

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ- REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
PRODUZIDOS POR SPIN COATING

Bolsista: João Carlos Martins da Costa, CNPq

MANAUS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ- REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0096/2012
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
PRODUZIDOS POR SPIN COATING

Bolsista: João Carlos Martins da Costa, CNPq
Orientadora: Prof^a Dr^a Virginia Mansanares Giacon

MANAUS

2013

RESUMO

Nos últimos anos os materiais poliméricos vêm sendo amplamente usados em variadas aplicações, tais como máquinas, utensílios domésticos, aparelhos eletrônicos entre outros. O polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero termoplástico da família dos acrílicos e suas aplicações vão desde a área médica até a indústria microeletrônica, principalmente devido às suas características como fácil processamento e baixo custo. No presente estudo, filmes finos de PMMA foram produzidos utilizando a técnicas de *Spin Coating*. Através de um planejamento experimental (2^{2+1}) variando condições de processo como concentração de solução, velocidade de rotação, filmes produzidos com solventes Xileno e a mistura MIBK e Xileno apresentaram-se homogêneos e com espessuras da ordem de 3 μm nas condições mínimas de processo, obtidos através de micrometria e gravimetria.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Poli (metacrilato de metila) (PMMA)	6
2.2 Técnicas para obtenção de filmes finos	6
2.3 Caracterizações	7
3 MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1 Materiais	9
3.1.1 Resina polimérica	9
3.1.2 Solvente	9
3.1.3 Substrato	10
3.2 Métodos	11
3.2.1 Secagem do polímero	11
3.2.2 Preparação das soluções	11
3.2.3 Produção de filmes finos	13
3.3 Caracterização dos filmes finos	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
4.1 Secagem do PMMA	17
4.2 Medidas de Espessuras por Micrometria e Gravimetria realizadas com a solução PMMA + Xileno.	18
4.3 Medidas de Espessuras por Micrometria e Gravimetria realizadas com a solução [PMMA + (MIBK + Xileno)].	20
4.4 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA utilizando microscopia óptica.	22
5 CONCLUSÕES	24
6 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	24
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
8 CRONOGRAMA EXECUTADO	26

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são alternativas aos materiais inorgânicos na fabricação de dispositivos ópticos, incluindo fibras ópticas, guias de ondas, conectores ópticos, entre outros dispositivos, devido às características como baixo custo, fácil processamento, baixa temperatura de processo e produção em massa. De acordo com KONDYURIN e outros, (2011) o polimetacrilato de metila (PMMA) é um polímero que tem sido largamente utilizado nos últimos 30 anos. Ele é usado em uma variedade de produtos, incluindo aviões, automóveis, máquinas, utensílios domésticos diversos, dispositivos eletrônicos e outros equipamentos, sendo que há vários métodos de processamento que são utilizados na indústria microeletrônica.

Esses dispositivos ópticos podem ser produzidos por várias técnicas, incluindo a produção de filmes finos. Dentre as técnicas utilizadas para produção de filmes finos podemos citar o *dipcoating* (HU e outros, 2011), *casting*, (KONDYURIN e outros, 2011), *spray coating* (LINDEN e outros, 2011) e *spin coating* (JASINSKI e outros, 2008). A produção de filmes finos por *spin coating* é uma técnica bastante simples, reprodutiva e possui a vantagem de obter espessuras precisas através do controle de variáveis como concentração da solução, velocidade de rotação (velocidade do *spinner*) e taxa de evaporação do solvente.

O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar filmes poliméricos finos utilizando a técnica de *spin coating*. Os filmes serão produzidos utilizando um planejamento fatorial variando as condições de processo (concentração de solução e rotação do *spinner*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli (metacrilato de metila) (PMMA)

Poli (metacrilato de metila) (Figura 2.1) é comercialmente, o mais importante membro de uma gama de polímeros acrílicos que podem ser considerados como estruturalmente derivados de ácido acrílico. Esta família inclui os poli acrilatos, poli metacrilatos, sendo este muito importante para formar a fibra de polímero poli acrilonitrilo. Metila, etila e acrilato de alila foram os primeiros a serem preparados por Caspary e Tollens em 1873. Em 1880 Kalbaum, relatou a polimerização do acrilato de metila e aproximadamente ao mesmo tempo, Fittig, obteve o ácido metacrílico e alguns de seus derivados prontamente polimerizados. (BRYDSON, 1999).



Figura 2.1: Pellets de PMMA – Fonte: próprio autor, 2012.

2.2 Técnicas para obtenção de filmes finos.

A seguir é feita uma revisão bibliográfica de técnicas usadas para obter filmes poliméricos.

Dip Coating

A técnica de *dipcoating* consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato dentro da solução contendo a substância de interesse e depois a retirando do meio da solução. O processo de imersão deve apresentar velocidade controlada e sem nenhum tipo de vibração a fim de permitir uma deposição homogênea. Além disso, o tempo de deposição também é um fator importante na qualidade do filme (HU e outros, 2011).

Casting

O *casting* é baseado no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de vidro). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento. A espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a concentração da amostra na solução (KONDYURIN e outros, 2011).

Spray Coating

Revestimento por pulverização é um termo usado para descrever processos que empregam uma fonte de calor (elétrico ou de combustão) para fundir materiais metálicos em pó ou não metálicos e pulverizá-los com uma determinada taxa de velocidade sobre um substrato, formando uma camada de acordo com a velocidade de processo (LINDEN e outros, 2011).

Spin Coating

O método de deposição consiste em gotejar a solução sobre o substrato e o submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato (JASINSKI e outros, 2008).

A técnica de *Spin Coating* é bastante simples, reprodutiva e possui a vantagem de obter espessuras precisas através do controle das seguintes variáveis: concentração da solução, velocidade do equipamento e taxa de evaporação do solvente. Essa técnica apresenta a vantagem de produção de filmes com alta homogeneidade além de ser um método de baixo investimento e apresentar estabilidade dos precursores às condições ambientes (JASINSKI e outros, 2008).

2.3 Caracterizações

A seguir é feita uma revisão bibliográfica dos métodos utilizados no presente trabalho para caracterização dos filmes finos produzidos por *spin coating*.

Gravimetria

Essa técnica pode ser usada para obter espessuras de filmes finos. É uma técnica simples, de baixo custo e apresenta boa precisão (MENDHAM e outros, 2002). Para obter valores de espessuras usando essa técnica é necessário fazer uso de uma balança de precisão, saber a densidade do material e a área da amostra.

A espessura das amostras pode ser obtida através da densidade dos polímeros para a deposição sobre o substrato. A partir dos valores de densidade, usa-se a Equação 1:

$$d = \frac{m}{e * a} \quad \text{Equação 1}$$

onde: d = densidade do material

e = espessura dos filmes

a = área do filme

Micrometria

É a divisão da microscopia que possibilita determinar as dimensões de peças ou microrganismos de tamanho mínimo, fazendo a medição em micro (μm) (JOURNAL OF MICROBIOLOGY, 2011). O equipamento utilizado para essa caracterização é o Micrômetro.

Esta técnica será utilizada para medir as espessuras dos filmes poliméricos.

Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um instrumento usado para ampliar e regular, com uma série de lentes capazes de distinguir através da luz, estruturas pequenas. Dois tipos de microscópio óptico são utilizados na análise de materiais: de reflexão e de transmissão. O microscópio óptico de transmissão é bastante utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos. Nos metais e semicondutores a penetração da luz devido sua interação com os elétrons de condução, é muito pequena, por isso utiliza-se exclusivamente o microscópio óptico de luz refletida (PADILHA, 2004).

De acordo com (PADILHA, 2004), a resolução do comprimento de onda de luz visível do microscópio óptico, é relativamente alta na faixa de 4000 a 8000 Å, sendo possível também detectar defeitos cristalinos e constituintes maiores que 0,5 μm .

Neste trabalho a microscopia óptica será utilizada para visualizações de possíveis irregularidades na superfície das amostras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Resina polimérica

O polímero usado foi o poli(metacrilato de metila), PMMA, comercial (Rohm & Haas), marca Plexiglas tipo VO052 utilizado para a produção dos filmes finos. A sua estrutura monomérica está representada na (Figura 3.1) (CANEVAROLO, 2006) e a característica físico-química é exposta na Tabela 3.1 (LIDE, 2003).

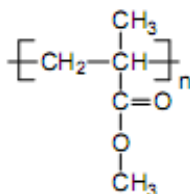


Figura 3.1: Estrutura do PMMA.

Tabela 3.1 Característica físico- química do PMMA.

Soluto	Parâmetro de Solubilidade
PMMA	$19 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$

3.1.2 Solvente

Para a produção dos filmes de PMMA usando o *Spin Coating*, é necessário que o polímero esteja em solução e, portanto o poli (metacrilato de metila) deve ser homogeneizado em um bom solvente. A escolha dos solventes foi baseada em estudo realizado por (GIACON, 2007), usando solventes capazes de dissolver o PMMA como o Clorofórmio, Xileno e a mistura de MIBK (metil isobutil cetona) e Xileno, na proporção de 1:1. As propriedades físico- químicas dos solventes de Clorofórmio, Xileno e MIBK (metil isobutil cetona) são apresentadas na Tabela 3.2 (LIDE, 2003).

Tabela 3.2 Características físico- químicas dos solventes estudados.

Solventes	Fabricante	Parâmetro de Solubilidade	Fórmula Molecular
Clorofórmio	Nuclear	$19,07 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	CHCl_3
Xileno	Nuclear	$18,05 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
MIBK	Nuclear	$17 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	$(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$

De acordo com Canevarolo (2006), há três regras empíricas de solubilização de um polímero;

- I. Deve existir semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente. (Semelhante dissolve semelhante).
- II. Para um dado um par polímero/ solvente, a solubilidade é acrescida com o aumento da temperatura e/ ou a redução da massa molecular da cadeia polimérica.
- III. Polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente a temperaturas próximas à temperatura de fusão cristalina (T_m).

A miscibilidade de um polímero pode ser determinada quantitativamente pela diferença entre os parâmetros de solubilidade (δ_p e δ_s) conforme a Tabela 3.3, onde os solventes podem ser classificados, de acordo com a sua qualidade termodinâmica: em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero (BRYDSON, 1999).

Tabela 3.3 Parâmetros de solubilidade dos solventes em relação a um determinado polímero.

Qualidade do Solvente	Faixa de Intervalos
Bom	$0 < \delta_p - \delta_s < 0,5$
Intermediário	$0,5 < \delta_p - \delta_s < 1,5$
Mau	$1,5 < \delta_p - \delta_s$

δ_p = parâmetro de solubilidade do polímero

δ_s = parâmetro de solubilidade do solvente

3.1.3 Substrato

Como substrato, para a deposição dos filmes poliméricos de PMMA, foi utilizado lâmina de microscopia óptica de dimensões 24 x 40 mm, com espessura de $14,02 \mu\text{m} \pm 2,6$ do fabricante Knittelglasser e lâminas de silício MECH GRADE SILICON 4”.

3.2 Métodos

A metodologia usada neste trabalho é apresentada com a finalidade de produzir e caracterizar os filmes finos de PMMA por *Spin Coating*, desde o preparo das soluções até a caracterização dos mesmos.

As condições de processo foram definidas utilizando um planejamento fatorial de experimento (*factorial experimental design*- FED) de acordo com a Tabela 3.4, que permite considerar as possíveis variações dos fatores e seus níveis em estudo simultâneo executando um número mínimo de experimentos. Através do teste p e teste F é possível analisar se os fatores são significativos para determinadas condições de contorno. A técnica de planejamento propicia o máximo de informação significativa e respostas confiáveis para as questões a serem analisadas, além de determinar a existência de interação entre os fatores (NETO e outros, 1995).

Tabela 3.4 Condições de processo para formação dos filmes.

Variáveis de Processo	Nível Inferior	Nível Central	Nível Superior
	(-1)	0	(+1)
Concentração (%)	10	15	20
Rotação (rpm)	1000	1500	2000

3.2.1 Secagem do polímero

Os *pellets* de PMMA foram submetidos ao processo de secagem em uma estufa, do fabricante De Leo, a 80°C, para retirada da umidade residual contida no material. O tempo de secagem foi de 8 horas, sendo que a cada duas horas a amostra era retirada, armazenada em dessecador por 30 minutos ou até seu resfriamento completo e em seguida a amostra era pesada. O objetivo dessa etapa era verificar o tempo necessário para a retirada à umidade do polímero, conforme a recomendação do fabricante citado por Giacon (2007).

3.2.2 Preparação das soluções

Para a preparação das soluções, fez-se uso da Equação do Título (FELTRE, 2006).

$$T = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo T = título; M_1 = massa do soluto; M_2 = massa do solvente.

Assim soluções de concentrações de 10%, 15% e 20% foram preparadas de acordo com o procedimento a seguir: as massas de soluto e solvente (Figura 3.2) foram depositadas em um erlemeyer e em seguida pesadas em uma balança analítica precisão 10^{-4} g Bel Engineering do Laboratório de Ensaio de Combustíveis da ANP/UFAM. Após, a pesagem dos reagentes os mesmos foram levados a uma chapa aquecida (*hot-plate*) e, para que houvesse uma agitação no interior do erlemeyer foi utilizado um agitador magnético.



Figura 3.2: Pesagem do soluto- Fonte: próprio autor 2012

No período de agitação da solução, o erlemeyer (Figura 3.3) foi vedado para que as perdas por evaporação do solvente fossem minimizadas. Após a homogeneização, a solução foi pesada e comparada com a massa inicial [massa do soluto (PMMA) + solvente antes da homogeneização]. Para atingir a concentração desejada, em alguns casos adicionou-se solvente às soluções para ajustar as concentrações, no final da homogeneização.



Figura 3.3: Homogeneização da solução - Fonte: Próprio autor 2012

Com o término da homogeneização as amostras foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas em ambiente resfriado a uma temperatura de 2°C . As condições de homogeneização são expostas pela Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Tempo de homogeneização para cada solução, com a temperatura do *hot- place* em 55°C.

Concentração em (%)	PMMA + Clorofórmio	PMMA + (MIBK + Xileno)	PMMA + Xileno
10%	3 h 42 min.	4 h 25 min.	8 h 02 min.
15%	3 h 57 min.	4 h 40 min.	8 h 30 min.
20%	4 h 05 min.	5 horas	8 h 43 min.

* Para as soluções de PMMA + Clorofórmio a homogeneização ocorreu em temperatura ambiente $\pm 26^\circ \text{C}$.

3.2.3 Produção de filmes finos

Para a deposição do filme de PMMA foi usada a técnica de *Spin Coating*. O método de deposição consiste em gotear a solução sobre o substrato e o submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato (JASINSKI e outros, 2008). Nesse processo, são controladas a velocidade e o tempo de deposição. A técnica é ilustrada na figura abaixo (Figura 3.4) (NASSAR e outros, 2003).

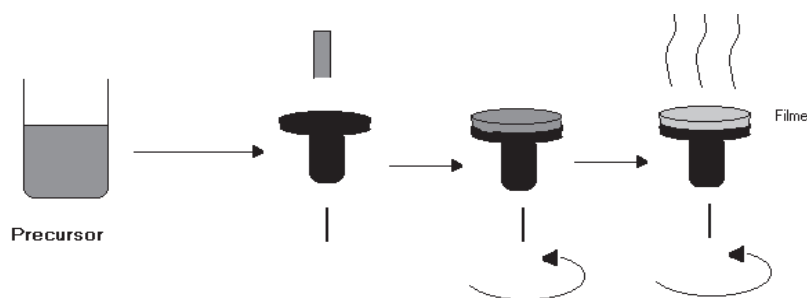


Figura 3.4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin coating*.

Para a deposição do filme de PMMA foi usado o equipamento *SpinCoating* (Figura 3.5) fabricante *SpecialtyCoating Systems* modelo SCS-6800, que se encontra no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da ANP/UFAM. O procedimento seguido para a produção dos filmes de PMMA é descrito nas seguintes etapas:

- O substrato (lâminas de vidro) de dimensões 24 x 40 mm foi colocado sobre o prato giratório.
- Em seguida, é adicionada a solução na superfície do substrato.

- Aciona-se o motor nas condições desejadas, em 1000, 1500 e 2000 rpm, de acordo com o planejamento experimental e tempo de rotação constante (30 segundos).
- Após a deposição, as lâminas foram colocadas em uma chapa aquecida a 40°C por um período de 1 hora (em média), até que a sua massa permanecesse constante, indicando assim que o solvente existente no filme foi evaporado (análise gravimétrica).



Figura 3.5: Equipamento de Spin Coating modelo 6808 - Fonte: Próprio autor 2012

3.3 Caracterização dos filmes finos

Para medir as espessuras dos filmes, empregou-se a técnica de micrometria e gravimetria.

Para a caracterização da espessura do filme obtida através da técnica de Micrometria utilizou-se um micrômetro da Mitutoyo digital, nº 01141. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas, sendo quatro nas extremidades e uma na região central da lâmina.

Para a gravimetria, usou-se uma balança analítica com precisão 10^{-5} g Shimadzu, modelo AUW220D, do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia da UFAM. Mediu-se as massas das lâminas antes da deposição da solução de PMMA. Após a deposição do filme de PMMA (lâmina+ filme) as amostras foram novamente pesadas e a massa do filme foi calculada usando a densidade do PMMA ($1,19 \text{ g/cm}^3$) (LIDE, 2003).

A seguir é apresentada a metodologia empregada para a obtenção da espessura dos filmes através da gravimetria:

I. Para a obtenção das áreas das lâminas (substrato), recortou-se um papel referente a área do substrato e em seguida o mesmo foi pesado, utilizando a balança

com precisão 10^{-5} g. Com a densidade aparente do papel (75g/m^2) (fornecida pelo fabricante) foi possível calcular a área do papel (A_p) (Equação 3), que é a mesma do filme polimérico que foi depositado sobre o substrato (A_{fp}).

$$d_{ap} = \frac{m_p}{A_p} \quad \text{Equação 3}$$

onde: d_{ap} = densidade aparente do papel (g/cm^2)

m_p = massa do papel (g)

A_p = área do papel

$A_p = A_{fp}$

II. Pesou-se as lâminas de vidro (substrato) (m_v) antes do processo de deposição da solução polimérica. Com a deposição dos filmes por *Spin Coating*, as lâminas de vidro foram novamente pesadas após a evaporação total do solvente. Utilizando a equação 4, através de subtração da massa da lâmina de vidro com PMMA (m_{vp}) e a massa da lâmina de vidro foi possível determinar a massa do filme polimérico (m_{fp}).

$$m_{fp} = m_{vp} \quad \text{Equação 4}$$

Usando a densidade do filme de PMMA (d_{pmma}), a massa do filme polimérico e o volume, pode-se determinar a espessura do filme depositado sobre o substrato de vidro (Equação 5).

$$d_{pmma} = \quad \text{Equação 5}$$

O volume v é dado por:

$$v = A_{fp} * e \quad \text{Equação 6}$$

onde: A_{fp} = área do filme polimérico (cm^2)

e = espessura do filme (μm)

Substituindo a equação 6 em eq. 5, tem-se:

$$dpmma = \frac{mfp}{Afp * e} \quad \text{Equação 7}$$

assim:

$$e = \frac{mfp}{Afp * dpmma} \quad \text{Equação 8}$$

A técnica de microscopia óptica foi realizada para as análises morfológicas das amostras, com a finalidade de observar as possíveis irregularidades que as amostras apresentavam. O microscópio utilizado é da marca LEICA modelo EZ4 com lentes objetivas com aumento de 70X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Secagem do PMMA

Os *pellets* de PMMA foram submetidos ao processo de secagem a 80°C, para retirada da umidade residual contida no material. A porcentagem (%) de umidade residual foi calculada através da equação 9.

$$\text{Umidade residual em \%} = \frac{[m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}]}{m_{\text{final}}} * 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde: $m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}$ é a diferença de massa no intervalo de 2 horas.

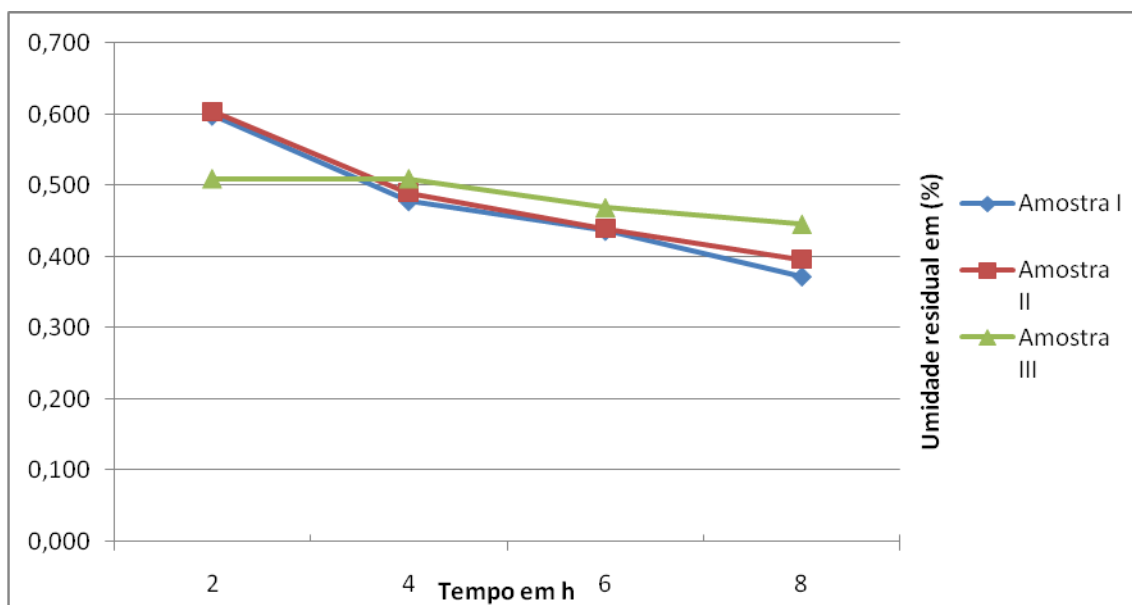


Figura 4.1: Porcentagem de umidade residual da resina de PMMA em função do tempo de secagem em 80° C.

O teor de umidade residual foi de 0,35%, sendo este valor aceitável para a produção de filmes finos, de acordo com Giacon (2007).

4.2 Medidas de Espessuras por Micrometria e Gravimetria realizadas com a solução PMMA + Xileno.

Várias amostras foram produzidas em diferentes etapas, com o intuito de obter os filmes com maior homogeneidade. A seguir são apresentados os resultados produzidos na última etapa, os quais apresentaram maior homogeneidade.

A Tabela 4.1 contém os resultados de espessura obtidos para os filmes produzidos por *Spin Coating* utilizando solução (PMMA + Xileno), em diferentes concentrações em massa de PMMA.

Tabela 4.1 Espessuras dos filmes de PMMA + Xileno.

Amostras	Concentração	Velocidade	Micrometria μm	Gravimetria μm
1	10%	1000 RPM	$3,6 \pm 0,5$	1,23
2	10%	2000 RPM	$2,2 \pm 0,4$	0,80
3	15%	1500 RPM	$2,4 \pm 0,5$	2,27
4	15%	1500 RPM	$2,6 \pm 0,5$	2,42
5	15%	1500 RPM	$3,6 \pm 0,5$	2,30
6	20%	1000 RPM	$7,4 \pm 0,5$	6,44
7	20%	2000 RPM	$4,2 \pm 0,4$	4,38

Nas análises das curvas de nível, Figura 4.2, verifica-se que existe uma tendência para valores mais altos de espessura, obtidas por micrometria, em concentrações mais altas de soluções a velocidades mais baixas, no intervalo de níveis dos fatores investigados. Os resultados, indicam que as condições de processo não foram significativas para as variáveis utilizadas ($p > 0,05$) e indicou que apenas a interação entre elas foi significativa (NETO, 1995).

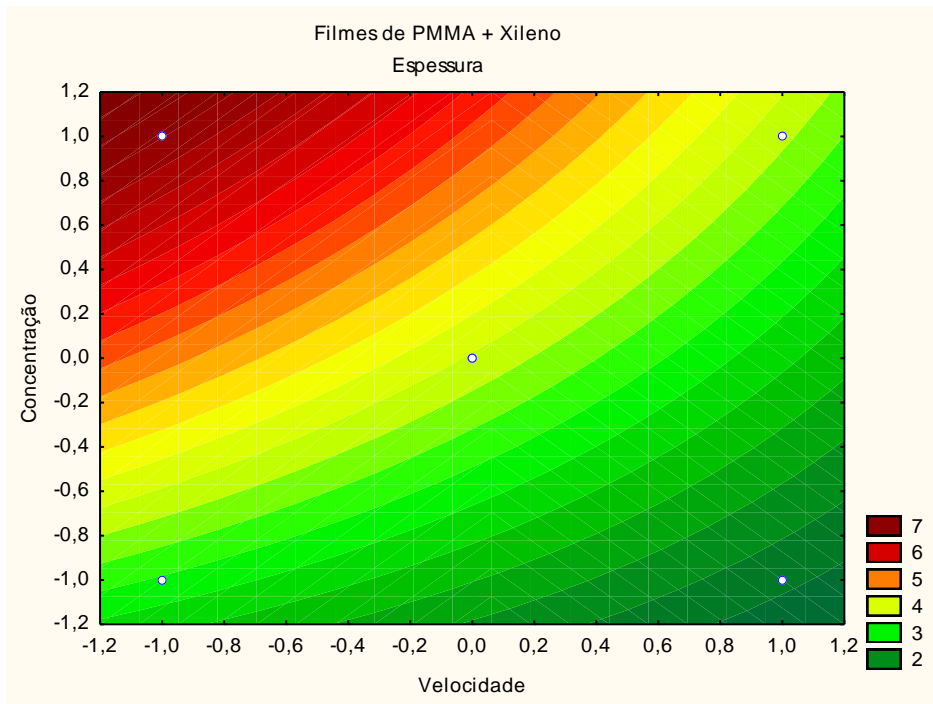


Figura 4.2: Curvas de nível dos filmes PMMA + Xileno.

O mesmo pode ser observado na Figura 4.3, representando as curvas de nível, indicando que existe uma tendência para valores mais altos de espessura, obtidas por gravimetria, em concentrações mais altas de soluções a velocidades mais baixas. Os resultados indicam que nessas condições de processo as variáveis de processo, concentração e velocidade e a interação entre elas ($p < 0,05$) foram significativas.

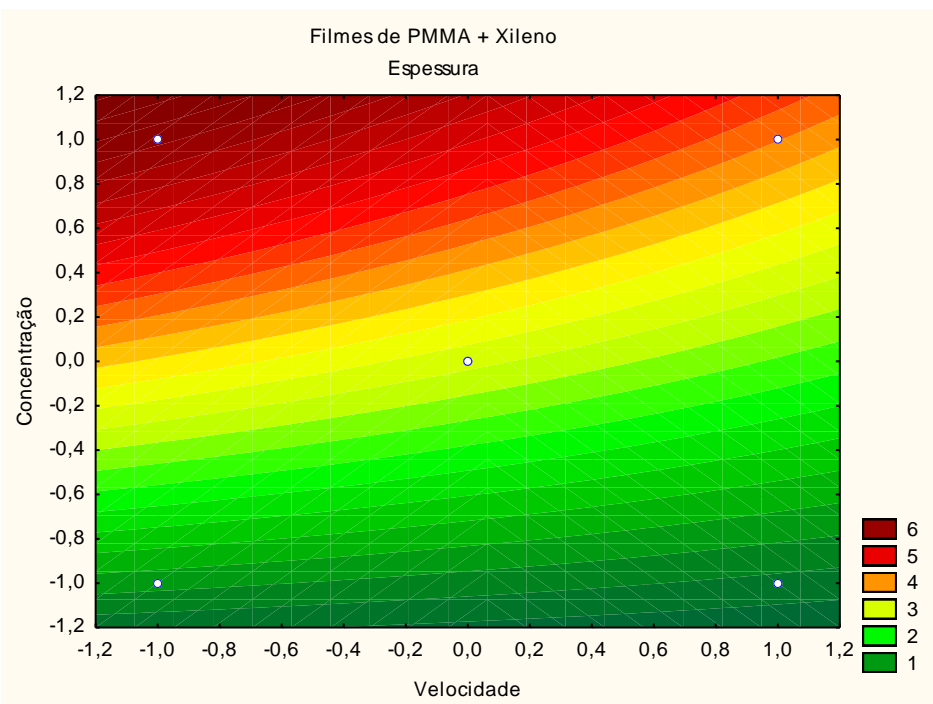


Figura 4.3: Curvas de nível dos filmes PMMA + Xileno.

Os resultados de espessura obtidos por micrometria e gravimetria apresentam variações, o que pode estar relacionado com a não homogeneidade do substrato utilizado. Outro fator a ser considerado é o efeito de borda nos filmes obtidos pela técnica de spin coating. Esse efeito não é identificado em análises de gravimetria, provocando assim variações de resultados obtidos pelas duas técnicas.

4.3 Medidas de Espessuras por Micrometria e Gravimetria realizadas com a solução [PMMA + (MIBK + Xileno)].

Os filmes produzidos pela técnica de *Spin Coating* utilizando solução [PMMA + (MIBK + Xileno)], em diferentes concentrações em massa de PMMA apresentaram diferentes espessuras e os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Espessuras dos filmes de [PMMA +(MIBK + Xileno)].

Amostras	Concentração	Velocidade	Micrometria μm	Gravimetria μm
1	10%	1000 RPM	$3,8 \pm 0,4$	1,50
2	10%	2000 RPM	$2,8 \pm 0,4$	1,13
3	15%	1500 RPM	$4,8 \pm 0,4$	2,43
4	15%	1500 RPM	$5,0 \pm 0,0$	2,35
5	15%	1500 RPM	$4,2 \pm 0,4$	2,43
6	20%	1000 RPM	$7,8 \pm 0,4$	6,51
7	20%	2000 RPM	$4,2 \pm 0,4$	4,50

As curvas de contorno da Figura 4.4 mostram que existe uma tendência para valores mais altos de espessura, obtidas por micrometria, em concentrações mais altas de soluções a velocidades mais baixas. Os resultados indicam que nessas condições de processo as variáveis não foram significativas ($p > 0,05$) e indicou que apenas a interação entre elas foi significativa.

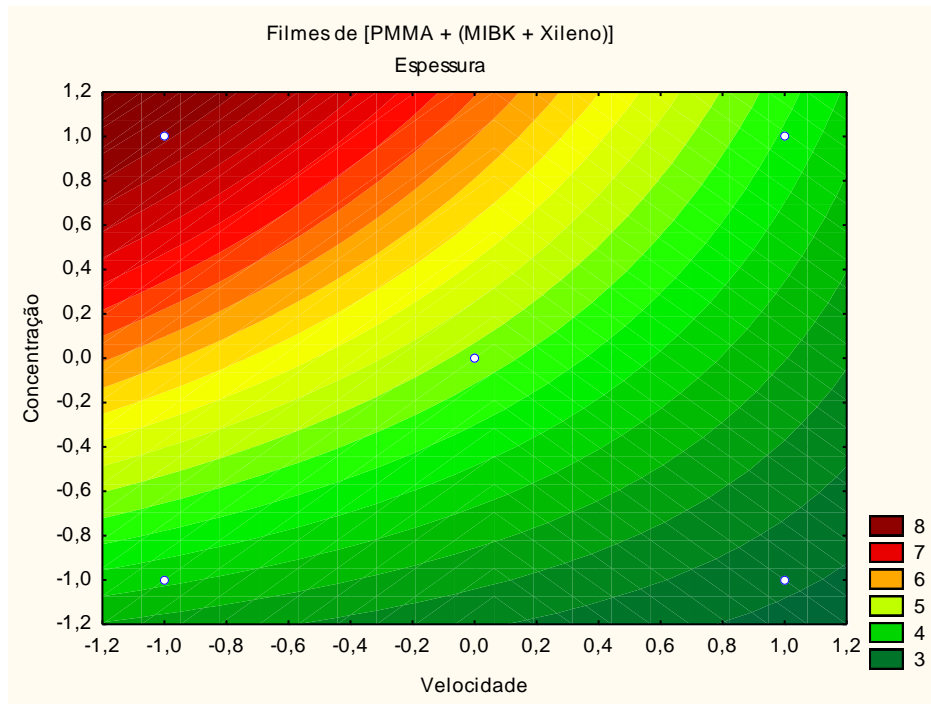


Figura 4.4: Curvas de nível dos filmes [PMMA +(MIBK + Xileno)].

O mesmo pode ser observado na Figura 4.5 que mostra uma tendência para valores mais altos de espessura, obtidas por gravimetria, em concentrações mais altas de soluções a velocidades mais baixas. Os resultados indicam que nessas condições de processo as variáveis de processo, concentração e velocidade e a interação entre elas ($p < 0,05$) foram significativas.

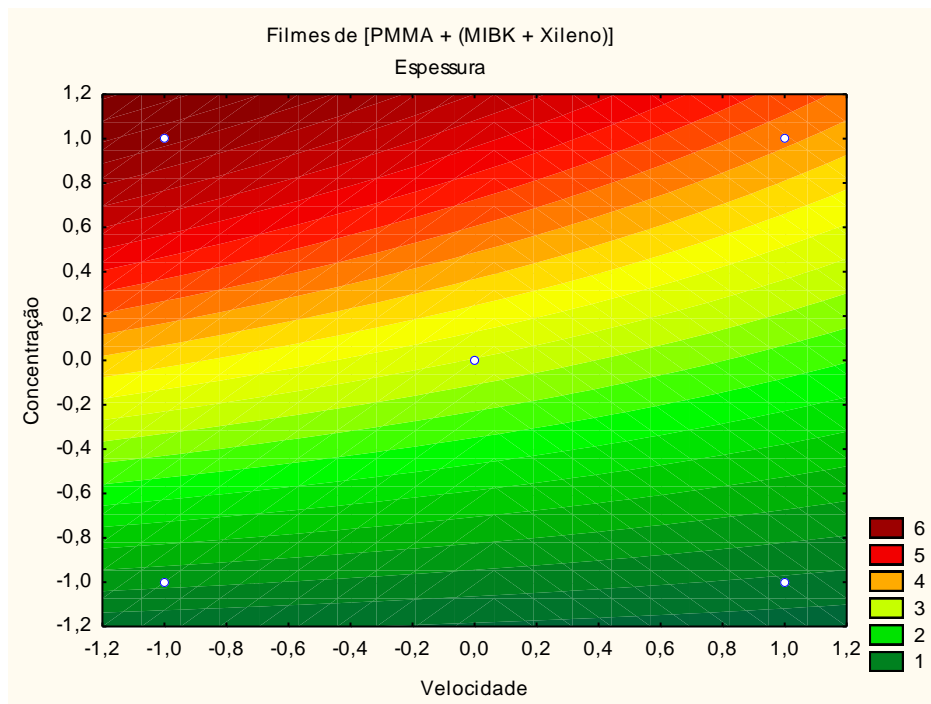


Figura 4.5: Curvas de nível dos filmes [PMMA +(MIBK + Xileno)].

Nas análises das amostras com PMMA + (MIBK + Xileno), também é possível observar variações que nos resultados obtidos por micrometria, o que pode estar relacionado com a não homogeneidade do substrato utilizado.

Os filmes obtidos com PMMA + Clorofórmio, não apresentaram reprodutibilidade, especificamente na produção dos filmes, houve dificuldade no recobrimento do substrato, assim impossibilitando as análises de espessura por gravimetria e micrometria.

4.4 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA utilizando microscopia óptica.

Através da microscopia óptica foi possível visualizar a morfologia dos filmes depositados por *Spin Coating* sobre substratos silício. A análise microscópica foi realizada com lentes objetivas com o de aumento de 70 vezes.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, mostram respectivamente os filmes de PMMA + Xileno, PMMA + (MIBK + Xileno) e PMMA + Clorofórmio.

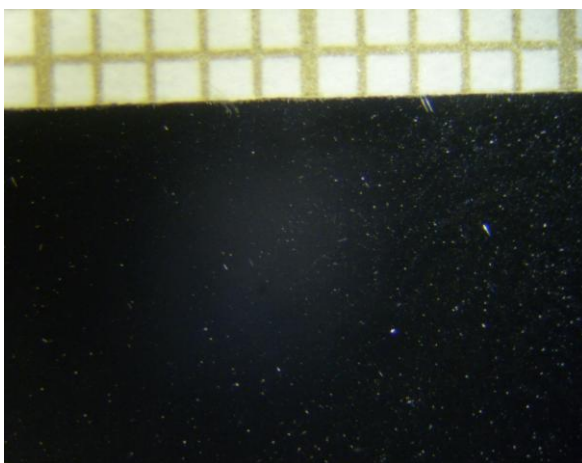


Figura 4.6: Filme de PMMA + Xileno.

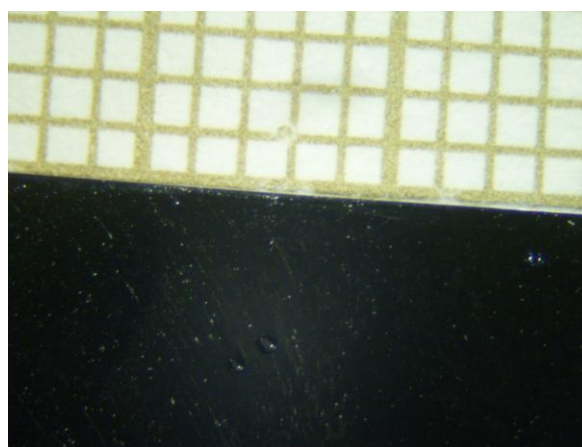


Figura 4.7: Filme de PMMA + (MIBK + Xileno).

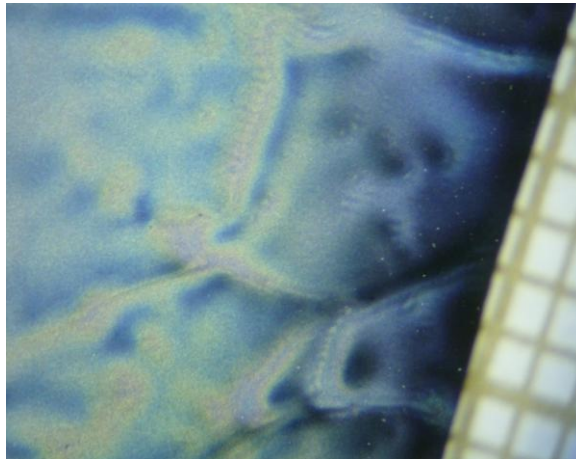


Figura 4.8: Filme de PMMA + Clorofórmio.

Na Figura 4.8 é possível observar a formação de estruturas, chamadas células de Bénard- Maragoni ou “células de convecção” no filme obtido com solução de PMMA e clorofórmio.

Segundo YAMAMURA e outros, (2004 apud PADILHA 2006, p. 71), as células de Bénard- Maragoni ou “células de convecção”, tem formas hexagonais com centros bem definidos formados quando o sistema apresenta um filme fino de fluido com um solvente que apresenta uma taxa de evaporação rápida. A evaporação do solvente da superfície faz que, em uma determinada região, exista uma variação de tensão interfacial entre o ar e o fluido. A variação ou gradiente de tensão existente localmente é a força motriz que movimenta de modo cíclico o fluido, formando as “células de convecção”. A concentração da solução é um fator determinante para que haja a produção de filmes com espessuras desejadas, no entanto, outro fator merece muita atenção é a taxa de evaporação do solvente usado na solução, já que a uniformidade dos filmes é controlada por este parâmetro. Em razão, a existência da força dissipativa associada à espessura do filme, à adesão ao substrato e a viscosidade do fluido, faz que a formação dessas células se formão a partir de uma espessura crítica. As formações dessas células se devem as condições de processo utilizadas como a rotação e o tempo de deposição do *Spin Coating*, bem como a concentração da solução do polímero.

5 CONCLUSÕES

As espessuras dos filmes foram caracterizadas utilizando as técnicas de Micrometria e Gravimetria. Porém, não houve uma reprodutibilidade em relação às duas técnicas, o que pode estar relacionado com a não homogeneidade de espessura do substrato utilizado. Esse fato interferiu diretamente nos resultados de espessura obtidos por micrometria.

Análises de morfologia realizadas através de microscopia óptica mostraram a presença de células de convecção nas superfícies dos filmes produzidos com clorofórmio. Isso provavelmente é devido às condições de processamento do *Spin-Coating* (rotação e tempo de deposição), concentrações de sólidos na solução, bem como o uso do clorofórmio como solvente.

Conclui-se, com esses resultados, a possibilidade de produção de filmes finos utilizando solventes como Xileno ou a mistura MIBK+ Xileno, em concentrações de solução menores e velocidades de rotação maiores. Além disso, filmes mais homogêneos podem ser produzidos utilizando esses solventes e estes poderão ser utilizados na microeletrônica ou em células solares.

6 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar as condições de rotação do *Spin-Coating* e concentrações nas soluções de clorofórmio a fim de minimizar os efeitos das células de convecção dos filmes poliméricos.

Utilização de novos substratos tais como alumínio para a produção de filmes finos.

Produzir filmes utilizando outros polímeros.

Adicionar nano partículas em soluções poliméricas, para a produção de filmes finos com intuito de produzir mudanças nas propriedades ópticas.

Realização do Teste F de Análise de Variância (ANOVA) e análise estatística dos dados

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials** 7^o ed. London: 1999
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3^o ed. São Paulo: Artliber, 2006
- FELTRE, R. **Química Geral** Vol. 1, São Paulo: Moderna, 2006.
- GIACON, V. M. **Fabricação e Caracterização de Guia de Onda Polimérica à Base de PMMA Modificado por Plasma de CHF₃**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2007, Tese (Doutorado).
- HU, Z; ZHANG, J; XIONG, S; ZHAO, Y. **Performance of polymer solar cells fabricated by dip coating process**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, p. 221-225.
- JASINSKI, P; MOLIN, S; GAZDA, M; PETROVSKY, V; ANDERSON H. **Applications of spin coating of polymer precursor and slurry suspensions for Solid Oxide Full Cell fabrication**. Journal of Power Sources, 2008, p. 10- 14.
- JOURNAL OF MICROBIOLOGY RESEARCH** Vol. 5 pp. 459-466, March 2011.
- KONDYURIN, A; BILEK. M. **Etching and structure changes in PMMA coating under argon plasma immersion ion implantation**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, p. 1361- 1369.
- LIDE, D. R. **Handbook of solubility parameters and Cohesion parameters** 85^o ed. Havard: 2003.
- LINDEN, J; THANNER, C; SCHAAF, B; WOLFF, S; LAGEL, B; OESTERSHULZE, E. **Spray coating of PMMA for pattern transfer via electron beam lithography on surfaces with high topography**. MicroeletronicEngineering, 2011, p. 2030-2032.
- MENDHAM, J; RENNEY, R. C; BARNES, J. D; THOMAS, M. V. **Análise Química Quantitativa**. LTC Editora. Cap. II: Análise Gravimétrica, 2002, p. 256-264.
- NASSAR, E. J; CIUFFI, K. J; GONÇALVES, R. R; MESSADDEQ, Y; RIBEIRO, S. J. L. **Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip- coating”**. Química Nova, v. 26, n. 5 p. 674-677, 2003.
- NETO, B.B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2^o ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- PADILHA, A.F. FILHO, F. A. **Técnicas de Análise Micro Estrutural**, Ed. Hemus, 2004.
- PADILHA, G.S. **Estudo das variáveis de fluoração via plasma na deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de PMMA**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2006, Dissertação (Mestrado).

8 CRONOGRAMA EXECUTADO

Nº	Descrição	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
		2012					2013						
1	Revisão Bibliográfica	X	X	X									
2	Preparação das amostras: preparação das soluções	X	X	X									
3	Preparação das amostras: produção dos filmes		X	X	X	X							
4	Caracterização: gravimetria, micrometria e microscopia óptica				X	X	X						
5	Otimização do processo: produção de novas amostras						X	X					
6	Caracterização: gravimetria, micrometria e microscopia óptica						X	X	X				
7	Análise dos Resultados									X			
8	- - Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória) - Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)										X	X	X