é uniforme ela permanecerá desta forma ao longo do tempo, conforme a espessura da película de fluido é diminuída pela aplicação contínua de força centrífuga. No entanto, observe que nada pode ser afirmado no caso em que a distribuição inicial não é uniforme (EMSLIE *et al.*, 1958).

Agora será estudado o caso mais geral, em que a espessura depende também do raio de giro. Com $h = h(r, t)$, tem-se assim, um conjunto equivalente de duas equações diferenciais parciais simultâneas de primeira ordem, dadas por:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} = -2Kh^3 \quad (3.15)$$

Para solucionar esta equação diferencial deve-se avaliar a diferencial total da função $h(r, t)$:

$$dh = \frac{\partial h}{\partial t} dt + \frac{\partial h}{\partial r} dr \quad (3.16)$$

As equações para as curvas características agora podem ser obtidas pela comparação entre as equações (3.15) e (3.16), onde:

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \\ \frac{dr}{dt} = 3Krh^2 \end{cases} \quad (3.17)$$

A solução de dh/dt é a Eq. (3.14), substituindo este resultado em dr/dt é obtida a expressão:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3Kh_0^2 r}{(1 + 4Kh_0 t)} \quad (3.18)$$

Assim, integrando esta equação com a condição $r(t = 0) = r_0$:

$$\int_{r_0}^r \frac{dr'}{r'} = \int_0^t \frac{3Kh_0^2}{(1 + 4Kh_0 t')} dt' \rightarrow \ln \frac{r}{r_0} = \frac{3}{4} \ln(1 + 4Kh_0 t) \quad (3.19)$$

tal que:

$$r = r_0 (1 + 4Kh_0 t)^{\frac{3}{4}} \quad (3.20)$$

As equações (3.20) e (3.14) descrevem a evolução de um ponto na superfície do fluido a partir das coordenadas iniciais (h_0, r_0) , ou seja, a partir da distribuição inicial da superfície do fluido no substrato podemos determinar o comportamento desta no decorrer do tempo (EMSLIE *et al.*, 1958). Portanto, algumas curvas de contorno iniciais podem ser investigadas para que se possa determinar a espessura final do filme. A distribuição Gaussiana pode ser uma primeira escolha. Essa distribuição inicial é dada por:

$$h_0 = a \exp(-\alpha^2 r_0^2) \quad (3.21)$$

Assim, ao se aplicar a evolução temporal para os pontos (h_0, r_0) nesta equação, é obtido o comportamento descrito na Figura 9. Perceba que para $t = 1.0$ o líquido é aproximadamente uniforme, também é vista a formação de frentes de onda para tempos mais longos e para grandes valores de r , obviamente essas soluções não são fisicamente prováveis (EMSLIE *et al.*, 1958).

Também pode-se usar o contorno Gaussiano sobreposto ao contorno uniforme descrito pela seguinte equação:

$$\frac{h_0}{a} = 1 + \exp(-\alpha^2 r_0^2) \quad (3.22)$$

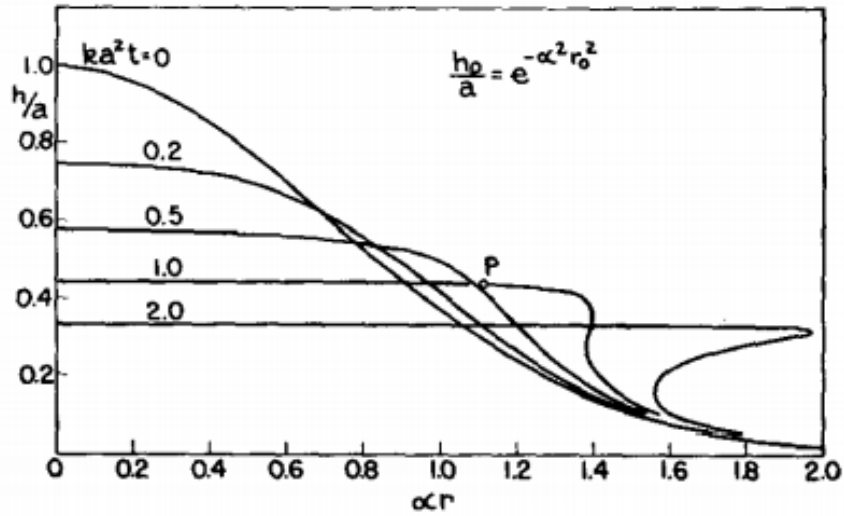
Perceba que neste caso temos uma distribuição uniforme sobreposta a um contorno gaussiano de forma que não é observada a formação de frentes de onda, como mostra a Figura (10).

Outro contorno bastante usual é o chamado *Slowly-Falling*, que segue a relação:

$$h_0 = \frac{a}{1 + \alpha^2 r_0^2} \quad (3.23)$$

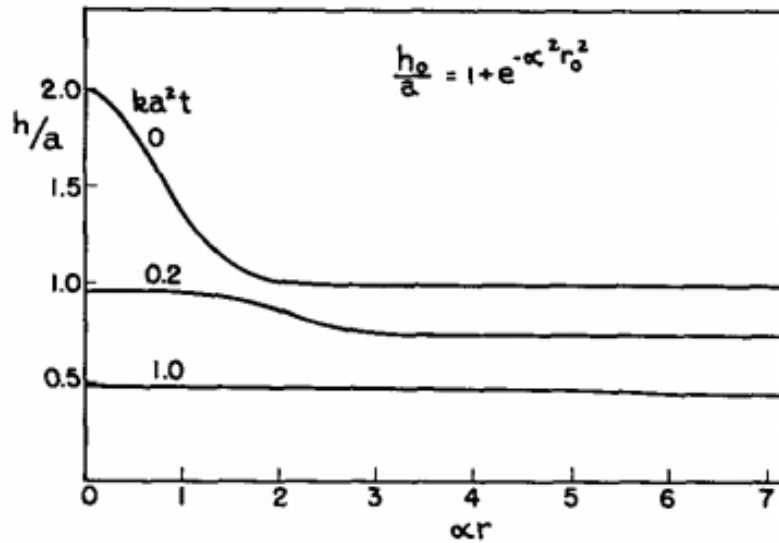
Nesse caso, como é observado na figura (11), as curvas mudam de forma suave, sem a formação de frentes de onda verticais.

Figura 9 – Contornos de superfície sucessivos para um Distribuição do fluido gaussiano.



Fonte: (EMSLIE *et al.*, 1958)

Figura 10 – Contornos de superfície sucessivos para o Gaussiano inicial sobreposto ao contorno uniforme.



Fonte: (EMSLIE *et al.*, 1958)

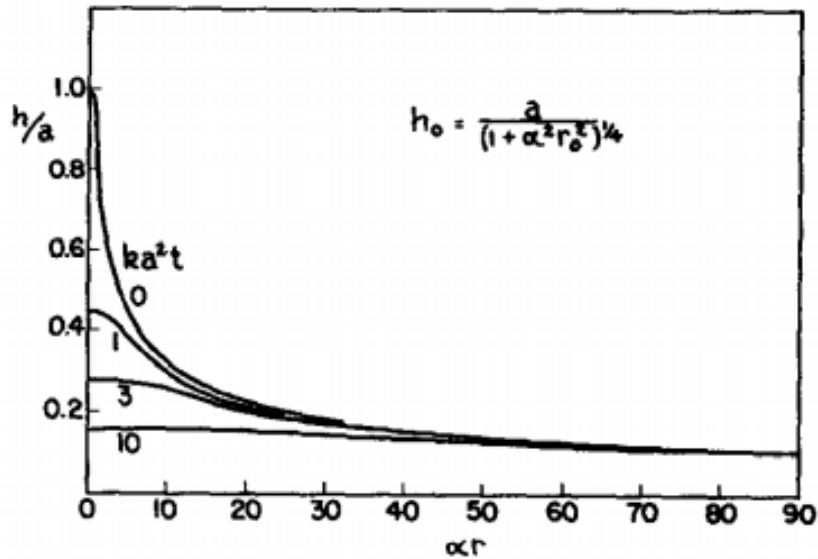
A partir das soluções obtidas pode-se buscar entender alguns condições que devem ser satisfeitas para que a deposição ocorra da forma desejada. A condição para que a força de Coriolis seja negligenciada é:

$$\frac{a_{cr}}{a_{cf}} \ll 1 \longrightarrow \frac{2\omega v}{\omega^2 r} \ll 1 \quad (3.24)$$

o que dá:

$$v \ll \frac{\omega r}{2} \quad (3.25)$$

Figura 11 – Contornos de superfície sucessivos para uma superfície inicial slowly falling .



Fonte: (EMSLIE *et al.*, 1958)

Observe agora que para o valor máximo de v em $z = h$:

$$v(z = h) = \frac{1}{2\eta} \rho \omega^2 r h^2 \quad (3.26)$$

Logo, é evidente que a força de Coriolis deve ser muito menor que a força centrífuga. Com as equações (3.25) e (3.26) outra condição que deve ser satisfeita:

$$\eta \ll \rho \omega h^2 \quad (3.27)$$

Esta condição leva a notar que as soluções obtidas são restritas a fluidos com uma camada muito fina e com razoável viscosidade (EMSLIE *et al.*, 1958). Além disso, veja que a solução obtida para a espessura final do fluido é inversamente proporcional a velocidade angular $h_f \propto \omega^{-\frac{1}{2}}$. De fato isto é observado experimentalmente na maioria dos casos. Além disso, a espessura exata de um filme fino também dependerá da concentração do material e da taxa de evaporação dos solventes, além das condições de temperatura e pressão locais.

3.2 Os efeitos da evaporação e o Modelo Meyerhofer

Muitos estudos posteriores aos de Emslie *et al.* (1958) mostraram que há uma correlação entre a espessura final do filme h_f e a velocidade angular ω que é expressada pela lei de potência abaixo:

$$h_f = K \omega^{-b} \quad (3.28)$$

Esse expoente b é usualmente bem próximo de 0,5 em concordância com o modelo teórico proposto anteriormente. No entanto, esse valor pode mudar para limites de maior viscosidade cinética como pode ser observado nos resultados obtidos por Daughton e Givens (1982) que determinaram o valor $b = 0,81$ para uma solução de ácido poliâmico (PAA). Esta relação pode ser útil e os parâmetros K e b podem ser determinados por meio de análise de dados dos filmes. É claro que o fluxo de ar no processo pode gerar uniformidades no filme em consequência do raio finito do substrato, condição essa desprezada por Emslie *et al.* (1958).

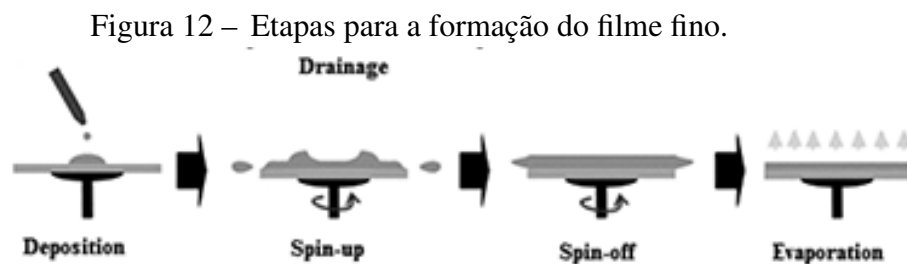
No entanto, a análise do fluxo de ar e do transporte de massa no processo de spin coating nos leva à condição de que a taxa de evaporação é aproximadamente uniforme e não depende das condições de fluxo de ar (BORNSIDE; BROWN, 1993). Ainda podem ocorrer não uniformidades nas bordas do substrato devido à combinação de fluxos radial e axial do líquido que pode levar à taxas mais altas de evaporação (BORNSIDE; BROWN, 1993).

Para obtenção de um valor preciso de espessura precisamos de um modelo que inclua o impacto da evaporação e da tensão superficial sobre o processo de revestimento. A primeira tentativa de inclusão dos efeitos de evaporação foi a proposta por Meyerhofer (1978) que modifica a equação de Emslie *et al.* (1958) vista anteriormente. Assim, Meyerhofer (1978) propôs que

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 - E \quad (3.29)$$

onde E é a taxa de evaporação.

Meyerhofer (1978) dividiu o processo de deposição em quatro estágios: deposição, *Spin up*, *Spin off* e evaporação. As diversas etapas são mostradas na Figura (12).



Fonte: (JILANI *et al.*, 2017)

O primeiro estágio consiste em adicionar a solução sobre o substrato, geralmente com uma pipeta. Essa deposição pode ser feita antes da rotação (deposição estática) ou durante a rotação (deposição dinâmica).

No segundo estágio, o substrato é acelerado até que a velocidade de rotação desejada seja obtida. Nesse processo a maior parte da solução é expulsa devido a vórtices formados brevemente neste estágio. Evidentemente o substrato e o fluido podem estar girando com diferentes velocidades, mas o equilíbrio ocorre quando as acelerações se equilibram.

No terceiro estágio, o fluido gira com velocidade de rotação constante e começa a ficar mais fino devido ao domínio das forças viscosas. Nesse caso, a concentração da solução diminui gradualmente e geralmente de forma bastante uniforme. Nesse estágio é comum a mudança de cor da solução devido a efeitos de interferência; quando esse fenômeno cessa temos um bom indicativo de que o filme está quase seco.

Ao final da terceira etapa inicia-se o estágio de secagem onde há um domínio da evaporação sobre o processo de diluição do fluido. A taxa de evaporação depende de condições como a volatilidade do solvente, a diferença de pressão parcial e condições do ambiente.

Como o solvente evapora de forma uniforme sobre toda a superfície, é visto que h não depende de r e a concentração c também é independente de r . Assim, a espessura do fluido pode ser dada pela soma entre a altura do sólido (S) e da altura do solvente (L)

$$h = S + L \quad (3.30)$$

enquanto a concentração de sólidos é dada por:

$$c(t) = \frac{S}{S + L} \quad (3.31)$$

Veja que a espessura ainda diminuirá de forma uniforme, mas não será na mesma taxa da Eq. (3.14). De acordo com as Eq.(3.30) e Eq. (3.31) relações de continuidade são dadas por:

$$\frac{dS}{dt} = -c(t) \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = -c(t) \frac{2\omega^2 h^3}{3\eta} \quad (3.32)$$

e

$$\frac{dL}{dt} = -(1 - c(t)) \frac{2\omega^2 h^3}{3\eta} - E \quad (3.33)$$

Essas duas equações podem ser resolvidas a partir da espessura e concentração inicial até o ponto onde $L = 0$, ou seja, onde todo o solvente evapora e somente teremos a espessura final do filme $h = h_f$.

Uma vez que a viscosidade de soluções típicas foram relatadas como sendo dependentes de leis de potência da concentração, pode ser assumido que:

$$\eta = \eta_L + \eta_S c(t)^\gamma \quad (3.34)$$

Os valores típicos do expoente γ são geralmente em torno de 2.5 e o valor da taxa de evaporação E é considerada como constante.

Como as equações (3.32) e (3.3) não podem ser resolvidas analiticamente, os resultados experimentais apontaram valores aproximados de espessura final h_f em torno de $S_0 = c_0 h_0 \gtrsim 2h_f$, onde c_0 é a concentração inicial de soluto.

Como no início da deposição o fluxo domina o processo, a evaporação é desprezível e esta condição é aplicável até um determinado valor de transição h_{tr} , essa transição ocorre de forma que a evaporação é abrupta e a espessura do filme pode assim ser determinada analiticamente. Desta forma:

$$E = \frac{(1 - c_0)2\omega^2 h_{tr}^3}{3\eta_0} \quad (3.35)$$

Tal que, para a espessura final:

$$h_f = c_0 h_{tr} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 c_0 (1 - c_0)^{-\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} \eta_0^{\frac{1}{3}} E^{\frac{1}{3}} \quad (3.36)$$

Essa é uma boa aproximação para $S_0 \gtrsim 2h_f$. Se o fluxo de ar permanecer laminar, e se o a resistência da fase de vapor à transferência de massa dominar a resistência da fase líquida, então para um disco infinito vemos que a taxa de evaporação é diretamente proporcional à velocidade angular

$$E = k\omega^{\frac{1}{2}} \quad (3.37)$$

onde k é uma constante específica para o solvente e pode ser obtida pelo ajuste dos dados. Pelas equações (3.36) e (3.37):

$$h_f = c_0 h_t = \left(\frac{3}{2}\right)^2 k^{\frac{1}{3}} c_0 (1 - c_0)^{-\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}} \eta_0^{\frac{1}{3}} \quad (3.38)$$

A proporcionalidade da espessura final com a velocidade angular $h_f \propto \omega^{-\frac{1}{2}}$ concorda com os dados obtidos por Meyerhofer (1978) e também obtidos por outros estudos. Outro resultado obtido por Meyerhofer (1978) é que o tempo para a secagem do filme é inversamente proporcional a velocidade angular, ou seja, $t_{sc} \propto \omega^{-1}$.

Bornside *et al.* (1991) perceberam que o valor da constante k , denominada de coeficiente de transferência de massa, é dada por:

$$k = \left(\frac{cD_g}{v_g^{\frac{1}{2}} \rho}\right) \left(\frac{p^* M}{RT}\right) \quad (3.39)$$

onde c depende do número de Schmidt, p^* é a pressão de vapor do solvente puro a uma temperatura T , M é a sua massa molecular, D_g é a sua difusividade na fase de vapor, ν_g é a viscosidade cinemática do gás e R é a constante do gás ideal. Bornside *et al.* (1991), conseguiram, com boa aproximação, prever a espessura de um filme de polimetilmetacrilato (PMMA) dissolvido em clorobenzeno.

3.3 Solução assintótica para o processo de deposição

Cregan e O'Brien (2007) utilizaram uma abordagem assintótica de perturbações para a solução do tempo de deposição do spin coating e mostraram que esta abordagem se adequa melhor aos resultados numéricos obtidos mesmo nas diversas situações a solução de Meyerhofer (1978) seja adequada.

Observe as equações (3.32) e (3.33), como elas se modificam no caso de um líquido puro? Neste caso teremos:

$$\frac{dL}{dt} = -2KL^3 - E \quad (3.40)$$

onde K é definido por:

$$K = \frac{2\omega^2}{3\eta} \quad (3.41)$$

Como foi visto anteriormente, como o valor do coeficiente de evaporação é baixo, é conveniente dividir o processo de deposição em duas partes: inicialmente se assume que o fluxo domina o processo de evaporação e, dessa forma, a evaporação é negligenciada; e depois assume-se que a evaporação domina completamente o processo.

Inicialmente tem-se um intervalo $t \in (0, t_{tr})$ onde t_{tr} é o tempo onde ocorre a transição dos regimes, ou seja, onde os efeitos do fluxo e da evaporação se tornam de igual magnitude. Neste intervalo podemos considerar $E \approx 0$, enquanto para o ponto de transição temos $L(t = t_{tr}) = L_{tr}$ e $K \approx 0$. Com isso, as soluções são dadas por (veja em (CREGAN; O'BRIEN, 2007)):

$$t_{tr} = (2E^2K)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.42)$$

e

$$L_{tr} = \left(\frac{E}{2k}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.43)$$

Veja que podemos redimensionar a equação (3.40) usando o resultado obtido para o tempo e espessura de transição:

$$t = t^*(2E^2K)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.44)$$

e

$$L = l \left(\frac{E}{2k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.45)$$

Este procedimento é denominado de reescalonamento externo. Desta forma:

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{2K}{E}L^3 - 1 \longrightarrow \frac{dl}{dt^*} = -l^3 - 1 \quad (3.46)$$

Perceba que para $t = 0$ teremos $L_0 = l_0(E/2K)^{-1/3}$. Definindo $\varepsilon = E/2KL_0^3$, a condição inicial de l tem a forma $l_0 = 1/\varepsilon^{1/3}$. Logo:

$$\frac{dl}{dt^*} = -l^3 - 1; \quad l_0 = \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \quad (3.47)$$

Perceba que esta equação diferencial não possui uma condição inicial boa para usarmos uma abordagem do ponto de vista assintótico. Além disso, se espera que para valores pequenos de tempo o termo de evaporação não afete de forma substancial o processo de "afinamento"(a dominância do primeiro termo sobre a perturbação). Redimensionado a equação (3.47) obtem-se a condição usual:

$$l = \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \mathcal{L}(T) \quad (3.48)$$

e

$$t^* = \varepsilon^{2/3} T \quad (3.49)$$

Este procedimento é denominado reescalonamento interno. De forma que:

$$\frac{d\mathcal{L}}{dT} = -\mathcal{L}^3 - \varepsilon \quad \mathcal{L}(0) = 1 \quad (3.50)$$

Pelo princípio da correspondência assintótica, veja em (BENDER; ORSZAG, 1999). A solução interna para valores pequenos de T e ε pode ser dada pela expansão:

$$\mathcal{L}_i(T) = \mathcal{L}_0(T) + \varepsilon \mathcal{L}_1(T) + \varepsilon^2 \mathcal{L}_2(T) + \dots \quad (3.51)$$

onde é observado que $\mathcal{L}_0(0) = 1, \mathcal{L}_1(0) = 0, \mathcal{L}_2(0) = 0$ satisfazendo assim as condições de contorno para o problema. Sabemos que $\mathcal{L}_0(T)$ é dado tomando o limite em que $\varepsilon \rightarrow 0$, tal que a solução é:

$$\frac{d\mathcal{L}_0}{dT} = -\mathcal{L}_0^3 \quad (3.52)$$

$$\frac{d\mathcal{L}}{\mathcal{L}^3} = dT \longrightarrow \int_1^{\mathcal{L}} \frac{d\mathcal{L}}{\mathcal{L}^3} = - \int_0^T dT \quad (3.53)$$

$$\mathcal{L}_0(T) = \frac{1}{\sqrt{2T+1}} \quad (3.54)$$

Os termos $\mathcal{L}_0(T)$ e $\mathcal{L}_1(T)$ devem satisfazer a equação:

$$\frac{d\mathcal{L}_1}{dT} = 3\mathcal{L}_1\mathcal{L}_0^2 - 1 \quad (3.55)$$

e

$$\frac{d\mathcal{L}_1}{dT} = \frac{3\mathcal{L}_1}{2T+1} - 1 \quad \mathcal{L}_1(0) = 0$$

A solução para este caso é então dada por:

$$\mathcal{L}_1(T) = \frac{2T+1}{5} + \frac{1}{5(2T+1)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.56)$$

E nossa solução interna para a equação (3.52) é dada por:

$$\mathcal{L}_i(T) \sim \frac{1}{\sqrt{2T+1}} + \varepsilon \left(\frac{2T+1}{5} + \frac{1}{5(2T+1)^{\frac{3}{2}}} \right) + O(\varepsilon^2) \quad (3.57)$$

A partir da equação (3.46) podemos calcular a solução externa pela expansão:

$$l_o(t^*) = l_0(t^*) + \varepsilon^{2/3} l_1(t^*) + \dots \quad (3.58)$$

O termo l_0 satisfaz a equação diferencial:

$$\frac{dl_0}{dt^*} = -l_0^3 - 1 \quad (3.59)$$

A solução então é dada por:

$$c_1 - t^* = \frac{1}{3} \ln(l_0 + 1) - \frac{1}{6} \ln(l_0^2 - l_0 + 1) + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2l_0 - 1}{\sqrt{3}} \quad (3.60)$$

O valor da contante c_1 de acordo com Cregan e O'Brien (2007) é dada por $c_1 = -\pi\sqrt{3}/6$. Logo:

$$t^* = \frac{\pi\sqrt{3}}{6} + \ln \left[\frac{(l_0^2 - l_0 + 1)^{\frac{1}{6}}}{(l_0 + 1)^{\frac{1}{3}}} \right] - \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2l_0 - 1}{\sqrt{3}} \quad (3.61)$$

E para o termo l_1 :

$$\frac{dl_1}{dt^*} = -3l_0l_1 \quad (3.62)$$

A solução desta equação é dada por:

$$l_1(t^*) = c_1 \left(\int^{t^*} -3l_0(u)^2 du \right) = c_1 \left(\int^{t^*} \frac{3l_0^2}{l_0^3 + 1} dl_0 \right) \quad (3.63)$$

tal que

$$l_1(t^*) = c_1(l_0^3 + 1) \quad (3.64)$$

Perceba que, escrever l_0 explicitamente em função do tempo é muito complicado, mas isto pode ser contornado expandindo esta expressão para pequenos valores de tempo ($t^* \ll 1$).

Assim:

$$l_0 \sim \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{2t^{*2}}{5} - \varepsilon^{2/3} \left(\frac{\sqrt{2}c_1}{4t^{*2}} + \frac{c_1}{5} \right) + \dots \quad (3.65)$$

Agora a solução interna (3.57) pode ser escrita em termos das escalas externas l e t^* . Para que se possa aplicar a regra de Van Dyke, a solução interna deve ser expandida para pequenos valores de ε para que as constantes possam ser determinadas, observe que o termo $\mathcal{L}_0 \sim 1/\sqrt{2t}$, desta forma:

$$l \sim \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{2t^{*2}}{5} - \varepsilon^{2/3} \left(\frac{\sqrt{2}}{8t^{*2}} + \frac{1}{5} \right) + \dots \quad (3.66)$$

Comparando as Equações (3.65) e (3.66) tem-se $c_1 = -1/2$. Portanto, a equação (3.64) pode ser reescrita na forma:

$$l_1(t^*) = -\frac{1}{2}(l_0^3 + 1) \quad (3.67)$$

Combinado as soluções internas e externas e subtraindo a parte comum entre as equações, a solução composta é dada por:

$$l_c(t^*) = \frac{1}{\sqrt{2t^* + \varepsilon^{2/3}}} + l_0(t^*) - \frac{1}{\sqrt{2t^*}} + \varepsilon^{2/3} \left(\frac{1}{(2\varepsilon^{-2/3}t^* + 1)^{2/3}} + \frac{\sqrt{2}}{8t^{*2/3}} \right) \quad (3.68)$$

Os termos em $\varepsilon^{2/3}$ podem ser negligenciados de forma que:

$$l_c(t^*) = \frac{1}{\sqrt{2t^* + \varepsilon^{2/3}}} + l_0(t^*) - \frac{1}{\sqrt{2t^*}} \quad (3.69)$$

Na prática, o processo de spin coating envolve o uso de um soluto e um solvente, pois assim o controle de uma solução líquida é mais simples de ser realizado. Este caso é mais complexo, pois o processo evaporativo pode ser muito afetado pela presença do sólido caso a solução seja muito viscosa, tal que a taxa de afinamento do filme é muito afetada (CREGAN; O'BRIEN, 2007).

De fato tem-se as equações (3.32) e (3.33), simplificando-as e usando o fato de que em geral a solução é muito diluída, ou seja, $S_0 \ll L_0$ e redimensionando-as usando as mudanças de escala abaixo:

$$L = l \left(\frac{E}{2k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.70)$$

$$t = t^* (2E^2 K)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.71)$$

$$S = \delta_s \left(\frac{E}{2k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.72)$$

Onde $\delta = S_0/L_0 \ll 1$. As equações reescaladas se tornam:

$$\frac{dl}{dt^*} = -\frac{1}{1 + \left(\frac{\delta_s}{\delta_s + l} \right)} l (\delta_s + l)^2 - 1; \quad l_0 = \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}} \quad (3.73)$$

e

$$\frac{ds}{dt^*} = -\frac{1}{1 + \left(\frac{\delta_s}{\delta_s + l} \right)} s (\delta_s + l)^2; \quad s_0 = \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}} \quad (3.74)$$

Novamente observe que estas expressões não representam bem a condição inicial, a dominância do termo inicial sobre a perturbação para pequenos valores de tempo deve ser evidenciada. Por meio de um reescalonamento interno isto pode ser obtido:

$$l = \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \mathcal{L}(T) \quad (3.75)$$

$$s = \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \mathcal{S}(T) \quad (3.76)$$

$$t^* = \varepsilon^{2/3} T \quad (3.77)$$

Assim:

$$\frac{d\mathcal{L}}{dT} = -\frac{1}{1 + \left(\frac{\delta S}{\delta S + \mathcal{L}}\right)} \mathcal{L}(\delta S + \mathcal{L})^2 - \varepsilon; \quad \mathcal{L}(0) = 1 \quad (3.78)$$

e

$$\frac{dS}{dT} = -\frac{1}{1 + \left(\frac{\delta S}{\delta S + \mathcal{L}}\right)} S(\delta S + \mathcal{L})^2; \quad S(0) = 1 \quad (3.79)$$

Enquanto a expansão interna é dada por:

$$\mathcal{L}(T) \sim \mathcal{L}_0(T) + \varepsilon^{2/3} \mathcal{L}_1(T) + \varepsilon \mathcal{L}_2(T) + \dots \quad (3.80)$$

e

$$S(T) \sim S_0(T) + \varepsilon^{2/3} S_1(T) + \varepsilon S_2(T) + \dots \quad (3.81)$$

Esta aproximação pode ser simplificada da seguinte forma: primeiro pelo uso da expansão binomial de primeira ordem já que $\left(\frac{\delta S}{\delta S + \mathcal{L}}\right) \ll 1$, então:

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{\delta S}{\delta S + \mathcal{L}}\right)} \approx 1 - \left(\frac{\delta S}{\delta S + \mathcal{L}}\right) \approx 1 - a \frac{\delta S}{L} + O(\delta^2) \quad (3.82)$$

onde foi introduzido o parâmetro a que depende da solução usada. Segundo se é estabelecida uma relação entre os parâmetros δ e $\varepsilon^{2/3}$ que reflita uma boa relação numérica entre eles (CREGAN; O'BRIEN, 2013). Neste caso $\delta = \sigma \varepsilon^{2/3}$ sendo σ uma constante. Com isto as equações simplificadas são:

$$\frac{d\mathcal{L}}{dT} = -\mathcal{L}^3 - (2-a)\sigma S \mathcal{L}^2 \varepsilon^{2/3} - \varepsilon; \quad \mathcal{L}(0) = 1 \quad (3.83)$$

e

$$\frac{dS}{dT} = -\mathcal{L}^3 S - (2-a)\sigma S^2 \mathcal{L} \varepsilon^{2/3}; \quad S(0) = 1 \quad (3.84)$$

Enquanto para os termos \mathcal{L}_0 e S_0 as equações diferenciais são:

$$\frac{d\mathcal{L}_0}{dT} = -\mathcal{L}_0; \quad \mathcal{L}_0(0) = 1 \quad (3.85)$$

e

$$\frac{dS_0}{dT} = -S_0\mathcal{L}_0^2; \quad S_0(0) = 1 \quad (3.86)$$

As soluções para essas equações são da forma:

$$\mathcal{L}_0(T) = \frac{1}{\sqrt{2T+1}}; \quad S_0(T) = \frac{1}{\sqrt{2T+1}} \quad (3.87)$$

Com os termos \mathcal{L}_2 e S_2 da forma:

$$\frac{d\mathcal{L}_2}{dT} = -3\mathcal{L}_0\mathcal{L}_2 - 1; \quad \mathcal{L}_2(0) = 1 \quad (3.88)$$

$$\frac{dS_2}{dT} = -2S_0\mathcal{L}_0\mathcal{L}_2 - S_2\mathcal{L}_0; \quad \mathcal{L}_2(0) = 1 \quad (3.89)$$

As soluções são feitas substituindo os valores conhecidos e efetuando algumas integrações:

$$\mathcal{L}_2 = -\frac{2}{5T} - \frac{1}{5} + \frac{1}{5(2T+1)^{2/3}}; \quad S_2 = -\frac{4T}{15} - \frac{1}{5} + \frac{2}{15} + \frac{1}{5(2T+1)^{2/3}} - \frac{1}{3(2T+1)^{1/2}} \quad (3.90)$$

Para os termos \mathcal{L}_1 e S_1 :

$$\frac{d\mathcal{L}_1}{dT} = -3\mathcal{L}_0^2\mathcal{L}_1 - (2-a)\sigma S_0\mathcal{L}_0^2; \quad \mathcal{L}_1(0) = 1 \quad (3.91)$$

e

$$\frac{dS_1}{dT} = -S_1\mathcal{L}_0^2 - \mathcal{L}_0S_0\mathcal{L}_1 - (2-a)\sigma S_1^2\mathcal{L}_0; \quad S_1(0) = 1 \quad (3.92)$$

Cujas soluções são dadas por:

$$\mathcal{L}_1 = \frac{\sigma(2-a)T}{(2T+1)^{2/3}}; \quad S_1 = \frac{\sigma(2-a)T}{(2T+1)^{2/3}} \quad (3.93)$$

Agora pode-se definir a expansão externa para o a espessura do soluto e solvente como sendo:

$$l \sim l_0 + \varepsilon^{2/3}l_1; \quad s \sim s_0 + \varepsilon^{2/3}s_1 \quad (3.94)$$

As equações para as variáveis l_0 e s_0 são:

$$\frac{dl_0}{dt^*} = -l_0^3 - 1; \quad \frac{ds_0}{dt^*} = -s_0l_0^2 \quad (3.95)$$

Observe que as soluções são semelhantes as feitas anteriormente para um líquido puro. Logo:

$$t^* = \frac{\pi\sqrt{3}}{6} + \ln \left[\frac{(l_0^2 - l_0 + 1)^{\frac{1}{6}}}{(l_0 + 1)^{\frac{1}{3}}} \right] - \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2l_0 - 1}{\sqrt{3}}; \quad s_0 = c_1(l_0 + 1)^{1/3} \quad (3.96)$$

onde $c_1 = 1$ por (CREGAN; O'BRIEN, 2013). E os problemas l_1 e s_1 são:

$$\frac{dl_1}{dt^*} = -3l_0^2 l_1 - \sigma(2-a)(l_0^3 + 1)^{1/3} l_0^2 \quad (3.97)$$

e

$$\frac{ds_1}{dt^*} = -l_0^2 s_1 - (2-a)(l_0^3 + 1)^{1/3} l_0 \left(\frac{\sigma(2-a)(l_0^3 + 1)^{1/3}}{2} + c_2(l_0^3 + 1) \right) - \sigma(2-a)(l_0^3 + 1)^{2/3} l_0 \quad (3.98)$$

As soluções este caso são dadas por:

$$l_1 = \frac{1 - \sigma(2-a)(l_0^3 + 1)^{1/3}}{2} + c_2(l_0^3 + 1); \quad s_1 = (c_2 l_0^2 + c_3)(l_0^3 + 1) \quad (3.99)$$

As constantes de integração c_2 e c_3 podem ser determinados pelo princípio da correspondência de Van Dyke que é usado para combinar as soluções internas e externas. A forma explícita l_0 é dada pela equação (3.65), enquanto a forma explícita de s_0 é dada por:

$$s_0(t^*) \sim \frac{1}{\sqrt{2t^*}} + \frac{4t^*}{15} + \frac{13\sqrt{2}t^{*2/3}}{450} + \dots \quad (3.100)$$

Esta expressão é válida para pequenos intervalos de tempo.

Com estes resultados em mãos podemos substituir os valores explícitos de l_0 e s_0 em (3.99) e obtermos os termos l_1 e s_1 para compor a solução externa completa dada por:

$$l \sim \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{2t^{*2}}{5} + \dots + \varepsilon^{2/3} \left(\frac{c_2}{2\sqrt{2}t^{*3/2}} + \frac{\sigma(2-a)}{2\sqrt{2}t^*} - \frac{1}{5} \right) \quad (3.101)$$

e

$$s \sim \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{4t^*}{15} + \dots + \varepsilon^{2/3} \left(\frac{c_2}{2\sqrt{2}t^{*3/2}} + \frac{c_3}{\sqrt{2}t^*} - \frac{4c_2}{15} \right) \quad (3.102)$$

Agora podemos escrever a solução interna completa em termos das variáveis externas e expandí-la para pequenos valores de ε . Desta forma obtemos:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{2t^{*2}}{5} + \varepsilon^{2/3} \left(-\frac{1}{4\sqrt{2}t^{*3/2}} + \frac{\sigma(a-2)}{2\sqrt{2}t^*} - \frac{1}{5} \right) \quad (3.103)$$

e

$$s = \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{4t^*}{15} + \varepsilon^{2/3} \left(-\frac{1}{4\sqrt{2}t^{*3/2}} + \frac{\sigma(a-2)}{2\sqrt{2}t^*} - \frac{4}{15} \right) \quad (3.104)$$

Comparando as equações (3.101), (3.102) e as equações (3.103) e (3.104) temos que $c_2 = -1/2$ e $c_3 = \sigma(2-a)/2$, tal que a solução composta é dada por:

$$l_c(t^*) = l_0(t^*) + \frac{1}{\sqrt{2t^* + \varepsilon^{2/3}}} - \frac{1}{\sqrt{2t^*}} + \varepsilon^{2/3} \left[-\frac{1}{2}\sigma(2-a)(l_0^3(t^*) + 1)^{1/3} - \frac{(l_0^3(t^*) + 1)}{2} + \frac{\sigma(2-a)t^*}{(2t^* + \varepsilon^{2/3})^{2/3}} + \frac{1}{4\sqrt{2}t^{*3/2}} - \frac{\sigma(a-2)}{2\sqrt{2}t^*} \right] \quad (3.105)$$

e

$$s_c(t^*) = s_0(t^*) + \frac{1}{\sqrt{2t^* + \varepsilon^{2/3}}} - \frac{1}{\sqrt{2t^*}} + \varepsilon^{2/3} \left[(l_0^3(t^*) + 1)^{1/2} \left(\frac{\sigma}{2}(2-a) - \frac{l_0^2(t^*)}{2} \right) + \frac{\sigma(2-a)t^*}{(2t^* + \varepsilon^{2/3})^{2/3}} + \frac{1}{4\sqrt{2}t^{*3/2}} - \frac{\sigma(a-2)}{2\sqrt{2}t^*} \right] \quad (3.106)$$

As figuras 13 e 14 mostram o quão boa é esta aproximação comparando-a com a aproximação de Meyerhofer (1978) e com a solução numérica exata. Um breve estudo das equações e da evolução temporal revela que quando o líquido evapora completamente (quando $l \rightarrow 0$):

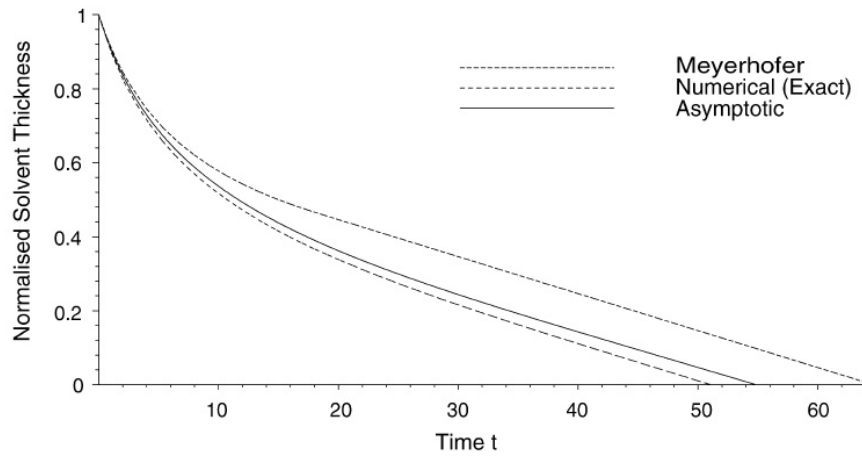
$$t_f^* = \left(2\pi/3^{2/3} \right) + O(\varepsilon, \delta) \quad (3.107)$$

E o processo consiste em um intervalo de tempo inicial onde o fluxo é dominante e a espessura da solução cai rapidamente e um intervalo de tempo muito curto onde a evaporação domina e a camada da solução afina de forma linear (CREGAN; O'BRIEN, 2007). Com boa aproximação podemos escrever o tempo final de deposição como:

$$t_f = \left(2\pi/3^{2/3} \right) (2E^2K)^{-\frac{1}{3}} = \left(2\pi/3^{2/3} \right) t_{tr} \quad (3.108)$$

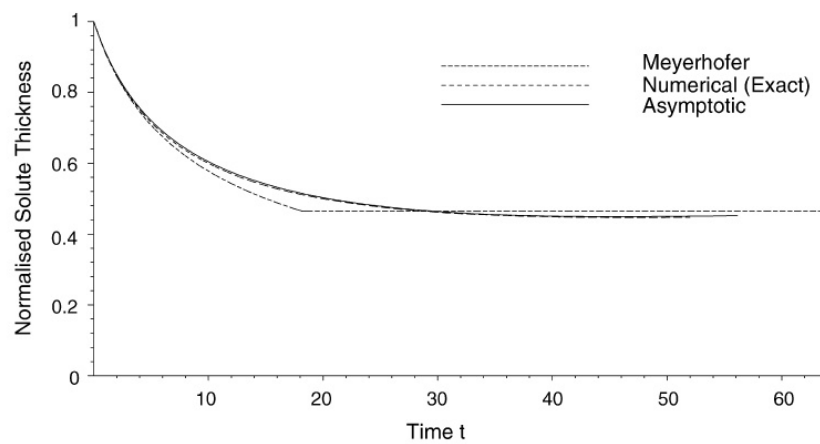
Isto equivale ao uso da equação (3.61) para $l_0 \rightarrow 0$ e o uso de (3.42). Observe que o tempo final de deposição depende apenas de E e de K e a espessura do filme cai rapidamente, isto pode ser visto nos resultados de (KARPITSCHKA *et al.*, 2015).

Figura 13 – Evolução temporal do solvente para as soluções exatas, assintótica e a de Meyerhofer para o caso de $\varepsilon = 0.1$, $\delta = 0.01$.



Fonte: (CREGAN; O'BRIEN, 2007)

Figura 14 – Evolução temporal do soluto para as soluções exatas, assintótica e a de Meyerhofer para o caso de $\varepsilon = 0.1$, $\delta = 0.01$.



Fonte: (CREGAN; O'BRIEN, 2007)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do que foi apresentado pode-se observar o porquê da técnica de spin coating ser tão popular, além de não precisarmos de aparatos muito complexos ou ambientes com condições muito controladas, a modelagem matemática é simples, não necessita do controle de muitos parâmetros que como pode ser observado pelos resultados de Bornside, Macosko e Scriven e Meyerhofer, podem ser obtidos por simples ajustes de dados. De forma geral, basta o controle de rotação para se obter filmes com boa uniformidade.

A solução de Emslie, Bonner e Peck fornece uma boa visualização da física do processo de deposição por *spin coating*, mas não é ideal por desprezar dependência da evaporação. A solução de Meyerhofer é uma boa aproximação para soluções típicas e baixas espessuras nos fornece uma boa imagem de como funciona o processo de deposição, que é dividido em dois intervalos de tempo, o primeira onde temos o domínio do fluxo e o segundo o domínio da evaporação, estes tempos são característicos dos materiais usados para a formação dos filmes e esta abordagem é confirmada pela solução de e Cregan e O'Brien com sua abordagem de aproximação assintótica e comparação com a solução exata (numérica).

Como perspectiva, pretende-se em estudos posteriores a obtenção de filmes em um spin-coating *homemade* em nosso laboratório, controlado por um arduino, para verificar tais propriedades dos filmes, além de estudarmos suas propriedades físicas.

REFERÊNCIAS

- BENDER, C. M.; ORSZAG, S. A. **Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers**. [S. l.]: Springer, 1999.
- BORNSIDE, D. E.; BROWN, R. A. The effects of gas phase convection on mass transfer in spin coating. **Journal of applied physics**, v. 73, n. 2, p. 585–600, 1993.
- BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, W.; SCRIVEN, L. E. Spin coating of a pmma/chlorobenzene solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 1, p. 317–320, 1991.
- CREGAN, V.; O'BRIEN, S. A note on spin-coating with small evaporation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 324–328, 2007.
- CREGAN, V.; O'BRIEN, S. B. Extended asymptotic solutions to the spin-coating model with small evaporation. **Applied Mathematics and Computation**, v. 223, p. 76–87, 2013.
- DAUGHTON, W. J.; GIVENS, F. L. An investigation of the thickness variation of spun-on thin films commonly associated with the semiconductor industry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, n. 1, p. 173–179, 1982.
- EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. **Journal of applied physics**, v. 29, n. 5, p. 859–862, 1958.
- GALEMBECK, A. **Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalôrgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- JILANI, A.; ABDEL-WAHAB, M. S.; HAMMAD, A. H. **Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating**. 2017. Disponível em: www.intechopen.com. Acesso em: 01 jun. 2021.
- KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Graphene and anticorrosive properties. In: KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. (Ed.). **Graphene Surfaces**. [S. l.]: Elsevier, 2019, (Interface Science and Technology, v. 27). cap. 8, p. 303–337.
- KARPITSCHKA, S.; WEBER, C. M.; RIEGLER, H. Spin casting of dilute solutions: Vertical composition profile during hydrodynamic-evaporative film thinning. **Chemical Engineering Science**, v. 129, p. 243–248, 2015.
- LARSON, R. G.; REHG, T. J. Spin coating. In: SCHWEIZER, P. M.; KISTLER, S. (Ed.). **Liquid Film Coating**. 1. ed. [S. l.]: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1997. cap. 14, p. 709–734.
- LIU, Z. Laser applied coatings. In: COTTIS, B.; GRAHAM, M.; LINDSAY, R.; LYON, S.; RICHARDSON, T.; SCANTLEBURY, D.; STOTT, H. (Ed.). **Shreir's Corrosion**. Oxford: Elsevier, 2010. cap. 4, p. 2622–2635.
- MEYERHOFER, D. Characteristics of resist films produced by spinning. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 7, p. 3993–3997, 1978.
- MUGLE, D.; JADHAV, G. Short review on chemical bath deposition of thin film and characterization. **American Institute of Physics**, v. 1728, n. 1, p. 020597, 2016.

ORAVA, J.; KOHOUTEK, T.; WAGNER, T. Deposition techniques for chalcogenide thin films. In: ADAM, J.-L.; ZHANG, X. (Ed.). **Chalcogenide Glasses**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2014. cap. 9, p. 265–309.

SCRIVEN, L. E. Physics and applications of a dip coating and spin coating. **MRS Online Proceedings Library**, v. 121, p. 717–729, 1988.

TATSCH, P. J. **Deposição de Filmes Finos**. 2011. Disponível em: <https://www.ccs.unicamp.br/>. Acesso em: 25 jun. 2021.