

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

Análise Teórico-Experimental do Escoamento de Fluidos Não-Newtonianos, que Seguem o
Modelo de Lei de Potência, durante o Processo de Spin Coating.

Aluno: Pedro Lovato Gomes Jardim

Orientador: Flavio Horowitz

Porto Alegre, 21 de Outubro de 2011

**Aos meus Filhos Antônio e Frederico e a
minha esposa amada Sheila**

Agradecimentos

A minha esposa pela paciência, aos meus filhos pela alegria e ao meu pai pela ajuda nas horas difíceis.

Ao grupo de laser e óptica, em especial ao Eng. Roberto Spinato, pelo suporte tecnológico.

Por fim, as agencias de suporte financeiro à Pesquisa, CNPq e Capes.

Listas de Figuras

Fig. 2.1.1 Representação do comportamento das tensões de cisalhamento (shear stress), tempo-independentes, em relação a suas taxas de cisalhamento (shear rate).....	14
Fig. 2.1.2 Representação do disco infinito, sobre o qual o fluido não-newtoniano está depositado, girando com velocidade angular ω . Sistema de coordenadas cilíndricas é considerado com origem sobre o centro do disco e deslocando-se com ele em referencial não-inercial.....	15
Fig. 2.2.1 Caminhos ópticos de um feixe de luz monocromático por entre duas superfícies refletoras de um filme.....	25
Fig. 2.2.2 Representação da refração e reflexão de uma onda plana sobre uma interface entre meios dielétricos para as duas polarizações.....	29
Fig. 2.2.3 Representação da refração e reflexão de uma onda plana sobre duas interfaces entre meios dielétricos para as duas polarizações (por simplicidade, suprimimos o índice t da parte transmitida da onda).....	33
Fig. 3.1 Esq.: Esquema da montagem do <i>spinner</i> acoplado ao interferômetro. (1) Fonte; (2) Laser diodo; (3) <i>Chopper</i> ; (4) Divisor de feixe; (5) Fotodetector de referência; (6) Espelho; (7) Substrato; (8) <i>Spinner</i> ; (9) Fotodetector de amostra; (10) Amplificador síncrono; (11) Placa de conversora analógico/digital; Dir. acima: Foto superior do equipamento; Dir. abaixo: Foto frontal do equipamento.....	46
Fig. 3.2 Fórmula estrutural do CMC (Carboxi Metil Celulose).....	52
Fig. 3.3 Fórmula estrutural do HPMC (Hidroxi Propil Metil Celulose).....	53
Fig. 3.4 Fórmula Estrutural do HEC (Hidroxi Etil Celulose).....	54
Fig. 4.1 Perfil da Refletância para o óleo OP20 (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	59
Fig. 4.2 Variação temporal da espessura física para o óleo OP20.....	60
Fig. 4.3 Perfil da Refletância para 0.2% wt de CMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	62
Fig. 4.4 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de CMC em água.....	64
Fig. 4.5 Perfil da Refletância para 0.2% wt de CMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	65
Fig. 4.6 Variação temporal da espessura física para 0.1% wt de CMC em água.....	66
Fig. 4.7 Perfil da Refletância para 0.5% wt de CMC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	67

Fig. 4.8 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de CMC em água.....	68
Fig. 4.9 Perfil da Refletância para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega=5000rpm$ (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	69
Fig. 4.10 Variação temporal da espessura física para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega=5000rpm$	70
Fig. 4.11 Tempos característicos, t_c , para as concentrações 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt CMC em água, para diversas velocidades angulares.....	72
Fig. 4.12 Perfil da Refletância para 0.2% wt de HPMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	73
Fig. 4.13 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de HPMC em água.....	74
Fig. 4.14 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HPMC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	76
Fig. 4.15 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HPMC em água.....	77
Fig. 4.16 Perfil da Refletância para 0.2% wt de HEC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	78
Fig. 4.17 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de HEC em água.....	79
Fig. 4.18 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HEC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	80
Fig. 4.19 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HEC em água.....	81
Fig. 4.20 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HEC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).....	82
Fig. 4.21 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HEC em água.....	83
Fig. B1 Simulação da espessura do CMC 0.5% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	94
Fig. B2 Ampliação da simulação da espessura do CMC 0.5% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	95
Fig. B3 Simulação da espessura do CMC 0.1% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	95
Fig. B4 Ampliação da simulação da espessura do CMC 0.1% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	96

Fig. B5 Simulação da espessura do HEC 0.2% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	96
Fig. B6 Ampliação da simulação da espessura do HEC 0.2% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.....	97
Fig. C1 Coeficientes α e β , medidos logo após o término do processo de spin coating, para todos os polímeros, concentrações e velocidades, $\theta_i = 75^\circ$, $A = 45^\circ$	102
Fig. C2 Coeficientes α e β para a bolacha de silício semdeposição, $\theta_i = 75^\circ$, $A = 45^\circ$	103
Fig. C3 Índice de refração e Coeficiente de extinção versus comprimento de onda. Simulação feita para camada mista de SiO_2 e Si	105

Lista de Tabelas

Tab. 4.1 Densidades, desvio padrão das densidades e índices de refração do óleo mineral OP20 e das concentrações de massa em água de CMC, HPMC e HEC.....	58
Tab. 4.2 Viscosidade cinemática, ν , e espessura inicial, h_0 , em estado estacionário, para o óleo OP20.....	61
Tab. 4.3 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de CMC em água.....	63
Tab. 4.4 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.1% wt de CMC em água.....	66
Tab. 4.5 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de CMC em água.....	68
Tab. 4.6 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega = 5000rpm$	70
Tab. 4.7 Tempos Característicos, t_c , para as concentrações em massa de CMC em água em diversas velocidades angulares.....	71
Tab. 4.8 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de HPMC em água.....	75
Tab. 4.9 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HPMC em água.....	77
Tab. 4.10 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de HEC em água.....	79
Tab. 4.11 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HEC em água.....	81
Tab. 4.12 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HEC em água.....	83
Tab. C1 Dados do ajuste para a camada de SiO_2 sobre o substrato.....	104

Lista de Símbolos

Mecânica de Fluidos

- ρ Densidade de massa
- \mathcal{G} Desvio padrão da densidade de massa
- v_i Velocidade
- q_i Posição generalizada
- Π_{ik} Tensor fluxo de impulsão
- σ_{ik} Tensor de tensão
- p pressão
- τ_{ik} Tensão de cisalhamento viscosa
- ε_{ik} Taxa de cisalhamento
- F_i Força
- A_i Área
- μ Viscosidade dinâmica
- ζ Segundo coeficiente de viscosidade
- K Constante reológica
- μ_{ik}^{eff} Viscosidade efetiva
- s Potência não-Newtoniana
- η_0, ψ Constantes do modelo de Carreau
- ω Velocidade angular
- r, θ e z Coordenadas cilíndricas
- v_r Velocidade na direção de r
- v_θ Velocidade na direção de θ
- v_z Velocidade na direção de z
- $\tau_{r\theta}$ Tensão de cisalhamento entre r e θ
- τ_{rr} Tensão de cisalhamento de r
- $\tau_{\theta\theta}$ Tensão de cisalhamento de θ
- τ_{rz} Tensão de cisalhamento entre r e z
- h Espessura
- q Fluxo
- $T(t)$ Parte temporal de h
- $R(r)$ Parte espacial de h
- σ Constante de separação
- T_0 Parte temporal de h em $t = 0$
- C Constante da parte espacial
- r_0 Posição arbitrária
- t_c Tempo característico

Interferometria Óptica

n_i Índice de refração do meio i , onde $i = 1, 2, 3$

S Fonte luminosa monocromática

P Ponto de observação

$A, B, C, D, T'_1, T_1, T'_2, T_2$ Pontos em um filme

$SB, DP, SA, AP, BC, CD, BT_1, T_2D, T_1C, T'_1C, CT_2, CT'_2$ Caminhos entre pontos de um filme

ΔS Diferença de caminho óptico

θ ângulo de reflexão

δ Diferença defase

λ_0 Comprimento de onda

I Intensidade total

I_x Intensidade da onda x

I_y Intensidade da onda y

J_{xy} Termo de interferência entre as ondas x e y

J_x Contribuição do campo elétrico da onda x na interferência

J_y Contribuição do campo elétrico da onda y na interferência

\vec{E} Vetor campo elétrico

\vec{H} Vetor campo magnético

\vec{E}_x Vetor campo elétrico da onda x

\vec{E}_y Vetor campo elétrico da onda y

m Inteiro pertencente aos Naturais

ϕ Ângulo de refração

\vec{E}_i Vetor campo elétrico do meio i

\vec{H}_i Vetor campo magnético do meio i

\vec{E}_0 Vetor amplitude do campo elétrico

\vec{H}_0 Vetor amplitude do campo magnético

θ_i Ângulo entre o raio de luz e a normal do meio i

A_{sp}^{irr} Vetor genérico incidente ou transmitido ou refletido na polarização s ou p

B^a Campo genérico sem mudança de fase devido a passagem pelo filme

B^b Campo genérico com mudança de fase devido a passagem pelo filme

\vec{k} Vetor de onda

ω_{onda} Frequência da onda

μ' Permeabilidade magnética

\hat{n}_i Normal da superfície do meio i

j Densidade de corrente

c Velocidade da luz no vácuo

$t_{sp}^{i,k}$ Amplitude de transmissão entre o meio i e k para a polarização s ou p

$r_{sp}^{i,k}$ Amplitude de reflexão entre o meio i e k para a polarização s ou p

R Refletividade

T Transmissividade
 ε Constante dielétrica
 σ' Condutividade específica
 ε' Constante dielétrica complexa
 n' Índice de refração complexo
 K' Constante de onda complexa
 κ Coeficiente de extinção

Resumo

Aplicou-se o método de monitoração óptica para a classe de fluidos não-newtonianos que seguem o modelo de lei de potência durante o processo de recobrimento por *spin coating*. Esta classe representa o escoamento da maioria das soluções poliméricas, que possuem grande potencial de aplicações na opto-eletrônica. Uma solução analítica exata para a variação da espessura deste modelo foi encontrada por meio de um *Ansatz*. A solução permitiu a definição do tempo característico, que está associado com o perfil da variação da espessura durante o escoamento e com a reprodutibilidade da medida. Os dados experimentais, em tempo real e *in situ* - para diversas concentrações de CMC, HPMC e HEC, típicos fluidos que seguem lei de potência e para diversas velocidades angulares do *spinner* - se ajustaram bem ao modelo teórico, com a exceção de alguns pontos finais. O bom ajuste da curva permitiu a determinação com precisão dos parâmetros de escoamento. As potências do modelo, bem como as constantes reológicas que representam as concentrações, mostraram-se consistentes dentro de todo o intervalo experimental testado, representado adequadamente o fluxo estacionário. Isto permitiu quantificarmos os tempos característicos, que representam o intervalo temporal de dependência na espessura inicial. Os valores pequenos encontrados para os tempos característicos, frente ao período total de escoamento estacionário, indicaram a perda de memória na espessura inicial e a maior dependência do escoamento na velocidade angular e na constante reológica, comprovando, assim, a reprodutibilidade observada experimentalmente. Foi possível associar os tempos característicos com os perfis das variações de espessura de uma série de medidas, já que tempos característicos pequenos perdem a memória no perfil inicial, e se separam das demais medidas de variação da espessura, mais precocemente. Do mesmo modo que tempos característicos parecidos tendem a evoluir mais tempo sobrepostos. A acurácia na determinação dos parâmetros de escoamento e os baixos tempos característicos comprovaram a funcionalidade do método de monitoração interferométrica, bem como a da solução analítica encontrada para a espessura do modelo de lei de potência, exceto no período final de escoamento. Esta discrepância pode depender tanto da ineficácia do modelo para representar pequenas espessuras, como da mudança do índice de refração do fluido ao final do escoamento.

Abstract

The method of optical monitoring was applied to a class of non-Newtonian fluids that follow the power law model during the spin coating process. This class represents the flow of most polymer solutions, which have great potential of applications in opto-electronics. An exact analytic solution to the thickness variation for this model was found by means of an *Ansatz*. The solution leads to the definition of the characteristic time, which is associated with the profile of the thickness variation during the flow and with the measurement reproducibility. The experimental data, obtained in real time and in situ - for several concentrations of CMC, HPMC and HEC, fluids that typically follow the power law, and for various angular velocities of the spinner - presented a good fit to the theoretical model, with the exception of some end points . The smooth fitting of the curve allowed the accurate determination of the parameters of the flow. The potencies of the model, as well as the rheological constants associated with the concentrations, shown to be consistent in the experimental range tested, and both represent adequately the steady state flow. This allowed quantify the characteristic time, which represent the time interval that depends on the initial thickness. The small values found for the characteristic times, compared to the total stationary flow time, indicated the loss of memory in the initial thickness and the increase of the dependency of the flow in the angular velocity and in the rheological constant, showing thus the reproducibility observed experimentally. It was possible to associate the characteristic times with the profiles of the thickness variations in a series of measurements, since small characteristic time lose their memory in the initial profile, and separate earlier from the other measures of thickness variations. Similarly near characteristic times tend to evolve superimposed for longer time. The accuracy in determining the parameters of the flow and the low characteristic times confirmed the functionality of the interferometric monitoring method, as well as of the analytical solution for the thickness of the power law model, except for the final period of flow. This discrepancy may depend on both in the ineffectiveness of the model in representing small thicknesses, as well as in the changing of the refractive index of the fluid at the end of the flow.

Índice

1. Introdução e Apresentação do “Estado da Arte”	1
2. Base Teórica	
2.1. Modelo Teórico para Espessura de Filmes obtidos através de <i>Spin Coating</i> em Fluidos Não-Newtonianos que seguem Lei de Potência.....	6
2.1.1. Considerações Gerais.....	6
2.1.2. Solução para o Modelo de Lei de Potência.....	14
2.2. Modelo Teórico para Monitoração Óptica.....	24
2.2.1. Interferência em um Filme.....	24
2.2.2. Amplitudes de Reflexão e Transmissão para uma interface.....	28
2.2.3. Amplitudes de Reflexão e Transmissão para duas interfaces.....	32
2.2.4. Refletividade para meios Dielétricos.....	36
2.2.5. Refletividade para um meio Condutor.....	40
3. Metodologia Experimental.....	46
4. Resultados e Considerações.....	58
5. Discussão Comparativa.....	85
6. Conclusões Finais e Perspectivas.....	89
7. Referências.....	91

8. Anexos:

A. Equação de continuidade de Scriven.....	92
B. Simulação do Perfil da Divergência.....	93
C. Elipsometria.....	99
D. Programa <i>LabView</i>	106
E. Artigo Submetido a Congresso.....	108
F. Artigos Submetidos à Revistas Internacionais.....	111

1. Introdução e Apresentação do “Estado da Arte”

O processo de recobrimento por *spin coating* consiste na aplicação de um fluido sobre uma superfície em rotação, posicionada horizontalmente. A força centrífuga, sobre este fluido, faz com que ele se espalhe recobrendo a superfície. Este recobrimento tem como principais vantagens: a uniformidade, a pequena espessura alcançada, a alta reprodutibilidade, a simplicidade, a rapidez na sua confecção e o baixo custo. Estes atributos concedem-lhe grande potencial de aplicação industrial e científica.

A utilização do processo de *spin coating*, principalmente em recobrimento de pintura, é de longa data [1]. Atualmente, sua utilização mais expressiva na física se dá nas áreas da microeletrônica e opto-eletrônica, com o recobrimento de dielétricos, foto-resistes e elétron-resistes. Também muito utilizado na engenharia química, para extração líquido-líquido e atomização líquida, é na produção industrial de larga escala que o processo de recobrimento por *spin coating* mostra seu potencial. Como exemplo, poderíamos citar a fabricação de discos magnéticos, recobrimentos anti-reflexivos para lentes e vidros, fabricação de semicondutores, ou ainda, recobrimento com fósforo das telas dos velhos televisores.

Grande parte dos fluidos utilizados em recobrimentos de larga escala, são não-newtonianos, bem como uma grande variedade de polímeros e soluções poliméricas, o que inclui os foto-resistes e elétron-resistes. Conhecermos como se dá o escoamento destes fluidos durante o processo pode representar uma vantagem na produção industrial. Mais ainda, sermos capazes de aferir propriedades físicas do fluido durante o escoamento pode acarretar em aperfeiçoamentos tecnológicos.

Um modelo teórico pioneiro para representar o escoamento viscoso no *spin coating* foi feito por Emslie *et al.* [2]. O modelo, que possui solução analítica exata, representa a evolução temporal da espessura de um fluido Newtoniano sobre um substrato plano e infinito em rotação. No caso, um fluido newtoniano possui uma relação linear entre a taxa de cisalhamento, as camadas em movimento que representam o fluido, e a tensão de cisalhamento entre elas. Emslie mostrou que, para dada distribuição aleatória de fluido, a uniformidade era alcançada no decorrer do tempo de rotação, independente da história ou do perfil inicial do fluido. Posteriormente, Acrivos *et al.* [3] investigaram o modelo de Lei de

Potência. Este modelo não-newtoniano representa o escoamento de grande parte de fluidos tempo-independentes em um dado intervalo de taxa de cisalhamento. Como o nome sugere, a relação entre taxa e tensão de cisalhamento é representada por uma Lei de Potência. A partir de resultados de simulações numéricas, obtidas por meio de suas equações características, eles curiosamente concluíram que a uniformidade era impossível para esta classe, uma vez que a espessura nas bordas seria teoricamente sempre menor que a do centro, o que não se observa experimentalmente, já que o processo de recobrimento por *spin coating* geralmente leva à uniformidade. Esta discrepância do modelo teórico se deve ao fato de que interações importantes, como a gravidade e tensões de cisalhamento axiais e verticais, bem como todo o movimento vertical, não foram incluídas na descrição do escoamento, o que leva ao surgimento de uma singularidade da viscosidade no centro do disco em rotação.

Já um dos primeiros resultados experimentais para comprovação do modelo Newtoniano, no processo de *spin coating*, foi obtido por Washo [4], através da caracterização, pós-processo, da espessura de um filme, de poliamida em álcool isoamílico, sobre um substrato. A melhor reprodutibilidade foi encontrada em regiões de baixo fluxo estacionário, isto é, depois de decorrido o período inicial de grande fluxo radial. Como as medidas de espessura eram feitas apenas ao término da rotação, o número de pontos experimentais era reduzido. Meyerhofer [5] incorporou e testou o efeito de evaporação uniforme do solvente para fluidos Newtonianos voláteis, neste caso fotoresistências, também com medidas finais de espessura. A taxa de evaporação apresentou dependência quadrática com a velocidade de rotação do substrato. Ambos trabalhos apresentaram concordância entre dados experimentais e modelos teóricos.

Flack *et al.* [6] apareceram como precursores da experimentação da Lei de Potência em polímeros no processo de *spin coating*. Usando diferentes concentrações de PMMA (polimetil-metacrilato) em tolueno para comparar com o modelo de Lei de Potência, onde se incluía a evaporação, foi obtido bom ajuste com os dados de espessura final. Os autores identificaram como fator predominante o fluxo, no início do recobrimento, e a evaporação, ao final do processo de recobrimento.

As limitações do modelo de Lei de Potência para representar a uniformidade, próximo ao centro de rotação, e para representar regiões muito próximas a superfície do disco, com

baixa taxa de cisalhamento, e a comprovação da funcionalidade do modelo de Carreau para estes casos, foram apresentadas na simulação numérica de Jenekhe *et al.* [7]. Estes pesquisadores demonstraram, também, que a espessura final e uniformidade, ao término do escoamento, dependem muito mais das propriedades reológicas do que do perfil inicial da espessura. O modelo de Carreau incorpora a Lei de Potência, que representa taxas de cisalhamento mais altas. À medida em que estas taxas diminuem, o termo de Lei de Potência tende a se extinguir, fazendo com que a tensão de cisalhamento seja representada pelo comportamento Newtoniano.

As grandezas que influenciam a espessura final do processo, como difusividade e concentração do soluto e evaporação do solvente, foram bem representadas no modelo proposto por Lawrence [8], que os incorporou ao modelo de Carreau. O comportamento do escoamento, para fluidos Newtonianos, quando a tensão de superfície e a linha de contato tornam-se relevantes, foi estudado por Wilson *et al.* [9], demonstrando que é necessário incorporar uma tensão superficial finita para concordar com os resultados quantitativos do espalhamento do fluido sobre o substrato. Posteriormente, um modelo mais completo, proposto por Schwartz *et al.* [10] para rotações em alta frequência, que inclui força de Coriolis, capilaridade, força gravitacional e linha de contato finita, previu o aparecimento de reentrâncias, *fingers*, no escoamento, devido ao molhamento imperfeito.

Uma solução analítica exata, para o modelo de lei de potência, foi apresentada e testada por Temple-Boyer *et al.* [11]. Considerando o fluido Maxwelliano, ou seja, com propriedades elásticas e viscosas, foi obtida uma solução exata para a espessura. Os resultados apresentaram boa concordância com medidas de espessura, feitas após a evaporação do solvente. Infelizmente, os passos intermediários desta solução não foram apresentados.

Em relação aos métodos de monitoração das grandezas físicas durante o processo de *spin coating*, a monitoração interferométrica da espessura e a monitoração polarimétrica do índice de refração representam duas poderosas ferramentas na obtenção de propriedades reológicas e ópticas. Na monitoração da espessura, o método interferométrico apresenta uma acurácia de nanômetros, muito melhor que os tradicionais métodos capacitivos, que possui precisão de micrômetros [12]. Isto nos permite observar detalhes até então ignorados. Já a monitoração polarimétrica apresenta casamento perfeito com a técnica interferométrica, pois

enquanto uma mede a espessura óptica, que dependente do índice de refração, a outra mede a variação do índice no decorrer do processo.

O método óptico de monitoração interferométrica da variação da espessura foi desenvolvido por Horowitz *et al.* [13] para averiguação, com grande acurácia, do modelo Newtoniano no processo de *spin coating* em tempo real e *in situ*.

Posteriormente, o método de monitoração polarimétrica do índice de refração foi associado ao método interferométrico, no trabalho realizado por Horowitz *et al.* [14,15], para caracterização de recobrimento sol-gel via processo de *spin coating*. A dupla monitoração óptica mostrou-se eficiente na caracterização de filmes de índice de refração variável durante o escoamento.

A técnica de dupla monitoração óptica também foi utilizada em processos de recobrimento via *dip coating* por Michels *et al.* [16,17,18,19]. O modelo Newtoniano [16,18], bem como o modelo de Lei de Potência [19], foram testados com este processo, com boa concordância experimental.

Neste contexto, nosso trabalho propõe-se a testar fluidos não-Newtonianos que seguem o modelo de Lei de Potência, durante o processo de *spin coating*, através da monitoração interferométrica, a fim de caracterizar as constantes típicas do modelo, em tempo real e *in situ*. Ao estender o método de monitoração interferométrica, no processo de *spin coating*, à classe de fluidos que melhor representa o comportamento de diversas soluções poliméricas, esperamos contribuir no processo de formação desses filmes, que possuem um grande potencial de aplicações.

Vamos escolher fluidos que representam o escoamento da maioria das soluções poliméricas por meio da Lei de Potências. As distintas concentrações de CMC (carboxi metil celulose), HPMC (hidroxi propilmetil celulose) e HEC (hidroxi etil celulose) em água representam bem esta classe. Dois deles, o CMC e o HEC, já foram utilizados anteriormente na literatura para exemplificar [20] fluidos desta classe. A Lei de Potência advém de um modelo simples e, conforme provaremos, de solução analítica exata, o que reduz o número de constantes. Isto nos permitirá averiguarmos as constantes reológicas que governam o

escoamento destes fluidos, com a precisão almejada, através da interferometria óptica, bem como a validade de nossa solução.

A solução analítica exata, para o modelo de Lei de Potência, nos permitirá definir um tempo característico, que estará relacionado com a perda de memória na espessura inicial e com a reprodutibilidade da medida interferométrica no processo de spin coating. Os valores de tempo característico também estarão associados aos perfis de variação da espessura sobre o substrato em rotação.

2. Base Teórica

2.1. Modelo Teórico para Espessura de Filmes obtidos através de *Spin Coating* em Fluidos Não-Newtonianos que seguem Lei de Potência

Neste capítulo, partiremos de algumas relações fundamentais da hidrodinâmica e obteremos a espessura durante o escoamento no processo de *spin coating*, considerando sempre o fluido em questão como sendo não-Newtoniano da classe que segue Lei de Potência. A escolha desta lei deve-se à variedade de polímeros e soluções que ela representa, além de ser um modelo relativamente simples e bastante trabalhado na literatura [3,4,6,7,8,11,19,21]. Considera-se também o fato de termos dado tratamento experimental ao modelo de lei de potência no processo de *dip coating* [19]. Isto embasa e dá segurança ao nosso trabalho, uma vez que damos os primeiros passos no monitoramento em tempo real e *in situ* da variação da espessura óptica para fluidos não-newtonianos no processo de *spin coating*.

2.1.1. Considerações Gerais

Apresentaremos alguns conceitos e fórmulas relevantes para nosso trabalho, sempre de um ponto de vista macroscópico. Isto, na prática, significa tratar o fluido como meio contínuo, onde qualquer porção infinitesimal de fluido contém um número muito grande de moléculas. O movimento do fluido, então, será caracterizado por grandezas macroscópicas como a distribuição de velocidades, temperatura, pressão e densidade. Estas variáveis são funções das coordenadas e do tempo, fixas em relação ao movimento das partículas do fluido. Para a determinação destas variáveis são necessárias seis relações: a equação fundamental, que conecta pressão, temperatura e densidade; a equação de continuidade, que dá a conservação de massa do fluido; a equação de movimento, que dá a conservação de momentum e representa, na verdade, três equações; e a equação de energia. A primeira e a última serão menos relevantes para nosso problema, já que o que nosso foco é o movimento do fluido durante o escoamento. Cabe salientar, por se tratar de um sistema dissipativo, que a energia do sistema não se conservará e que teremos um aumento da entropia na equação fundamental, oriundo do calor gerado pelo atrito.

Vamos tratar agora da equação de movimento do fluido. Devemos começar

identificando o efeito da viscosidade em um fluido. De acordo com Landau e Streeter [22,23], a viscosidade e a condução térmica são processos essenciais na dissipação de energia durante o movimento de um fluido, representando a irreversibilidade termodinâmica deste movimento. Para um fluido viscoso, um novo termo de força deve ser inserido na equação de movimento de um fluido perfeito. Pela própria definição, a equação de continuidade deve permanecer inalterada,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial q_k} = 0, \quad (2.1.1)$$

enquanto a equação de Euler toma a forma

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial q_k} = 0. \quad (2.1.2)$$

Π_{ik} é o tensor de fluxo de impulsão e ρ é a densidade do fluido. Este fluxo possui um transporte de impulsão reversível, que representa o deslocamento mecânico nas diferentes regiões do fluido oriundo das forças de pressão. A viscosidade exprime a presença de um processo irreversível de transporte de impulsão de regiões de grandes resistências para regiões de resistências mais módicas.

O tensor de fluxo de impulsão é composto por um termo de impulsão perfeito mais um termo σ_{ik} caracterizando o fluxo de impulsão que não decorre da transferência de momentum devido ao movimento de massa do fluido. O tensor densidade de fluxo de impulsão toma, então, a seguinte forma:

$$\Pi_{ik} = \rho v_i v_k - \sigma_{ik}. \quad (2.1.3)$$

E σ_{ik} , tensor de tensão, pode ser escrito como:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \tau_{ik}, \quad (2.1.4)$$

onde p é a pressão e τ_{ik} , a tensão de cisalhamento viscosa, nos dá a transferência de momentum irreversível, devido ao atrito entre as camadas do fluido, e o primeiro termo a direita nos dá contribuição da tensão devido à pressão.

Se substituirmos (2.1.3) em (2.1.2) obteremos a equação de Navier-Stokes viscosa,

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_k \frac{\partial}{\partial q_k} v_i = -\delta_{ik} \frac{\partial p}{\partial q_k} + \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial q_k}. \quad (2.1.5)$$

A viscosidade decorre da fricção interna, quando as partículas do fluido se movimentam com velocidades diferentes, de modo que há um movimento relativo entre as partes do fluido.

Essencialmente, a viscosidade está caracterizada pela relação entre a tensão de cisalhamento viscosa e a variação de velocidade que o fluido sofre, em decorrência desta tensão.

A tensão atua no fluido evitando ocorrência de *gaps*, tentando manter as partes do fluido unidas em reação à ação de alguma força externa. A tensão é uma força própria do corpo, decorrente de forças internas, geradas pelas ligações químicas das substâncias que compõem o fluido. Na tentativa de manter o fluido unido, ela gerará deformações no campo de velocidades. Este campo pode passar por dois tipos de processo de deformação que são independentes até primeira ordem. O primeiro é uma deformação normal à direção da velocidade, que comporta tração ou compressão. O segundo é a deformação tangencial a direção da velocidade, que mede o alongamento dessa velocidade. Estas deformações formam um tensor de segunda ordem chamado taxa de cisalhamento, ε_{ik} .

$$\varepsilon_{ik} = \frac{\partial v_i}{\partial q_k} \delta_{ik} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right) (1 - \delta_{ik}). \quad (2.1.6)$$

Voltamos a olhar a tensão. Ela é expressa como força por unidade de área. Na representação, sem a omissão do somatório:

$$dF_j = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ij} dA_i . \quad (2.1.7)$$

Se a tensão resultante é normal ao sentido da deformação da velocidade do fluido, ela é definida tensão normal. É positiva quando aponta para fora da normal da superfície. Se for tangente à deformação da velocidade, é definida pelas componentes fora da normal da tensão de cisalhamento, τ_{ik} . O sinal da tensão de cisalhamento não tem significado físico, sendo, de forma geral, apenas uma formalidade matemática. Entretanto, quando aplicada a um fluido, esta tensão está associada a uma viscosidade. Daí definimos tensão de cisalhamento viscosa. O sinal da viscosidade é sempre positivo, devido à variação positiva da entropia decorrente do acréscimo de calor do processo dissipativo. O sinal da tensão de cisalhamento, neste caso, irá depender da variação do campo de velocidades ser negativa ou positiva. Desta forma, qualquer tensão, dentro de um fluido, pode ser decomposta nestes dois tipos: normal ou de cisalhamento viscosa.

O modo como a tensão de cisalhamento viscosa se relaciona com o tensor da taxa de cisalhamento nos dará as propriedades viscosas do fluido. Algumas considerações precisam ser levadas em conta antes de construirmos esta relação. Primeiro, a fricção entre as partículas ocorre somente quando temos um gradiente de velocidade; então, a tensão de cisalhamento deve depender deste gradiente. Não poderá haver termos que não dependam deste gradiente, pois, se a velocidade dentro do fluido for constante, não teremos atrito. Está deve ser uma lei fundamental e, portanto, independente do sistema de coordenadas. A tensão de cisalhamento deve ser nula, se todo o fluido estiver em rotação uniforme. Isto implica em combinações simétricas das derivadas espaciais da velocidade.

Como primeira aproximação, apresentamos uma relação linear e simétrica para tensão de cisalhamento conhecida como Lei de Newton para a viscosidade. Neste caso, poderíamos considerar que o gradiente de velocidade é pequeno, a ponto de pegarmos o segundo termo da expansão em série, com dependência linear no gradiente de velocidade, já que o primeiro, que é constante, é nulo por definição. A maneira mais genérica de escrever a tensão de cisalhamento viscosa segue abaixo [22].

$$\tau_{ik} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial q_l} \right) + \zeta \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial q_l}. \quad (2.1.8)$$

Os coeficientes de viscosidade, μ e ζ , são sempre positivos, devido à variação da entropia. Serão escalares, se o fluido for considerado isotrópico; caso contrário, terão representação tensorial. Geralmente são funções de temperatura e pressão; logo, variam ao longo do fluido conforme estas grandezas. Por simplicidade, consideraremos os coeficientes constantes ao longo do fluido, o que, geralmente, representa bem a realidade. Por simplicidade, a partir daqui, os fluidos serão considerados incompressíveis, logo, $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, o que leva a:

$$\tau_{ik} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right). \quad (2.1.9)$$

Note que a viscosidade de um fluido incompressível é caracterizada, apenas, por um coeficiente de viscosidade. Os fluidos que seguem a equação acima são chamados fluidos newtonianos. Qualquer outra forma de tensão de cisalhamento, que não tenha relação linear com a taxa de cisalhamento, implica que o fluido seja não-newtoniano. Como o modelo newtoniano é bem conhecido, amplamente abordado na literatura, e a maioria dos modelos, de certa forma, são baseados neste, ele nos servirá para caracterizar o fluido de calibração do equipamento utilizado neste trabalho.

Fluidos não-newtonianos são convenientemente classificados em três tipos: os que só dependem da taxa de cisalhamento, ou tempo-independentes, os que dependem da história cinemática do fluido, ou tempo-dependentes, e fluidos que possuem características elásticas, ou viscoelásticos.

Os fluidos não-newtonianos tempo-independentes são subdivididos em três tipos. O Plástico Bingham possui relação linear entre a taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento somente após um valor característico de tensão. Ou seja, existe uma tensão mínima para que o fluido tenha mobilidade, depois disto se comporta como um fluido newtoniano. Representa uma estrutura tridimensional rígida que só ganha mobilidade após um certo valor de tensão.

Pseudoplásticos são aqueles em que a razão entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, definição de viscosidade efetiva neste caso, decai progressivamente. Existem inúmeros modelos para representar este tipo de escoamento. Poderíamos citar: Prandtl, Eyring, Ellis, Powell-Eyring, etc. Todos descrevem bem um tipo de escoamento para determinados fluidos e condições, às vezes com alguma dificuldade em dar interpretações físicas às suas constantes. Porém, um modelo simples é amplamente usado e serve para caracterizar a maioria dos fluidos pseudoplásticos: o modelo de Lei de Potência. Na realidade, a maioria dos modelos pseudoplásticos são baseados na Lei de Potência:

$$\tau_{ik} = K \left| \frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right|^{s-1} \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right). \quad (2.1.10)$$

A constante K é chamada constante reológica e representa a consistência do fluido. Quanto mais alto seu valor, maior a viscosidade efetiva do fluido, definida a seguir, como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento.

$$\mu_{ik}^{eff} = K \left| \frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right|^{s-1}. \quad (2.1.11)$$

A constante s representa o grau de comportamento não-newtoniano. Para fluidos pseudo-plásticos seu valor fica entre zero e um ($0 < s < 1$). Note que quanto mais distante de um, já que para $s=1$ temos o caso newtoniano, maior o grau de comportamento não-newtoniano.

O modelo de Lei de Potência possui um problema no caso pseudoplástico: à medida em que a taxa de cisalhamento vai a zero, a viscosidade efetiva diverge. Este problema poderá ser perceptível, mas não relevante, em nossos dados, quando a espessura do nosso filme de fluido pseudoplástico se aproxima de seu limite mínimo, como veremos no capítulo 4. Já para o modelo de Carreau, na equação abaixo, este problema inexistente, pois a viscosidade é constante quando a taxa de cisalhamento vai a zero. Para taxas de cisalhamento grandes, o primeiro termo entre colchetes se torna desprezível frente ao segundo, e recaímos no modelo

de lei de potência. Já quando a taxa de cisalhamento é pequena, recaímos no caso newtoniano, como veremos a seguir. O modelo de Carreau, abaixo, pode ser visto, então, como uma generalização do modelo de lei de potência.

$$\tau_{ik} = \eta_0 \left[1 + \psi^2 \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right)^2 \right]^{\frac{s-1}{2}} \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right). \quad (2.1.12)$$

Podemos expandir o modelo de Carreau em uma série binomial e desprezar os termos de maior ordem quando

$$\frac{\partial v_k}{\partial q_i} \ll 1 \text{ e } \frac{\partial v_i}{\partial q_k} \ll 1. \quad (2.1.13)$$

Vamos expandir até segunda ordem.

$$\tau_{ik} = \eta_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right) \left[1 + \frac{(s-1)}{2} \psi^2 \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{(s-1)(s-3)}{2} \psi^4 \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right)^4 + \dots \right]. \quad (2.1.14)$$

Multiplicando a expansão pela primeira derivada à direita, resta-nos

$$\tau_{ik} = \eta_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right). \quad (2.1.15)$$

Este é justamente o caso Newtoniano. Posteriormente, quando encontrarmos regiões, em nossas medições, em que as taxas de cisalhamento sejam pequenas, poderemos utilizar o modelo Newtoniano para ajustar nossos dados, notando que a mesma expansão pode ser feita com o modelo de Lei de Potência. As constantes, η_0 e ψ , se relacionam com as constantes dos modelos Newtoniano e não-Newtoniano, μ e K , nos casos limite do modelo de Carreau. Infelizmente não fomos capazes de encontrar uma solução analítica exata para a espessura,

durante o escoamento, do modelo de Carreau, restando-nos o modelo de Lei de Potência.

Uma interpretação física para o comportamento pseudoplástico em polímeros, segundo R.I. Tanner [20], é que, à medida em que aumentamos a taxa de cisalhamento, as moléculas se alinham progressivamente, em relação ao estado aleatório de suas posições iniciais, dando um fluxo preferencial a estas estruturas e desta forma reduzindo a viscosidade.

Continuando com o terceiro tipo de fluidos tempo-independentes: os fluidos dilatantes apresentam aumento de tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento. A lei de potência é usada também neste caso, mas o índice s precisa ser maior que um ($s > 1$). Os fluidos dilatantes são menos comuns na natureza do que os pseudoplásticos.

Uma representação das tensões de cisalhamento para fluidos tempo-independentes pode ser vista na figura (Fig. 2.1.1).

Muitos fluidos apresentam dependência temporal no processo de cisalhamento. Os fluidos tempo-dependentes são divididos em dois tipos. Os tixotrópicos apresentam redução da viscosidade com o tempo, já os reo-pécticos apresentam aumento da viscosidade com o tempo. Para fluidos viscoelásticos, temos variação das propriedades elásticas e tensão à medida em que alteramos a taxa de cisalhamento. Apesar de representarem um comportamento mais realístico do fluido, os modelos reológicos tempo-dependentes e viscoelásticos podem e, em geral são, bastante complicados.

Nosso interesse é ampliar o método de monitoração óptica em tempo real e *in situ* de fluidos newtonianos para fluidos não-newtonianos, durante o processo de spin coating. Como o modelo de Lei de Potência representa bem a maioria das soluções poliméricas e suspensões em um determinado intervalo de taxa de cisalhamento e possuímos uma solução analítica exata para este caso, a Lei de Potência surge como uma escolha natural para nossa primeira investida.

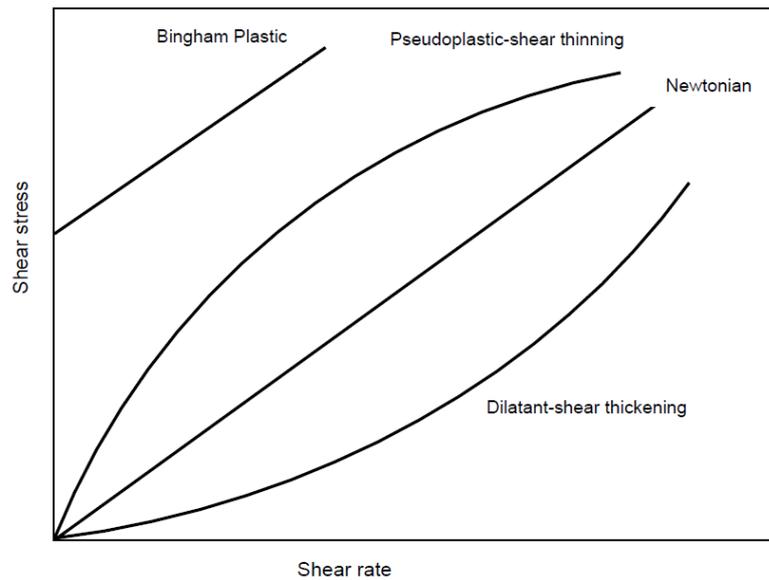


Fig. 2.1.1 Representação do comportamento das tensões de cisalhamento (shear stress), tempo-independentes, em relação a suas taxas de cisalhamento (shear rate) [20].

2.1.2. Solução para o Modelo de Lei de Potência

Temos em mãos a equação de movimento de um fluido viscoso e conhecemos a relação da tensão cisalhamento e da taxa de cisalhamento para a classe de fluidos que seguem lei de potência. Vamos agora resolver, em detalhes, a equação de movimento para nosso caso e obter a espessura de um fluido, que segue lei de potência, durante o processo de *spin coating*.

Seja um fluido, que segue lei de potência, depositado sobre um disco rígido, infinito, que gira com velocidade angular ω . O fluido é homogêneo, possui simetria axial, é isotérmico, incompressível e está em fluxo estacionário.

Segundo a figura (Fig. 2.1.2), a origem do sistema de coordenadas encontra-se no centro do disco infinito e nosso referencial gira fixo sobre ele. Estamos interessados na equação de movimento (2.1.5) na direção de \vec{r} : (As outras equações de movimento, não apresentadas aqui, não trarão nenhuma informação relevante para nosso problema.)

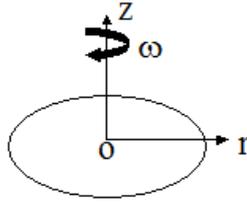


Fig. 2.1.2 Representação do disco infinito, sobre o qual o fluido não-newtoniano está depositado, girando com velocidade angular ω . Sistema de coordenadas cilíndricas é considerado com origem sobre o centro do disco e deslocando-se com ele em referencial não-inercial.

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} - \tau_{\theta\theta} \right) + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}. \quad (2.1.16)$$

A seguir, algumas condições impostas para simplificar a equação acima:

- a) Fluxo estacionário;
- b) Fluxo axial simétrico;
- c) Fluxo a pressão constante na direção de r ;
- d) Fluxo baixo, constante e somente na direção de r
 - I. $v_z \approx 0$
 - II. $v_\theta \approx r\omega$
 - III. $v_r \ll v_\theta$ (esta condição também elimina o efeito da força de Coriolis);
- e) A espessura do fluido é tão fina que a resistência é considerável apenas entre os planos horizontais (esta condição também concorda com o item d e justifica a eliminação da gravidade no nosso modelo, já que a força centrífuga será a interação mais significativa).

Com a condição de fluxo estacionário, eliminamos o primeiro termo da esquerda. Com a condição de fluxo a pressão constante, eliminamos, automaticamente, o primeiro termo a direita. O fluxo axial simétrico descarta o terceiro termo à esquerda e, parcialmente, o segundo termo à direita, que possui o mesmo tipo de derivada. O segundo termo à direita é completamente removido com a condição d II, já que representa uma derivada de segunda ordem em relação a r . Como não temos movimento significativo na direção de z , o quarto termo à esquerda é anulado, bem como parte do último termo à direita. O quarto termo à

direita é anulado com a condição d II. A condição e anula o terceiro (e quarto termo), à direita da equação.

Com isto, resta-nos:

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right). \quad (2.1.17)$$

Considerando a equação da continuidade simplificada, já que as derivadas das outras velocidades são nulas, temos

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} = 0, \quad (2.1.18)$$

e, com as condições d II e III, podemos escrever:

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} = -\rho r \omega^2. \quad (2.1.19)$$

Como podemos ver, esta equação possui uma interpretação muito simples. A força centrífuga sobre o fluido é compensada pela tensão de cisalhamento entre as suas camadas. Seguimos explicitando a tensão de cisalhamento viscosa na equação anterior.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^s \right] = -\rho \omega^2 r. \quad (2.1.20)$$

Retiramos o módulo, pois não haverá variação negativa da velocidade em relação a z , uma vez que o fluido só possui contato com a superfície sólida em $z = 0$ e para z crescente a variação da velocidade é positiva, acordando com o modelo de camadas de um fluido. Derivamos a equação acima e obtemos:

$$sK \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^{s-1} \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r. \quad (2.1.21)$$

Continuamos integrando a equação no intervalo de z até h . Como condição de contorno, consideramos que não existe tensão de cisalhamento na superfície ar-fluido ($\tau_{rz} = 0$

em $z = h$), o que é verossímil.

$$-sK \int_z^h \left(\frac{\partial v_r}{\partial z'} \right)^{s-1} d \left(\frac{\partial v_r}{\partial z'} \right) = \rho \omega^2 r (h - z). \quad (2.1.22)$$

$$-\left(\frac{\partial v_r}{\partial z'} \right)^s \Big|_{z'=h} + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z'} \right)^s \Big|_{z'=z} = \frac{\rho}{K} \omega^2 r (h - z). \quad (2.1.23)$$

Como a tensão de cisalhamento vai a zero em $z = h$, obtemos

$$\frac{\partial v_r}{\partial z} = \left[\frac{\rho}{K} \omega^2 r (h - z) \right]^{\frac{1}{s}}. \quad (2.1.24)$$

Vamos agora resolver a equação acima para $v_r(z)$. Para tanto, integramos ambos os lados.

$$\int_{v_r(0)}^{v_r(z)} dv_r(z') = \int_0^z \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r (h - z') \right)^{\frac{1}{s}} dz'. \quad (2.1.25)$$

Como condição de contorno, consideramos que a velocidade do fluido logo acima do disco sólido é nula ($v_r = 0$ em $z = 0$), de acordo com o modelo de camadas. Após uma substituição simples, do tipo $u = h - z'$, para a integral à direita, obtemos a relação para a velocidade:

$$v_r(z) = \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r \right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{s}{s+1} \right) \left[h^{\frac{s+1}{s}} - (h - z)^{\frac{s+1}{s}} \right]. \quad (2.1.26)$$

Estamos, a esta altura, interessados em calcular o fluxo por unidade de comprimento de circunferência, pois este está associado à equação da continuidade para o fluxo, conforme veremos a seguir. A solução da equação da continuidade nos permitirá escrever a espessura do fluido sobre o disco em termos de r e t . A equação de fluxo q é escrita como:

$$q = \int_0^h v_r(z) dz'. \quad (2.1.27)$$

Substituindo a velocidade na equação acima, obtemos:

$$q = \int_0^h \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r \right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{s}{s+1} \right) \left[h^{\frac{s+1}{s}} - (h-z')^{\frac{s+1}{s}} \right] dz'. \quad (2.1.28)$$

O resultado da integral nos dá o fluxo por unidade de comprimento de circunferência.

$$q = \left(\frac{s}{2s+1} \right) \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r \right)^{\frac{1}{s}} h^{\frac{2s+1}{s}}. \quad (2.1.29)$$

A equação da continuidade em termos do fluxo é escrita abaixo (vide anexo A).

$$\frac{\partial h(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = 0. \quad (2.1.30)$$

Substituindo a equação de fluxo na equação de continuidade, obtemos a equação diferencial parcial para a espessura h .

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{(s+1)}{(2s+1)} h^{\frac{2s+1}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} r^{\frac{1-s}{s}} + \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} r^{\frac{1}{s}} h^{\frac{s+1}{s}} \frac{\partial h}{\partial r} = 0. \quad (2.1.31)$$

Para solucionar a equação diferencial, usaremos separação de variáveis, sendo σ nossa constante de separação.

$$h(r,t) = T(t)R(r). \quad (2.1.32)$$

As equações para a parte temporal e espacial são, respectivamente:

$$\frac{1}{T(t)^{\frac{2s+1}{s}}} \frac{dT(t)}{dt} = -\sigma \left(\frac{\rho\omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}}, \quad (2.1.33)$$

$$\frac{(s+1)}{(2s+1)} R(r)^{\frac{s+1}{s}} r^{\frac{1-s}{s}} + r^{\frac{1}{s}} R(r)^{\frac{1}{s}} \frac{dR}{dr} - \sigma = 0. \quad (2.1.34)$$

A princípio, estamos especialmente interessados na parte temporal da equação. Nossas medições serão fixas no espaço, e a própria separação de variáveis nos mostra que as soluções são independentes. Mesmo assim, não nos ateremos a resolver a equação temporal e no decorrer do texto justificaremos esta opção. Para a parte espacial, faremos, primeiramente, uma avaliação das grandezas físicas envolvidas. Depois, proporemos uma solução a partir desta avaliação. E, finalmente, obteremos uma solução exata para a equação espacial.

Vamos então resolver a parte temporal. Integrando a equação temporal acima (2.1.33), obtemos a solução:

$$T(t) = \left[T_0^{-\frac{s+1}{s}} + \frac{s+1}{s} \sigma \left(\frac{\rho\omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{s+1}}, \quad (2.1.35)$$

onde T_0 representa a contribuição da solução temporal, para a espessura, em $t=0$. Como nosso experimento será fixo em posição espacial, sabemos, pela independência das soluções temporal e espacial, que o valor de $R(r)$ em um determinado ponto fixo de medida será constante. Deste modo escrevemos nossa solução geral para espessura.

$$h(r,t) = R(r) \left[T_0^{-\frac{(s+1)}{s}} + \frac{s+1}{s} \sigma \left(\frac{\rho\omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{s+1}}. \quad (2.1.36)$$

Deveríamos nos satisfazer com esta solução. No entanto, temos cinco constantes para determinar em nosso ajuste dos dados experimentais, já que ρ e ω são conhecidos. Três

delas, $R(r)$, T_0 e σ , apresentam-se totalmente arbitrárias e sem significado físico claro. É interessante reduzirmos o número de parâmetros em nosso problema e, de preferência, associarmos a estes algum significado físico, a fim de aprimorarmos nossa compreensão do problema. Para eliminarmos σ e T_0 , tentaremos incluir nossa sugestão para solução de $R(r)$.

Com o objetivo de darmos algum embasamento à nossa sugestão de solução para a parte espacial, faremos uma avaliação das dimensões das grandezas que compõem a solução temporal. A princípio, a análise dimensional mostra-se útil através da prova por negação de uma modelagem defeituosa ou solução errônea de um problema, quando unidades não conferem dentro de uma equação, por exemplo. Entretanto, desta vez, tornou-se um instrumento poderoso para nossa primeira aproximação para a solução da parte espacial da equação diferencial.

Considerando

$$\omega = \frac{1}{[s]}; K = \frac{[N]}{[m]^2} [s]^s; \rho = \frac{[Kg]}{[m]^3}, \quad (2.1.37)$$

Concluimos que a parte temporal da solução tem dimensão

$$T(t) = [m]^{\frac{2}{(s+1)}}. \quad (2.1.38)$$

Como a espessura h tem dimensão $h = [m]$, resta para a parte espacial

$$R(r) = [m]^{\frac{(s-1)}{(s+1)}}. \quad (2.1.39)$$

Para $s = 1$, recaímos no caso Newtoniano e a solução temporal (2.1.35) carregará toda a espessura do fluido sobre o disco. A solução para o caso newtoniano é conhecida [2].

$$h(t) = h_0 \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{\rho \omega^2}{\mu} \right) h_0^2 t \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.1.40)$$

Note a similaridade entre a solução Newtoniana (2.1.40) e a solução da parte temporal (2.1.35), passando h_0 para dentro dos colchetes com álgebra simples. Para $s=1$, a constante reológica K deve tornar-se a viscosidade Newtoniana μ .

Podemos então sugerir, como primeira aproximação, que a solução espacial será algo do tipo:

$$R(r) = Cr^{\frac{(s-1)}{(s+1)}}. \quad (2.1.41)$$

Notamos que a construção acima nos dá uma dependência espacial desejada de r dentro de $R(r)$, mas não é, necessariamente, a única construção possível. Outra característica é que, em $r=0$, há uma divergência da espessura (provavelmente, devido ao fato de não termos considerado a gravidade em nosso modelo). De acordo com o apêndice B, a singularidade de nossa solução não irá gerar uma discrepância significativa entre a espessura real no disco e a espessura obtida pelo ajuste de nossa solução, mesmo que escolhamos um ponto de medição muito próximo ao centro.

Até este momento, nossa solução se apresenta da seguinte forma.

$$h(r, t) = Cr^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} T_0 \left[1 + \frac{(s+1)}{s} \sigma T_0^{\frac{(s+1)}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{(s+1)}}. \quad (2.1.42)$$

Para determinarmos C , definiremos uma espessura h_0 para um ponto r_0 em $t=0$. Para a constante C temos:

$$C = \frac{h_0}{r_0^{(s+1)} T_0^{(s-1)}}. \quad (2.1.43)$$

Substituindo C na solução (2.1.42), obtemos:

$$h(r,t) = h_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{s+1}{s} \sigma T_0^{\frac{(s+1)}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{s+1}}. \quad (2.1.44)$$

Impondo que a equação acima seja solução da equação diferencial, substituiremos a nossa solução (2.1.44) na equação (2.1.31). Deste modo, determinaremos as constantes σ e T_0 . Obtemos, após alguma álgebra, a condição para que a solução satisfaça a equação diferencial:

$$\left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(s+1)}{s} \sigma T_0^{\frac{(s+1)}{s}} t \right]^{\frac{(2s+1)}{s+1}} \times \left\{ r_0^{\frac{(1-s)}{s}} h_0^{\frac{(2s+1)}{s}} \left(\frac{3s+1}{2s+1} \right) \frac{s}{(s+1)} - h_0 \sigma T_0^{\frac{(s+1)}{s}} \right\} = 0. \quad (2.1.45)$$

Os termos entre parênteses e colchete não podem ser nulos. Resta a nulidade do termo entre chaves. Deste modo, nossas constantes são determinadas pela seguinte relação:

$$h_0 \sigma T_0^{\frac{(s+1)}{s}} = r_0^{\frac{(1-s)}{s}} h_0^{\frac{(2s+1)}{s}} \left(\frac{3s+1}{2s+1} \right) \frac{s}{(s+1)}. \quad (2.1.46)$$

Substituímos as constantes na expressão da espessura (2.1.44), resultando:

$$h(r,t) = h_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_0^{\frac{(s+1)}{s}} r_0^{\frac{(1-s)}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{s+1}}. \quad (2.1.47)$$

Esta é nossa solução para espessura de um fluido, que segue lei de potência, sobre um substrato infinito em rotação. Percebemos que sua unicidade não foi provada. No entanto, uma solução idêntica foi apresentada por Temple-Boyer *et al.* [11] para fluidos maxwellianos. Sua solução é similar à nossa até a separação de variáveis. Após isto, ele parece resolver a parte espacial analiticamente, sem a necessidade de impor uma solução. Sobre a terminologia Maxwelliano, acreditamos que o autor se refere a fluidos viscoelásticos que seguem o modelo de Maxwell, cujo análogo mecânico, para a relação entre tensão e taxa de cisalhamento, pode ser representado por uma interposição em série de uma mola e um pistão hidráulico. O pistão representa a parte viscosa, que poderia seguir o modelo de lei potência, e a mola a elasticidade, que por regra geraria uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento. De qualquer modo, a identidade das soluções reforça a validade de nossa imposição.

A solução possui características interessantes. Ela recai exatamente no caso newtoniano para $s=1$. Para $r=0$, no intervalo $0 < s < 1$, a solução diverge, provavelmente como consequência da omissão da interação gravitacional no modelo. Por último, para $r \rightarrow \infty$ a espessura $h \rightarrow 0$. Isto, não necessariamente, representa a verdade, já que fenômenos físicos, como evaporação e forças eletrostáticas que prendem o fluido ao disco nem sempre podem ser eliminados, como em nosso caso.

Possuímos agora quatro parâmetros a determinar em nosso ajuste dos dados experimentais: h_0 , r_0 , s e K , uma vez que r , ρ e ω são previamente conhecidos. E, agora, eles estão relacionados com quantidades físicas compreensíveis.

Para tempos muito grandes esperamos que nossa espessura final, h , perca sua dependência no valor da espessura inicial, h_0 . Lembramos que h_0 está associada a uma posição arbitrária r_0 ao longo do disco e que isto não exclui um perfil inicial qualquer. A perda de memória no perfil inicial da espessura levará a uma dependência mais forte da espessura na constante reológica, K , e na velocidade de rotação, ω , e atestará a reprodutibilidade observada experimentalmente. Isto deverá ocorrer quando o lado direito da parte entre colchetes da equação (2.2.47) for muito maior que o lado esquerdo. Ou, para um determinado tempo t quando

$$t \gg t_c, \quad (2.1.48)$$

sendo t_c , tempo característico, definido como está abaixo.

$$t_c \equiv \frac{(2s+1)}{(3s+1)} \frac{r_0^{\frac{(s-1)}{s}}}{h_0^{\frac{(s+1)}{s}}} \left(\frac{K}{\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{s}}. \quad (2.1.49)$$

Definindo t_c , podemos quantificar a reprodutibilidade de nossos dados experimentais. Se recairmos no caso Newtoniano, a grande distância do tempo característico também indicará a uniformidade do perfil da espessura. Na realidade, os fluidos que podem ser representados pelo modelo de Lei de Potência atingem um perfil uniforme após certo tempo; no entanto, a divergência intrínseca de nossa solução não permite observá-lo, pelo menos próximo ao centro do disco.

2.2. Modelo Teórico para Monitoração Óptica

Vamos, neste capítulo, descrever como se dá a monitoração interferométrica da variação da espessura óptica de um filme fino sobre um substrato dielétrico, no decorrer do processo de *spin coating*. Tenhamos em vista que, para o comprimento de onda utilizado em nosso experimento, nosso substrato se comportará, praticamente, como um meio dielétrico. Descreveremos, posteriormente, como se apresenta o perfil da refletância para um substrato semiconductor ou condutor. A generalização para meios condutores é válida, pois demonstra que nosso aparato experimental não está restrito a um determinado comprimento de onda ou a determinados tipos de substrato. É claro que nosso enfoque é o caso em que o substrato é dielétrico, pois este representa adequadamente nosso experimento.

2.2.1. Interferência em um Filme

Essencialmente, analisaremos a variação da espessura por meio de reflectometria. Ao escoarmos o filme durante a rotação de nosso substrato, incidimos um feixe de laser à superfície. Parte deste feixe será refletido na superfície do filme e outra parte no substrato. Observaremos máximos e mínimos de interferência em nossos detectores e, a estes extremos,

associaremos a variação da espessura óptica.

Dois feixes, parcialmente ou completamente, coerentes de luz sobrepostos sempre gerarão interferência. Por coerência completa entende-se que o feixe esteja espacialmente correlacionado de modo que as variações randômicas no tempo, da amplitude e da fase, serão rápidas demais para a percepção de nossos detectores. Como nossa fonte de laser é, praticamente, monocromática e pode ser considerada pontual para incidência normal, diremos que nosso feixe de luz é completamente coerente.

Consideremos um feixe oriundo de uma fonte perfeitamente monocromática. Analisaremos como se dá a interferência deste, sobre um filme transparente de superfícies refletoras não, necessariamente, paralelas.

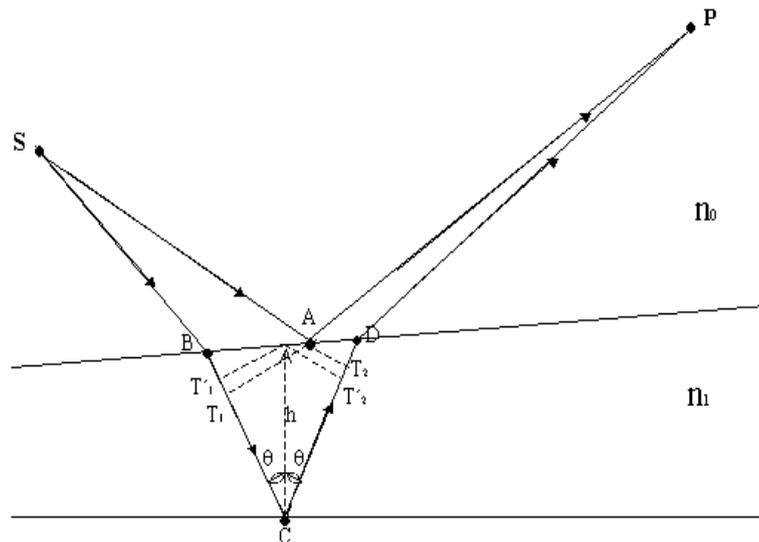


Fig. 2.2.1 Caminhos ópticos de um feixe de luz monocromático por entre duas superfícies refletoras de um filme.

De acordo com a figura (Fig. 2.2.1), similar a Born e Wolf [24], e descon siderando múltiplas reflexões, a diferença de caminho óptico do feixe que reflete na superfície do filme em relação ao feixe que é refletido em seu interior é

$$\Delta S = n_0(SB + DP - SA - AP) + n_1(BC + CD), \quad (2.2.1)$$

onde n_0 é o índice de refração do meio externo ao filme, no nosso caso o ar, e n_1 é o índice de refração de filme, no nosso caso um polímero que segue lei de potência. A superfície sobre a qual o filme está depositado é um substrato de silício, aqui tratado como meio dielétrico.

Se o filme é suficientemente estreito, os pontos A , B e D ficam muito próximos, isto nos permitirá a aproximação

$$n_0 SA \approx n_0 SB + n_1 BT_1, \quad (2.2.2)$$

e

$$n_0 AP \approx n_0 DP + n_1 T_2 D, \quad (2.2.3)$$

onde AT_1 e AT_2 são perpendiculares a BC e CD , respectivamente. Resta-nos para variação do caminho óptico

$$\Delta S \approx n_1 (T_1 C + CT_2). \quad (2.2.4)$$

Considerando o ângulo entre as superfícies pequeno, podemos fazer a aproximação $T_1 C + CT_2 \approx T'_1 C + CT'_2$, e, sendo h a espessura do filme, a diferença de caminho óptico fica

$$\Delta S = 2n_1 h \cos \theta. \quad (2.2.5)$$

Como a diferença de fase é dada por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta S. \quad (2.2.6)$$

No caso da interferência em um filme fino ela toma a forma

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_1 h \cos \theta. \quad (2.2.7)$$

Lembrando que a intensidade total em P , para a sobreposição de duas ondas monocromáticas, x e y , é

$$I = I_x + I_y + J_{xy}. \quad (2.2.8)$$

Onde as intensidades das duas ondas são dadas em termos dos campos elétricos, \vec{E}_x e \vec{E}_y , por

$$I_x = \langle \vec{E}_x^2 \rangle \text{ e } I_y = \langle \vec{E}_y^2 \rangle. \quad (2.2.9 \text{ a,b})$$

E o termo de interferência é dado por

$$J_{xy} = 2 \langle \vec{E}_x \cdot \vec{E}_y \rangle = (J_x J_y)^{\frac{1}{2}} \cos \delta. \quad (2.2.10)$$

De acordo com (2.2.10), temos um máximo de intensidade quando $\cos \delta = 1$ e um mínimo quando $\cos \delta = -1$, considerando, agora, a mudança de fase π sofrida pelo campo elétrico devido a reflexão em cada interface do filme, sendo $n_0 < n_1 < n_2$. Temos um máximo de intensidade quando

$$2hn_1 \overline{\cos \theta} = m\lambda_0, \text{ onde } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.11)$$

e um mínimo de intensidade quando

$$2hn_1 \overline{\cos \theta} = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_0, \text{ onde } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.12)$$

O traço sobre o co-seno indica o valor médio dos pontos da fonte que contribuem em P .

A incidência normal nos garante a pequena variação do $\cos \theta$ e, por consequência, a visibilidade das franjas de interferência em um filme. Para um dado ponto B de incidência sobre o filme, tanto h como θ variam conforme a posição da fonte S , em relação à um ponto P fixo de observação. Mesmo S sendo de pequena extensão, esta é suficiente para que o intervalo de δ em B seja tão grande que as franjas desapareçam. Temos que garantir que $\cos \theta$ seja tão pequeno a ponto que torne $\delta \ll 2\pi$ para garantir o aparecimento das franjas. Esta condição é preservada próximo a incidência normal. Então, para uma incidência quase normal, $\theta \approx 0$, temos um máximo para

$$hn_1 = m \frac{\lambda_0}{2}, \text{ onde } m = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.2.13)$$

e um mínimo para

$$hn_1 = (2m + 1) \frac{\lambda_0}{4}, \text{ onde } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.14)$$

No caso de estarmos interessados em extremos consecutivos, temos um extremo para

$$hn_1 = m \frac{\lambda_0}{4}, \text{ onde } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.15)$$

Esta relação nos dá os extremos de interferência fixos espacialmente e temporalmente no filme. A posição destes extremos depende das diferenças de espessura no filme. A descrição, feita até aqui, de um feixe de luz monocromática incidindo sobre um filme é importante por dois motivos principais: mostrar que a incidência normal é uma condição essencial para assegurar o aparecimento das franjas de interferência sobre o filme e que os extremos de interferência dependem da espessura deste filme.

2.2.2. Amplitudes de Reflexão e Transmissão para uma interface

Porém nosso filme apresenta uma variação temporal na espessura devido ao fluxo de fluido no sentido radial do disco. Mediremos a refletância do filme sobre o substrato durante o

processo de *spin coating*. Se esta refletância apresentar extremos, à medida que nossa espessura diminui durante o escoamento, estaremos aptos a relacionar estes extremos do perfil temporal desta refletância com a variação da espessura do filme, de acordo com a equação dada acima.

A refletância depende das amplitudes de transmissão e reflexão entre os meios. Nosso sistema é composto de duas interfaces. Uma interface entre o filme e o ar e outra interface entre o filme e o substrato. Consideraremos, primeiramente, por simplicidade, os três meios dielétricos e, posteriormente, um dos meios condutor, que representará nosso substrato semiconductor.

..

Começamos revisando os coeficientes de Fresnel, que nos dão as amplitudes de transmissão e reflexão para uma interface, onde os dois meios em questão são isotrópicos e homogêneos. Esta revisão é importante uma vez que representaremos a refletividade e as amplitudes de transmissão e reflexão para duas interfaces em termos dos coeficientes de Fresnel.

A reflexão e refração de uma onda plana harmônica sobre a interface, quando estes dois meios são completamente não condutores, ou seja, transparentes e possuem propriedades ópticas diferentes, podem ser representadas pela figura (Fig. 2.2.2) abaixo.

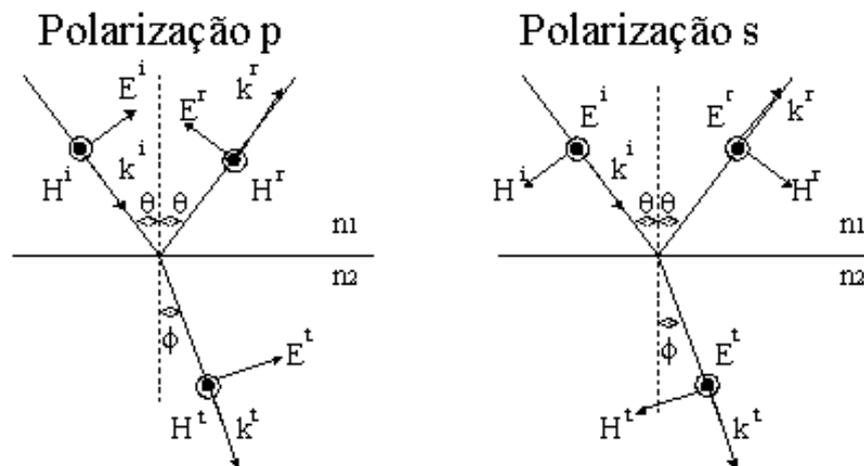


Fig. 2.2.2 Representação da refração e reflexão de uma onda plana sobre uma interface entre meios dielétricos para as duas polarizações.

A onda incidente será dividida em duas ondas: transmitida e refletida. Para uma onda harmônica plana linearmente polarizada, de modo geral, podemos escrever para os vetores dos campos elétricos, \vec{E}^{itr} , e magnéticos, \vec{H}^{itr} :

$$\vec{E}^{itr} = \vec{E}_0^{itr} e^{\vec{k}^{itr} \cdot \vec{r} - \omega_{onda} t}. \quad (2.2.16)$$

$$\vec{H}^{itr} = \vec{H}_0^{itr} e^{\vec{k}^{itr} \cdot \vec{r} - \omega_{onda} t}. \quad (2.2.17)$$

Os índices i , r e t referem-se às ondas incidente, refletida e transmitida, respectivamente. H_0^{itr} e E_0^{itr} são constantes reais, ω_{onda} é a frequência da onda, e \vec{k}^{itr} , o vetor de onda, é perpendicular a \vec{H}^{itr} e \vec{E}^{itr} , como mostrado abaixo.

$$\vec{H}^{itr} = \frac{1}{\mu' \omega_{onda}} \vec{k}^{itr} \times \vec{E}^{itr}. \quad (2.2.18)$$

A constante μ' é a permeabilidade magnética. Vamos ainda introduzir os índices s , para polarização transversal elétrica, e p , para polarização transversal magnética. Os índices 1 e 2 referem-se aos meios incidente e emergente, respectivamente.

Utilizando-nos da condição de contorno para as componentes tangenciais do campo elétrico,

$$\hat{n}_2 \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0, \quad (2.2.19)$$

temos para os componentes do campo elétrico na polarização s :

$$E_s^i + E_s^t = E_s^r. \quad (2.2.20)$$

Ainda para polarização s , a condição de contorno para as componentes tangenciais do campo magnético é escrita abaixo.

$$\hat{n}_2 \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \frac{4\pi}{c} \vec{j}. \quad (2.2.21)$$

Como o meio é não condutor, o vetor densidade de corrente \vec{j} é nulo. Temos então para o campo magnético:

$$-H_s^i \cos \theta + H_s^t \cos \theta = -H_s^r \cos \phi. \quad (2.2.22)$$

O que, pela equação (2.2.18), é o mesmo que escrever

$$-k_s^i E_s^i \cos \theta + k_s^t E_s^t \cos \theta = -k_s^r E_s^r \cos \phi. \quad (2.2.23)$$

Usando as mesmas condições de contorno para polarização p , obtemos, na interface, para os campos elétrico e magnético, respectivamente.

$$E_p^i \cos \theta + E_p^t \cos \theta = E_p^r \cos \phi, \quad (2.2.24)$$

$$H_p^i - H_p^t = H_p^r. \quad (2.2.25)$$

Fazendo a mesma transformação para (2.2.25), através da equação (2.2.18), obtemos

$$k_p^i E_p^i - k_p^t E_p^t = k_p^r E_p^r. \quad (2.2.26)$$

Vamos agora definir os coeficientes de Fresnel. Os coeficientes de Fresnel nos dão as amplitudes de reflexão e transmissão e são definidos a partir das contribuições dos campos, refletido e transmitido, em relação ao campo incidente.

$$t_{s,p} = \left[\frac{E^t}{E^i} \right]_{s,p}, \quad r_{s,p} = \left[\frac{E^r}{E^i} \right]_{s,p}. \quad (2.2.27 \text{ a,b})$$

Considerando que $n = ck/\omega_{onda}$, onde c é velocidade da luz no vácuo, e, eliminado a

parte do campo transmitido das equações, obtemos os coeficientes de Fresnel para reflexão em uma interface para cada uma das polarizações.

$$r_s^{1,2} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \phi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi}, \quad (2.2.28)$$

$$r_p^{1,2} = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \phi}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta}. \quad (2.2.29)$$

Eliminando, agora, o campo refletido das equações, obtemos, para cada polarização, os coeficientes de Fresnel de transmissão para uma interface.

$$t_s^{1,2} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi}. \quad (2.2.30)$$

$$t_p^{1,2} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta}. \quad (2.2.31)$$

Os coeficientes de Fresnel relacionam os índices de refração e ângulos de reflexão e refração dos meios com as quantidades refratadas e refletidas pela interface.

2.2.3. Amplitudes de Reflexão e Transmissão para duas interfaces

Descreveremos, agora, as amplitudes de reflexão e transmissão para duas interfaces em termos dos coeficientes de Fresnel que representam estas amplitudes para uma interface.

Nosso sistema possui duas interfaces, uma entre o ar e o filme, e outra entre o filme e um substrato semiconductor. Por simplicidade, consideraremos, primeiramente, os três meios dielétricos e obteremos as amplitudes de transmissão $t^{0,2}$ e reflexão $r^{0,2}$. A posteriori, substituiremos o índice de refração para o meio que corresponde ao substrato semiconductor por um índice de refração complexo e obteremos as amplitudes próprias para um sistema mais genérico.

As transmissões e reflexões, de uma onda plana harmônica, entre as interfaces de três meios transparentes, homogêneos e isotrópicos, para as polarizações s e p , podem ser vistas na figura abaixo. Notem que os índices 0, 1 e 2 referem-se aos meios, conforme figura (Fig. 2.2.3) e os índices a e b servem para salientar a mudança de fase sofrida pelo campo ao atravessar o filme. O índice a representa a onda sem a mudança de fase e o índice b representa a onda que atravessou o filme e alterou sua fase.

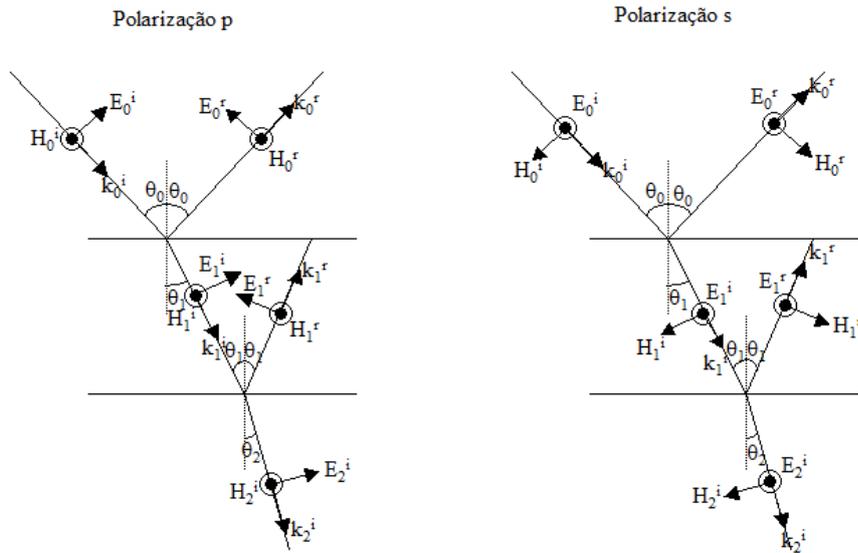


Fig. 2.2.3 Representação da refração e reflexão de uma onda plana sobre duas interfaces entre meios dielétricos para as duas polarizações (por simplicidade, suprimimos o índice t da parte transmitida da onda).

Olhando para a continuidade dos campos \vec{H}^{ir} e \vec{E}^{ir} tangenciais às interfaces. Obtemos, para a polarização s , na primeira interface, *meio incidente-filme*:

$$E_{0,s}^r + E_{0,s}^i = E_{1,s}^{r,a} + E_{1,s}^{i,a}, \quad (2.2.32)$$

$$n_0 (E_{0,s}^r - E_{0,s}^i) \cos \theta_0 = n_1 (E_{1,s}^{r,a} - E_{1,s}^{i,a}) \cos \theta_1. \quad (2.2.33)$$

E, para o caso da polarização p :

$$(E_{0,p}^i - E_{0,p}^r) \cos \theta_0 = (E_{1,p}^{i,a} - E_{1,p}^{r,a}) \cos \theta_1, \quad (2.2.34)$$

$$n_0 (E_{0,p}^r + E_{0,p}^i) = n_1 (E_{1,p}^{r,a} + E_{1,p}^{i,a}). \quad (2.2.35)$$

Na interface *filme- meio emergente* temos, para a polarização s :

$$E_{1,s}^{r,b} + E_{1,s}^{i,b} = E_{2,s}^i, \quad (2.2.36)$$

$$n_1 (E_{1,s}^{r,b} - E_{1,s}^{i,b}) \cos \theta_1 = -n_2 E_{2,s}^i \cos \theta_2. \quad (2.2.37)$$

E, para a polarização p , temos:

$$(E_{1,p}^{i,b} - E_{1,p}^{r,b}) \cos \theta_1 = E_{2,p}^i \cos \theta_2, \quad (2.2.38)$$

$$n_1 (E_{1,p}^{i,b} + E_{1,p}^{r,b}) = n_2 E_{2,p}^i. \quad (2.2.39)$$

Queremos escrever as amplitudes para duas interfaces em termos dos coeficientes de Fresnel, vamos nos ater agora à polarização s . Substituímos a (2.2.32) na (2.2.33) e (2.2.36) na (2.2.37) e nos utilizamos das relações de Fresnel para obter, após alguma álgebra:

$$E_{0,s}^i t_s^{0,1} = E_{1,s}^{i,a} + E_{1,s}^{r,a} r_s^{0,1}, \quad (2.2.40)$$

$$E_{0,s}^r t_s^{0,1} = E_{1,s}^{r,a} + E_{1,s}^{i,a} r_s^{0,1}, \quad (2.2.41)$$

$$E_{1,s}^{r,b} t_s^{1,2} = E_{2,s}^i r_s^{1,2}, \quad (2.2.42)$$

$$E_{1,s}^{i,b} t_s^{1,2} = E_{2,s}^i. \quad (2.2.43)$$

Lembrando que já calculamos a mudança de fase que uma onda sofre ao atravessar o filme por duas vezes, após refletir no meio emergente, (2.2.7). Considerando que $\delta/2$, a

mudança de fase que vetor de campo elétrico sofre ao se propagar uma vez através do filme de espessura h , é dada por:

$$\frac{\delta}{2} = \frac{2\pi}{\lambda_0} hn_1 \cos \theta_1. \quad (2.2.44)$$

Os campos, incidente e refletido, devem transformar sua fase, ao passar pelo filme, de acordo com as relações abaixo.

$$E_{1,s}^{i,b} = E_{1,s}^{i,a} e^{i\frac{\delta}{2}} \text{ e } E_{1,s}^{r,b} = E_{1,s}^{r,a} e^{-i\frac{\delta}{2}}. \quad (2.2.45 \text{ a,b})$$

Substituímos (2.2.45) em (2.2.42) e (2.2.43) e, posteriormente, em (2.2.40) e (2.2.41), e obtemos os campos refletido e incidente em termos da mudança de fase e dos coeficientes de Fresnel.

$$E_{0,s}^i = E_{2,s}^i \frac{\left(e^{-i\frac{\delta}{2}} + e^{i\frac{\delta}{2}} r_s^{0,1} r_s^{1,2} \right)}{t_s^{1,2} t_s^{0,1}}, \quad (2.2.46)$$

$$E_{0,s}^r = E_{2,s}^i \frac{\left(r_s^{1,2} e^{i\frac{\delta}{2}} + r_s^{0,1} e^{-i\frac{\delta}{2}} \right)}{t_s^{1,2} t_s^{0,1}}. \quad (2.2.47)$$

Finalmente, as amplitudes de reflexão e transmissão, para polarização s , para duas interfaces podem ser escritas em termos dos coeficientes de Fresnel.

$$r_s^{0,2} = \frac{E_{0,s}^r}{E_{0,s}^i} = \frac{\left(r_s^{1,2} e^{i\frac{\delta}{2}} + r_s^{0,1} e^{-i\frac{\delta}{2}} \right)}{\left(r_s^{0,1} r_s^{1,2} e^{i\frac{\delta}{2}} + e^{-i\frac{\delta}{2}} \right)}, \quad (2.2.48)$$

$$t_s^{0,2} = \frac{E_{2,s}^i}{E_{0,s}^i} = \frac{t_s^{1,2} t_s^{0,1}}{\left(r_s^{0,1} r_s^{1,2} e^{\frac{i\delta}{2}} + e^{-\frac{i\delta}{2}} \right)}. \quad (2.2.49)$$

De modo análogo, calculamos as amplitudes de transmissão e reflexão para a polarização p e obtemos:

$$r_p^{0,2} = \frac{E_{0,p}^r}{E_{0,p}^i} = \frac{\left(r_p^{1,2} e^{\frac{i\delta}{2}} + r_p^{0,1} e^{-\frac{i\delta}{2}} \right)}{\left(r_p^{0,1} r_p^{1,2} e^{\frac{i\delta}{2}} + e^{-\frac{i\delta}{2}} \right)}, \quad (2.2.50)$$

$$t_p^{0,2} = \frac{E_{2,p}^i}{E_{0,p}^i} = \frac{t_p^{1,2} t_p^{0,1}}{\left(r_p^{0,1} r_p^{1,2} e^{\frac{i\delta}{2}} + e^{-\frac{i\delta}{2}} \right)}. \quad (2.2.51)$$

Estas amplitudes possuem a mesma relação para ambas polarizações, podemos, então, omitir o índice de polarização no futuro.

2.2.4. Refletividade para meios Dielétricos

Apresentamos, a seguir a transmissividade, T , e refletividade, R , respectivamente, para duas interfaces. Como são definidas em termos das amplitudes irão depender dos coeficientes de Fresnel.

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} |t^{0,2}| = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} \frac{(t^{0,1})^2 (t^{1,2})^2}{1 + (r^{0,1})^2 (r^{0,1})^2 + 2r^{0,1} r^{1,2} \cos \delta}, \quad (2.2.52)$$

$$R = |r^{0,2}| = \frac{(r^{0,1})^2 + (r^{1,2})^2 + 2r^{0,1} r^{1,2} \cos \delta}{1 + (r^{0,1})^2 (r^{1,2})^2 + 2r^{0,1} r^{1,2} \cos \delta}, \quad (2.2.53)$$

onde, a conservação da energia exige que

$$R + T = 1. \quad (2.2.54)$$

Estamos particularmente interessados na refletividade, pois não realizaremos nenhuma medida de transmitância. Escrevermos a refletividade em termos dos coeficientes de Fresnel nos possibilita expressá-la em termos de duas grandezas facilmente mensuráveis: índice de refração e ângulos de reflexão ou refração. Olhando para equação (2.2.53), a dependência em $\cos \delta$ implica que teremos o mesmo valor para refletividade, R , se substituirmos δ por $\delta + m2\pi$, onde $m = 0, 1, 2, \dots$. O que, pela equação (2.2.7), representa substituirmos a espessura do filme h por $h + \Delta h$, onde

$$\Delta h = m \frac{\lambda_0}{2n_1 \cos \theta_1}, \text{ sendo } m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.55)$$

Podemos então associar a variação da espessura durante o processo de spin coating a múltiplos do comprimento de onda. Mais especificamente, associar a variação da espessura à ocorrência de extremos na refletância, uma vez que ela possui um comportamento senoidal, visto na equação (2.2.53). A escolha pelos extremos na caracterização da variação da espessura surge naturalmente uma vez que eles são de fácil identificação. Poderíamos pensar em utilizar todos os pontos experimentais da refletância para dar valor à variação da espessura. Infelizmente, é muito trabalhoso e nem sempre é possível ajustar o modelo teórico da equação (2.2.53) ao perfil da refletância.

Considerando a incidência normal da luz sobre o filme, que nos assegura a ocorrência de extremos. Os coeficientes de Fresnel de reflexão para as interfaces tomam a forma:

$$r_s^{0,1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_p^{0,1} = \frac{n_1 - n_0}{n_0 + n_1}, \quad (2.2.56 \text{ a,b})$$

$$r_s^{1,2} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_p^{1,2} = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}. \quad (2.2.57 \text{ a,b})$$

Substituindo os coeficientes de Fresnel na equação da refletividade, após alguma

álgebra, ela toma a seguinte forma, independentemente da polarização.

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta}. \quad (2.2.58)$$

A amplitude do valor da refletividade está associada diretamente às diferenças dos índices de refração dos meios. Seria sábio, neste caso, escolhermos um substrato de valor de índice bem distinto em relação ao do filme, já que nem sempre escolhemos o filme a ser medido e o valor do índice do meio incidente, ar no nosso caso, é fixo.

Para acharmos os extremos, calculamos a derivada da equação acima em relação a δ .

$$\frac{dR}{d\delta} = \frac{-8n_0n_1^2n_2(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\sin\delta}{\left[(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta\right]^2}. \quad (2.2.59)$$

Cada extremo ocorre em $dR/d\delta = 0$, sendo a solução não trivial $\sin\delta = 0$ ou seja $\delta = m\pi$, onde $m = 0, 1, 2, \dots$. Em outras palavras, a variação da espessura, correspondente à distância entre extremos da refletância, à medida que a espessura do filme reduz com o tempo, de acordo com (2.2.7), é proporcional a múltiplos de um quarto do comprimento de onda, conforme a equação abaixo.

$$\Delta h = \frac{m\lambda_0}{4n_1}. \quad (2.2.60)$$

Com esta relação em mãos, estamos aptos a associar a distância entre extremos no perfil da refletância com a variação da espessura, de acordo com a solução do modelo de lei de lei de potência descrito no capítulo anterior.

Entretanto, poderíamos, ainda, analisar a ocorrência de máximos e mínimos na refletividade. Para tanto calculamos a derivada segunda da equação (2.2.58) em relação a δ .

$$\frac{d^2R}{d\delta^2} = \frac{-8n_0n_1^2n_2(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta}{\left[(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta \right]^2} + \frac{-16n_0n_1^2n_2(n_0^2 - n_1^2)^2(n_1^2 - n_2^2)^2\sin^2\delta}{\left[(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\delta \right]^3}. \quad (2.2.61)$$

Usando nossa condição para um extremo $\delta = m\pi$, onde $m = 1, 2, \dots$. Obtemos para a derivada segunda.

$$\frac{d^2R}{d\delta^2} = \frac{-8n_0n_1^2n_2(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)(n_0 - n_1)(n_1 - n_2)(-1)^m}{\left[(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)(-1)^m \right]^2}. \quad (2.2.62)$$

Teremos um máximo quando $d^2R/d\delta^2 > 0$ e um mínimo para $d^2R/d\delta^2 < 0$. Como o denominador é sempre positivo, pois o produto da soma dos quadrados é sempre maior que o produto da diferença dos quadrados e $(-1)^{2m} > 0$, será o numerador que definirá o nosso sinal. Sendo assim, temos um máximo para

$$(-1)^m (n_0 - n_1)(n_1 - n_2) > 0, \quad (2.2.63)$$

e um mínimo para

$$(-1)^m (n_0 - n_1)(n_1 - n_2) < 0. \quad (2.2.64)$$

Note que a determinação de máximos e mínimos depende, além dos valores de m , dos valores dos índices. Assim, o caso $n_1 > n_2$ terá um mínimo no lugar de um máximo em relação a $n_1 < n_2$, para dado m , e vice-versa. No nosso caso $n_0 < n_1 < n_2$, de acordo com as equações (2.2.13) e (2.2.14), teremos um máximo quando $\cos\delta = 1$ ou $\Delta h = m\lambda_0/2n_1$, para $m = 0, 1, 2, \dots$, e um mínimo quando $\cos\delta = -1$ ou $\Delta h = (2m+1)\lambda_0/4n_1$, para $m = 0, 1, 2, \dots$.

2.2.5. Refletividade para um meio Condutor

Nem sempre poderemos tratar nosso substrato como meio dielétrico. No nosso caso, por exemplo, o substrato de silício, semiconductor, pode apresentar uma condutividade considerável para comprimentos de onda que diferem dos $660nm$ aqui usados. No caso de substratos metálicos, que possuem boa refletividade, a condução estará sempre presente. Com o objetivo de mostrar a abrangência de nossa teoria e nosso aparato experimental, vamos estudar como se comporta a refletividade para meios condutores. Estamos interessados em como se comportará o índice de refração em um meio condutor, pois a partir disto calcularemos a refletividade.

Para obtermos o comportamento do índice, vamos revisar como se comporta uma onda em um meio condutor. Ondas eletromagnéticas dentro de condutores são atenuadas, pois a energia eletromagnética é transformada em calor por um processo irreversível. Em geral, metais possuem condutividade tão alta que este processo irreversível os torna opacos. Esta baixa penetração é condizente com a alta refletividade, daí sua importância na óptica.

Consideremos um meio isotrópico e homogêneo. No condutor, ρ' , a densidade de carga, pode ser considerada nula. As equações de Maxwell para o condutor ficam:

$$\nabla \times \vec{E} - \frac{\mu'}{c} \dot{\vec{H}} = 0, \quad (2.2.65)$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\varepsilon}{c} \dot{\vec{E}} = \frac{4\pi}{c} \sigma' \vec{E}, \quad (2.2.66)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.2.67)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0. \quad (2.2.68)$$

Onde ε é constante dielétrica do meio, σ' é condutividade específica e μ' é a permeabilidade magnética.

Do modo habitual, aplicando o rotacional em (2.2.65) e substituindo nela a derivada temporal de (2.2.66), a fim de eliminarmos o campo magnético, após alguma álgebra, obtemos a equação de onda para o campo elétrico.

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\mu' \varepsilon}{c^2} \ddot{\vec{E}} + \frac{4\pi\sigma' \mu'}{c^2} \dot{\vec{E}}. \quad (2.2.69)$$

O último termo de amortecimento indica que a onda é progressivamente atenuada enquanto adentra o meio. Considerando que a onda é monocromática do tipo $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega_{onda}t}$ e, logo, $\dot{\vec{E}} = -i\omega_{onda} \vec{E}$, podemos re escrever a equação (2.2.69) como

$$\nabla^2 \vec{E} + K^2 \vec{E} = 0, \quad (2.2.70)$$

onde

$$K^2 = \frac{\omega_{onda}^2 \mu'}{c^2} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma'}{\omega_{onda}} \right). \quad (2.2.71)$$

Esta equação é, em forma, idêntica a de um meio não condutor. Podemos, então, definir nossa constante dielétrica complexa ε' .

$$\varepsilon' = \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma'}{\omega_{onda}}. \quad (2.2.72)$$

O índice de refração complexo, pela definição

$$n' = (\mu' \varepsilon')^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2.73)$$

é dado por

$$n' = n(1 + i\kappa). \quad (2.2.74)$$

Chamamos κ de índice de atenuação ou coeficiente de extinção e lembramos que seu valor, e também o de n , é real. No caso limite em que nossa condutividade é infinita, o índice de refração também diverge. Isto significa que nenhuma onda irá penetrar neste metal. O coeficiente de extinção nos dará a proporção em que uma onda é atenuada dentro do meio. Deste modo, podemos escrever, abaixo, a solução para (2.2.70), considerando

$$K' = \frac{\omega_{onda} n(1 + i\kappa)}{c}.$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega_{onda} n\kappa}{c} z} e^{i\omega_{onda} \left[\frac{n}{c} z - t \right]}. \quad (2.2.75)$$

Sabemos que, em um meio condutor, devemos substituir o índice de refração do substrato por um índice de refração complexo, de modo a incluir a atenuação da onda. Como em nosso método de monitoração da espessura a incidência do feixe de luz é normal, os ângulos de reflexão e refração são nulos. O plano de incidência fica indeterminado e podemos omitir os índices de polarização. Vamos reescrever as expressões para os coeficientes de Fresnel de reflexão, considerando o meio n_2 semi-condutor e a incidência normal.

$$r^{0,1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}. \quad (2.2.76)$$

$$r^{1,2} = \frac{n_1 - n_2(1 + i\kappa_2)}{n_1 + n_2(1 + i\kappa_2)}. \quad (2.2.77)$$

Substituímos as equações acima dentro da expressão para a amplitude de reflexão para duas interfaces, (2.2.48) ou (2.2.50), devido à incidência normal. Obtemos, deste modo, para a refletividade:

$$R = |r^{0,2}|^2 = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos \delta + \zeta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos \delta + \zeta}, \quad (2.2.78)$$

onde

$$\zeta = (n_0^2 - n_1^2)(2n_1n_2\kappa_2 \text{sen}\delta - n_2^2\kappa_2^2 \cos\delta) + (n_0^2 + n_1^2)n_2^2\kappa_2^2. \quad (2.2.79)$$

Percebemos, imediatamente, que quando o valor do coeficiente de extinção é suficientemente baixo, retomamos a expressão para a refletividade entre meios dielétricos (2.2.58). O mesmo ocorre com a derivada primeira e segunda em relação à fase.

$$\frac{dR}{d\delta} = \frac{\left\{ -(n_0^2 - n_1^2) \left[(n_1^2 - n_2^2) - n_2^2\kappa_2^2 \right] \text{sen}\delta + (n_0^2 - n_1^2) 2n_1n_2\kappa_2 \cos\delta \right\} 8n_0n_1^2n_2}{\left[(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos\delta + \zeta \right]^2}. \quad (2.2.80)$$

Como condição para ocorrência de extremo temos $dR/d\delta = 0$, o que leva a solução não trivial

$$\delta = \text{arctg} \left(\frac{2n_1n_2\kappa_2}{(n_1^2 - n_2^2) - n_2^2\kappa_2^2} \right) + m\pi. \quad (2.2.81)$$

Haverá um deslocamento nos extremos, em relação ao caso em que os meios são dielétricos, que dependerá do coeficiente de extinção do meio emergente. Calculando a derivada segunda e utilizando a mesma condição para a ocorrência de um extremo, temos um máximo quando

$$(-1)^m \cos \left[\text{arctg} \left(\frac{2n_1n_2\kappa_2}{(n_1^2 - n_2^2) - n_2^2\kappa_2^2} \right) \right] \times \left\{ (n_0 - n_1) \left[(n_1 - n_2) - \frac{n_2^2\kappa_2^2}{(n_1 + n_2)} \right] + \frac{(n_0 - n_1) 4n_1^4 n_2^3 \kappa_2^2 n_0}{(n_1 + n_2)(n_1^2 - n_2^2 - \kappa_2^2 n_2^2)} \right\} > 0. \quad (2.2.82)$$

E um mínimo quando

$$(-1)^m \cos \left[\arctg \left(\frac{2n_1 n_2 \kappa_2}{(n_1^2 - n_2^2) - n_2^2 \kappa_2^2} \right) \right] \times \left\{ (n_0 - n_1) \left[(n_1 - n_2) - \frac{n_2^2 \kappa_2^2}{(n_1 + n_2)} \right] + \frac{(n_0 - n_1) 4n_1^4 n_2^3 \kappa_2^2 n_0}{(n_1 + n_2) (n_1^2 - n_2^2 - \kappa_2^2 n_2^2)} \right\} < 0. \quad (2.2.83)$$

O sinal da derivada segunda, no caso de um substrato condutor, também dependerá da diferença entre os índices de refração e da paridade dos valores de m , como no caso dielétrico. Novamente, recaímos no caso da refletividade entre meios dielétricos para valores pequenos do coeficiente de extinção. De acordo com um trabalho prévio [13], o índice de refração complexo para um comprimento de onda de $\lambda_0 = 660nm$ é $n' = 3.837 + i0.016$, ou seja, o coeficiente de extinção, para este comprimento de onda, é mais de 200 vezes menor que o índice de refração. Desprezamos, então, o coeficiente de extinção e consideramos nosso meio como sendo dielétrico.

De acordo com (2.2.60), a variação temporal da espessura física está associada aos extremos de refletância entre duas interfaces dielétricas. Como a variação da espessura é negativa em nosso caso, uma vez que o líquido não-Newtoniano flui para fora do disco por ação da força centrífuga, definimos Δh com sinal positivo, conforme mostrado abaixo.

$$\Delta h = h_0 \left\{ 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_0^{\frac{(s+1)}{s}} r_0^{-\frac{(1-s)}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{\frac{s}{s+1}} \right\}. \quad (2.2.84)$$

Para o ajuste dos dados experimentais, precisamos encontrar os valores discretos de t correspondentes aos extremos da refletância e a diferença entre dois tempos consecutivos será proporcional a um quarto do comprimento de onda do feixe de luz incidente. De modo que a equação

$$m \frac{\lambda_0}{4n_1} = h_0 \left\{ 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_0^{\frac{(s+1)}{s}} r_0^{\frac{(1-s)}{s}} \left(\frac{\rho\omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{\frac{s}{s+1}} \right\}, \quad (2.2.85)$$

sendo m inteiro e t discreto, nos servirá para o ajuste destes pontos experimentais.

O comprimento de onda, λ_0 , é conhecido. O índice de refração do meio, n_1 , se mantém, praticamente, constante durante o processo e podemos medi-lo previamente. A posição de medida, r , é fixa próxima ao centro e possui o mesmo valor de r_0 . A densidade do fluido, ρ , e a velocidade de rotação, ω , do substrato são conhecidas. Resta-nos, como parâmetros de ajuste, a espessura inicial, h_0 , a constante reológica, K , e potência, s .

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo faremos uma descrição do equipamento. Discorreremos, brevemente, sobre os principais fatores que influenciam ou não a monitoração da variação da espessura no processo de *spin coating*, bem representadas nas dificuldades que enfrentamos ao tentar realizar a experimentação pela primeira vez. Abordaremos a técnica utilizada na realização das medições e, por fim, apresentaremos as substâncias que elegemos para o teste do modelo de lei de potência.

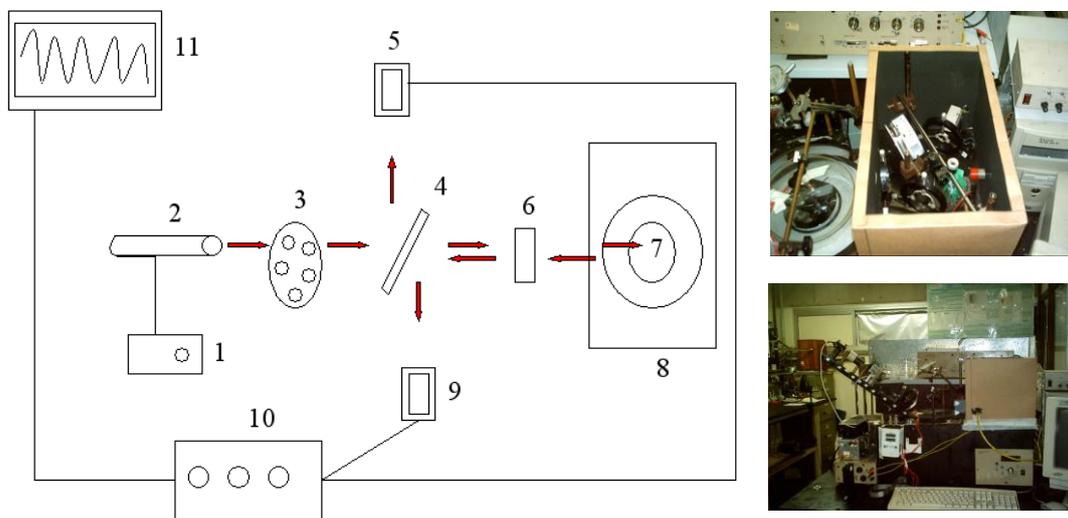


Fig. 3.1 Esq.: Esquema da montagem do *spinner* acoplado ao interferômetro. (1) Fonte; (2) Laser diodo; (3) *Chopper*; (4) Divisor de feixe; (5) Fotodetector de referência; (6) Espelho (45°); (7) Substrato; (8) *Spinner*; (9) Fotodetector de amostra; (10) Amplificador síncrono; (11) Placa de conversora analógico/digital; Dir. acima: Foto superior do equipamento; Dir. abaixo: Foto frontal do equipamento.

O equipamento consiste, basicamente, em um interferômetro de Fizeau sobre um *spinner*. Segundo o esquema abaixo, Fig. 3.1, uma fonte de tensão (1) alimenta um laser de diodo (2), com comprimento de onda $\lambda_0 = 0.66\mu m$ e potência de $5mW$, que incide seu feixe sobre um divisor de feixe (semi-espelho) (4), após passar pelo *chopper* (3). Um dos feixes vai ao fotodetector-fotodiodo de silício de referência (5) e outro feixe segue até um espelho (6) que desvia o feixe e faz com que este incida normalmente sobre o filme substrato (7), que está preso ao *spinner* (8). O sinal reflete no filme substrato, volta pelo espelho até o divisor de

feixe, que o leva até o fotodetector-fotodiodo de silício da amostra (9). Um amplificador síncrono (10) integra e amplifica o sinal analógico para enviá-lo à placa conversora analógico/digital em um computador (11). O sinal é interpretado por um programa em *Lab View* (Anexo D), que interpreta, grafica e salva nossos dados. Os fotodetectores-fotodiodo possuem um difusor antes de seu sensor para melhorar a qualidade do sinal e o substrato está no interior de uma campânula saturada em solvente.

Estando o feixe alinhado e a atmosfera devidamente saturada, basta depositarmos o fluido sobre o centro do substrato, selecionarmos a velocidade desejada e darmos ignição no *spinner*.

No processo de recobrimento por *spin coating*, a quantidade inicial de fluido sobre o substrato, utilizado para fazer o recobrimento, não é relevante próximo ao centro do disco. Olhando para uma série de medidas, nos primeiros instantes, o montante excedente de fluido é rapidamente ejetado do substrato, em um processo turbulento, e só então o escoamento estacionário tem início. Desta forma, a espessura inicial do filme, após o período transitório de ejeção de massa, é praticamente a mesma para uma bateria de medidas com os parâmetros experimentais mantidos fixos. Mesmo assim, tomamos o cuidado de depositar sempre a mesma quantidade de fluido sobre o substrato, uma quantidade pequena de *1ml*, através de uma pipeta de precisão. A espessura de *1ml* de fluido sobre um substrato é da ordem de *1mm*. Isto é maior que a ordem das espessuras iniciais ajustadas, para o regime estacionário, que é da ordem de 1 a $10\mu m$. Além disto, como os períodos iniciais costumam ser turbulentos, não sabemos como a quantidade de fluido influi neste período. Sabemos somente que, independentemente do montante de fluido colocado inicialmente sobre o substrato, todas as medidas, para uma dada configuração experimental, tendem a uma mesma ordem de grandeza da espessura inicial em regime estacionário. Este período turbulento, de ejeção de massa, tem duração média de *1s* a *2s* para a quantidade depositada de *1ml*.

Em regime estacionário de fluxo do fluido, o processo mostra-se reprodutível, perdendo sua memória da espessura inicial após alguns instantes. Esta reprodutibilidade, para fluxo estacionário, será atestada no próximo capítulo, através da análise quantitativa do tempo característico definido anteriormente.

Uma característica da aplicação de pouco fluido sobre o substrato, é o surgimento de reentrâncias, “dedos”, nas quais há fluxo preferencial para a extremidade. Quando temos quantidades grandes de fluido, todo o substrato é coberto uniformemente pelo fluido. Mas para pequenas quantidades parece haver um fluxo preferencial através destes caminhos. Isto não constitui um problema, uma vez que realizamos nossa medida próximo ao centro de rotação do substrato, que está recoberto. Estarmos próximos ao centro representa uma grande vantagem neste tipo de medida, pois o fluxo, geralmente, é estacionário nesta região, estando livre de ondulações e perturbações que geralmente ocorrem fora do centro. Além disto, a influencia da precessão do substrato devido à rotação é menor nesta região e muito maior nas extremidades. Isto sem considerarmos a incorporação do efeito da força de Coriolis no modelo, por estarmos fora do centro. No entanto, o modelo de lei de potência possui uma divergência da viscosidade no ponto $r = 0$, no qual a espessura, teoricamente, possuiria uma singularidade. Veremos, no anexo B, que a inomogeniedade teórica da espessura, gerada pela singularidade, estará restrita a uma pequena área ao redor do centro do disco, de acordo com nossa solução; porém, há um resultado que pode contrapor esta afirmação.

A aceleração rotacional do substrato, segundo a literatura [6], é irrelevante para a espessura final do filme. Isto não é verdade, em nosso experimento, para casos limite. Uma aceleração lenta demais faria com que captássemos máximos e mínimos de refletância enquanto o substrato ainda acelera e não em uma velocidade de rotação fixa. Por outro lado, uma aceleração muito brusca quebra nosso fluxo estacionário na região central. Acelerações bruscas quase sempre impossibilitam nossas medidas, já que as refletâncias, nestes casos, apresentam um perfil distorcido. Em nossa primeira montagem experimental não possuíamos controle de aceleração. Este era feito manualmente, girando o botão de controle da velocidade até a velocidade desejada. Tínhamos o cuidado de não acelerar, nem rápido demais, nem devagar demais, o que nem sempre era possível. O principal problema é que o método manual gerava um erro grande na velocidade final. O novo aparato construído possui controle de aceleração e velocidade. O grande problema é que o novo sistema de aquisição ficou tão rápido e pouco ruidoso, que passamos a captar nossos primeiros extremos logo após acionarmos o *spinner*. Precisamos ter muito cuidado para encontrarmos uma aceleração rápida e que ao mesmo tempo não comprometa o fluxo estacionário no centro. Após algumas tentativas achamos a aceleração ideal para nosso caso, 0 a 1000rpm em 0.33s .

Anteriormente, nossa taxa de aquisição de dados se limitava à quantidade máxima de ciclos internos que nosso multímetro da *Hewlett Packard* era apto a realizar. O multímetro fazia a conversão analógico-digital, da razão entre o sinal de medida e referência, para o computador e realizava cerca de um ciclo a cada $10^{-2}s$. Não havia modulador em nosso equipamento, por isto, em relação às medidas atuais, o sinal era muito ruidoso. Conseguíamos captar os primeiros extremos de refletância após $7s$ de medida, na melhor hipótese. Com isto, perdíamos muitos pontos experimentais, o que gerava muita especulação na hora do ajuste. Com a implementação de um amplificador síncrono, com vários modos de ganho, na entrada, filtro e saída, e de um modulador (*chopper*), capazes de uma frequência de operação que vai de $1KHz$ até $5KHz$, juntamente com uma placa conversora analógico-digital, modelo PCI-DAS 1000 da *Mesurement Computing Corporation*, com 8 canais diferenciais e capaz de uma taxa de aquisição de $3.5KHz$, fomos capazes de captar os primeiros extremos após $2s$ da ignição do *spinner*. Os modos de ganho do amplificador colaboraram para isto, pois amplificam o sinal de referência de 1.25 a 100 vezes e o sinal de amostra de 1 até 10^7 . O amplificador possui, ainda, um divisor analógico de sinal com a relação “ $10 * \text{amostra/referência}$ ”. O tempo de integração do amplificador é ajustável de $1ms$ até $100ms$. A fim de reduzir ainda mais o ruído, aterrmos todos os componentes do equipamento. Com alterações simples, melhoramos consideravelmente a taxa de aquisição e o nível de ruído. Nesta operação, ao ajustarmos a amplificação, temos que cuidar para não superar o limite de voltagem da placa de aquisição, que é de $\pm 10V$.

Quanto à precessão, este é um dos fatores de maior complicação da medida. A precessão é claramente visível no gráfico da refletância. No equipamento anterior, possuíamos um sistema de amortecimento, ligado ao motor, no intuito de reduzi-la. O grande disco metálico, que servia de suporte para o substrato, e o motor antigo não colaboravam para isto. Praticamente usávamos uma régua de precisão, com erro de meio décimo de milímetro, e girando o *spinner* vagarosamente, captávamos desníveis. O acerto era feito mecanicamente e nunca conseguimos eliminar o fenômeno satisfatoriamente. No novo equipamento, eliminamos o sistema de amortecimento, trocamos o disco metálico por um de vinil e adquirimos um motor novo, capaz de $5500rpm$. Devido à boa usinagem da peça de vinil e a pouca vibração do motor, intervenções mecânicas no sistema não foram necessárias, pois as variações entre os desníveis na superfície do substrato, estando este rotando, não chegam a um décimo de milímetro. O sinal da precessão é imperceptível e se confunde com o sinal de

ruído da refletância.

Um motor de maior velocidade final possibilita um maior número de medidas. Constatamos que quanto maior a velocidade melhor a qualidade da medida. O novo motor faz 1500rpm a mais que o antigo. Isto nos possibilitou realizar medidas com concentrações de nosso soluto que até então não eram possíveis. Melhoramos, também, as medidas para as concentrações utilizadas anteriormente. O controle de velocidade do novo motor foi calibrado por meio de um osciloscópio e por sensores magnéticos acoplados ao disco. Este apresentou oscilações de velocidade menor que 1rpm e extrema coerência com o mostrador digital de velocidade.

Como solvente para nossas soluções químicas, utilizamos água. A evaporação, deste modo, faz parte do processo e pode ocorrer durante todo ele. Existem modelos [4,5,11] que incorporam o fenômeno de evaporação no *spin coating*, mas isto só traria uma variável a mais em nosso processo. Optamos por saturar a atmosfera com água e suprimir a evaporação. Claro que não é um trabalho fácil, pois a evaporação nunca é totalmente extinta. Montamos uma campânula sobre o disco do *spinner*, com um tamanho suficiente para comportar um grande número de esponjas encharcadas de água. Montamos também um sistema de vedação para que a água não atingisse o motor do *spinner*. A monitoração da umidade é feita através de um higrômetro interno à campânula. Após cerca de três horas, a umidade relativa chega a 99% , suficiente para suprimir consideravelmente a evaporação. A constatação da baixa evaporação pode ser feita através de uma medida de refletância. Em condições ambientes, o filme seca muito rapidamente sobre o substrato, em contraponto com a atmosfera saturada. A vantagem na escolha da água é baixa pressão de vapor, que possibilita que nossa rústica campânula atinja grandes valores de saturação. Outra vantagem, é que o higrômetro já vem regulado de fábrica para medir a saturação de água.

O bom alinhamento óptico é essencial para uma boa medida, especialmente em nosso aparato, pois a vibração do motor pode gerar algum desalinhamento. Alguns itens mais críticos, como o espelho que desvia o feixe de laser para o centro do substrato, necessitam de algum tipo de sistema de amortecimento. Para estes a colocação de um material emborrachado entre eles e seus suportes foi suficiente para minimizar a vibração.

Posicionamos nossos detectores, espelhos e lentes de modo a ter a melhor razão sinal-referência possível. O sistema óptico de nosso equipamento é totalmente recoberto, exceto pelo disco do *spinner*, isto minimiza qualquer contaminação da luz vinda de fora.

Outro aspecto importante, na monitoração da espessura óptica, é o contraste dos índices de refração. Segundo a equação para refletância (2.2.58), quanto maior o contraste entre os índices do substrato e do filme ou entre os índices do meio incidente e do filme, maior a amplitude do sinal da refletância. Como estamos interessados, no futuro, em utilizar qualquer variedade de fluido, temos que carregar este contraste entre os índices do substrato e do filme, pois nem sempre a diferença entre os índices do meio incidente (ar) e do filme será considerável. Por esta razão escolhemos um substrato circular (*wafers*) de silício puro com $n' = 3.837 + i0.016$, no comprimento de onda do laser. Se considerarmos uma camada de SiO_2 , devido a oxidação, o índice complexo toma o valor $n' = 3.82 + i0.1368$, conforme calculado no anexo C. O coeficiente de extinção ainda pode ser desconsiderado da refletância, por ser mais de vinte vezes menor que o índice de refração. Um substrato de vidro, por exemplo, possui, em média, $n = 1.5$, o que é muito próximo ao índice dos filmes aqui utilizados.

Resolvidos os pequenos percalços, nos concentramos em encontrar os fluidos que são candidatos ao nosso experimento. Estes fluidos precisam ter como principal característica uma tensão de cisalhamento não newtoniana, que segue lei de potência. Seus índices de refração precisam ser constantes do processo, ou o monitoramento óptico detectará variações da espessura óptica referentes a alterações dos índices no decorrer do escoamento. Preferencialmente escolheremos fluidos que já tenham sido abordados na literatura; deste modo, teremos condições de comparar nossos resultados, principalmente, no que se refere ao valor de suas propriedades reológicas. Outros critérios para escolha são: não toxicidade dos materiais, baixo preço e facilidade em realizar sua síntese, pois processos de síntese complicada, geralmente, levam ao erro.

Os candidatos que melhor combinam estas condições são o CMC (Carboxi Metil Celulose), o HPMC (Hidroxi Propil Metil Celulose) e o HEC (Hidroxi Etil Celulose). Apesar de não termos conhecimento de terem sido aplicados no processo de *spin coating*, o CMC já foi usado em processo de recobrimento por *dip coating* [19], e o CMC e HEC já apareceram

na literatura [20] para exemplificar fluidos que seguem lei de potência. Todos são solúveis em água, e suas sínteses são, relativamente, simples. São extremamente baratos, já que são usados em larga escala nas indústrias de cosméticos e de alimentos. E, pela mesma razão, não são tóxicos, o que facilita sua manipulação.

Abaixo seguem as especificações técnicas de fábrica do CMC 3000, utilizado em nosso experimento.

CMC

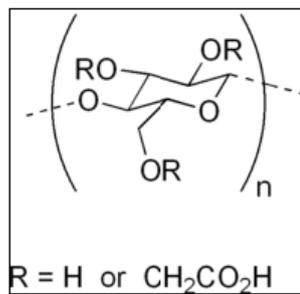


Fig. 3.2 Fórmula estrutural do CMC (Carboxi Metil Celulose).

Funcionalidade:

Espessante, estabilizante, ligante, agente de suspensão, retentor de água e controlador de reologia (tixotropia, por exemplo).

Descrição do Produto:

É um polímero aniônico derivado da celulose, solúvel em água.

Principais Propriedades:

Forma filmes resistentes a óleos, graxas e solventes orgânicos, em água fria ou quente, é fisiologicamente inerte.

Especificações:

Grau de substituto: 0.2–1.5 .

Perda na secagem: 10.0% máx.

Pureza: 99.5% mín.

pH: 6.5 ~ 8.5

Umidade: 8.0 máx.

Validade:

1 ano a partir da data de fabricação.

Aplicações:

Sorvetes, refresco em pó, coberturas, molhos, panificação, leite de cocô, sobremesas, xaropes, dietéticos, papel de parede, adesivos de látex, adubo foliar, refratários, esmaltes, creme dental, xampus, cremes e loções, géis, adesivos para dentaduras, cápsulas, sabão em pó, eletrodos, engomagem, tintas, massa corrida.

Especificações Técnicas de fábrica do HPMC Methocel E4M – Premium.

HPMC

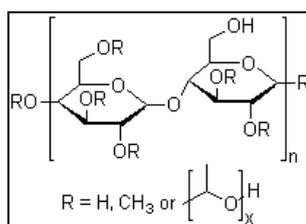


Fig. 3.3 Fórmula estrutural do HPMC (Hidroxi Propil Metil Celulose).

Funcionalidade:

Agente de revestimento, cobertura; formador de película; agente estabilizador; agente de solução; unificador de comprimidos; agente de incremento da viscosidade.

Descrição do Produto:

A farmacopéia européia (PhEur) de 1992 descreve o HPMC como uma parte da Celulose orto-metilada e da Celulose orto-(2-hidropropilada). Ele é encontrado em diversas graduações que variam em viscosidade e em quantidade para substituição.

Principais Propriedades:

O HPMC é encontrado em forma de pó ou grânulos, com diversas graduações de tratamento superficial, e também solúvel em água fria.

Especificações:

Acidez/alcalinidade:

pH: 5.5–8.0 para uma solução aquosa ág/ág a 1% .

Cinzas: 1.5–3.0% , dependendo da graduação

Temperatura de auto-ignição: 360°C .

Densidade: 0.5–0.7 g/cm³ para revestimento farmacêutico.

Ponto de Fusão: (arenitos) entre 190–200°C ; carvões (animal) entre 225–230°C .

Temperatura de transição do vidro fica entre 170–180°C .

Quantidade de umidade: o HPMC absorve umidade atmosférica.

Solubilidade: solúvel em água fria, formando uma solução coloidal viscosa; praticamente insolúvel em clorofórmio, etanol e éter, mas solúvel em misturas de etanol e diclorometano.

Gravidade Específica: 1.26 .

Validade:

1 ano a partir da data de fabricação.

Aplicações:

O HPMC é amplamente utilizado em formulações farmacêuticas para usos tópico e oral. Usado como unificador de comprimidos, em revestimento tipo película. Usado como agente suspensor e espessante em formulações para uso tópico, agente emulsificante, suspensor e estabilizante para gel e pomadas. Somado a tudo isto, é usado como adesivo em fitas de plástico e como agente umectante para lentes de contato duras.

Especificações técnicas para HEC Natrosol pó 250 HHR (hydroxyethylcelulose).

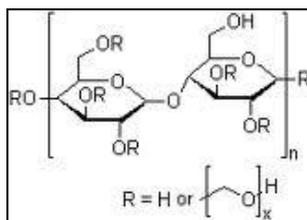
HEC

Fig. 3.4 Fórmula Estrutural do HEC (Hidroxi Etil Celulose).

Funcionalidade:

Adjuvante farmacêutico.

Descrição do Produto:

2-hidroxietílico da celulose. Pó ou grânulos, branco, branco amarelado ou branco acinzentado, inodoro.

Principais Propriedades:

Polímero de caráter não-iônico, que consiste quimicamente na hidroxietil celulose.

Especificações:

Estado físico: sólido.

Forma: pó fino com aspecto granulado.

Cor: branco a levemente amarelado.

Odor: característico de éter celulósico.

pH: não aplicável ao sólido (o pH da solução aquosa a 2% é de 6.5 a 8.5).

Temperatura de decomposição: 205 – 210°C .

Ponto de fulgor: não aplicável, pois o produto é um sólido.

Temperatura de auto-ignição: 370°C .

Limites de explosividade

- Inferior (LEI): 156g/m³ .

Densidade: 0.6g/cm³ (densidade aparente).

Solubilidade: solúvel em água. Insolúvel em solventes orgânicos.

Validade:

1 ano a partir da data de fabricação.

Aplicações:

Agente espessante altamente eficiente e compatível ao espessamento de xampus à base de tensoativos aniônicos (particularmente lauril sulfato de sódio), apresentando excelente aplicabilidade à formulação de xampus, sabonetes líquidos e cremosos e condicionadores capilares. Além do espessamento que confere à fase aquosa das formulações através de

ligações hidrogeniônicas, Natrosol confere aos xampus excelentes propriedades de estabilidade à temperatura ambiente. O Natrosol pode ser utilizado para suspender, estabilizar, gelificar, solidificar, conferir propriedades retensoras de água e formadoras de filme, enfim, para modificar a viscosidade de soluções aquosas. Tendo em vista a influência negativa que os sais dissolvidos em água podem conferir à viscosidade das soluções, por diminuírem a hidratação das moléculas do polímero, recomenda-se utilização de água destilada ou deionizada às formulações contendo Natrosol.

Estamos interessados em testar diferentes concentrações de massa de CMC, HPMC e HEC em água, com diferentes velocidades de rotação do substrato, a fim de analisarmos como se comportam as constantes reológicas, potências e espessuras iniciais em cada caso. Temos um limite inferior e superior de concentração de massa que possibilitam a medida. Acima de 0.5% de massa de CMC, de HPMC e de HEC em água, a mistura torna-se muito viscosa, de aparência gelatinosa, e temos um perfil ruidoso ou sem presença de extremos na refletância. Não sabemos se isto decorre pelo fato do fluxo deixar de ser estacionário para estas concentrações, no caso de ruído excessivo, ou devido à sensibilidade de nosso aparato para cadeias poliméricas muito grandes, que dispersariam luz, impossibilitando a visibilidade de extremos. Abaixo de 0.1% de massa de CMC e 0.2% de massa de HPMC e HEC em água, o filme polimérico não adere sobre o substrato e escoia rapidamente para fora, não chegando a apresentar mais que três extremos na refletância. Trabalhando com este limite, escolhemos concentrações distintas para trabalharmos: 0.1% , 0.2% e 0.5% de massa de CMC em água e 0.2% e 0.5% de massa de HPMC e HEC em água. A escolha das concentrações limites é óbvia, testar no limite o nosso método de monitoração. Já a concentração de 0.2% , para o CMC, foi escolhida por possibilitar alguma comparação com os outros polímeros. Infelizmente não encontramos, nos métodos previamente utilizados [20] para cálculo de viscosidade do CMC, concentrações abaixo de 0.7% . Tão pouco havia concentrações similares de HPMC, como as aqui utilizadas. A concentração de 0.5% de HEC em água já foi utilizada, mas, como mostraremos no próximo capítulo, as duas medidas apresentam grandes diferenças nos valores de potência e constante reológica.

O procedimento de síntese de nossas concentrações é relativamente simples. Colocamos a concentração desejada de massa de CMC em água, através de uma balança de precisão. Recobrimos o recipiente para evitar evaporação. Com um misturador magnético, à

temperatura de 30°C , homogeneizamos a mistura por duas horas. Resfriamos e filtramos em um filtro de poros de $1\mu\text{m}$. Refiltramos em um filtro de 5nm . Por fim, colocamos o recipiente dentro de outro com ultra-som, para quebrar as bolhas e moléculas maiores, por uma hora. Resfriamos a temperatura ambiente do laboratório, que varia entre 22.4°C e 22.8°C , dependendo da quantidade de pessoas na sala, e estamos prontos para realizar a medida. A próxima etapa é caracterização do índice de refração e da densidade das concentrações dos polímeros.

Pela nossa experiência com trabalhos anteriores [19], sabemos que não há variação significativa do índice de refração, para as concentrações de CMC, durante o escoamento, em atmosfera satura. Supomos, a princípio, que isto é verdade para os outros polímeros. Nos limitamos a medir, previamente, o índice de refração através de um refratômetro Abbe, modelo *RL3*, da marca *PZO-warszawa*, com $T = 22.6^{\circ}\text{C}$. Os resultados serão mostrados na próxima secção. Basta dizer que usamos o índice de refração da água pura, $n = 1.3330 \pm 0,0005$, como referência e para calibração do equipamento.

Em relação à densidade, foi utilizada uma pipeta de precisão de grande capacidade, 1ml e incerteza menor que $1\mu\text{l}$, devidamente calibrada, para determinação do volume. A massa foi medida através de balança de precisão com acurácia de um décimo de milésimo de grama. Cada medida foi repetida dez vezes e os resultado das médias harmônicas e desvios padrões serão devidamente mostrados na próxima secção.

Por fim, a limpeza do substrato é feita pelo próprio orifício por onde passa o feixe laser e por onde depositamos o fluido. Abrir a tampa de nossa atmosfera saturada em água demandaria muito tempo. Como os polímeros utilizados são solúveis em água, aplicamos grandes quantidades desta e, com o auxílio de uma haste de papel descartável, retiramos o excesso. A limpeza do substrato é visível a olho nu e também pode ser aferida pelo sinal característico de refletância, quase livre de ruído, que o substrato limpo produz.

4. Resultados e Considerações

Nesta seção, iniciaremos apresentando os índices de refração e densidades dos fluidos utilizados neste trabalho, obtidos conforme a descrição da seção anterior, seguindo com a medida de calibração do equipamento, na qual foi utilizado um óleo mineral já testado no processo de spin coating [15]. Por fim, apresentaremos os resultados obtidos, em tempo real e *in situ*, para as diversas concentrações em água de CMC, HPMC e HEC, através do método da monitoração da espessura óptica. Discutiremos as características gerais destas concentrações, no perfil da refletância e na variação da espessura, bem como suas particularidades. O ajuste da curva teórica, sobre os dados experimentais, permitirá a obtenção das potências e constantes reológicas das concentrações. Utilizando estes dados, poderemos inferir sobre a reprodutibilidade do processo, através dos valores dos tempos característicos.

Os índices de refração, n , e densidades, ρ , do óleo mineral e das concentrações de massa em água dos polímeros são apresentados abaixo, na tabela Tab. 4.1. Os índices de refração, claramente, aumentam com a concentração de massa dos polímeros enquanto as densidades se mantêm praticamente constantes.

Tab. 4.1 Densidades, desvio padrão das densidades e índices de refração do óleo mineral OP20 e das concentrações de massa em água de CMC, HPMC e HEC.

<i>Substância</i>	$\rho(g/ml)$	N
OP20	0.839 ± 0.008	1.4690 ± 0.0005
0.1% wt CMC	0.999 ± 0.003	1.3332 ± 0.0005
0.2% wt CMC	1.007 ± 0.007	1.3333 ± 0.0005
0.5% wt CMC	1.002 ± 0.002	1.3337 ± 0.0005
0.2% wt HEC	1.017 ± 0.009	1.3332 ± 0.0005
0.5% wt HEC	1.014 ± 0.003	1.3340 ± 0.0005
0.2% wt HPMC	1.015 ± 0.001	1.3333 ± 0.0005
0.5% wt HPMC	1.009 ± 0.003	1.3339 ± 0.0005

Para testar a capacidade de nosso equipamento em realizar medidas de variação de espessura, através de interferometria óptica, faremos uma medida de referência com um óleo newtoniano, OP20, previamente estudado por Horowitz *et al.* no processo de *spin coating* [15]. Uma vez que sua viscosidade e potência são bem conhecidas e já foram obtidas pelo

mesmo método, a comparação destes parâmetros nos permitirá avaliarmos a eficiência de nosso equipamento. Como o óleo é Newtoniano, ele deve obedecer à equação (2.1.40). A equação para o ajuste é dada pela (2.2.85), considerando a potência $s=1$. A viscosidade cinemática do óleo, definida como $\nu = \mu/\rho$, é conhecida de fábrica, $\nu = 0.37St$ à $22^\circ C$, e foi a mesma obtida por Horowitz *et al.* [15]. Salientamos que todas as unidades estarão representadas no SI (Sistema Internacional) e serão calculadas em MKS (Metro, Kilo, Segundo). Preferimos mostrar a viscosidade cinemática no caso Newtoniano no CGS (Centímetro, Grama, Segundo) para facilitar a comparação.

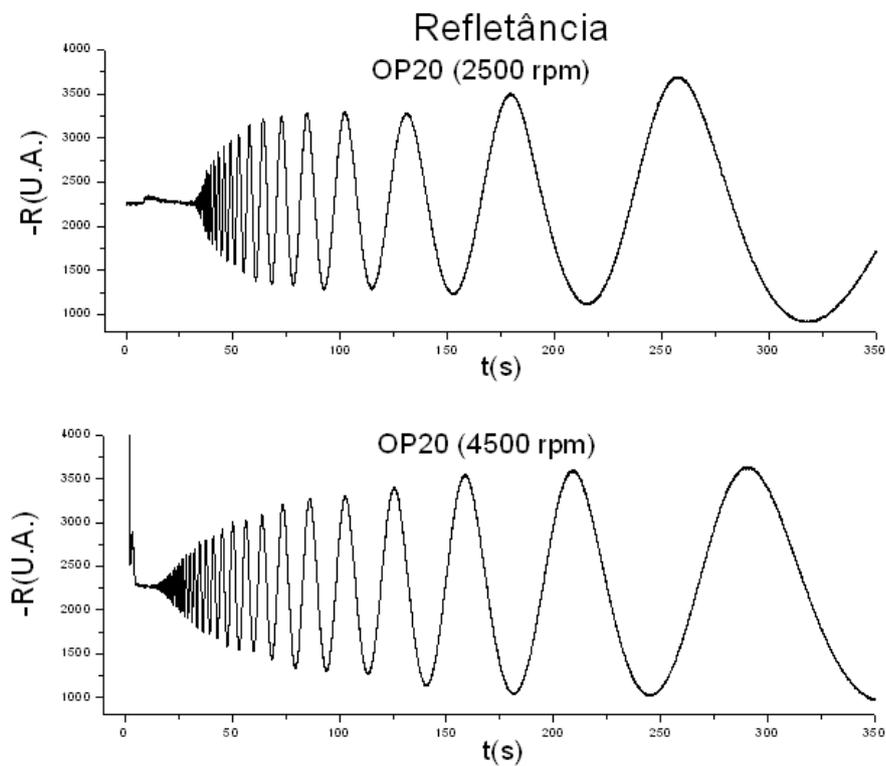


Fig. 4.1 Perfil da Refletância para o óleo OP20 (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

As medidas de refletância do óleo Newtoniano OP20, nas velocidades de rotação de $\omega = 2500rpm$ e $\omega = 4500rpm$, são apresentadas na Fig. 4.1. As unidades para refletância são arbitrárias e seu perfil está invertido devido à inversão de polaridade de nosso amplificador. O erro na determinação dos extremos, no gráfico da refletância, Fig. 4.1, ficou na ordem $O(10^{-2})$. O mesmo é verdade para todos os perfis de refletância que seguem.

Os resultados da Fig. 4.1 representam uma série de cinco medidas para cada velocidade de rotação, onde o perfil da refletância é, praticamente, o mesmo em todas elas.

Notamos que há um período inicial sem a presença de extremos, que decresce com o aumento da velocidade angular. Esta região, com a aparência de uma reta horizontal, representa o fluxo estacionário do fluido, pois não há indícios de grandes variações na espessura, como no período anterior, onde a refletância cresce muito rapidamente (visto no perfil da refletância para $4500rpm$). Ocorre que a taxa de aquisição de nosso equipamento não é suficiente para captar as oscilações da refletância e, logo, os extremos. O período anterior transiente, possivelmente turbulento, com grande aumento do valor da refletância, representa uma grande ejeção de massa do substrato. Tipicamente, este período de grande ejeção de massa, não ultrapassa $2s$.

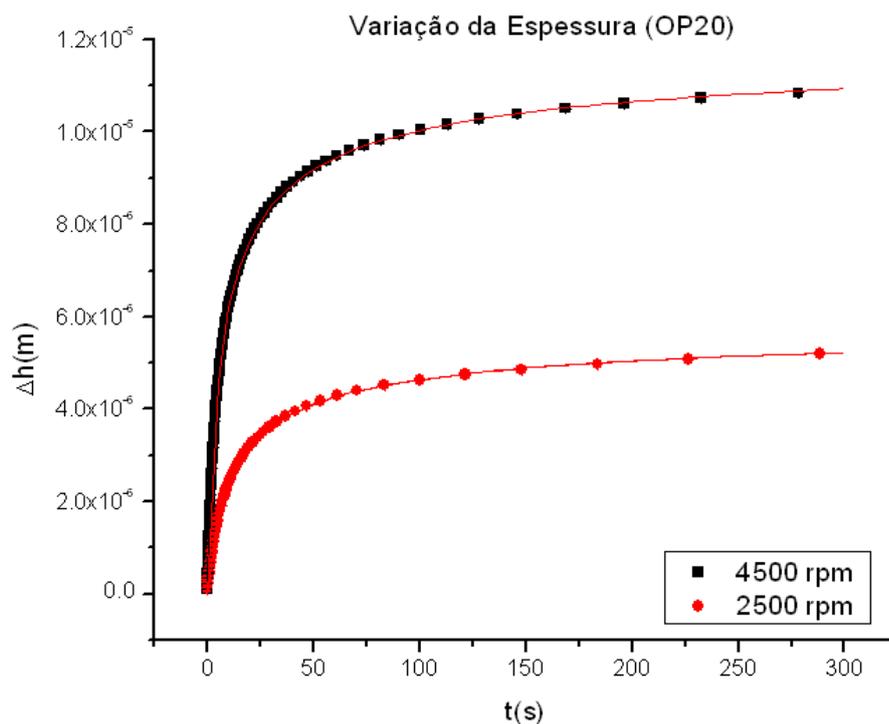


Fig. 4.2 Variação temporal da espessura física para o óleo OP20.

A tendência do óleo é apresentar uma variação de espessura maior para maiores velocidades. Isto é exatamente o que observamos na Fig. 4.2, que representa a variação temporal da espessura física durante o processo de spin coating, onde os extremos da refletância foram capturados e associados a uma variação da espessura pela equação (2.2.60).

Os resultados, de acordo com a equação (2.2.85), para uma temperatura ambiente de $T = 22.6^{\circ}\text{C}$, para as espessuras iniciais e para as viscosidades cinemáticas podem ser vistos na tabela abaixo, Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Viscosidade cinemática, ν , e espessura inicial, h_0 , em estado estacionário, para o óleo OP20.

$\omega(\text{rpm})$	$H_0(\mu\text{m})$	$\nu(\text{St})$
2500	6.06 ± 0.03	0.363 ± 0.009
4500	12.32 ± 0.02	0.364 ± 0.007

As viscosidades cinemáticas abrangem o valor esperado, que é de $\nu = 0.37\text{St}$. Talvez, devido à temperatura ambiente um pouco mais alta de nossas medidas, o valor da viscosidade aferida tenha ficado um pouco abaixo do esperado. Já o valor da espessura inicial aumentou conforme a velocidade de rotação. A espessura inicial corresponde à espessura da ocorrência do primeiro extremo, após o regime estacionário de escoamento ser alcançado, já que toda a contagem de extremos, correspondentes a múltiplos de quarto de onda, se dá a partir dele.

Pela proximidade dos valores obtidos para viscosidade, em ambas frequências de rotação, com o valor esperado de fábrica para o óleo OP20, consideramos que o aparelho é funcional e apto para determinar os valores das constantes reológicas. Podemos então seguir para o caso não newtoniano.

Vamos agora tratar do CMC, fluido não newtoniano que segue Lei de Potência. Cada resultado representa, na verdade, uma série de cinco medidas realizadas nas mesmas condições. Os perfis da refletância e da variação de espessura são muito parecidos, para estas séries de medidas, e os valores das potências e das constantes reológicas são, praticamente, os mesmos. Todos os erros, na determinação dos extremos, ficaram da mesma ordem que o caso Newtoniano.

Conforme vimos anteriormente, a equação de ajuste, para o caso de Lei de Potência, é dada pela equação (2.2.85), fazendo $s = 1$. Percebemos que, agora, temos uma dependência em posição na equação de ajuste. Como a posição r_0 é totalmente arbitrária, escolhemos para

ela o mesmo valor, da posição de medida, r . Carregamos, assim, nossa dependência na posição de medida na parte entre colchetes da equação (2.2.85). Definimos nossa posição de medida pela incerteza no posicionamento do laser no centro de rotação do substrato. A seção reta de nosso feixe de laser é muito pequena, provavelmente menor que $0.1mm$, mas nossa técnica de centrar o feixe de laser possui erro visual de $e = \pm 0.5mm$. Escolhemos para nossa posição de medida no ajuste o ponto mais afastado, $r = 0.5mm$. Isto pode não representar a realidade, mas um valor muito menor para esta posição, por exemplo $r = 0.01mm$, altera muito pouco o valor das outras constantes, ficando esta diferença dentro da margem de incerteza. Claro, por questões óbvias, que evitamos o ponto $r = 0$. Realizamos uma simulação do perfil da espessura no anexo B.

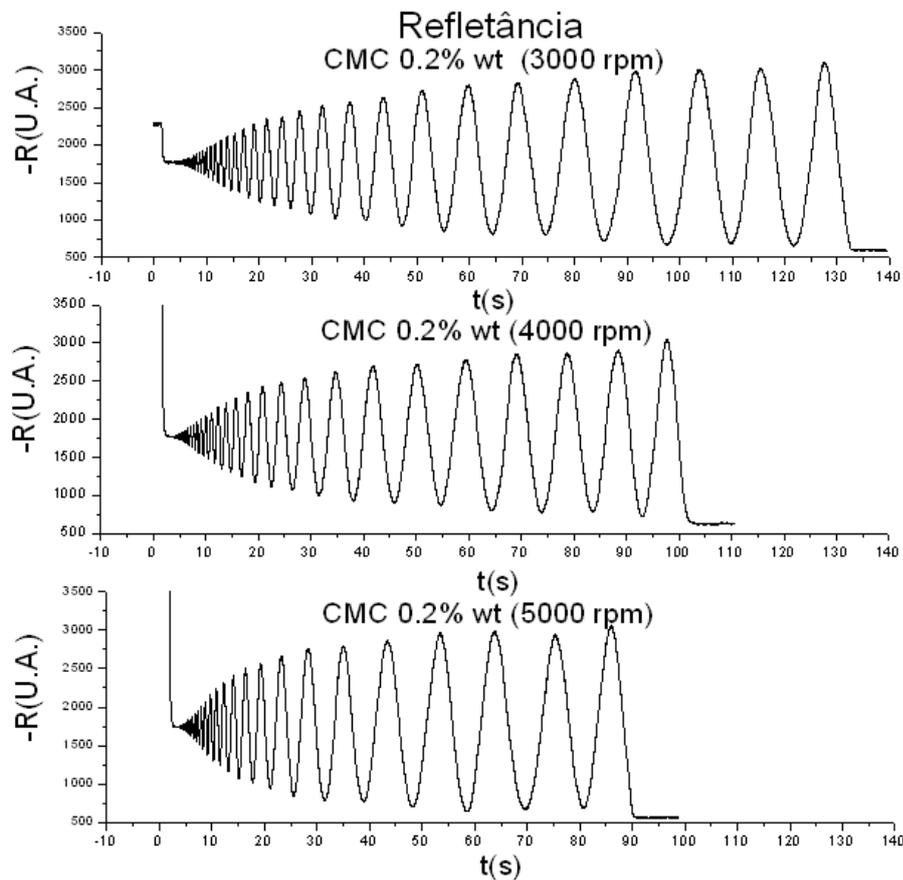


Fig. 4.3 Perfil da Refletância para 0.2% wt de CMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

O perfil da refletância para uma concentração de 0.2% wt de CMC em água, para diversas velocidades de rotação, é mostrado na Fig. 4.3.

Olhando para os tempos iniciais da Fig. 4.3, o período de regime estacionário sem ocorrência de extremos, no caso de lei de potência, é menor que no caso newtoniano. O CMC, para tempos posteriores, apresenta uma interrupção de sinal interferométrico, que ocorre mais cedo para velocidades angulares maiores. Como veremos, no anexo C, através da elipsometria, este súbito aumento na refletância representa uma completa evasão do fluido sobre o substrato, ou a adesão residual de uma camada muito fina de fluido sobre ele. A amplitude do sinal da refletância claramente aumenta com o passar do tempo, até chegar a um patamar, onde se torna constante. Este período de crescimento com o maior distanciamento temporal entre os extremos, possibilita que a taxa de detecção do equipamento capture mais da amplitude da refletância, ou seja, que a velocidade de aquisição seja suficiente para a determinação dos extremos. Isto segue até que a taxa de aquisição consiga captar as amplitudes de refletância em sua totalidade. O mesmo comportamento será visto em todos os perfis de refletância posteriores. Para avaliarmos o escoamento, vamos olhar para a variação da espessura, Fig. 4.4.

A variação da espessura tende a decrescer com o aumento da velocidade angular, ao contrário do que ocorre com o óleo Newtoniano. Nesses casos, há uma ejeção de massa maior para velocidades angulares maiores no período transiente. Esta tendência pode ser vista nas tabelas que virão abaixo, com a redução da espessura inicial à medida que aumentamos a velocidade angular. A velocidade angular, em nosso procedimento, está muito mais associada à curvatura, que também será caracterizada pela potência e pela constante reológica, do que com a variação da espessura em si, em nosso gráfico.

Um aspecto interessante, a salientar, é que os pontos finais em nossa curva fogem do ajuste teórico. Uma possibilidade é que a variação da velocidade com a altura (taxa de cisalhamento) é tão pequena, neste período, que nosso modelo não contempla esta condição, jogando nosso ajuste para baixo dos pontos experimentais.

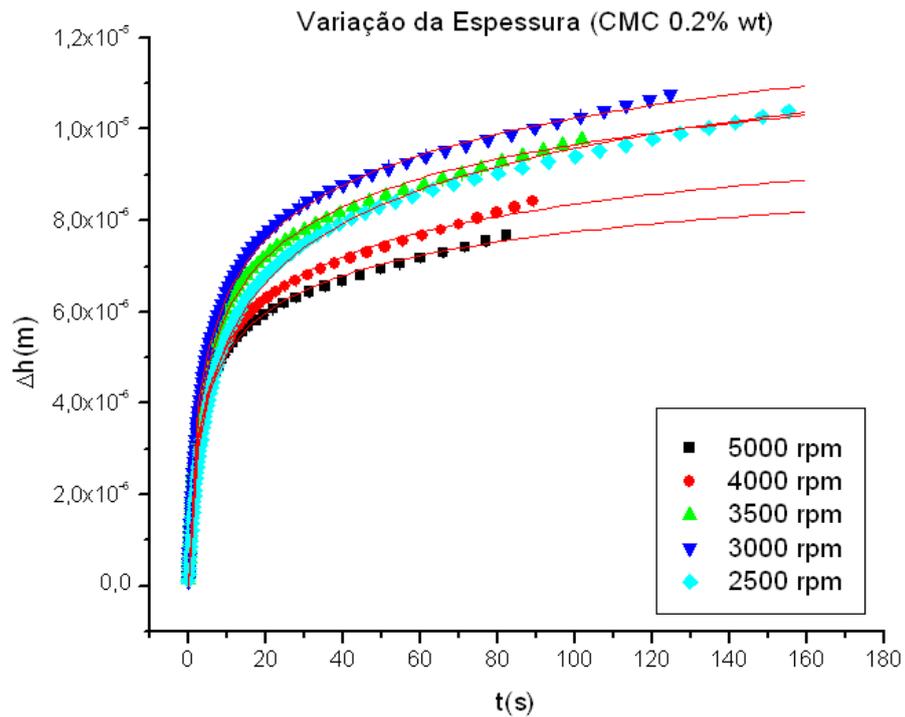


Fig. 4.4 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de CMC em água.

Conforme vimos anteriormente, o modelo de Carreau não possui esta divergência da viscosidade quando a taxa de cisalhamento vai a zero. No entanto, o modelo de Carreau não possui solução analítica. Quando a taxa de cisalhamento é muito pequena, este modelo recai no caso newtoniano. Infelizmente os pontos experimentais fora da curva são insuficientes para ajustarmos com precisão a equação newtoniana. Existem vários ajustes que caberiam nestes pontos; logo, este procedimento seria improdutivo.

Outra hipótese, é que haveria uma ejeção de água do polímero, à medida em que a espessura torna-se muito pequena e isto causaria um aumento no índice de refração, já que ele varia com a concentração de CMC, desviando os dados para cima da curva teórica. Uma possibilidade, para aferirmos o que ocorre nesta região, seria implementarmos uma monitoração polarimétrica do índice de refração em tempo real em nosso equipamento. Isto potencializaria sua possibilidade de utilização.

A tabela abaixo, Tab. 4.3, mostra os valores das espessuras iniciais, h_0 , da potência, s , e da constante reológica, K , para a concentração de 0.2% wt de CMC em água.

Tab. 4.3 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de CMC em água.

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^s)
2500	33 ± 2	0.083 ± 0.007	0.023 ± 0.002
3000	27 ± 2	0.11 ± 0.01	0.023 ± 0.003
3500	21 ± 1	0.14 ± 0.01	0.022 ± 0.002
4000	17 ± 1	0.15 ± 0.02	0.023 ± 0.003
5000	14.5 ± 0.6	0.21 ± 0.02	0.022 ± 0.003

A constante reológica, à qual a viscosidade efetiva está associada, permanece aproximadamente constante, o que é coerente. Toda a curvatura do ajuste, então, é dependente da velocidade angular e da potência. É visível o crescimento da potência com o aumento da velocidade angular. Este comportamento é similar ao caso de *dip coating* [19], onde as concentrações testadas de CMC aumentavam sua potência com o aumento da velocidade de retirada. A tendência de aumento da espessura inicial com a redução da velocidade angular também é perceptível.

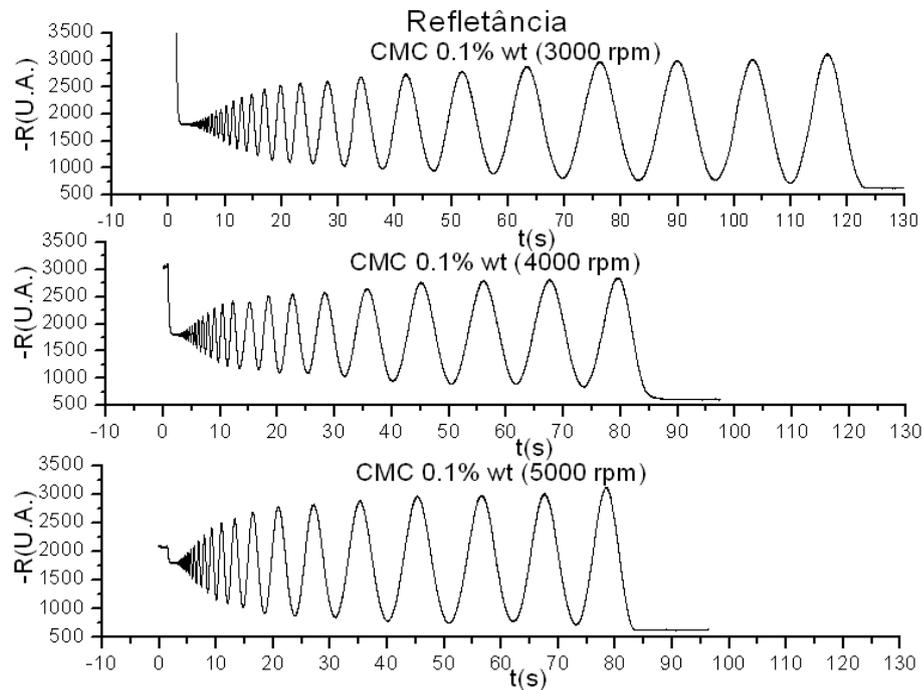


Fig. 4.5 Perfil da Refletância para 0.2% wt de CMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

O perfis de refletância para as concentrações de 0.1% wt de CMC em água, Fig. 4.5, possuem as mesmas características que as refletâncias de 0.2% wt.

Vamos, então, olhar para o gráfico da variação da espessura, Fig. 4.6 para a concentração de 0.1% wt de CMC em água.

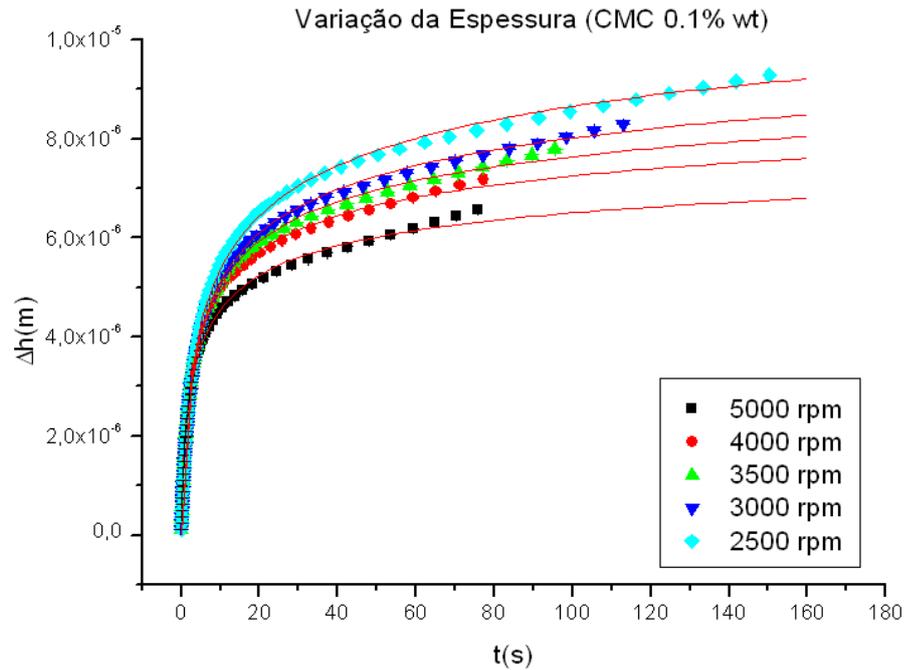


Fig. 4.6 Variação temporal da espessura física para 0.1% wt de CMC em água.

Tab. 4.4 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.1% wt de CMC em água.

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^s)
2500	16.6 ± 0.7	0.18 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
3000	13.7 ± 0.5	0.23 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
3500	12.1 ± 0.4	0.26 ± 0.02	0.0077 ± 0.0008
4000	10.9 ± 0.3	0.28 ± 0.02	0.0078 ± 0.0009
5000	9.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	0.009 ± 0.001

Concordando com a Tab. 4.4, a constante reológica se mantém constante, enquanto a potência cresce com o aumento da velocidade angular. A redução da espessura inicial com o aumento da velocidade angular também é evidenciada aqui. Como no caso da concentração anterior, os pontos finais não condizem com o modelo.

Para a concentração de 0.5% wt de CMC em água, as medidas de velocidade angular abaixo de 4000rpm apresentaram um perfil insatisfatório, que aumentava criticamente a imprecisão da medida. Os motivos disto são desconhecidos. As cadeias poliméricas, grandes para esta concentração, ou algum tipo de força intermolecular, típica de concentrações maiores, podem estar dispersando a luz, reduzindo a amplitude da refletância. De qualquer forma, preferimos excluir estes dados. O gráfico para a refletância, Fig. 4.7, e para a variação de espessura, Fig. 4.8, da concentração de 0.5% wt de CMC em água, podem ser vistos abaixo.

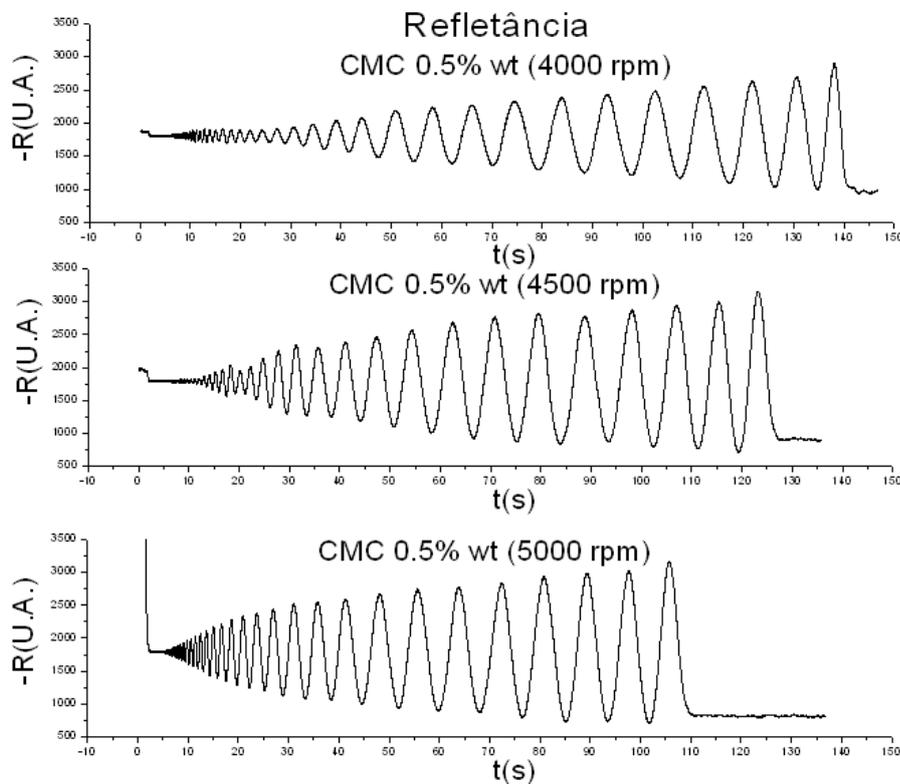


Fig. 4.7 Perfil da Refletância para 0.5% wt de CMC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

Torna-se evidente, olhando para Fig. 4.7, que a região de crescimento da amplitude incorpora mais fatores que a deficiência da taxa de aquisição do equipamento. A ausência dos primeiros extremos reduz a quantidade de pontos experimentais. A baixa amplitude da refletância aumenta o erro na determinação dos extremos. Ambos contribuem para a imprecisão da medida e indeterminação dos parâmetros de escoamento. A figura também evidencia a melhor aquisição de dados para velocidades angulares maiores.

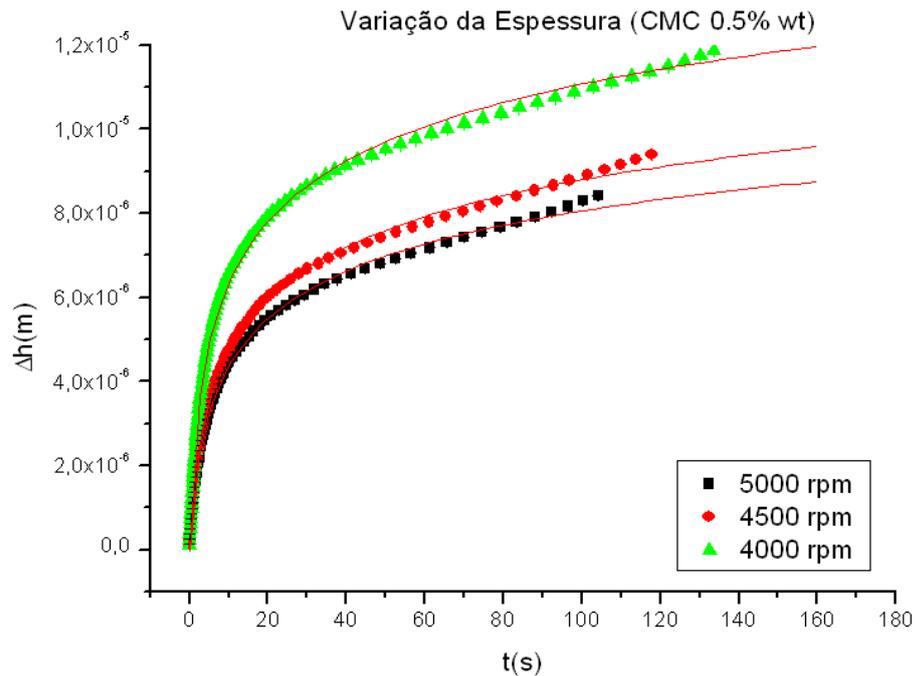


Fig. 4.8 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de CMC em água.

Já as variações da espessura, Fig 4.8, apresentam as mesmas características das concentrações anteriores: decréscimo da variação da espessura, em regime estacionário de escoamento, e desvio da curva de ajuste, em relação aos dados experimentais, nos últimos pontos. Como se espera, os valores dos parâmetros de escoamento, Tab. 4.5, também, possuem o mesmo comportamento: constante reológica sem variação e redução da espessura inicial e aumento da potência com o aumento da velocidade angular.

Nas concentrações anteriores, omitimos os dados para a velocidade angular $\omega = 4500 \text{ rpm}$. Isto decorre de uma insistente ressonância, devido a uma vibração do equipamento, que nem sempre foi aplacada para esta velocidade.

Tab. 4.5 Constantes reológicas, K , potências, S , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de CMC em água.

$\omega(\text{rpm})$	$h_0 (\mu\text{m})$	S	$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^s)$
4000	36 ± 3	0.087 ± 0.008	0.063 ± 0.006
4500	29 ± 2	0.094 ± 0.008	0.065 ± 0.006
5000	24 ± 2	0.10 ± 0.01	0.064 ± 0.007

Seria interessante compararmos as concentrações, a fim de aferirmos como se comporta a constante reológica. Vamos analisar primeiramente a refletância. Se olharmos os perfis de refletância na Fig. 4.9, veremos que o período de fluxo estacionário sem ocorrência de extremos depende também da concentração, além da velocidade. Aparentemente, quanto maior a concentração, maior é este período. Uma explicação plausível é que uma concentração maior de moléculas dos polímeros fluirá mais lentamente do que uma concentração menor. Escolhemos a velocidade angular de $\omega = 5000\text{rpm}$, já que sabemos que o nosso método tende a ser melhor para estas velocidades angulares.

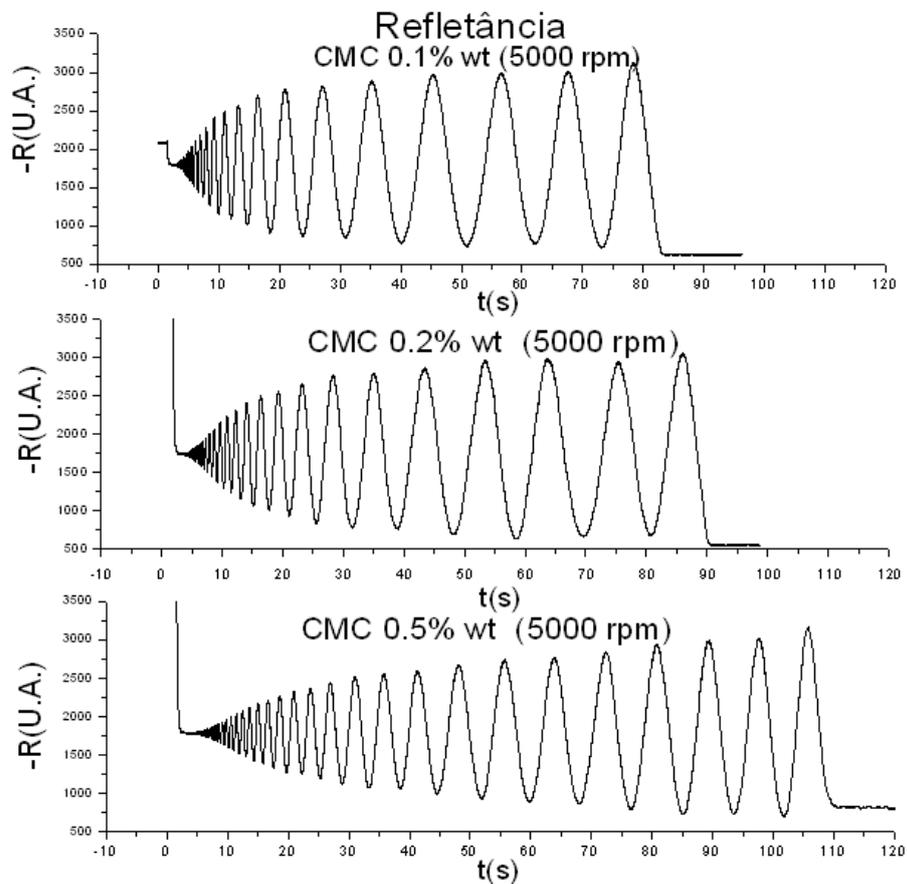


Fig. 4.9 Perfil da Refletância para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega = 5000\text{rpm}$ (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

As espessuras iniciais aumentam com a concentração, segundo a Tab. 4.6. Isto é esperado, uma vez que concentrações maiores são mais viscosas e a ejeção de massa do período inicial transiente tende a ser menor para viscosidades mais altas, pois as moléculas do polímero estão mais agregadas. A potência reduz com o aumento da concentração. Como a

potência esta intimamente relacionada com a curvatura, como na Fig. 4.10, e, para concentrações maiores a curvatura é mais suave, pois o escoamento é menos intenso, é natural que as potências decresçam com a concentração.

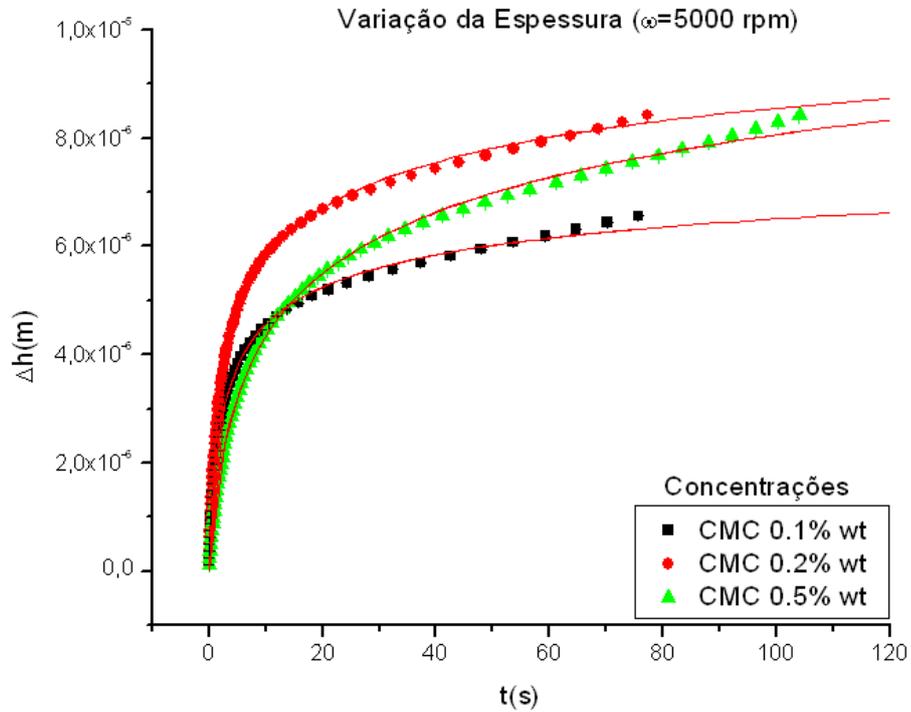


Fig. 4.10 Variação temporal da espessura física para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega=5000$ rpm.

Notamos um aumento da constante reológica com a concentração. Como a viscosidade efetiva é proporcional à constante reológica, de acordo com a equação (2.1.11), é natural que esta constante represente a concentração.

Tab. 4.6 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para as concentrações de 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt de CMC em água, a uma velocidade angular de $\omega=5000$ rpm.

Concentração	h_0 (μm)	s	$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^s)$
0.1% wt	9.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	0.009 ± 0.001
0.2% wt	14.5 ± 0.6	0.21 ± 0.02	0.022 ± 0.003
0.5% wt	24 ± 2	0.10 ± 0.01	0.064 ± 0.007

Vamos agora tratar da reprodutibilidade no processo de spin coating. Observamos uma

excelente reprodutibilidade em nossas medidas de variação da espessura. Muitos resultados, para uma série de medidas nas mesmas condições, apresentaram-se sobrepostos, resultando em valores idênticos, ou quase idênticos, para os parâmetros de escoamento, com a exceção de alguns poucos resultados, onde houve contaminação por sujeira, e dos resultados para grandes concentrações, já comentados anteriormente. Gostaríamos de quantificar esta reprodutibilidade, que está associada à perda na memória do perfil inicial. Sendo, nossa velocidade angular e a concentração em massa parâmetros controláveis, a única possível fonte de indeterminação em nosso sistema é a espessura inicial e seu perfil mutável a cada deposição. Conforme a equação (2.1.48), perderemos nossa memória no perfil da espessura inicial para $t \gg t_c$, onde, o tempo característico, t_c , é definido pela equação (2.1.49). Tempos característicos baixos, frente ao tempo total de deposição em regime estacionário, reduziriam a dependência na espessura inicial e enfatizariam a dependência na constante reológica, potência e velocidade angular. Note que a potência nos dá o comportamento, ou montante, do fluxo em determinado período e, logo, deve estar associada à viscosidade e velocidade angular, muito mais intimamente do que com o perfil da espessura inicial. Vamos então calcular os tempos característicos para todas as concentrações e velocidades angulares de CMC, Tab. 4.7.

Tab. 4.7 Tempos Característicos, t_c , para as concentrações em massa de CMC em água em diversas velocidades angulares.

Concentração em Água	$\omega(rpm)$	$t_c(s)$
0.1% wt	2500	0.81
0.1% wt	3000	0.97
0.1% wt	3500	0.8
0.1% wt	4000	0.68
0.1% wt	5000	0.64
0.2% wt	2500	1.00
0.2% wt	3000	0.52
0.2% wt	3500	0.67
0.2% wt	4000	0.97
0.2% wt	5000	0.58
0.5% wt	4000	0.83
0.5% wt	4500	1.43
0.5% wt	5000	1.37

Os valores dos tempos característicos para o CMC ficam entre o intervalo 0.52s e

1.43s. São valores pequenos frente aos tempos de deposição, em regime estacionário, que são da ordem de 100s. Isto indica a reprodutibilidade de nosso processo de spin coating na caracterização dos parâmetros de escoamento.

Poderíamos ainda graficar os valores dos tempos característicos, para melhorar a visualização, Fig. 4.11.

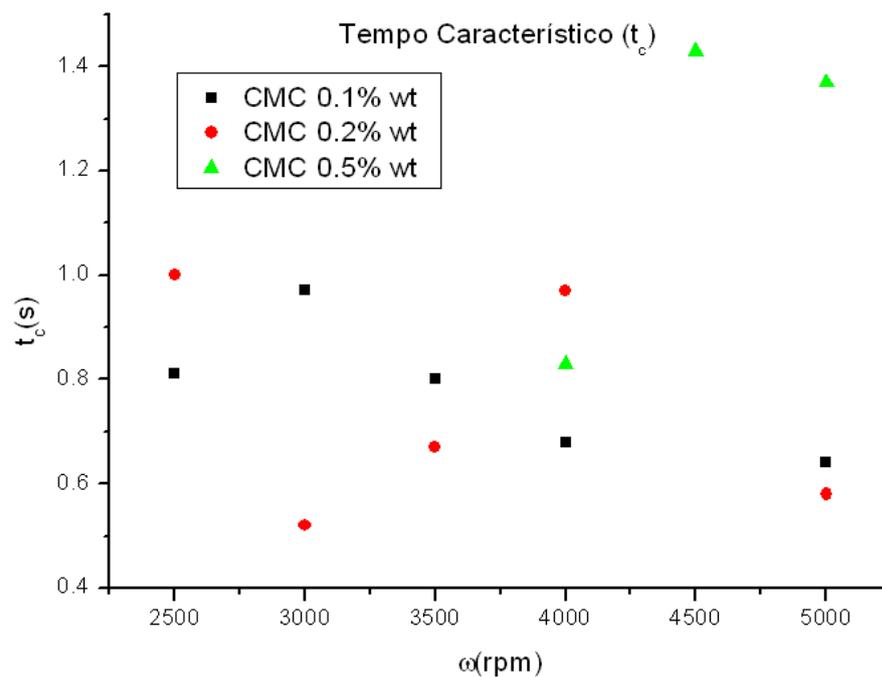


Fig. 4.11 Tempos característicos, t_c , para as concentrações 0.1% wt, 0.2% wt e 0.5% wt CMC em água, para diversas velocidades angulares.

Nosso ajuste depende da variação da espessura, $\Delta h = h_0 - h$, conforme a equação (2.2.60). Para tempos da ordem do tempo característico, as curvas da variação da espessura estão sobrepostas, indicando a dependência da variação da espessura com a espessura inicial (como exemplo, observe a Fig. 4.10). Com o passar do tempo, as curvas se separam e evoluem separadamente, sugerindo uma dependência mais forte na velocidade angular e na constante reológica. Neste sentido um tempo característico pequeno indica que o sistema apresentará independência da espessura inicial e dependerá dos parâmetros de escoamento mais cedo, como pode ser averiguado em qualquer dos gráficos de variação da espessura para o CMC. Tempos característicos próximos tendem a evoluir mais tempo sobrepostos.

Esta tendência pode ser visualizada na Fig. 4.8. A curva do CMC 0.5% wt a 4000rpm, atinge o patamar crescente após o período de maior curvatura, antes das demais velocidades angulares, pois possui um tempo característico bem menor. As outras curvas, para CMC 0.5% wt a 4500rpm e a 5000rpm, atingem o patamar crescente mais tardiamente, pois possuem valores de tempo característico maiores. Também evoluem por mais tempo juntos, pois seus tempos característicos são próximos.

Vamos agora analisar como se dá o escoamento para as concentrações em massa de HPMC em água. Iniciamos com a menor concentração 0.2% wt, cujos perfis de refletância, para diversas velocidades angulares, são apresentados abaixo, Fig 4.12.

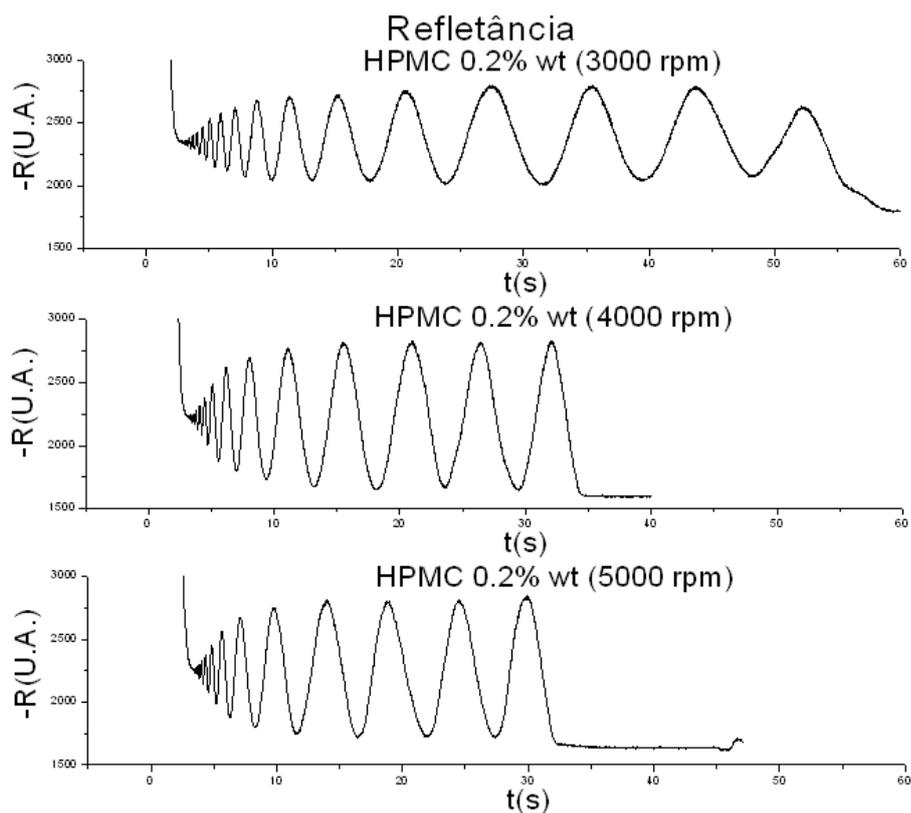


Fig. 4.12 Perfil da Refletância para 0.2% wt de HPMC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

A refletância para o 0.2% wt HPMC, apresenta quase as mesmas características que o CMC. Inicia com o período transiente, de grande ejeção de massa do disco, caracterizado pelo aumento súbito da refletância. Já o período de regime estacionário, sem a presença de

máximos, parece inexistente, ou muito breve. Segue um período de crescimento da amplitude da refletância até uma fase onde a amplitude se estabiliza e a taxa de aquisição do equipamento comporta todos os dados da refletância. Termina com um máximo de sinal, que simboliza a ausência de fluido, ou uma camada muito fina deste, sobre o substrato.

A ausência do período estacionário sem presença de extremos sugere que nossa taxa de aquisição conseguiu captar estes extremos desde muito cedo no escoamento, e pode implicar em uma boa reprodutibilidade.

Para a variação temporal da espessura, Fig. 4.13, percebe-se que conseguimos incorporar a velocidade angular de 4500rpm , fugindo da ressonância comentada anteriormente.

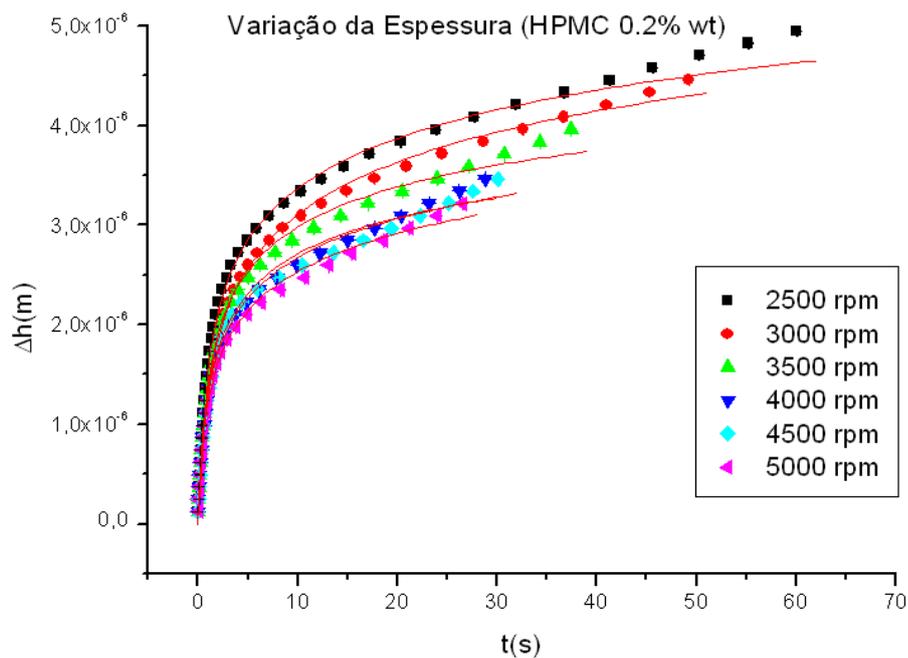


Fig. 4.13 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de HPMC em água.

Comparando com atenção a Fig. 4.13 com a Fig. 4.2, que representa a mesma concentração em CMC, percebemos que a variação da espessura é maior para o último. Ou a constante reológica é maior para o CMC, ou a espessura inicial do HPMC é menor. Já as curvaturas se parecem, então não esperamos muita distinção entre as potências. Os tempos característicos também parecem ser pequenos, pois as curvas atingem o patamar crescente

rapidamente. Vamos conferir as suposições analisando os parâmetros de escoamento na Tab 4.8. Os dados finais, na Fig. 4.13, novamente fogem ao ajuste.

Como vemos, agora podemos usar as medidas do CMC como referência para analisarmos qualitativamente os parâmetros de outros polímeros. Neste caso, seguindo a Tab. 4.8, a constante reológica do HPMC é menor que a do CMC e as espessura iniciais do HPMC são menores. As outras afirmações também procedem. A definição de tempo característico nos permite avaliar a reprodutibilidade do processo de forma visual, olhando para o perfil da variação temporal de espessura.

Os parâmetros apresentam coerência, uma vez que a constante reológica permanece constante, as potências crescem e a espessura decresce com o aumento da velocidade angular. Os tempos característicos se encontram bem abaixo do tempo de escoamento estacionário, o que indica uma boa reprodutibilidade.

Tab. 4.8 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de HPMC em água.

$\omega(rpm)$	$h_0(\mu m)$	S	$K(Pa.s^s)$	$t_c(s)$
2500	10 ± 1	0.12 ± 0.02	0.005 ± 0.001	0.41
3000	8 ± 1	0.16 ± 0.03	0.005 ± 0.001	0.68
3500	6.9 ± 0.8	0.18 ± 0.04	0.005 ± 0.002	0.52
4000	6.0 ± 0.9	0.19 ± 0.05	0.005 ± 0.002	0.39
4500	5.6 ± 0.8	0.22 ± 0.07	0.005 ± 0.002	0.39
5000	5.1 ± 0.9	0.23 ± 0.08	0.005 ± 0.003	0.33

Seguimos para a concentração maior de 0.5% wt de HPMC em água. A refletância, para diversas velocidades, pode ser vista na próxima página, Fig. 4.14.

Mais uma vez, a alta velocidade angular parece beneficiar um bom perfil da refletância. Estas oscilações na amplitude não afetam a reprodutibilidade, pois os extremos ainda podem ser determinados. Entretanto, elas podem aumentar a incerteza na determinação do máximo se a amplitude de refletância se apresentar muito pequena. A taxa de aquisição parece apta a captar os primeiros extremos e o momento da evasão do fluido do substrato, novamente, é proporcional a velocidade angular.

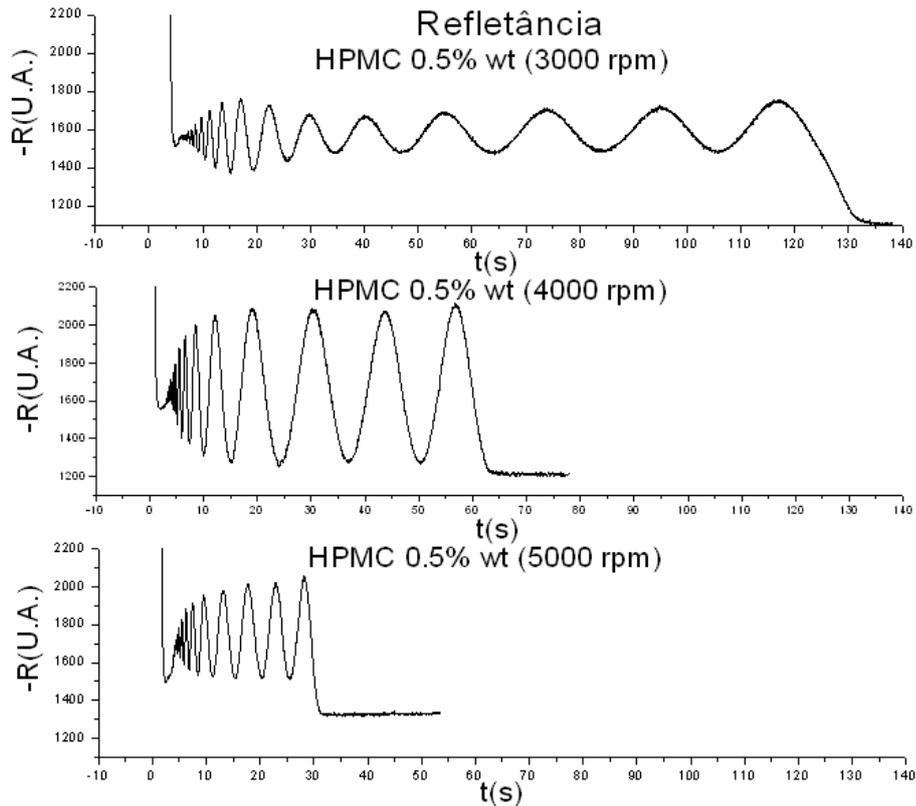


Fig. 4.14 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HPMC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

As variações de espessura correspondentes, para a concentração de 0.5% wt de HPMC em água, podem ser observadas na Fig. 4.15 e os parâmetros de escoamento na Tab. 4.9.

Comparando as Tabs. 4.9 e 4.8, percebemos o incremento da constante reológica para a concentração maior. As espessuras iniciais, para o regime estacionário, também aumentam com a concentração, pois maiores concentrações tendem a ser mais inertes. Também observamos uma maior curvatura para as maiores velocidades angulares, o que é coerente com a equação (2.2.85). Faz sentido que um fluido menos viscoso tenha uma ejeção de massa maior por ação da força centrífuga em regime estacionário ou, de outro modo, um fluxo maior. Isto é atestado pelos valores das potências, que são menores para a concentração maior. Descontadas as espessuras iniciais, uma potência maior representará uma variação de espessura maior em determinado período. O mesmo vale para o crescimento das potências com a velocidade angular com uma concentração fixa. Estas características são comuns a

todos os fluidos aqui descritos. Deste modo, os valores da Tab. 4.9 estão coerentes.

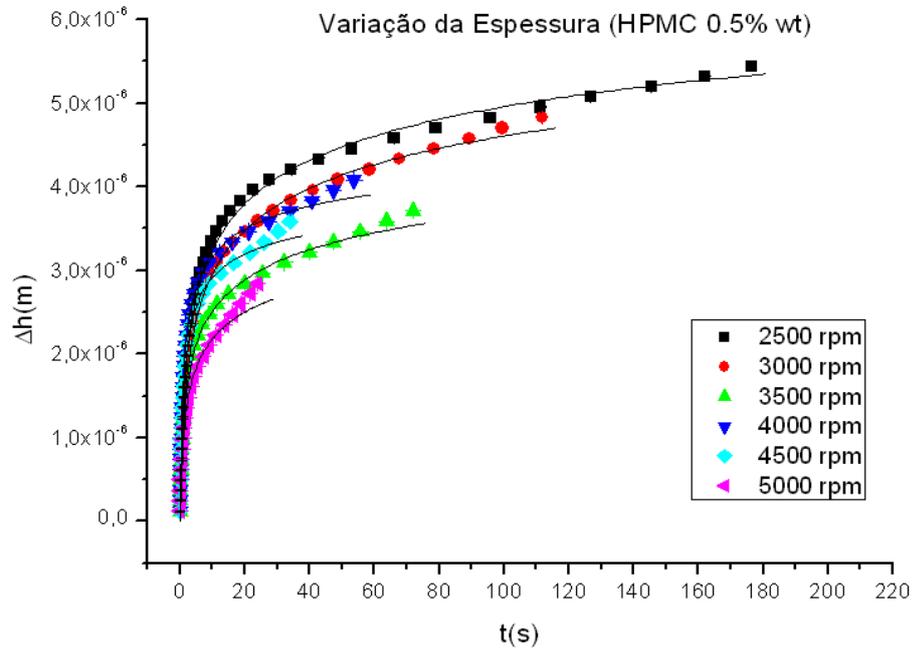


Fig. 4.15 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HPMC em água.

Tab. 4.9 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HPMC em água.

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^{s})	t_c (s)
2500	20 ± 2	0.052 ± 0.005	0.014 ± 0.002	0.32
3000	15 ± 2	0.07 ± 0.01	0.014 ± 0.002	0.43
3500	12 ± 2	0.07 ± 0.01	0.014 ± 0.003	0.16
4000	10 ± 2	0.09 ± 0.03	0.013 ± 0.004	0.11
4500	9 ± 2	0.11 ± 0.03	0.014 ± 0.006	0.22
5000	7 ± 2	0.12 ± 0.06	0.014 ± 0.009	0.61

Já o desvio dos pontos experimentais ao final do escoamento na Fig. 4.15, parece mais intenso para velocidades angulares maiores. A reprodutibilidade do HPMC é, em geral, boa, e isto também foi constatado experimentalmente. O HPMC não apresentou nenhuma medida que merecesse ser descartada.

A refletância de nossa última amostra, para a concentração de 0.2% wt de HEC em água, está representada na Fig. 4.16.

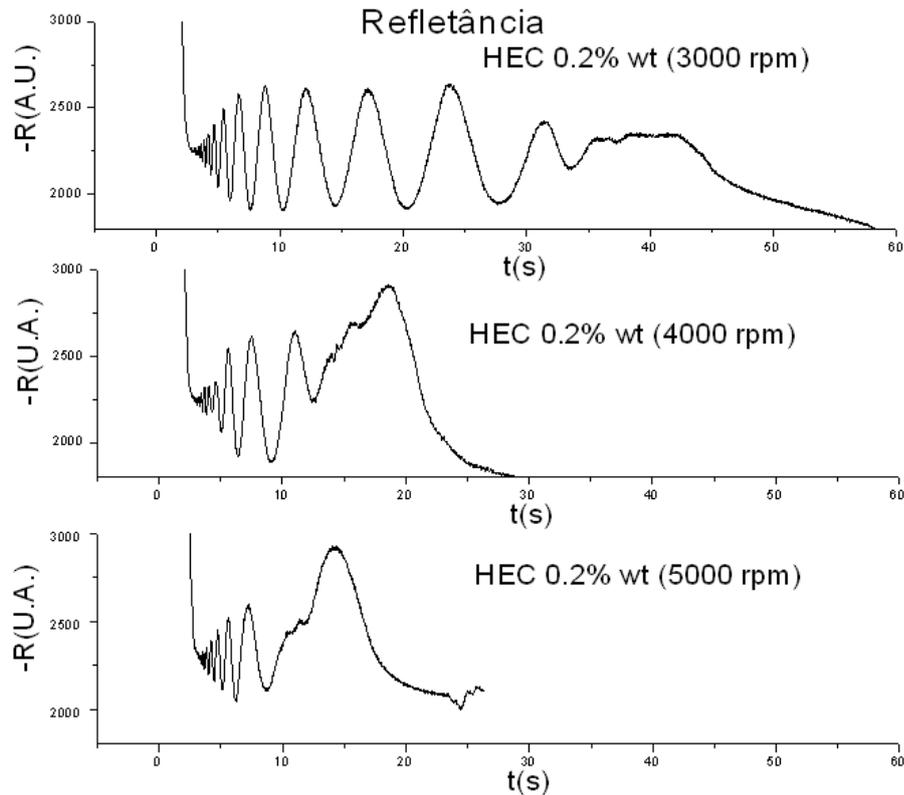


Fig. 4.16 Perfil da Refletância para 0.2% wt de HEC em água (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

Neste caso, a Fig. 4.16 mostra que a taxa de aquisição do equipamento foi capaz de detectar os primeiros extremos, logo após o período de ejeção de massa. Entretanto parece haver uma irregularidade, comum a todas as velocidades angulares, antes da saída do fluido sobre o substrato. Devido à baixa concentração de soluto, as maiores velocidades angulares foram prejudicadas em número de extremos.

O desvio da curva teórica dos pontos experimentais no gráfico da variação da espessura, Fig. 4.17, é mais significativo para velocidades angulares menores e bem aparente para a velocidade angular de $\omega = 2500rpm$.

A constante reológica, na Tab. 4.10, se mantém constante, e seu valor baixo corrobora o fato de possuímos poucos extremos na refletância. Concentrações mais baixas tendem a se esvaírem mais rápido do substrato, além de levar a uma menor espessura inicial em regime estacionário, já que um montante maior de fluido será ejetado no período transiente.

Os bons valores de tempo característico corroboram a possibilidade da reprodutibilidade estar associada muito mais à existência dos primeiros extremos do que com a quantidade de pontos. Os valores dos parâmetros de escoamento parecem coerentes.

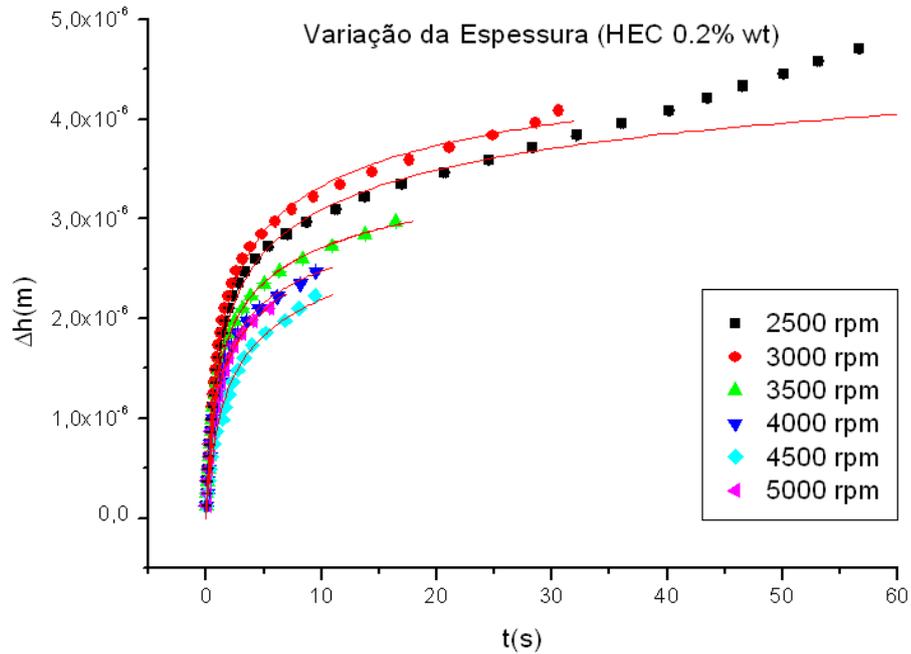


Fig. 4.17 Variação temporal da espessura física para 0.2% wt de HEC em água.

Tab. 4.10 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.2% wt de HEC em água.

$\omega(rpm)$	$h_0 (\mu m)$	s	$K(Pa.s^s)$	$t_c(s)$
2500	9 ± 2	0.12 ± 0.05	0.004 ± 0.002	0.17
3000	8 ± 1	0.18 ± 0.05	0.004 ± 0.002	0.31
3500	6 ± 1	0.17 ± 0.06	0.004 ± 0.002	0.27
4000	5 ± 2	0.2 ± 0.1	0.004 ± 0.003	0.49
4500	5 ± 3	0.2 ± 0.3	0.004 ± 0.009	0.15
5000	5 ± 3	0.2 ± 0.3	0.004 ± 0.008	0.05

Nossa última concentração, 0.5% wt de HEC em água, tem suas refletâncias mostradas na próxima página, Fig. 4.18.

As refletâncias para velocidades angulares baixas apresentam um perfil singular, como pode ser observado na Fig. 4.18. Já para velocidades angulares intermediárias, há uma aparente dispersão de luz antes da evasão do fluido, sobre o substrato. Para as velocidades

angulares maiores, a refletância apresenta-se mais comportada.

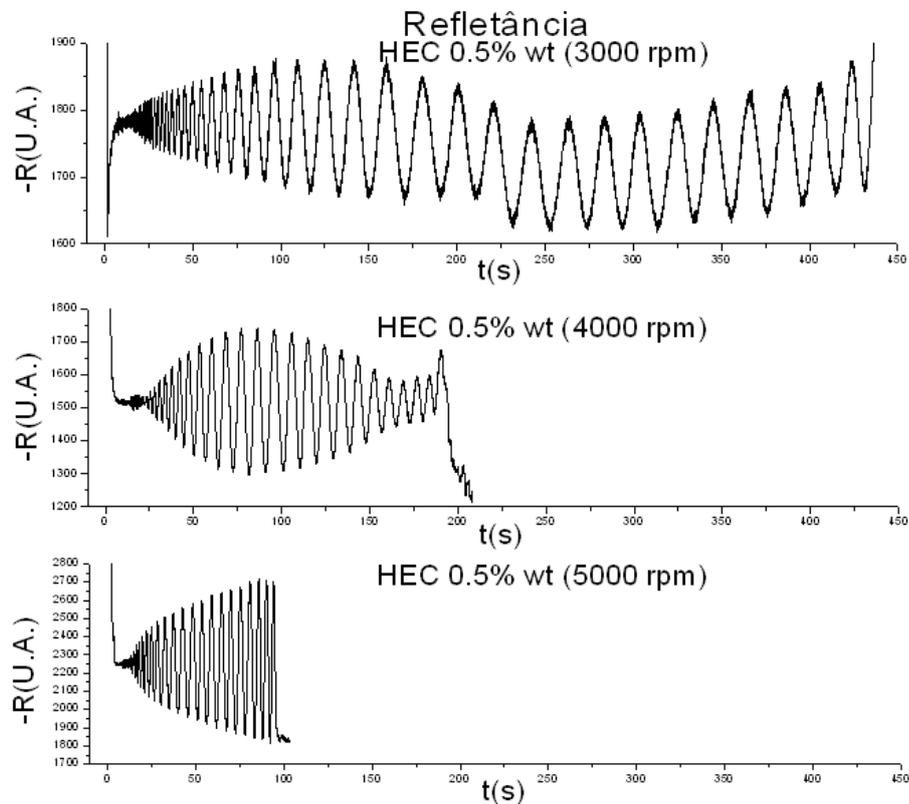


Fig. 4.18 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HEC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

No entanto, é o perfil da variação da espessura, Fig. 4.19, que apresenta a característica mais interessante.

Ao final do processo, apesar do desvios dos pontos experimentais do modelo teórico, para as velocidades angulares de $\omega=2500rpm$ e $\omega=3000rpm$, parecerem ordinários, pode haver, para esta concentração, uma mudança do regime de lei de potência. Mesmo a aproximação de Carreau para baixas taxas de cisalhamento, ou seja, o modelo newtoniano, não é capaz de ajustar-se aos últimos pontos experimentais. Deixaremos o problema em aberto para investigações futuras.

O fator mais marcante da Tab. 4.11 é o alto valor para os tempos característicos. Para as duas velocidades angulares menores, isto não chega a ser um problema, pois os tempos de escoamento são muito grandes, propiciando a perda da memória da espessura inicial. As

outras medidas são passíveis de diferentes interpretações. Isto fica claro ao percebermos que as outras medidas não atingem o platô crescente na curva, ficando o ajuste no período de maior curvatura.

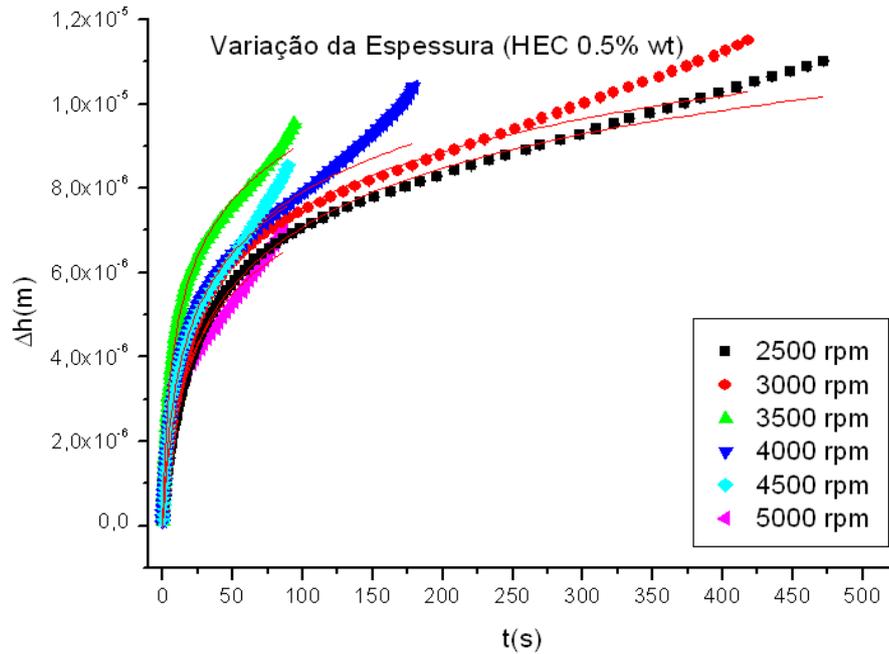


Fig. 4.19 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HEC em água.

Tab. 4.11 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HEC em água.

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^s)	t_c (s)
2500	26 ± 2	0.13 ± 0.01	0.020 ± 0.007	6.21
3000	21 ± 2	0.19 ± 0.03	0.020 ± 0.003	4.66
3500	19 ± 2	0.20 ± 0.04	0.023 ± 0.004	3.93
4000	17 ± 2	0.25 ± 0.05	0.022 ± 0.005	2.75
4500	14 ± 4	0.4 ± 0.2	0.02 ± 0.02	5.20
5000	12 ± 4	0.4 ± 0.3	0.02 ± 0.02	5.26

Olhando para o perfil da refletância, percebemos que não conseguimos capturar os primeiros extremos após o período transiente. Esta é mais uma indicação de que a reprodutibilidade pode estar associada à capacidade de captura dos primeiros extremos.

As próprias curvas experimentais, para esta concentração de HEC, apresentam-se com perfis mais separados do que sobrepostos. Vamos exemplificar, apresentando a refletância,

Fig. 4.20, de uma série de medidas a uma velocidade angular de $\omega=2500rpm$, para a concentração de 0.5% wt de HEC em água.

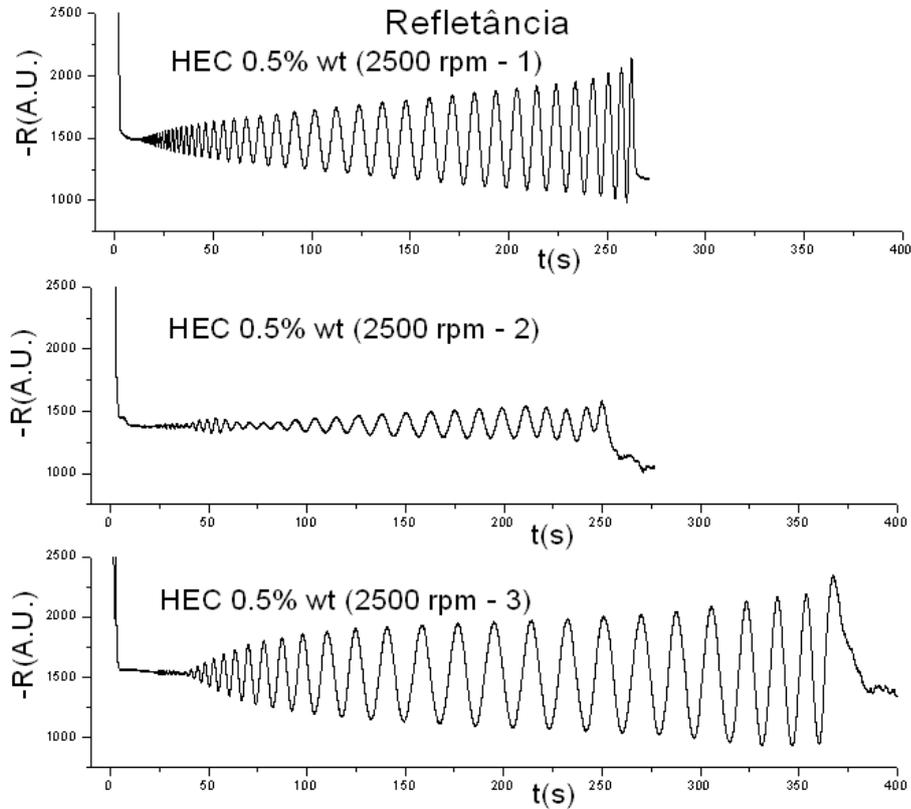


Fig. 4.20 Perfil da Refletância para 0.5% wt de HEC em água. (A Refletância está invertida devido à inversão da polaridade na resposta do amplificador).

A medida 2 foi escolhida por não ter funcionado apropriadamente, provavelmente pela contaminação por pó. Ela servirá para exemplificar o que acontece com o tempo característico quando a medida é realizada de maneira imprópria.

Seguimos apresentando o perfil da variação da espessura para a série de medidas, Fig. 4.21, e sua respectiva tabela, Tab. 4.12.

As variações de espessura, para a série de medidas, Fig. 4.21, deixa clara a tendência dos dados experimentais em separar-se do ajuste nos períodos finais. Os perfis apresentam-se separados entre si, sem muitas sobreposições.

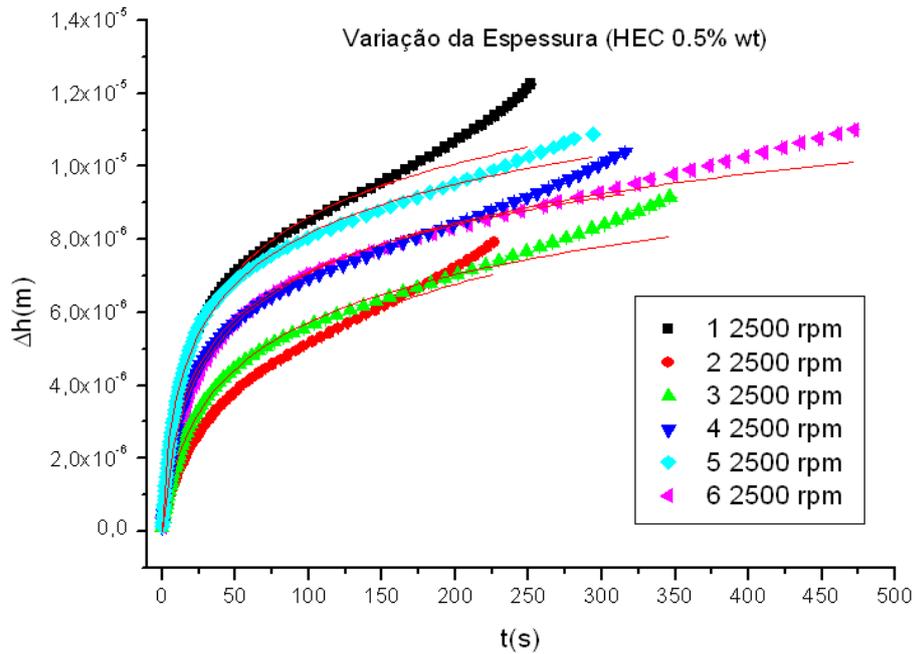


Fig. 4.21 Variação temporal da espessura física para 0.5% wt de HEC em água.

Os valores de potência e de constante reológica ficaram muito próximos, e são compatíveis dentro da margem de incerteza. Com uma grande quantidade de pontos experimentais, o que representa este caso, a reprodutibilidade não parece ser um fator dominante na determinação dos parâmetros de escoamento. Isto não é necessariamente verdade para poucos pontos experimentais.

Tab. 4.12 Constantes reológicas, K , potências, s , e espessuras iniciais, h_0 , para 0.5% wt de HEC em água.

$\omega(rpm)$	$h_0(\mu m)$	s	$K(Pa.s^s)$	$t_c(s)$
1 2500	29 ± 3	0.14 ± 0.02	0.022 ± 0.003	5.39
2 2500	29 ± 2	0.13 ± 0.07	0.03 ± 0.01	54.34
3 2500	28 ± 7	0.12 ± 0.04	0.023 ± 0.007	9.19
4 2500	27 ± 5	0.12 ± 0.04	0.021 ± 0.005	6.05
5 2500	27 ± 3	0.12 ± 0.02	0.021 ± 0.003	6.05
6 2500	26 ± 2	0.13 ± 0.01	0.020 ± 0.007	6.21

Mais uma vez, olhando para a medida 2 da Fig. 4.20, a reprodutibilidade parece estar associada à capacidade de detectarmos os primeiros extremos, após o regime turbulento. E, de acordo com a Fig. 4.21 e Tab. 4.12, ele parece prever a sobreposição dos perfis das variações de espessura. A medida problemática 2, também apresenta o maior tempo característico. Neste

sentido, o tempo característico continua sendo um parâmetro de qualidade da medida ou da reprodutibilidade do processo.

5. Discussão Comparativa

Vamos agora ressaltar alguns fatores importantes observados até agora. O primeiro aspecto importante, a salientar, é que método óptico de monitoramento interferométrico possibilita um grande número de pontos experimentais, uma vez que há uma grande quantidade de extremos no perfil da refletância. Isto representa uma vantagem em relação aos métodos usuais de medida da espessura, pois geralmente eles se utilizam medidas realizadas após o processo de *spin coating*, onde para cada frequência de rotação é atribuído um ponto experimental.

Outro aspecto importante deste método é sua precisão. Se a precessão do *spinner* for minimizada e o ruído devidamente reduzido, teremos um perfil significativo da refletância, e estaremos aptos a caracterizarmos extremos com precisão. Tipicamente, a ordem de grandeza da incerteza para cada ponto na variação da espessura, pelo método interferométrico, é da ordem de nanômetros, enquanto o erro típico dos métodos capacitivos, por exemplo, é de micrômetros.

Além disto, o método óptico realiza o monitoramento em tempo real, o que possibilita a observação de nuances do escoamento. Um bom exemplo disto é o fato de termos conseguido observar inclusive o desvio do ajuste nos últimos pontos experimentais do gráfico da variação da espessura. A potencialidade do método de monitoração interferométrica em captar qualquer pequena variação durante o escoamento faz dele uma poderosa ferramenta de medição.

Em relação ao perfil da refletância, percebe-se claramente cinco regiões distintas. A primeira é um período transiente de grande ejeção de massa, caracterizado pelo aumento abrupto da Refletância, cuja duração dificilmente ultrapassa os 2s. Após, um regime estacionário de escoamento tem início. Esta segunda região é caracterizada por uma reta horizontal no perfil da refletância. A não formação de extremos se deve ao fato da taxa de aquisição ser insuficiente para captar a rápida oscilação da refletância.

A terceira região, caracterizada pelo crescimento da amplitude da refletância, representa um período onde a taxa de aquisição do equipamento não é suficiente para captar

em sua totalidade as variações da amplitude da refletância. Isto não constitui um problema, uma vez que conseguimos determinar bem os extremos, mesmo nos períodos iniciais do escoamento. O distanciamento dos extremos com o tempo formam este perfil crescente da amplitude.

Na quarta região, a taxa de aquisição do equipamento é suficiente para captar toda a variação da amplitude da refletância.

A quinta região é caracterizada pela extinção dos extremos de refletância. O filme se evade completamente, ou quase, do substrato, conforme veremos no anexo C. Como consequência, a refletância cresce rapidamente.

Já os dados da variação de espessura se ajustaram muito bem ao modelo teórico proposto, exceto pelos últimos dados experimentais. A grande quantidade de pontos experimentais nos deu convicção de nossos resultados. As potências, do modelo de Lei de Potência, e as constantes reológicas se comportaram com coerência. O crescimento da potência com a redução da concentração e o aumento da velocidade angular era esperado, à exceção do HEC que apresentou uma relação inversa entre concentração e potência.

Quanto maior a potência ou maior a velocidade angular, maior a curvatura e maior a amplitude da variação da espessura. Isto representa um fluxo maior para fora do substrato, em determinado período.

No período transiente há uma maior ejeção de massa para velocidades angulares maiores. Por isto, as curvas de variação da espessura, para estas velocidades angulares, apresentam-se abaixo das curvas das velocidades angulares menores, que ejetam menos massa no período transiente. Isto não significa que a variação da espessura foi menor para potências e velocidades angulares altas e sim que espessura inicial em regime estacionário, quando se iniciou a medição, era menor para estas.

As diferentes concentrações apresentaram um comportamento similar. Como esperamos um fluxo temporal maior para concentrações menores, as potências decrescem com a concentração, pois a curvatura e a amplitude da variação da espessura também

decrece. Entretanto, a ejeção de massa no período transiente é menor para concentrações mais altas e as curvas das concentrações maiores tendem a ficar acima das de concentrações menores. As espessuras iniciais crescem com a concentração, comprovando isto. Mais ainda, todas as espessuras iniciais parecem proporcionais às constantes reológicas.

Para a água, a constante reológica torna-se a viscosidade e assume o valor, à temperatura de $22.4^{\circ}C$, de $K = 0.00103 Pa.s$. Esperamos que os valores das constantes reológicas mantenham-se acima deste, o que ocorre. Também esperamos que, para concentrações baixas, especialmente para 0.2% wt de HEC e 0.2% de HPMC, estes valores não se distanciem muito do da água, o que se comprova. Para pequenas concentrações, existe uma tendência de haver uma relação linear entre concentração e constante reológica. Isto pode ser observado para as diferentes concentrações de CMC. Existe ainda um registro, na literatura [20], para a constante reológica e potência do HEC a 0.5% wt em água, à temperatura de $22^{\circ}C$, $K = 0.84 Pa.s^s$ e $s = 0.509$, bem distante dos valores obtidos aqui. Entretanto, não sabemos qual técnica foi implementada para a determinação dos parâmetros, nem sob quais condições. Preferimos, assim, confiar em nossos resultados.

O fato das constantes reológicas se manterem constantes com a concentração, mesmo com a variação da velocidade angular do *spinner*, mostra que o regime pseudoplástico do modelo de Lei de Potência é adequado para representar o escoamento, pois uma dependência na velocidade angular nos indicaria uma tendência elástica no comportamento da viscosidade.

Se os pontos finais experimentais, fora do ajuste da curva, fossem devido a uma dependência temporal da tensão de cisalhamento, certamente observaríamos esta tendência em todos os pontos da variação da espessura. Porém, só observamos este desvio no final do ajuste e isto exclui uma dependência temporal na viscosidade. Existem duas suposições para explicar o desvio da curva teórica em relação aos dados experimentais.

A primeira: os valores muito baixos da taxa de cisalhamento, para espessuras muito pequenas, fazem a viscosidade divergir, problema que é inerente ao modelo de Lei de Potência. Isto faria com que nossa curva teórica desviasse para baixo dos pontos experimentais. Uma alternativa seria usar o modelo de Carreau, extrapolação do modelo de Lei de Potência, que mantém a viscosidade constante para altas taxas de cisalhamento. No

entanto este modelo, aparentemente, não possui solução analítica exata e sabemos que, para altas taxas de cisalhamento correspondentes à maioria de nossos processos de escoamento, este modelo recai no de Lei de Potência. Por isto preferimos a solução exata da Lei de Potência à extrapolação numérica do modelo de Carreau. Testamos, então, o caso limite do modelo de Carreau para baixas taxas de cisalhamento, que é exatamente o caso Newtoniano. Porém, o processo mostrou-se improdutivo, ou devido aos poucos dados experimentais para o ajuste, ou devido à incompatibilidade do ajuste com os dados.

A segunda: há uma ejeção de massa de água ao atingirmos uma espessura muito pequena. Isto aumentaria a concentração e, logo, o índice de refração do fluido ao final do escoamento. A variação da espessura é inversamente proporcional ao índice; com isto, os dados experimentais seriam jogados para baixo da curva teórica. Uma excelente solução, que já está incorporada em um projeto futuro, é a implementação do método de monitoração polarimétrica do índice de refração em tempo real.

Quase todas as concentrações mostraram-se reproduzíveis, com tempos característicos muito menores que o tempo de deposição em regime estacionário, com a exceção de 0.5% wt de HEC em água. A reprodutibilidade também foi observada experimentalmente. Tempos característicos próximos, também indicam a sobreposição das curvas de variação da espessura por um período maior, bem como tempos característicos pequenos sugerem uma independência mais precoce da espessura inicial. Visualmente, o tempo característico mostrou-se associado com o perfil da variação da espessura. Períodos iniciais, com curvas sobrepostas, indicam a dependência na espessura inicial. Com o passar do tempo, estas curvas se separam e evoluem separadamente, representando o crescimento da dependência na constante reológica e velocidade angular. Aparentemente, o baixo valor do tempo característico está associado à capacidade de detecção dos primeiros extremos pelo equipamento. Notadamente, processos defeituosos tendem a gerar grandes valores de tempo característico, e por consequência, sua não reprodutibilidade. Neste sentido, o tempo característico serve como parâmetro da qualidade da medida de cada processo.

6. Conclusões Finais e Perspectivas

A interferometria óptica foi aplicada ao processo de spin coating, *in situ* e em tempo real, para monitorar as propriedades do fluxo de fluidos não-Newtonianos que seguem a Lei de Potência.

As curvas de refletância para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos foram obtidas com boa precisão. Cinco regiões diferentes de amplitude da refletância foram identificadas e relacionadas com a taxa de aquisição do equipamento.

A solução analítica exata, apresentada aqui e obtida por meio de um *Ansatz*, para a espessura de fluidos não-Newtonianos que seguem lei de potência, durante o processo de spin coating, propiciou um bom ajuste com os dados experimentais. Isto levou a uma determinação precisa dos parâmetros de escoamento e permitiu a definição do tempo característico, que está associado ao perfil da curva de variação da espessura e à reprodutibilidade do processo.

Os baixos valores obtidos para o tempo característico, para diversos polímeros em diversas concentrações e velocidades angulares, indicam a perda de memória na espessura inicial e permitem o entendimento da reprodutibilidade observada experimentalmente.

Os bons ajustes obtidos com os dados experimentais de vários polímeros e os baixos valores para os tempos característicos também indicam a consistência de nossa abordagem para regimes de escoamento estacionário.

Por possuir um número grande de pontos experimentais, comparado com os métodos capacitivos, o método de monitoração interferométrica pode ser considerado de alta precisão. Sua acurácia permite a observação de sutilezas, durante o escoamento, como, por exemplo, a distinção entre o modelo teórico e os dados experimentais no final do processo de spin coating.

Como continuação natural deste trabalho, temos a implementação da monitoração polarimétrica do índice de refração, com o objetivo de estabelecermos a dupla monitoração óptica durante o processo de *spin coating*. A monitoração polarimétrica pode propiciar a

resolução do problema dos dados finais fora do ajuste na variação da espessura. Além disto, a dupla monitoração óptica permitirá a medida da variação da espessura de qualquer filme óptico que possua alteração do índice durante o processo. O procedimento de montagem experimental possui algumas dificuldades, sendo a principal dela, a precessão do disco do *spinner*, que influenciará significativamente na medida do índice, já que altera o ângulo de incidência. Algumas possibilidades de solução deste problema foram discutidas e a montagem experimental está quase finalizada.

Outra possibilidade seria estudarmos a possível alteração no regime de escoamento para 0.5% wt de HEC em água. Parece haver uma alternância para o regime dilatante durante o processo. Entretanto, desconhecemos o que acontece com esta concentração em nível molecular e podemos só especular sobre seu comportamento. Talvez a monitoração polarimétrica possa lançar uma luz sobre este problema.

7. Referências

- [1] P. H. Walker and J. G. Thompson, "Proceedings of the Twenty-Fifth Annual Meeting," American Society for Testing Matirials, 22, 463-485 (1922).
- [2] A. G. Emslie, F. T. Bonner and L. G. Peck, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk," J. Appl. Phys **29**, 858-862 (1958).
- [3] A. Acrivos, M. J. Shah and E. E. Petersen, "On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk," J. Appl. Phys **31**, 963-968 (1960).
- [4] B. D. Washo, "Rheology and Modeling of the Spin Coating Process," IBM J. Res Develop., 190-198 (1977).
- [5] D. Meyerrhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," J. Appl. Phys, 49, 3993-3997 (1978).
- [6] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell and D. W. Hess, "A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resist," J. Appl. Phys, 56, 1199-1206 (1984).
- [7] S. A. Jenekhe and S. B. Schuldt, "Coating Flow of Non-Newtonian Fluids on a Flet Rotating Disk," Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 432-436 (1984).
- [8] C. J. Lawrence, "The Mechanics of Spin Coating of Polymer Films," Phys. Fluids, 31, 2786-2795 (1988).
- [9] S. K. Wilson, R. Hunt and B. R. Duffy, "The rate of spreading in spin coating," J. Fluids Mech., 413, 65-88 (2000).
- [10] L. W. Scharzt and R. V. Roy, "Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids," Phys. Fluids, 16, 569-583 (2004).
- [11] P. Temple-Boyer, L. Mazenq, J. B. Doucet, V. Conédéra, B. Torbiéro and J. Launay, "Theoretical studies of the spin coating process for the deposition of polymer-based Maxwellian liquids," Micr. Eng., 1-4 (2009).
- [12] D. A. White and J. A. Tallmadge, "Theory of drag out of liquids on a flat plates," Chem. Eng. Science, 20, 33-37 (1964).
- [13] F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawnay and A. Fardad, "Real-Time Optical Monitoring of Spin Coating," J. Phys. III France., 2059-2063 (1993).
- [14] F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawnay and A. Fardad, "Optical monitoring of the sol-to gel transition in spinning silica films," Sol-Gel Optics III, 67-70 (1994).
- [15] F. Horowitz, A.F. Michels and E. .M. Yeatman, "Optical Viscometry of Spinning Sol Coatings," Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, 707-712 (1998).
- [16] A. F. Michels, T. Menegotto and F. Horowitz, "Optically monitored dip coating as a contactless viscometry method for liquid films," Appl. Opt., 44, 912-915 (2005).
- [17] A. F. Michels, T. Menegotto, F. Horowitz, M. B. Susin and H. P. Grieneisen, "Double optical monitoring of dip coating with a time-varying refractive index," Appl. Optics, 45, 1491-1494 (2006).
- [18] A. F. Michels, T. Menegotto, and F. Horowitz, "Interferometric Monitoring of Dip Coating," Appl. Opt., 43, 820-823 (2004).
- [19] A. F. Michels, P. L. G. Jardim, F. Horowitz, "Laser Monitoring of Non-Newtonian Liquids During Dip Coating," AIChE Journal, 55, 3052-3055 (2009).
- [20] R.I. Tanner, *Engineering Rheology* (Oxford University Press 1985).
- [21] T. G. Myers, "Application of non-newtonian models to thin film flow," Phys. Review E, 72, 066302-1-11 (2005).
- [22] L. D. Landau, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press 1959).
- [23] V. L. Streeter, *Fluid Dynamics* (The Maple Press Company 1948).
- [24] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press 1959).

8. Anexos

Anexo A

Equação de continuidade de Scriven

Vamos escrever a equação da continuidade em termos do fluxo radial, conforme a equação (3.1.30), conhecida como equação de continuidade de Scriven. Partimos da equação da continuidade convencional (3.1.1). De acordo com as condições da página 21, somente a componente radial da velocidade persiste. Nosso fluido permanece incompressível.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v_r}{\partial r} + \rho \frac{v_r}{r} = 0. \quad (\text{A1})$$

Já que procuramos pelo fluxo, seria natural integrarmos em relação a z .

$$\int_0^h \frac{\partial \rho}{\partial t} dz + \rho \int_0^h \frac{\partial v_r}{\partial r} dz + \rho \int_0^h \frac{v_r}{r} dz = 0. \quad (\text{A2})$$

Como as coordenadas são independentes, passamos as derivadas para fora da integral.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^h \rho dz + \rho \frac{\partial}{\partial r} \int_0^h v_r dz + \rho \int_0^h \frac{v_r}{r} dz = 0. \quad (\text{A3})$$

Pela definição de fluxo, dada pela equação (3.1.27), e integrando o primeiro termo à esquerda, obtemos

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial r} + \rho \frac{q}{r} = 0. \quad (\text{A4})$$

A equação acima pode ser reescrita e dá a equação (3.1.30) desejada.

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (rq)}{\partial r} = 0. \quad (\text{A5})$$

Anexo B

Simulação do perfil da divergência

A fim de elucidar o que ocorre com a espessura na região próxima ao ponto $r = 0$, onde ocorre a divergência, optamos por simular sua evolução temporal, através de um programa simples, baseado em nossa solução, na linguagem Fortran. Usualmente, tornamos a simulação adimensional, mas como gostaríamos de testar nossos valores de parâmetros de escoamento, optamos por manter as dimensões. Testamos vários perfis iniciais para espessura, sem encontrar diferenças significativas entre eles, após as primeiras frações de segundo, na evolução temporal. Poderíamos citar, com perfis iniciais escolhidos: o gaussiano, $h_0 = Ae^{-Br^2}$, senoidal, $h_0 = A\sin^2 Br$ e o quadrático, $h_0 = A - Br^2$. Vamos mostrar somente os resultados com o perfil quadrático. Abaixo segue o programa.

```
program profile
  integer i,j
  double precision s,rho,k,w,t
  double precision ip,r(1000),h0,h(1000),h1(1000)
  open(11,file='E:/data/dadost0',status='unknown')
  open(12,file='E:/data/dadost01',status='unknown')
  open(13,file='E:/data/dadost1',status='unknown')
  open(14,file='E:/data/dadost10',status='unknown')
  write(*,*) 'entre valores s,k,w'
  read(*,*) s,k,w
  t=0
  rho=1015
  ip=0.0005
  w=w/60
  h0=0.001-10*ip**2
  do i=1,1000
    r(i)=i*0.00001
    h1(i)=0.001-10*r(i)**2
    write(11,*) r(i),h1(i)
  end do
  t=0.1
  do i=1,1000
    h(i)=((3*s+1)/(2*s+1))*(ip**((1-s)/s))*(((rho*(w**2))/k)**(1/s))*t
    h(i)=(h0**(-(s+1)/s)+h(i))**((-s)/(s+1))
    h(i)=((r(i)/ip)**((s-1)/s+1))*h(i)
    write(12,*) r(i),h(i)
  end do
  t=1
  do i=1,1000
    h(i)=((3*s+1)/(2*s+1))*(ip**((1-s)/s))*(((rho*(w**2))/k)**(1/s))*t
    h(i)=(h0**(-(s+1)/s)+h(i))**((-s)/(s+1))
    h(i)=((r(i)/ip)**((s-1)/s+1))*h(i)
    write(13,*) r(i),h(i)
  end do
  t=10
```

```

do i=1,1000
h(i)=((3*s+1)/(2*s+1))*ip**((1-s)/s)*((rho*(w**2)/k)**(1/s))*t
h(i)=(h0**(-(s+1)/s)+h(i))**(-(s)/(s+1))
h(i)=(r(i)/ip)**((s-1)/s+1)*h(i)
write(14,*) r(i),h(i)
end do
close(11)
close(12)
close(13)
close(14)
end

```

O perfil inicial $h_0 = 0.001 - 10r^2$, representa uma gota de $1mm$ de altura e $1cm$ de raio. Logo após as primeiras frações de segundo a espessura cai bruscamente. Testando todas as concentrações em todas as velocidades, percebemos que a curvatura, próxima a divergência, está associada a constante reológica. Por este motivo escolhemos o polímero e a concentração com maior, CMC 0.5% wt, e menor, HEC 0.2% wt, constante reológica. A concentração de CMC 0.1% wt consta por ser a menor porcentagem de massa de polímero em água e possibilitar uma comparação com a porcentagem maior de CMC.

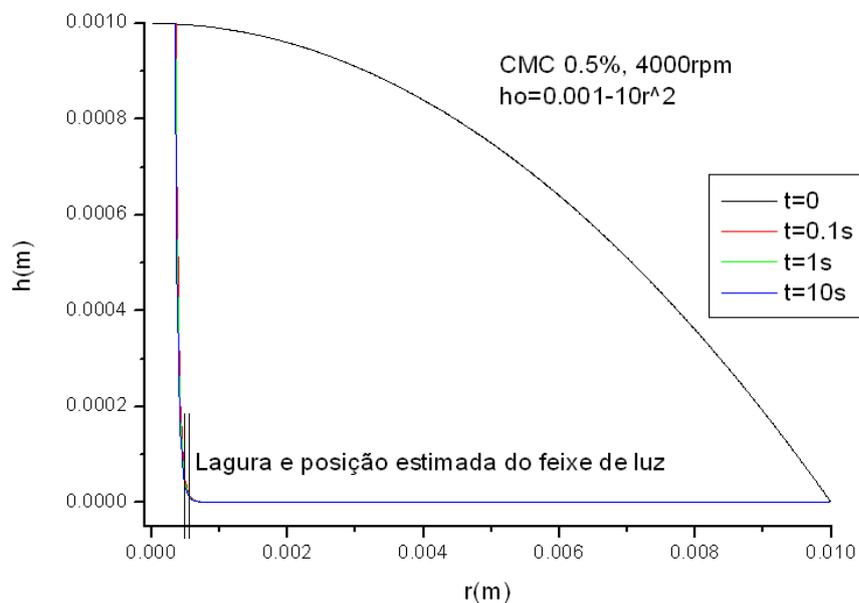


Fig. B1 Simulação da espessura do CMC 0.5% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

Os dois traços próximos à divergência, Fig B1, representam a largura do laser. Esperamos que ele seja da ordem de um décimo de milímetro, mas ele pode ser menor devido ao bom foco atingido pela lente. Para visualizar melhor, ampliamos a Fig. B1, próximo à curvatura, Fig. B2.

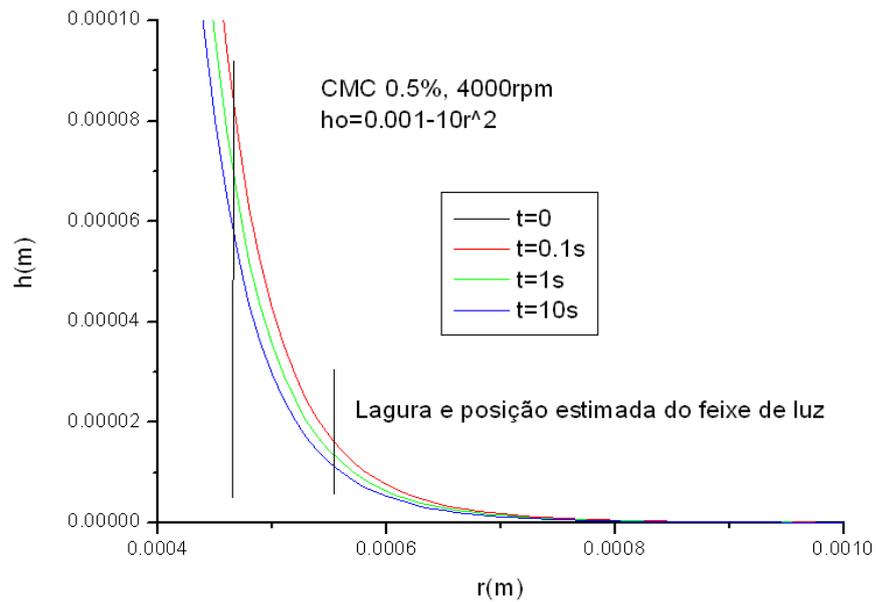


Fig. B2 Ampliação da simulação da espessura do CMC 0.5% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

Esta concentração, nesta velocidade angular, representa a maior largura da divergência no centro do disco. O laser está centrado na posição utilizada para o ajuste de nossas curvas, $r = 0.0005m$. Vamos observar o perfil da espessura de uma concentração menor de CMC, Fig. B3.

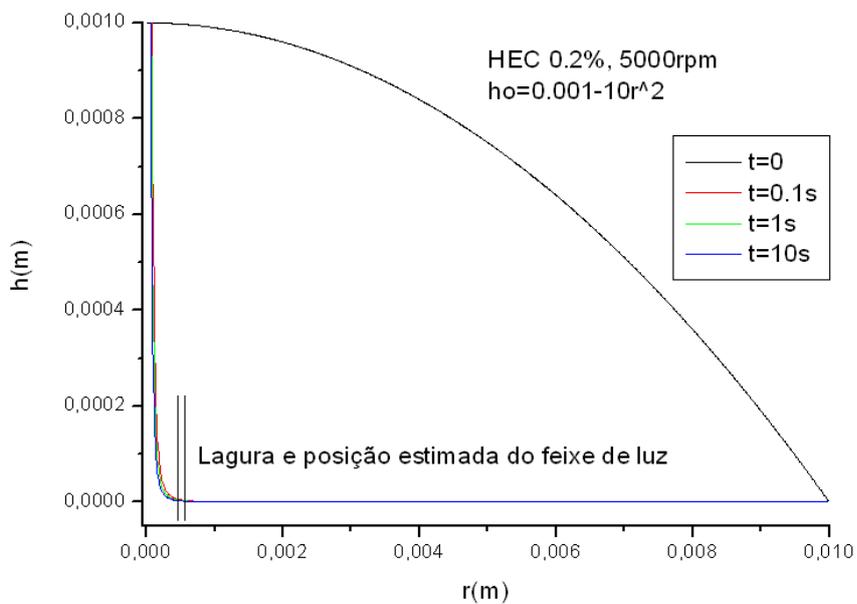


Fig. B3 Simulação da espessura do CMC 0.1% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

Nitidamente a largura da região da divergência é menor para este caso. Vamos ampliar a região da curvatura novamente, Fig B4.

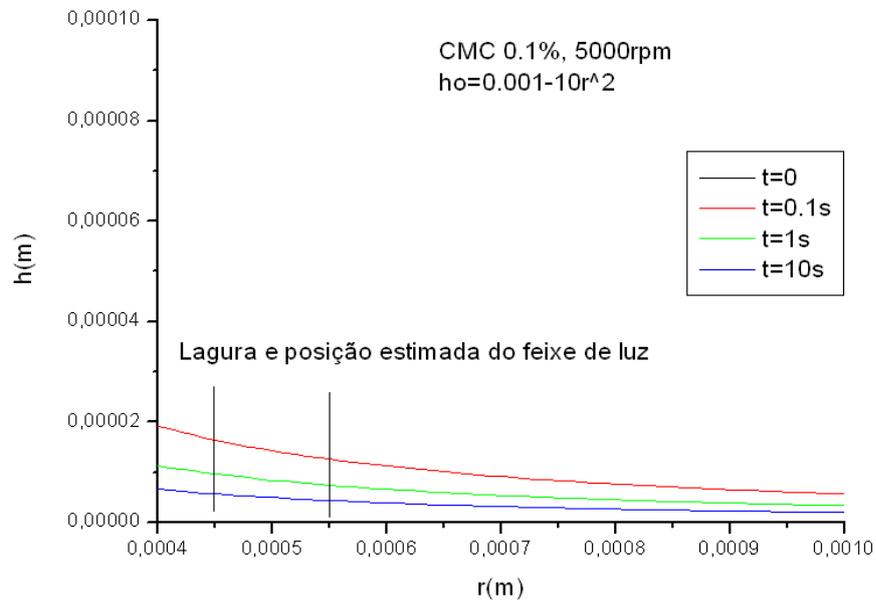


Fig. B4 Ampliação da simulação da espessura do CMC 0.1% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

A menor largura da região de divergência permite que a posição estimada do laser fique localizada fora da região de crescimento abrupto da espessura, captando um perfil mais uniforme. Vamos testar a menor constante reológica encontrada, HEC 0.2% wt, Fig B5

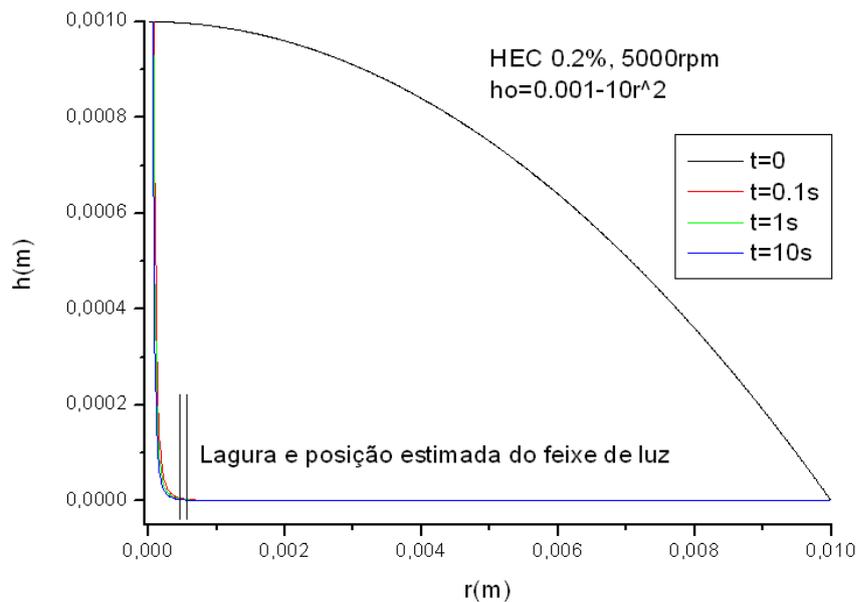


Fig. B5 Simulação da espessura do HEC 0.2% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

Este caso representa a menor largura de divergência encontrada. Vamos analisar a ampliação próxima à curvatura gerada pela divergência. Fig. B6.

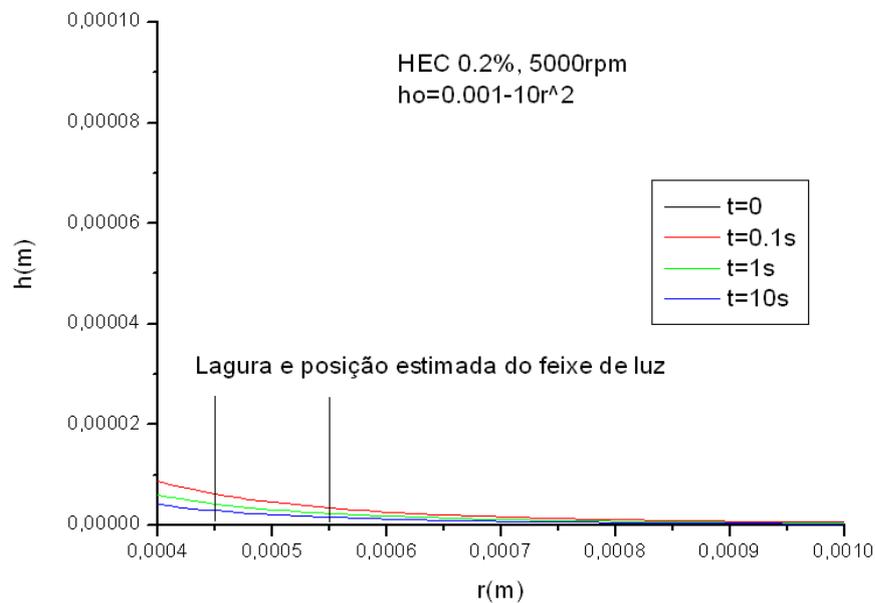


Fig. B6 Ampliação da simulação da espessura do HEC 0.2% wt, para processo de spin coating, baseada na solução analítica.

O perfil da espessura, para esta distância do centro, é quase homogêneo. Lembramos que esta divergência é intrínseca da solução analítica encontrada para o modelo e não existe experimentalmente. Entretanto, a curva de ajuste dos dados experimentais leva em conta a curvatura gerada pela divergência. A posição de medida para o ajuste é pontual, mas escolhemos representar a espessura do feixe de laser para demonstrar que a variação da posição de medida, dentro desta margem, pode não acarretar em grandes alterações no valor da espessura, principalmente para tempos maiores. Por outro lado se nos aproximarmos muito do centro, os parâmetros podem alterar muito seu valor, levando ao erro. O caso da concentração de CMC 0.5% wt é passível de interpretação.

Considerando que a maioria dos tempos de deposição são maiores que 10s e que para este tempo os perfis de espessura são quase homogêneos, no intervalo do feixe, consideramos que a posição de medida utilizada para o ajuste dos dados experimentais pode representar a variação real do escoamento. Prova disto é que, para os ajustes, testamos posições muito mais próximas do centro, $r = 0.01mm$, sem alterações significativas nos parâmetro de escoamento. Entretanto, a espessura muito próxima da divergência pode variar muito com o tempo.

Trabalhos anteriores, que utilizavam o método das equações características [3,4], para a solução numérica da equação diferencial (2.1.31), previam uma região não uniforme muito maior, que se perpetuava por todo o disco. Neste sentido, nossa solução, além de prever os parâmetro de escoamento e a perda de memória na espessura inicial, também prevê a uniformidade, exceto para posições muito próximas ao centro, atestando a validade do modelo de Lei de Potência na representação do escoamento.

Anexo C

Elipsometria

Neste anexo iniciaremos com uma breve descrição da técnica de elipsometria. Isto permitirá uma melhor compreensão dos resultados obtidos para nossos filmes, após o processo de spin coating, que serão mostrados posteriormente.

A elipsometria é uma técnica devotada a análise de superfícies. É baseada na medida da variação do estado de polarização da luz, após a reflexão em uma superfície. As vantagens da técnica são: o caráter não destrutivo, sua alta sensibilidade, seu longo intervalo espacial de detecção e a possibilidade de controle em tempo real de processos complexos. Precisamos distinguir a elipsometria para um único comprimento de onda, que permite a medida de apenas dois parâmetros, e a elipsometria espectroscópica, que permite analisar estruturas complexas, como multicamadas, rugosidade e meios inhomogêneos ou anisotrópicos. Nosso foco de interesse é a elipsometria espectroscópica.

Após a reflexão na superfície de prova, um feixe de luz polarizado se torna, geralmente, um feixe de luz elípticamente polarizado. Este feixe possui variações de fase que são diferentes para as polarizações s e p . A elipsometria mede a razão complexa, ρ'' , entre as amplitudes de luz para estas duas polarizações.

$$\rho'' = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}. \quad (C1)$$

As amplitudes r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel, podendo, os índices de refração correspondentes, serem complexos. Os parâmetros elipsométricos são: ψ , a amplitude de razão entre as polarizações, e Δ , a diferença de fase entre as duas polarizações.

Para uma superfície ideal, podemos calcular a parte real e complexa do índice de refração a partir dos parâmetros elipsométricos. A espessura de uma superfície transparente conhecida pode ser calculada da mesma forma. Este tipo de abordagem é comum da elipsometria monocromática. Para análises mais complexas se faz necessário o uso da

elipsometria espectroscópica.

As diferentes técnicas experimentais para a elipsometria usam os mesmos componentes ópticos: uma fonte, um polarizador, um analisador e um detector. No elipsômetro utilizado, se aplica a técnica de rotação do polarizador, com o espectrômetro localizado entre o analisador e o detector. A luz com polarização aleatória sai da fonte policromática, passando pelo polarizador em rotação. A luz se torna, então, linearmente polarizada incidindo sobre a superfície. Após a reflexão a luz, elipticamente polarizada, passa pelo polarizador do analisador, geralmente posicionado a 45° em relação ao plano de reflexão. A luz retoma sua polarização linear e passa por um filtro de comprimento de onda, chegando então ao detector. De forma que a representação matricial dos componentes segue abaixo.

Polarizador ou Analisador:

$$Pol = Ana = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (C2)$$

Superfície:

$$S = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}. \quad (C3)$$

Rotação do Ângulo do polarizador Θ :

$$R(\Theta) = \begin{pmatrix} \cos \Theta & -\text{sen} \Theta \\ \text{sen} \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (C4)$$

Campo da fonte:

$$F = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix}. \quad (C5)$$

A amplitude do campo, em termos dos ângulos de polarizador, P , e do analisador, A , no detector é dada por:

$$E_d = Ana * R(A) * S * R(-P) * Pol * F. \quad (C6)$$

E, a intensidade observada pelo detector, pode ser expressa por:

$$I = I_0 (\alpha \cos 2P + \beta \sin 2P + 1). \quad (C7)$$

Onde

$$\alpha = \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A}, \quad (C8)$$

$$\beta = 2 \cos \Delta \frac{\tan \psi \tan A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A}, \quad (C9)$$

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \frac{\cos^2 A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A}. \quad (C10)$$

Os coeficientes α e β não dependem da intensidade da fonte, portanto não há necessidade de medida de referência. Os parâmetros elipsométricos podem ser expressos em termos de α , β e A .

$$\tan \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan A. \quad (C11)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}. \quad (C12)$$

Sabemos, então, que podemos relacionar os parâmetros elipsométricos com os índices

de refração e os ângulos de incidência. Logo a espessura de um filme transparente, no caso de duas interfaces, é dada pela equação (2.2.7). Para mais interfaces, podemos usar simulações numéricas matriciais. Como caso descrito neste anexo é simples, vamos nos restringir ao caso de duas interfaces.

Mostraremos, agora, o resultado da técnica elipsométrica efetuada para uma medida de uma série de cinco ou mais medidas, para cada concentração e cada velocidade angular. Todas medidas elipsométricas, realizadas logo após o processo de spin coating, deram o mesmo resultado, Fig. C1.

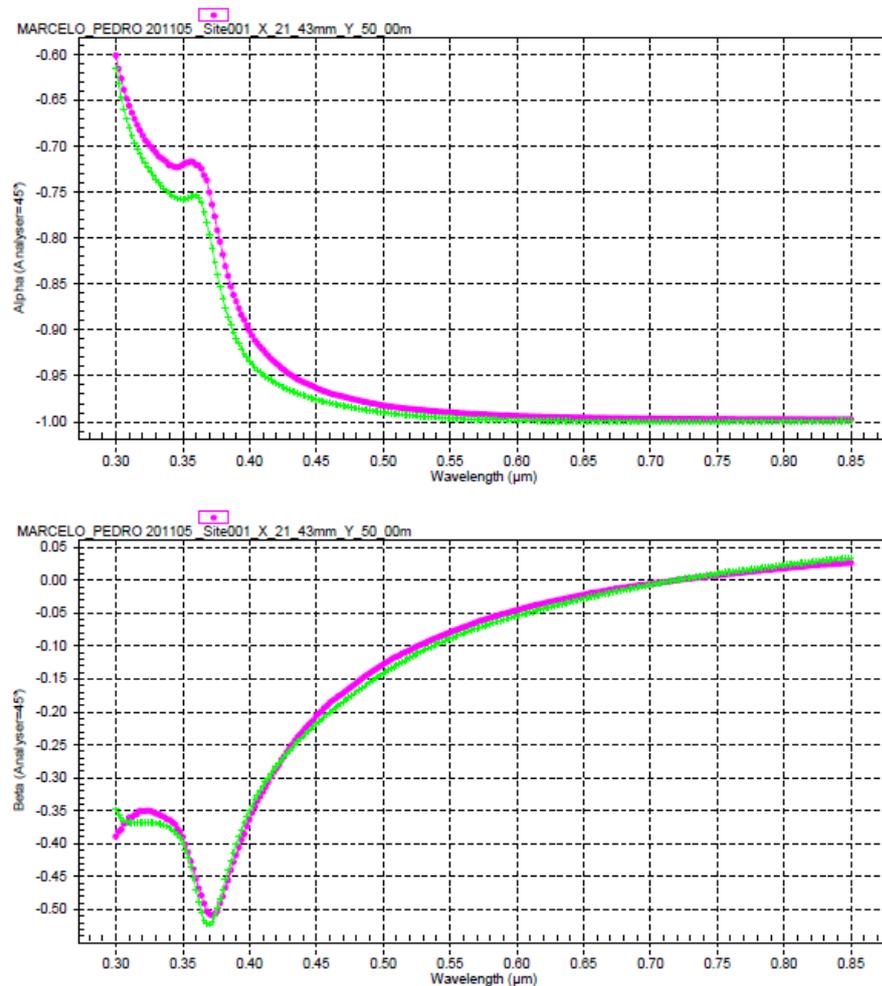


Fig. C1 Coeficientes α e β , medidos logo após o término do processo de spin coating, para todos os polímeros, concentrações e velocidades, $\theta_i = 75^\circ$, $A = 45^\circ$.

Todas as amostras foram rapidamente colocadas no elipsômetro após o término do

processo de spin coating, para evitar evaporação, e após o período final de crescimento abrupto da refletância, ao término do processo, ser observado (vide secção 5).

Imediatamente desconfiamos que este perfil deveria ser muito similar ao da bolacha (wafer) de silício sem deposição. Nitidamente havia uma pequena camada de SiO_2 , devido a oxidação.

Para aferirmos a verdade, medimos, por elipsometria, a bolacha de silício, para a incidência padrão de 75° , Fig. C2.

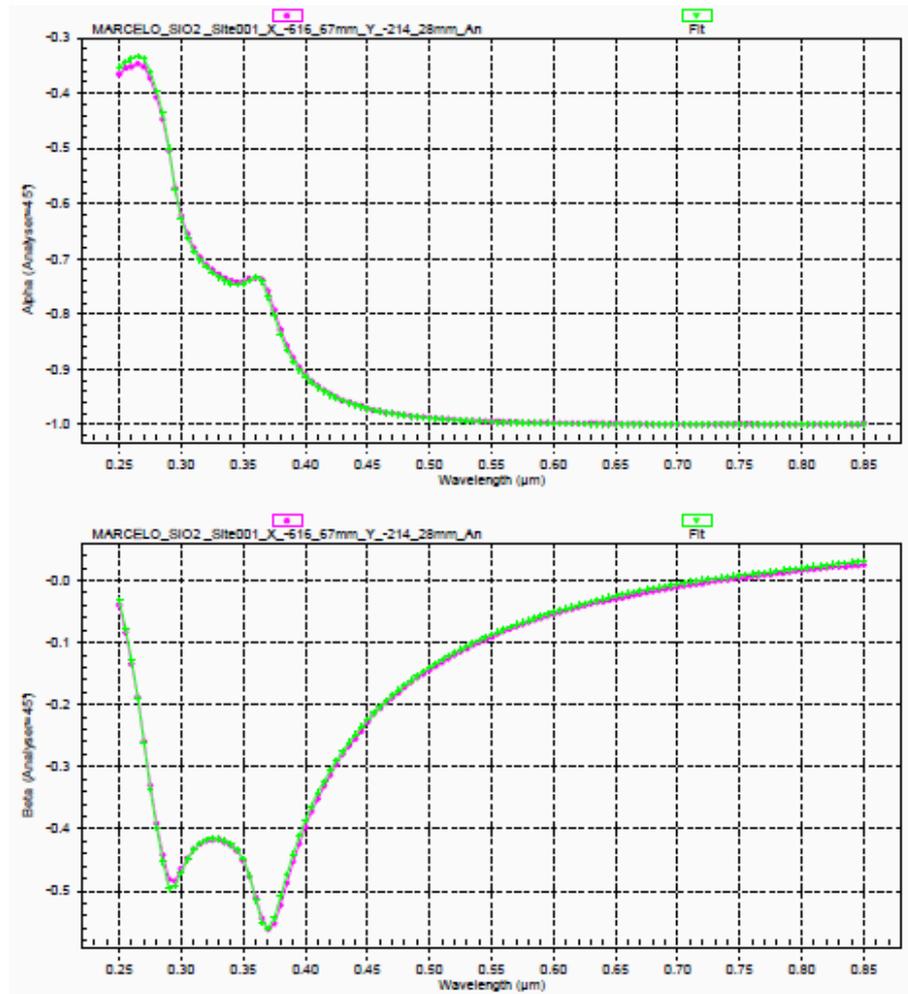


Fig. C2 Coeficientes α e β para a bolacha de silício sem deposição, $\theta_i = 75^\circ$, $A = 45^\circ$.

Os perfis das figuras acima são, visualmente, idênticos, considerando, é claro, que o intervalo da Fig. C2 é um pouco maior que a da Fig. C1. Ambos os ajustes deram o mesmo valor para a

espessura da camada de SiO_2 , conforme a Tab. C1.

Tab. C1 Dados do ajuste para a camada de SiO_2 sobre o substrato.

Measurement File nº : MARCELO_SIO2_Site001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle75_11-00 - Ellips

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.2500 To 0.8500

Microspot Aperture = 0

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 4.7036E-04 Number of iterations : 3 R^2 : 0.999244

Angle of Incidence= 75.110

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 1.4418E-03 \pm 4.6133E-05

N, K Values :

For Lambda= 0.3700 (μm) N= 1.474 K= 0.0

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 1.460 K= 0.0

For Lambda= 0.6600 (μm) N= 1.456 K= 0.0

Infelizmente, a pequena camada de óxido impossibilitou que calculássemos os índices de refração e coeficientes de extinção da camada de silício puro. A simulação abaixo, Fig. C3, se refere ao índice de refração e coeficiente de extinção de um meio que representa as duas camadas juntas.

Os valores obtidos para este meio misto, no comprimento de onda do laser $\lambda_0 = 660\text{nm}$, são $n = 3.82$ e $\kappa = 0.1369$. Muito próximos aos valores esperados para o Silício puro, $n' = 3.837 + i0.016$.

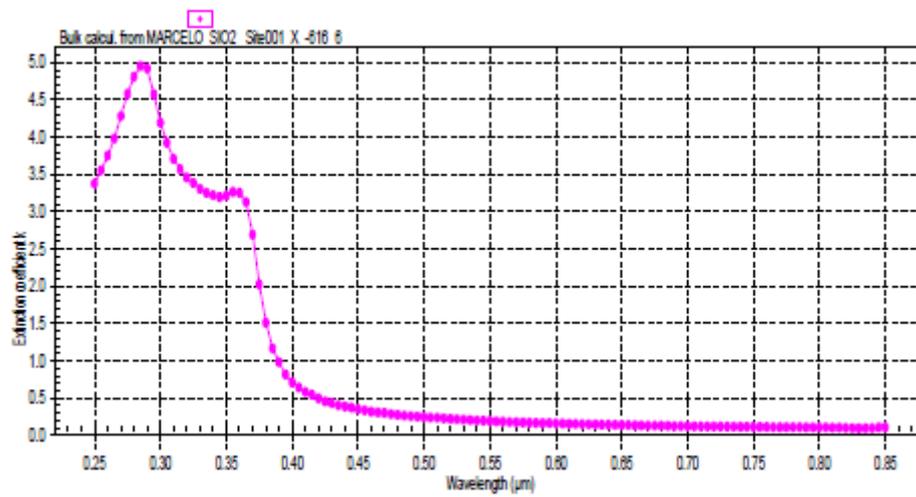
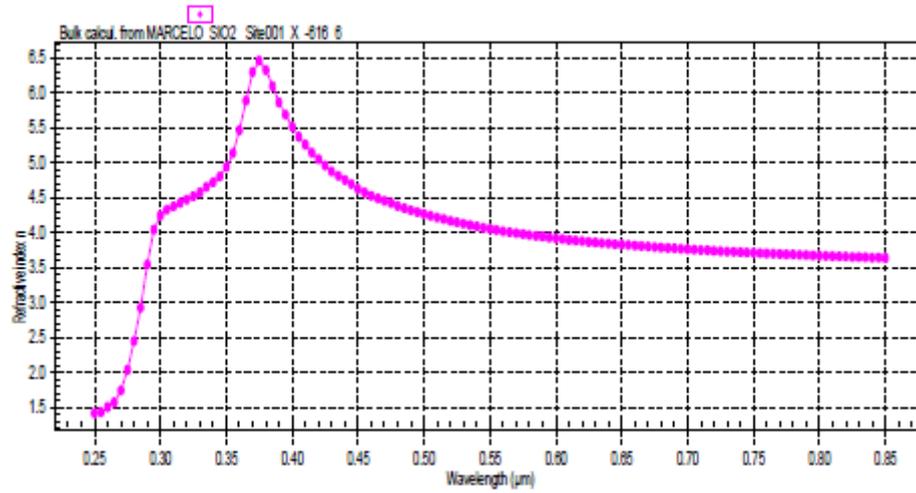
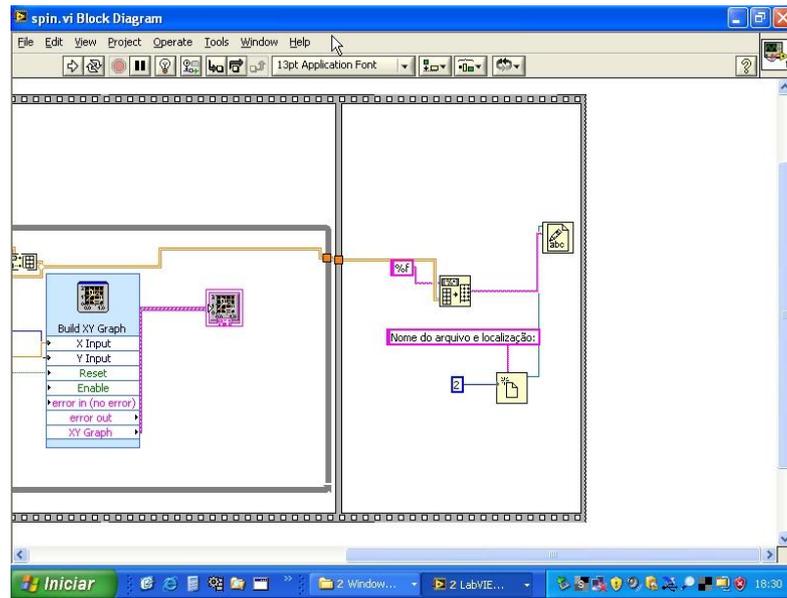


Fig. C3 Índice de refração e Coeficiente de extinção versus comprimento de onda. Simulação feita para camada mista de SiO_2 e Si .



Anexo E

Artigo submetido para o congresso *The Latin America Optics and Photonics Conference*
2010

Optical Interference Testing of a Non-Newtonian Fluid Flow Model during Spin Coating

P. L. G. Jardim¹, F. Horowitz², A. F. Michels³

Instituto de Física, UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brasil. CEP:91501-970

pedro.lovato@ufrgs.br, flavio.horowitz@ufrgs.br, alexandrefassinimichels@gmail.com.

Abstract: Optical monitoring is extended to power law fluids in spin coating, to which exact solution is presented. As it well fits to the measured data, rheological constants are obtained for several CMC concentrations and frequencies.

1. Introduction:

The spin coating process is widely used in industry due to its uniformity and thinness capabilities in film fabrication, as well as to the technological evolution in polymer synthesis, and has allowed a large range of applications [1], such as in photoresist coatings, electronics sensing, UV light and corrosion protection, and optical coatings for industrial and scientific instruments.

On the other hand, previous applications in dip coating [2] and spin coating [3] processes show that interferometric optical monitoring became a powerful and accurate method in the determination of rheological constants. The well defined profiles obtained in reflectance interference from Newtonian oils and sol-gel solutions suggest that optical monitoring can be extended to a wide range of polymer fluids. The non-Newtonian, power law model represents the characteristic flow behavior present in great part of polymer and polymeric solutions. For this class of non-Newtonian fluids, a natural choice is CMC (carboxymetilcellulose) to test modeling of the spin coating process through optical interferometric monitoring.

2. Theory

For incompressible, axisymmetric, steady-state flow, the motion fluid equation can be obtained from-equilibrium between tension and centrifugal forces when gravitational and Coriolis effects are neglected. The basic equation of motion [4] can be shown to be

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} = -\rho \omega^2 r \quad (1)$$

where τ_{rz} is the radial component of shear stress, ω is the frequency of the spinner and ρ the fluid density. Power law fluids are characterized by a non-linear relation between shear stress and shear rate. Typically, for a pseudo-plastic fluid, the power assumes the values $0 < s < 1$. The Newtonian case can be obtained by placing $s=1$. When shear rates approach zero, the power law model is no longer valid, because viscosity, defined by the rate between shear stress and shear rate, diverges. In polar coordinates, the stress tensor [4] is

$$\tau_{rz} = K \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|^{s-1} \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad 0 < s < 1 \quad (2)$$

where K , the rheologic constant, is associated with the effective viscosity. The thickness variation nonlinear partial equation is

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

The equation above is separable, and its temporal part is easily solved, but its spatial part is non integrable. By means of the ansatz

$$R(r) = C(h_0) r^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \quad (4)$$

the total solution is presented as:

$$h(r, t) = h_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_0^{\frac{(s+1)}{s}} r_0^{\frac{(1-s)}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{\frac{s}{(s+1)}} \quad (5)$$

The position r_0 is completely arbitrary, and chosen to be the measurement spatial position. h_0 is the initial thickness in the r_0 position.

Essentially, the fluid flows outwards on the disc with the rotation causing a thickness variation. Interference appears when thickness goes down by means of difference in optical path. The envelope of the interferometric profile of reflectance is related to the thickness variation by

$$\Delta hn = m \frac{\lambda_0}{4} \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

where the term in the left side represents consecutive extrema of reflectance sinusoidal behavior and λ_0 is the light wavelength for normal incidence. The reflectance amplitude depends on their refractive index difference. In our case, silicon ($n=3,84 \pm 0,01$) is used to provide a significant reflectance amplitude.

The optical relation (6) [5] together with the solution of the power law thickness variation (5) allow us to calculate the power and the rheologic constant of a CMC polymer film under flow, testing the validity of the model for this class of fluid through optical interference monitoring.

3. Experimental

The experimental apparatus consists of an optical path interferometer coupled with a spinner. A modulated laser beam is split into two parts. One part goes to the reference detector and the other is focused in the center of rotation of the spinner disk. The light passes through the fluid, is reflected by the liquid coated silicon wafer and back to a measurement detector. The detected signal ratio is amplified and sent to the computer for analysis (more details in ref. 3).

We chose three distinct weight concentrations of CMC in water to test under different rotation frequencies and used an Abbe refractometer to measure their indices. The 0,1% wt of CMC in water ($n=1,3332 \pm 0,0005$) and 0,5% wt of CMC in water ($n=1,3335 \pm 0,0005$) represents the lower and higher limits, respectively, of operational concentration for our system. Outside those limits, the steady state flux condition is no longer valid. An intermediate concentration, 0,2% wt of CMC in water ($n=1,3333 \pm 0,0005$), was also employed.

The atmosphere was completely saturated with water vapor and temperature was controlled ($T=22,4^\circ\text{C}$).

4. Results

The reflectance modulation, as seen in fig.1, shows signal amplification with thickness. This is due to process slowdown with decreasing fluid height. The figures show a point of flow stop that changes in time according to frequency (Fig. 1) and concentration (Fig.3).

The curvature of thickness variation indicates an increasing power with increasing frequency (Table 1), and decreasing power with increasing concentration (Table 2). The rheological K constant remain fairly invariant at a given concentration (Table 1), and seems to have linear growth with increasing concentration (Table 2).

Reduction of initial thickness with growing rotational velocity indicates that mass ejection, at initial times, increases with this velocity.

Very good fitting was attained for the hole process (see fig. 2 and fig. 4), except for the last points in thickness variation. For these, one hypothesis is that the values of shear rate became too small for the power law model validity, and another is that there was residual water ejection when the films became very thin, changing their refraction index during flow.

5. Conclusion

As all measured rheologic constants present consistent behavior in tables 1 and 2, optical interference monitoring, in situ and in real time, seems to be an accurate method for their determination, with ability to describe the flow of a wide class of power law non-Newtonian fluids, that well represent a large part of polymer solutions.

As continuation of this work, to discover what happens in the last data points of thickness variation, we

plan to implement polarimetric monitoring of refraction index in our equipment. This will allow us to observe fluid refractive index variation during final stages of flow.

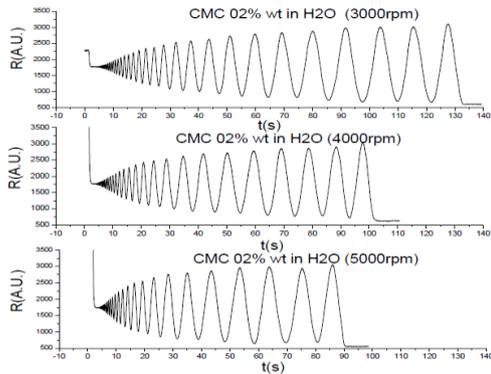


Fig.1

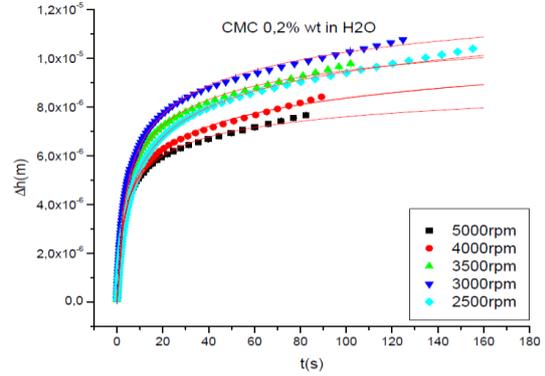


Fig.2

CMC 0,2% wt Frequency	ho(μm)	s	K(Pa.s ^{^s})
2500 r.p.m.	20+1	0.20+0.02	0.009+0.001
3000 r.p.m.	20+1	0.23+0.02	0.0108+0.0008
3500 r.p.m.	10+3	0.29+0.02	0.0098+0.0008
4000 r.p.m.	10+2	0.31+0.03	0.010+0.005
5000 r.p.m.	10+3	0.34+0.03	0.010+0.001

Table 1

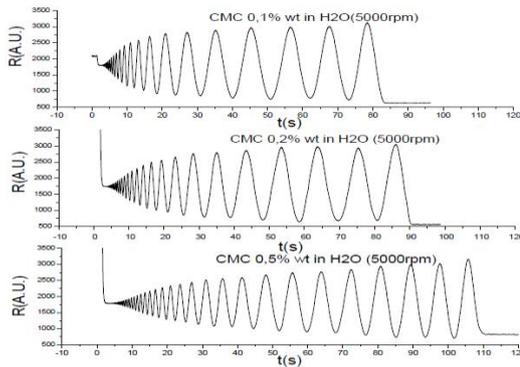


Fig.3

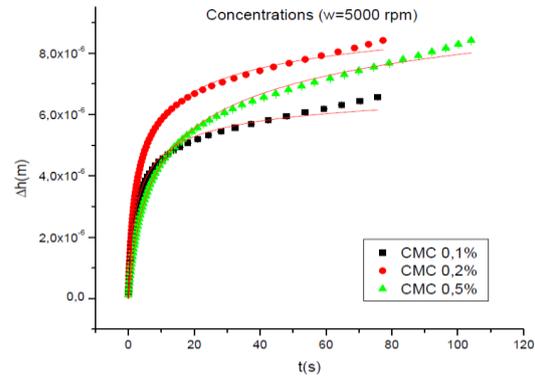


Fig.4

Concentration wt in H ₂ O	ho(μm)	s	K(Pa.s ^{^s})
0.1%	8.4+0.3	0.41+0.05	0.005+0.001
0.2%	10.0+0.3	0.34+0.03	0.010+0.001
0.5%	20+2	0.14+0.02	0.049+0.006

Table 2

6. References

- [1] K. Norman, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Laresen, "Studies of spin-coated polymer films," in Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 101, 174-201 (2005).
- [2] A. F. Michels, P. L. G. Jardim, F. Horowitz, "Laser Monitoring of Non-Newtonian Liquids During Dip Coating," in AIChE Journal, Vol. 55, No.12, 3052-3055 (2009).
- [3] F. Horowitz, A.F. Michels and E. M. Yeatman, "Optical Viscometry of Spinning Sol Coatings," in Journal of Sol-Gel Science and Technology 13, 707-712 (1998).
- [4] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, " in J. Appl. Phys," 29, 858-862 (1958).
- [5] M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics," (Pergamon Press 1959), Chap. 7.

Anexo F

Artigos Submetido à Optical Express

Optical monitoring for power law fluids during spin coating

P. L. G. Jardim,^{1,*} A. F. Michels,² and F. Horowitz¹

1. Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Campus do Vale, CP15051, CEP 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil

2. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, CEP 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil

*pedro.lovato@ufrgs.br.

Abstract: Optical monitoring is applied, in situ and in real time, to non-Newtonian, power law fluids in the spin coating process. An analytical exact solution is presented for thickness evolution that well fits to most measurement data. As result, typical rheological parameters are obtained for several CMC (carboximetilcelulose) concentrations and rotation speeds. Optical monitoring thus precisely indicates applicability of the model to power law fluids under spin coating.

©2012 Optical Society of America

OCIS codes: (310.6870) Thin films, other properties; (310.4925) Other properties (stress, chemical, etc.); (160.5470) Polymers; (120.1840) Densitometer, reflectometer; (120.3180) Interferometry.

References and links

1. P. H. Walker, and J. G. Thompson, "Proceedings of the twenty-fifth annual meeting," Am. Soc. Test. Mats. **22**, 463-485 (1922).
2. A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a viscous liquid on a rotating disk," J. Appl. Phys. **29**, 858-862 (1958).
 3. B. D. Washo, "Rheology and modeling of the spin coating process," IBM J. Res. Develop. **22**, 190-198 (1977).
4. A. Acrivos, M. J. Shah, and E. E. Petersen, "On the flow of a non-Newtonian liquid on a rotating disk," J. Appl. Phys **31**, 963-968 (1960).
5. S. A. Jenekhe, and S. B. Schuldt, "Coating of non-Newtonian fluids on a flat rotating disk," Ind. Eng. Chem. Fundam. **23**, 432-436 (1984).
6. P. Temple-Boyer, L. Mazonq, J. B. Doucet, V. Conédéra, B. Torbiéro, and J. Launay, "Theoretical studies of the spin coating process for the deposition of polymer-based Maxwellian liquids," Microelectron. Eng. **87**, 163-166 (2010).
7. P. L. G. Jardim, Laser and Film Optics Laboratory, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 9500 Bento Gonçalves Avenue, Porto Alegre, RS, Brasil. A. F. Michels, and F. Horowitz, are preparing a manuscript to be called "Spin coating process evolution and reproducibility for Power Law fluids."
8. A. F. Michels, T. Menegotto, and F. Horowitz, "Optically monitored dip coating as a contactless viscometry method for liquid films," Appl. Opt. **44**, 912-915 (2005).
9. A. F. Michels, T. Menegotto, F. Horowitz, M. B. Susin, and H. P. Grieneisen, "Double optical monitoring of dip coating with a time-varying refractive index," Appl. Opt. **45**, 1491-1494 (2006).
10. A. F. Michels, P. L. G. Jardim, and F. Horowitz, "Laser monitoring of non-Newtonian liquids during dip coating," AIChE J. **55**, 3052-3055 (2009).
11. F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawney, and A. Fardad, "Real-time optical monitoring of spin coating," J. Phys. III France **3**, 2059-2063 (1993).
12. F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawney, and A. Fardad, "Optical monitoring of the sol-to gel transition in spinning silica films," Sol-Gel Opt. III **2288**, 67-70 (1994).
13. F. Horowitz, E. J. C. Dawney, M. A. Fardad, Mino Green, and E. M. Yeatman, "Towards better control of sol-gel film processing for optical device applications," J. Nonlin. Opt. Phys. Mat. **1**, 1-18 (1997).
14. F. Horowitz, A. F. Michels, and E. M. Yeatman, "Optical viscometry of spinning sol coatings," J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 707-712 (1998).
15. D. A. White, and J. A. Tallmadge, "Theory of drag out of liquids on a flat plates," Chem. Eng. Sci. **20**, 33-37 (1964).
16. M. Born, and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon press Ltd, London, 1959).

1. Introduction

The spin coating process is widely used in industry due to its uniformity, speed and thinness capabilities in film fabrication. It has been used for many decades, as in plane surface painting [1]. Presently, the process plays an important role in anti-reflection and protective coatings, as well as in microelectronic device fabrication. A pioneering model to represent the Newtonian flow in a rotating disk was reported by Emslie *et al.* [2]. Their model predicts that thickness becomes uniform with time independently of its initial value, and well fitted to

experimental results obtained by Washo [3].

In many applications, the coating material is polymeric with non-Newtonian behavior. In this case, understanding of the process coating evolution could facilitate control and reproducibility.

Acrivos [4] and Jenekhe *et al.* [5] performed numerical simulations with the non-Newtonian power law model. Recently, Temple-Boyer *et al.* [6] presented an analytical solution for Maxwellian liquids, but without explicit reference to assumptions and intermediate steps that led to that solution. Our detailed solution for power law fluids will be presented elsewhere [7], when spin coating process reproducibility will be attested through analysis of the parameters obtained in this paper.

On the other hand, previous applications of dip coating [8-10] and spin coating [11-14] processes have shown that optical monitoring is a powerful method for accurate determination of rheological constants and real-time thickness variation. In this method, the uncertainty of the optical method ($\pm 2\text{nm}$) [8-14] is much smaller than that of the capacitive method ($\pm 2\mu\text{m}$) [15].

The well-defined temporal profiles obtained by reflectance interference with Newtonian oils [8, 11] and sol-gel solutions [9, 12-14] suggest that optical monitoring could be extended to a range of polymer fluids whose flow behavior is described by the power law model.

For this model, in this work, an exact analytical solution for thickness evolution is presented, and compared with experimental data taken during spin coating. As a result, the characteristic flow constants of CMC (carboxymethylcellulose) are determined in different rotation speeds and weight concentrations in water.

2. Theory

2.1 Solution for thickness profile

The motion equation in cylindrical coordinates, for a steady state, axisymmetric flux of a constant pressure fluid over an infinite plate, gives the balance between the centrifugal force and the viscous force caused by shear stress, as shown below [2-7].

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} = -\rho r \omega^2. \quad (1)$$

In the plate reference frame, the motion equation in the radial r direction depends on the shear stress tensor τ_{rz} variation with depth z , on the density ρ and on the rotation speed ω .

The stress tensor, for the specific case of the power law model [3-7],

$$\tau_{rz} = K \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|^{s-1} \frac{\partial v_r}{\partial z}, \quad (2)$$

is associated to the change of the velocity field in depth, z direction, shear rate, through the power s and the rheological constant K . The values for pseudoplastic fluids lies in the range $0 < s < 1$, reaching the Newtonian case for $s = 1$. In accordance with the Newtonian stress tensor $\tau_{rz} = \mu \partial v_r / \partial z$, where μ is the dynamic viscosity, the rheological constant is connected with the effective dynamic viscosity, by

$$\mu_{rz}^{eff} = K \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|^{s-1}. \quad (3)$$

The thickness profile over the plate during outward flow can be determined. The partial differential equation for thickness is

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{(s+1)}{(2s+1)} h \frac{2s+1}{s} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} r^{\frac{1-s}{s}} + \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} r^{\frac{1}{s}} h^{\frac{s+1}{s}} \frac{\partial h}{\partial r} = 0, \quad (4)$$

where thickness is represented by $h = h(r, t)$.

The detailed analytical solution for this nonlinear equation and the steps that led to it will be presented elsewhere [7]. For now, the resulting analytical solution is

$$h(r, t) = h_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_0 \frac{(s+1)}{s} \frac{(1-s)}{r_0^s} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{(s+1)}}. \quad (5)$$

The arbitrary position r_0 is defined for an initial thickness profile h_0 . A divergence appears in $r=0$ due to the simplicity of the model, that does not consider gravity and surface tension interactions. Fortunately, the measurement probe area, in the center of the plate, is much larger than the area affected by non-uniformities.

The Newtonian fitting equation, for the case $s=1$ and defining the kinematic viscosity as $\nu=\mu/\rho$, can be written as follows:

$$h(t) = h_0 \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{\omega^2}{\nu} \right) h_0^2 t \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

in agreement with [2, 3].

2.2 Optical monitoring

The thickness monitoring method is relatively simple and consists of coupling a reflectometer to the spinner. The reflectance of a thin film is reviewed to discriminate important factors.

There are three distinct media over the rotating disk: the incident medium (air), the thin fluid film (CMC) and the substrate (Si). In reflection, for a coherent beam at normal incidence, the phase and optical path differences are related by

$$2\beta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_1 h. \quad (7)$$

Here 2β is the phase difference, λ_0 is the wavelength in vacuum, h is the film thickness and n_1 is the film refraction index.

In this case, the fluid is going outwards on the disk, thus reducing its thickness in time. This causes a phase variation in reflectance. When the substrate is absorbing, the expression for reflectivity can be written as [16]:

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\beta + \zeta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\beta + \zeta}. \quad (8)$$

where

$$\zeta = (n_0^2 - n_1^2) \left(2n_1 n_2 \kappa_2 \sin 2\beta - n_2^2 \kappa_2^2 \cos 2\beta \right) + (n_0^2 + n_1^2) n_2^2 \kappa_2^2. \quad (9)$$

The indices 0, 1 and 2 refer to the incident, film and substrate media, respectively, and κ_2 is the substrate extinction coefficient. When κ_2 is much smaller than the difference between refraction indices, ζ becomes negligible and modulation is dominated by $\cos 2\beta$.

The reflectance is repeated for $\beta \rightarrow \beta + \pi$, which corresponds to $h \rightarrow h + \Delta h$, so that consecutive extrema appear at every optical thickness variation of

$$\Delta h n_1 = m \frac{\lambda_0}{4}, \quad \text{for } m = 1, 2, \dots \quad (10)$$

3. Experimental

The scheme of the spinner-interferometer coupled system is shown in Fig. 1.

The optospinography experiment essentially consists of measuring the signal from a diode laser beam, at 660 nm wavelength, after normal reflection from a liquid film flowing outwards on a silicon substrate. The ratio between the reflected and the reference signals is obtained and processed by a lock-in amplifier, which is connected to a computer through an A/D converter.

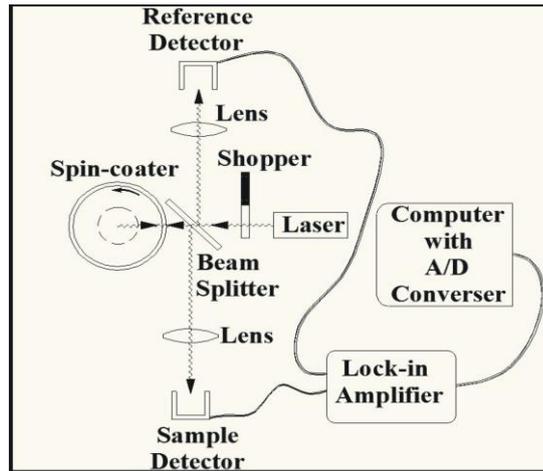


Fig. 1. Scheme of the spinner-interferometer coupled system, with a 5mW 660nm laser.

The proper alignment of the optical system (precession effect attenuation) and high acquisition rate, typically of 3.5 KHz, were carefully kept for detailed monitoring of the spin coating process.

In order to prevent weight concentration variations and contamination, as well as temperature inhomogeneities, the substrate was routinely kept inside a vapor-saturated transparent chamber (at a temperature of 22.4 ± 0.2 °C). The measuring spots, produced from the attenuated 5 mW laser source, did not affect the temporal pattern of the signal, thus indicating that local heating did not influence film properties.

A typical power law fluid is chosen based on its low cost and synthesis simplicity. Three distinct weight concentrations of CMC (carbiximetilcellulose) in water are selected to be tested under different rotation frequencies, and an Abbe refractometer is used to previously measure all refraction indices used. The 0.1% wt of CMC in water and 0.5% wt of CMC in water represent the lowest and highest concentration limits, respectively, that allow system operation. Outside those limits, the steady-state flux condition may not be attained due to cluster aggregation or instabilities. An intermediate concentration, 0.2% wt of CMC in water, is also employed.

4. Results

In this section, *in situ* real time experimental data are presented. These data are fitted with the previous theoretical model.

Firstly the equipment accuracy is tested by means of characterization of a Newtonian oil [14]. The OP20 has its rheological constants well known. Its kinematic viscosity, defined as $\nu = \mu/\rho$, at temperature $T=20^\circ\text{C}$ is $\nu=0.37$ cm^2/s [14].

The obtained values for the refraction indices and densities for the used concentrations of the CMC and for the oil OP 20 are shown in Table 1.

Table 1. Density ρ and Refraction Index n for the OP 20 Oil and the Weight Concentrations in Water of CMC

Substancy	$\rho(\text{g/ml})$	n
OP20	0.839 ± 0.008	1.4610 ± 0.0005
0.1% wt CMC	0.999 ± 0.003	1.3332 ± 0.0005
0.2% wt CMC	1.007 ± 0.007	1.3333 ± 0.0005
0.5% wt CMC	1.002 ± 0.002	1.3337 ± 0.0005

The reflectance, in arbitrary units, is shown in Fig. 2. Two rotation speeds are tested, $\omega=4500$ rpm and $\omega=2500$ rpm.

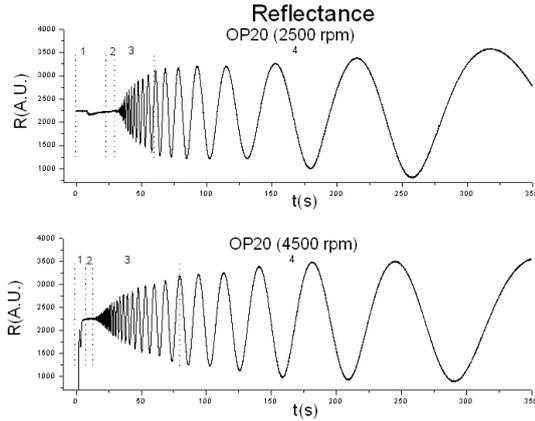


Fig. 2. Reflectance profile for OP20 oil during spin coating, where the dashed lines indicate the four regions corresponding to distinct stages of the process.

Since consecutive extremes in Fig. 2 correspond to a quarterwave variation in optical thickness, and refractive index is a known constant, physical thickness temporal evolution is obtained as shown in Fig. 3.

The worst accuracy in extrema characterization is of the order of the second decimal place for reflectance and for time intervals. The rheological constants, as determined, can be seen in Table 2. These are compatible with previous measurements [14].

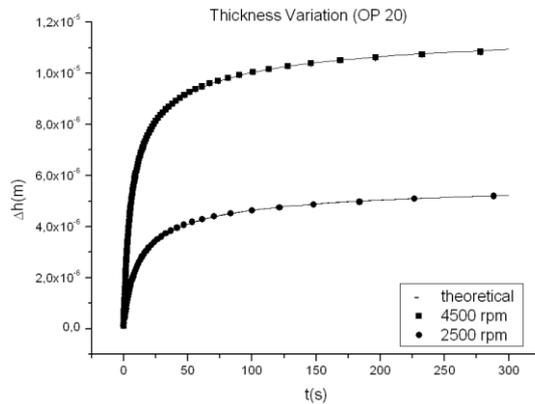


Fig. 3. Physical thickness variation for OP20 oil during spin coating.

Table 2. Kinematic Viscosity (ν) and Initial Thickness in Steady State (h_0) for OP20 Oil

ω (rpm)	h_0 (μm)	ν (cm^2/s)
2500	6.06 ± 0.03	0.363 ± 0.009
4500	12.32 ± 0.02	0.364 ± 0.007

Thickness variation, seen in Fig. 3, becomes larger for a higher rotation speed. Kinematic viscosities agree with their expected values, despite slight differences in temperature between measured and reference values.

Based on the good fitting attained, the equipment seems to be adequate and accurate to test the CMC aqueous film with different weight concentrations. Eq. (5) is used for fitting the curve to the non-Newtonian data.

For 0.2% wt CMC in water, reflectance and thickness variation can be seen in Fig. 4 and Fig. 5, respectively, at different rotation speeds.

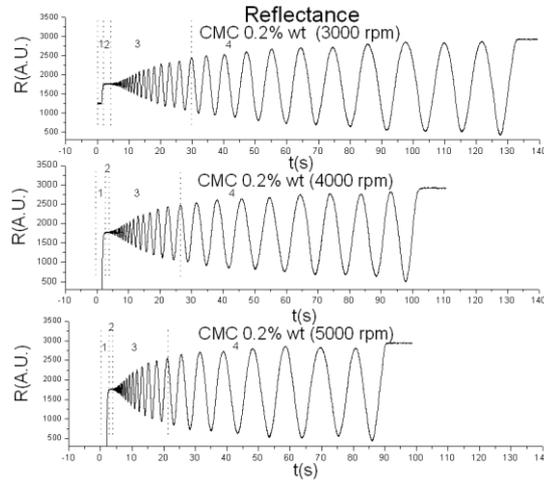


Fig. 4. Reflectance profile for 0.2% wt CMC at several rotation speeds, where the dashed lines indicate the four regions corresponding to distinct stages of the process.

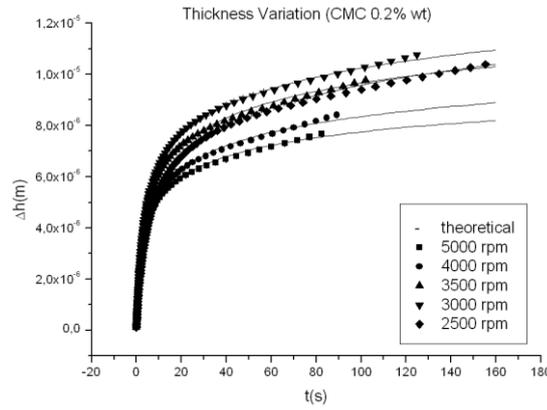


Fig. 5. Physical thickness variation for 0.2% wt CMC at several rotation speeds.

The rheological constants, powers (s) and initial thicknesses for several rotation speeds are presented in Table 3.

Table 3. Rheological Constants (K), Powers (s) and Initial Thicknesses in the Steady State (h_0) for 0.2% wt CMC at Several Rotation Speeds

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa. s^s)
2500	33 ± 2	0.083 ± 0.007	0.023 ± 0.002
3000	27 ± 2	0.11 ± 0.01	0.023 ± 0.003
3500	21 ± 1	0.14 ± 0.01	0.022 ± 0.002
4000	17 ± 1	0.15 ± 0.02	0.023 ± 0.003
5000	14.5 ± 0.6	0.21 ± 0.02	0.022 ± 0.003

Thickness variation and rheological constants for the upper and lower limit cases are shown below (these cases represent the working limit concentration range for CMC). Starting from 0.1% wt concentration in water, thickness variation and fitting parameters are presented in Fig. 6 and Table 4, respectively.

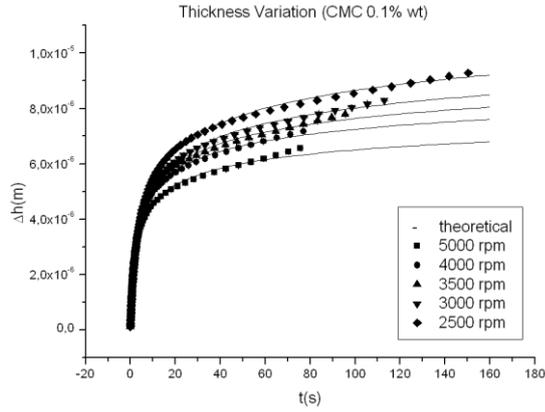


Fig. 6. Physical thickness variation for 0.1% wt CMC at several rotation speeds.

Table 4. Rheological Constants (K), Powers (s) and Initial Thicknesses in Steady State (h_0) for 0.1% wt CMC at Several Rotation Speeds

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^{s})
2500	16.6 ± 0.7	0.18 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
3000	13.7 ± 0.5	0.23 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
3500	12.1 ± 0.4	0.26 ± 0.02	0.0077 ± 0.0008
4000	10.9 ± 0.3	0.28 ± 0.02	0.0078 ± 0.0009
5000	9.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	0.009 ± 0.001

For 0.5% wt concentration in water, rotation speed values below $\omega=4000$ rpm do not present satisfactory reflectance profiles to clearly define the extrema points. Thickness variation and fitting parameters are shown in Fig. 7 and Table 5, respectively.

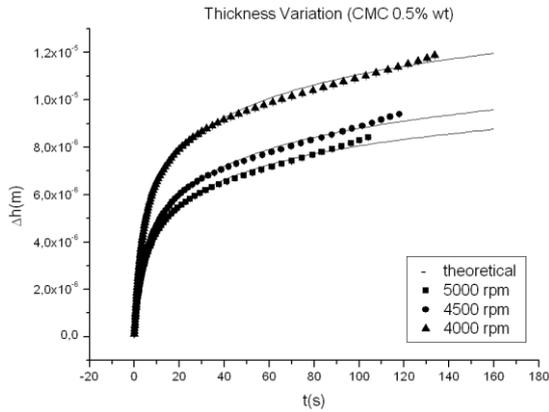


Fig. 7. Physical thickness variation for 0.5% wt CMC at several rotation speeds.

Table 5. Rheological Constants (K), Powers (s) and Initial Thicknesses in Steady State (h_0) for 0.5% wt CMC at Several Rotation Speeds

ω (rpm)	h_0 (μm)	s	K (Pa.s ^{s})
4000	36 ± 3	0.087 ± 0.008	0.063 ± 0.006
4500	29 ± 2	0.094 ± 0.008	0.065 ± 0.006
5000	24 ± 2	0.10 ± 0.01	0.064 ± 0.007

Reflectance, in Fig. 8, and thickness variation, in Fig. 9, for three distinct CMC concentrations are plotted at $\omega=5000$ rpm. This rotation speed presents the clearest reflectance profile definition among all the rotation speeds tested.

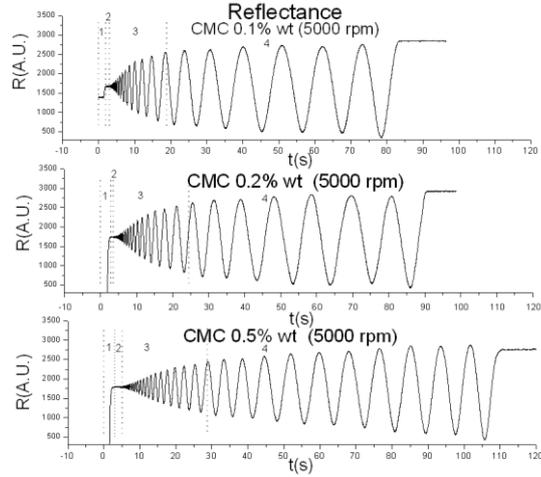


Fig. 8. Reflectance profile for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at a rotation speed of 5000 rpm, where the dashed lines indicate the four regions corresponding to distinct stages of the process.

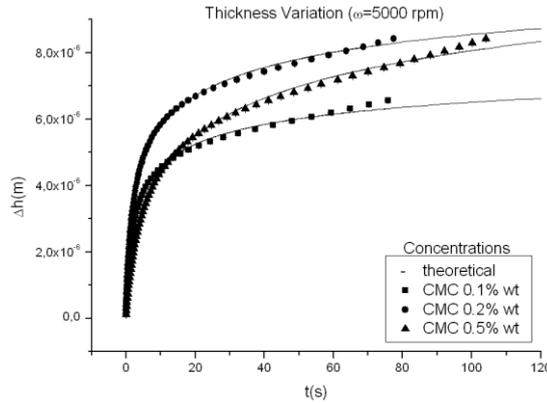


Fig. 9. Physical thickness variation for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at a rotation speed of 5000 rpm.

Table 6. Rheological Constants (K), Powers (s) and Initial Thicknesses in the Steady State (h_0) for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at a Rotation Speed of 5000 rpm

Concentration in water	h_0 (μm)	s	$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^s)$
0.1% wt	9.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	0.009 ± 0.001
0.2% wt	14.5 ± 0.6	0.21 ± 0.02	0.022 ± 0.003
0.5% wt	24 ± 2	0.10 ± 0.01	0.064 ± 0.007

The fitting parameters for distinct concentrations can be seen in Table 6. These results are discussed in the next section.

5. Discussion

Looking at the reflectance profiles, in both Newtonian (Fig. 2) and non-Newtonian cases (Figs. 4 and 8), clearly four distinct regions are seen.

In the beginning of flow, the transient period is characterized by an increase in reflectance signal and represents a period of large mass ejection.

In the second region, at first the reflectance signal reaches a plateau with absence of extrema. This stage is reduced with increasing frequency (Fig. 4) and with decreasing concentration (Fig. 8) and is longer for the Newtonian case (Fig. 2). Although already in a steady state flow, the acquisition rate is not fast enough to capture the extrema. At the end of this region, a measurable thickness variation starts.

In the third region, an increasing envelope of the reflectance signal indicates that the acquisition rate still is not enough to capture all the reflectance amplitude. This is not a problem, since the extrema are very well defined. This region can be seen in all reflectance curves (Figs. 2, 4 and 8).

In the fourth region, the acquisition rate is sufficient for full extrema capture. But in CMC aqueous film evolution (Fig. 4 and Fig. 8) there is an abrupt ending in reflectance extrema, caused by end of flux, which occurs earlier for smaller concentrations and higher frequencies. Later ellipsometry analysis shows that, at this point, the CMC film is almost absent or completely removed from the silicon plate.

The thickness variation increases with the rotation frequency, as expected in the Newtonian case (Fig. 3). The kinematic viscosity remains constant and the initial thickness in the measurement point increases.

For the non-Newtonian case, total thickness variation not necessarily represents the flux over the disc, because initial thickness in steady state is not the same for a given concentration. The initial steady state thickness seems to decrease with increasing rotation speed and decreasing concentration. In other words, the mass ejection region is larger for higher rotation speeds and smaller solute concentrations.

The power s , which gives the curve slope, plays the role of flux characterization. The higher power indicates a higher flux, since the slope is bigger in this case. This aspect is easily seen in Figs. 5-7 and 9, as well as in Tables 2-5.

The rheological parameter K is constant for a given concentration and increases with it, proportionally with the effective dynamic viscosity, according to Eq. (3).

Now looking at the final data in non-Newtonian thickness variation in Figs. 5-7 and 9, the theoretical model does not fit as well to the experimental data. There are two hypotheses to this fact. One is that the power law model is no longer valid for high shear rates, because viscosity with $0 < s < 1$ begins to diverge, as seen in Eq. (3).

The second is that, at the time of flux ending, CMC concentrations increase sharply due to water evaporation, resulting in an extremely thin CMC film fixed on the wafer. The fact that the film apparently dries on the disk when the flux ceases corroborates to that argument.

Both hypotheses could make thickness experimental data smaller than their theoretical model prediction, and will be further investigated.

6. Conclusion

In the spin coating process, reflectometry was applied, in real time, to monitoring flow properties of non-Newtonian liquids with power law behavior.

Reflectance curves for Newtonian and non-Newtonian fluids showed high precision profiles. Four distinct process regions were identified and related to acquisition speed.

Good fitting to the measurement data and consistency of the process parameters obtained (see section 4) corroborate the *Ansatz* used for the power law model solution and its verification through application of the optical monitoring method. Consequently, optical monitoring allows thickness and rheological constants characterization also in this case.

Since optical monitoring generates a very large amount of experimental data, as compared with the previous capacitive measurement method [15], measurement of thickness variation in real time is performed with high precision. This allows observation of subtle details during flow, such as the distinction between theoretical model predictions and the experimental data, whose behavior in the end of the process will be subject of further investigation.

Acknowledgments

This work was supported by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Special thanks are due to Eng. Roberto Spinato for technical support in the Laser and Film Optics Laboratory at UFRGS.

Spin Coating Process Evolution and Reproducibility for Power Law Fluids

P. L. G. Jardim¹, A. F. Michels², F. Horowitz¹

1. Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Campus do Vale, CP15051, CEP 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil.

2. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, CEP 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brazil

pedro.lovato@ufrgs.br,

An exact analytical solution, for power law fluids during the spin coating process, is presented for temporal and spatial thickness evolution, after steady state conditions are attained. This solution leads to the definition of a characteristic time, related to the memory of the initial thickness profile. Previously obtained experimental data, for several rotation speeds and CMC (carboximetilcellulose) concentrations in water, are quantitatively analyzed through their characteristic times evaluation and comparison with theoretical predictions, thus allowing better understanding of thickness profile evolution and of process reproducibility.

Key words: spin coating, power law, reproducibility, characteristic time.

1. Introduction

Reproducibility is a remarkable property in the spin coating process, well known since its early use for plane surfaces painting [1], and is critical to present optical and microelectronics device fabrication.

The theoretical models for flow description during spin coating must, therefore, be able to demonstrate this characteristic aspect at some point.

The Emslie *et al* [2] pioneering model, for Newtonian flux over an infinite rotating plate, indicates that thickness loses its memory of the initial profile with time, reaching a uniform distribution. Experimental procedures, as performed by Washo [3], also corroborate this fact, showing good reproducibility.

Nowadays, polymers play an important role in the coating process due to their wide possibilities of application. Most polymers have a non-Newtonian behavior and part of these obey the power law model. Some numerical simulations, by Acrivos [4], and Jenekhe and Schuldt [5], have shown that flow becomes memoryless of the initial thickness profile, but without reaching uniformity.

Recently, Temple-Boyer *et al* [6] presented an exact solution for the thickness profile of Maxwellian fluids during spin coating, but without explicit description of assumptions and of relevant intermediary steps. Their solution presents a divergence in the spatial coordinate that forbids uniformity in the center of the plate.

On the other hand, interferometric optical monitoring has risen as a powerful and accurate method for real time and “in situ” thickness monitoring in dip coating [7-9] and spin coating [10-13] processes. In fact, the interferometric monitoring method is able to provide the typical parameters of the power law fluid [14], with good accuracy and reproducibility. Moreover, the good fit of the theoretical model with experimental data corroborates to the employment validity of the model, neglecting the divergence and predicting the film uniformity, as expected.

In this work, an analytical solution, similar to that presented by Temple-Boyer *et al* [6] is shown in detail. Reproducibility of the process is investigated, and model predictions are compared with experimental data with a typical power law fluid, under spin coating.

2. Theory

Consider a constant pressure, axisymmetric, steady state flux of a power law fluid over an infinite rotating plate. In the disk referential, the motion equation in cylindrical coordinates with radial direction r is

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} = -\rho r \omega^2, \quad (1)$$

where ω is the rotation speed, τ_{rz} is the stress tensor and ρ is the fluid density. The viscous shear stress compensates for the centrifugal force.

The boundary conditions,

$$v_r(z=0) = 0 \text{ and} \quad (2)$$

$$\tau_{rz}(z=h) = 0, \quad (3)$$

represent the zero velocity $v_r(z)$ of the fluid on the disk surface (2) and the absence of stress $\tau_{rz}(z)$ in the fluid-air interface (3).

For a fluid that follows the power law model, the stress tensor takes the form

$$\tau_{rz} = K \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|^{s-1} \frac{\partial v_r}{\partial z}. \quad (4)$$

The constant s represents the power in the model. The s values for the pseudoplastic case are in the range of $0 < s < 1$. The Newtonian case is reached for $s=1$, and this is valid for any equation in this paper. K is the rheological constant, associated with the effective viscosity defined by the equation

$$\mu_{rz}^{eff} = K \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|^{s-1}, \quad (5)$$

where K becomes the fluid viscosity for $s=1$.

The velocity in the r direction, by substituting equation (4) in (1) and using boundary condition (3), can be written as

$$v_r(z) = \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r \right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{s}{s+1} \right) \times \left[h^{\frac{s+1}{s}} - (h-z)^{\frac{s+1}{s}} \right]. \quad (6)$$

The flux q for a circumference element,

$$q = \int_0^h v_r(z) dz', \quad (7)$$

by using equation (6) and boundary condition (2), becomes

$$q = \frac{s}{2s+1} \left(\frac{\rho}{K} \omega^2 r \right)^{\frac{1}{s}} h^{\frac{2s+1}{s}}. \quad (8)$$

The flux (8) is substituted into the continuity equation

$$\frac{\partial h(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

and gives the partial differential equation for thickness

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{(s+1)}{(2s+1)} h^{\frac{2s+1}{s}} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{1-s}{r} + \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{1}{r^s} h^{\frac{s+1}{s}} \frac{\partial h}{\partial r} = 0. \quad (10)$$

This equation is separable, so its solution can be written as

$$h(r,t) = R(r)T(t) \quad (11)$$

and, using σ as separation constant, the spatial and temporal equations take, respectively, the form:

$$\frac{(s+1)}{(2s+1)} R^{\frac{s+1}{s}} \frac{1-s}{r} + r^s R^s \frac{dR}{dr} - \sigma = 0, \quad (12)$$

and

$$\frac{1}{T^{\frac{2s+1}{s}}} \frac{dT}{dt} = - \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}}. \quad (13)$$

The temporal equation is easily integrated to:

$$T(t) = \left[T_o \frac{-(s+1)}{s} + \frac{s+1}{s} \sigma \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{s+1}}, \quad (14)$$

where T_o represents the contribution at $t=0$. If $s=1$ then it represents the initial thickness for a given position.

The *Ansatz* for the spatial solution can be presented as:

$$R(r) = C r^{\frac{(s-1)}{(s+1)}}. \quad (15)$$

The initial thickness profile h_o is defined for an arbitrary position r_o , so that, by joining (14) and (15) at $t=0$,

$$C = \frac{h_o}{r_o^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} T_o}. \quad (16)$$

The total solution for thickness evolution at arbitrary t and r ,

$$h(r,t) = h_o \left(\frac{r}{r_o} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \times \left[1 + \frac{(s+1)}{s} \sigma T_o \frac{(s+1)}{s} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{(s+1)}}, \quad (17)$$

presents a divergence at $r=0$, which can be attributed to the simplicity of the model, without explicit consideration of both surface tension and gravity. Fortunately the nonuniformity area around $r=0$ is not significant when compared with the experimental probe area. Note that the solution holds for any initial profile.

To determine the value of the separation constant σ , the total solution (17) must satisfy the differential equation (10) so that

$$\sigma T_o \frac{(s+1)}{s} = h_o \frac{(s+1)}{s} r_o \frac{(1-s)}{s} \frac{(3s+1)}{(2s+1)} \frac{s}{(s+1)}. \quad (18)$$

The solution for the partial equation (10) then becomes

$$h(r,t) = h_o \left(\frac{r}{r_o} \right)^{\frac{(s-1)}{(s+1)}} \times \left[1 + \frac{(3s+1)}{(2s+1)} h_o \frac{(s+1)}{s} r_o \frac{(1-s)}{s} \left(\frac{\rho \omega^2}{K} \right)^{\frac{1}{s}} t \right]^{-\frac{s}{(s+1)}}. \quad (19)$$

For large times, for which

$$t \gg t_c, \quad (20)$$

where the characteristic time is defined as

$$t_c \equiv \frac{(2s+1)}{(3s+1)} \frac{r_o \frac{s}{(s+1)}}{h_o \frac{s}{s}} \left(\frac{K}{\rho \omega^2} \right)^{\frac{1}{s}}, \quad (21)$$

all the dependency on h_o can be placed inside the bracket, in equation (19), without change in t_c definition.

Thickness evolution loses dependence on its initial value, as experimentally expected from the observed process reproducibility, and starts to depend strongly on rotation speed and rheological constant. For $s=1$, the

Newtonian case is recovered and thickness no longer depends directly on spatial position, reaching a uniform profile after the stationary regime is attained.

As the power in the Newtonian case ($s=1$) is larger than that for the pseudo-plastic ($0 < s < 1$), for the same evolution time, thickness for the latter is smaller than for the former.

3. Experimental

Optospinigraphy [10] allows real time thickness monitoring through successive reflectance extrema, whose distance is associated with a quarter of a wavelength. Light from a laser diode ($\lambda_o = 660\text{nm}$) is used in the interferometer, which is coupled to the spinner and generates a sinusoidal profile as the film fluid flows outwards in the disk, in accordance

$$R = R(\cos 2\beta) . \quad (22)$$

More detailed equipment description and experimental analysis are reported in ref. [14].

The reflectance signal of a coherent light, at normal incidence, changes its phase β with optical path, during flow, as

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_o} n_1 h , \quad (23)$$

where n_1 is the film refractive index, and h is its thickness.

In ideal conditions, the reflectance amplitude is reproduced for $\beta \rightarrow \beta + \pi$, or for a physical thickness variation $h \rightarrow h + \Delta h$. The optical thickness variation reaches an extremum when

$$\Delta h n_1 = m \frac{\lambda_o}{4} , \text{ where } m = 1, 2, \dots . \quad (24)$$

The CMC (Carboxymethylcellulose) polymer was chosen due to its typical power law behavior, previously verified [9], and to its synthesis simplicity. The refraction indices for distinct weight concentrations in water were obtained by use of an Abbe refractometer (see Table 3.1), and these concentrations were tested under different rotation speeds at controlled temperature ($T=22,4^\circ\text{C}$) and humidity ($U=100\%$).

Table 3.1 Refraction indices for CMC weight concentrations, measured by a ABBE refractometer.

CMC weight concentrations	Refraction indices n_1
0.1%	1.3332 ± 0.0005
0.2%	1.3333 ± 0.0005
0.5%	1.3335 ± 0.0005

Reflectance output is exemplified in Fig. 3.1 [14], for distinct concentrations at a fixed rotation speed, presented a sinusoidal-like profile, as expected. Physical thickness variation, as illustrated in Fig. 3.2, can be obtained by means of equation (24).

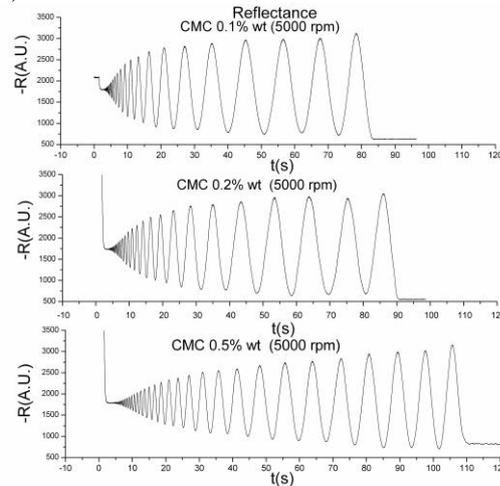


Fig. 3.1 Reflectance profile for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at a rotation speed of 5000 rpm. (Reflectance signal is inverted due to lock in amplifier response polarity.)

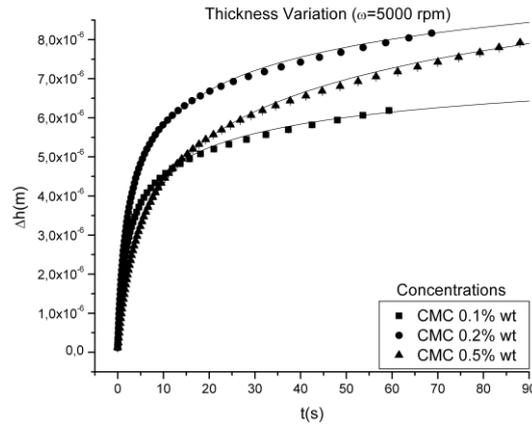


Fig. 3.2 Physical thickness variation for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at a rotation speed of 5000 rpm.

The proposed solution for power law fluids, eq. (19), fits properly with the experimental data, allowing for an accurate flow parameter evaluation (see Table 3.2). Similarly to the results with non-Newtonian fluids [14], these parameters, can be obtained for other concentrations and rotation speeds.

Table 3.2 Rheological constants (K), powers (s) and initial thicknesses in the steady state (h_o) for 0.1% wt, 0.2% wt and 0.5% wt CMC at several rotation speeds.

Concentration in water	$\omega(rpm)$	$h_o(\mu m)$	s	$K(Pa.s^s)$
0.1% wt	2500	16.6 ± 0.7	0.18 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
0.1% wt	3000	13.7 ± 0.5	0.23 ± 0.02	0.0077 ± 0.0007
0.1% wt	3500	12.1 ± 0.4	0.26 ± 0.02	0.0077 ± 0.0008
0.1% wt	4000	10.9 ± 0.3	0.28 ± 0.02	0.0078 ± 0.0009
0.1% wt	5000	9.3 ± 0.4	0.30 ± 0.03	0.009 ± 0.001
0.2% wt	2500	33 ± 2	0.083 ± 0.007	0.023 ± 0.002
0.2% wt	3000	27 ± 2	0.11 ± 0.01	0.023 ± 0.003
0.2% wt	3500	21 ± 1	0.14 ± 0.01	0.022 ± 0.002
0.2% wt	4000	17 ± 1	0.15 ± 0.02	0.023 ± 0.003
0.2% wt	5000	14.5 ± 0.6	0.21 ± 0.02	0.022 ± 0.003
0.5% wt	4000	36 ± 3	0.087 ± 0.008	0.063 ± 0.006
0.5% wt	4500	29 ± 2	0.094 ± 0.008	0.065 ± 0.006
0.5% wt	5000	24 ± 2	0.10 ± 0.01	0.064 ± 0.007

The resulting values of the characteristic time, calculated from its proper definition, eq. (21), are shown in Table 3.3, and plotted in Fig. 3.3, for a global analysis in the following section.

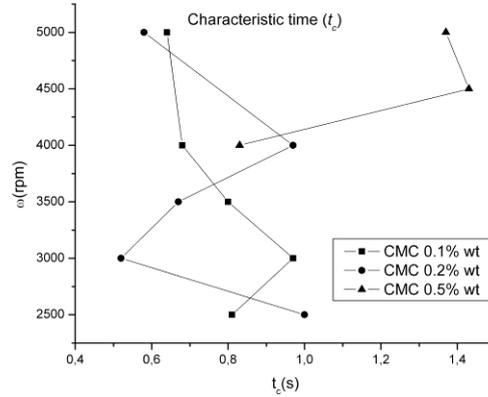


Fig. 3.3 Characteristic times for several CMC concentration and rotational speeds.

Table 3.3 Characteristic time for several concentrations and rotation speeds.

Concentration in water	ω (rpm)	t_c (s)
0.1% wt	2500	0.81
0.1% wt	3000	0.97
0.1% wt	3500	0.8
0.1% wt	4000	0.68
0.1% wt	5000	0.64
0.2% wt	2500	1.00
0.2% wt	3000	0.52
0.2% wt	3500	0.67
0.2% wt	4000	0.97
0.2% wt	5000	0.58
0.5% wt	4000	0.83
0.5% wt	4500	1.43
0.5% wt	5000	1.37

4. Discussion

The characteristic times for the measured set of CMC concentrations and rotation speeds lie in the range of $0.5s$ to $1.4s$. As equation (24) depends on the thickness variation $\Delta h = h_o - h$, for times of the order of the characteristic time t_c , shown in Fig. 3.3 and Table 3.3, thickness variation profiles, as in Fig. 3.2, are superimposed, indicating the dominance of dependency on initial thickness.

With increasing time, these profiles split and evolve separately. This suggests that the variation thickness dependency on rheological constant and rotation speed becomes increasingly stronger, as can be seen through equation (19). In this sense, a smaller characteristic time indicates sooner steady state reproducibility, as observed experimentally through a series of measurements for each parameter configuration (these will be described in more details in [14]). Also, a smaller characteristic time allows for a sooner splitting, after with initial thickness dependency becomes weak. In this sense, closer characteristics times tend to superimpose.

The profile dependency on characteristic time can be seen in Fig. 3.2. Thickness profiles superpose in initial times with concentrations of CMC $0.1\% \text{ wt}$ and $0.2\% \text{ wt}$, at 5000 rpm , whose characteristics times are smaller and closer (see Table 3.3 and Fig. 3.3). The CMC $0.5\% \text{ wt}$ profile, whose characteristic time is larger, splits sooner from the other two.

5. Conclusion

The exact analytical solution to non-Newtonian, power law fluids, under spin coating whose development was hereby presented, has provided a good fitting with the experimental data, leading to precise parametric

evaluation. Moreover, the solution allows the definition of a characteristic time, which is related to thickness temporal profile and process reproducibility.

The thickness variation profile dependency on characteristic time was discussed, in section 4. The low values obtained for the characteristic times attest the process reproducibility, as observed experimentally. Similarly to the Newtonian case [12,13], for times much larger than t_c , the power law process becomes memoryless of initial thickness.

The small values obtained for the characteristic time, as in Table 3.3, under several rotation speeds and concentrations, in Table 3.2, and the good fitting attained (Fig. 3.2) indicate the consistency and rheological precision of the approach after steady state conditions are reached.

6. Acknowledgments

This work was supported by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Special thanks are due to Eng. Roberto Spinato for technical support in the Laser and Film Optics Laboratory at UFRGS.

7. References

1. P. H. Walker and J. G. Thompson, "Proceedings of the Twenty-Fifth Annual Meeting," American Society for Testing Materials, 22, 463-485 (1922).
2. A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk," J. Appl. Phys, 29, 858-862 (1958).
3. B. D. Washo, "Rheology and Modeling of the Spin Coating Process," IBM J. Res Develop. 190-198 (1977).
4. A. Acrivos, M. J. Shah and E. E. Petersen, "On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk," J. Appl. Phys, 31, 963-968 (1960).
5. S. A. Jenekhe and S. B. Schuldt, "Coating of Non-Newtonian Fluids on a Flat Rotating Disk," Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 432-436 (1984).
6. P. Temple-Boyer, L. Mazenq, J. B. Doucet, V. Conédéra, B. Torbiéro and J. Launay, "Theoretical studies of the spin coating process for the deposition of polymer-based Maxwellian liquids," Micr. Eng., 1-4 (2009).
7. A. F. Michels, T. Menegotto and F. Horowitz, "Optically monitored dip coating as a contactless viscometry method for liquid films," Appl. Opt., 44, 912-915 (2005).
8. A. F. Michels, T. Menegotto, F. Horowitz, M. B. Susin and H. P. Grieneisen, "Double optical monitoring of dip coating with a time-varying refractive index," Appl. Optics, 45, 1491-1494 (2006).
9. A. F. Michels, P. L. G. Jardim, F. Horowitz, "Laser Monitoring of Non-Newtonian Liquids During Dip Coating," AIChE Journal, 55, 3052-3055 (2009).
10. F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawnay and A. Fardad, "Real-Time Optical Monitoring of Spin Coating," J. Phys. III France., 2059-2063, (1993).
11. F. Horowitz, E. Yeatman, E. Dawnay and A. Fardad, "Optical monitoring of the sol-to gel transition in spinning silica films," Sol-Gel Optics III, 67-70, (1994).
12. F. Horowitz, E. J. C. Dawnay, M. A. Fardad, Mino Green and E. M. Yeatman, "Towards Better Control of Sol-Gel Film Processing for Optical Device Applications," Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 1, 1-18, (1997).
13. F. Horowitz, A. F. Michels and E. M. Yeatman, "Optical Viscometry of Spinning Sol Coatings," Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, 707-712 (1998).
14. P. L. G. Jardim, Laser and Film Optics Laboratory, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 9500 Bento Gonçalves Avenue, Porto Alegre, RS, Brasil. A. F. Michels and F. Horowitz, are preparing a manuscript to be called "Optical Interference Monitoring for Power Law Fluids during Spin Coating."