

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA AUTOMATIZADO PARA LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS, POR EL MÉTODO DE INMERSIÓN

DAVID LEAL^{1,2*}, LEVI GARCÍA¹, DELFÍN MORONTA^{1**} Y JOHN MANTILLA¹

¹Universidad Central de Venezuela, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, AP 20513, 1020-A,

²Universidad Simón Bolívar, Dpto. de Formación General y Ciencias Básicas, Venezuela.

E-mail:* dleal@usb.ve **dmoronta@fisica.ciens.ucv.ve

Recibido: mayo de 2009

Recibido en forma final revisado: marzo de 2011

RESUMEN

El método de inmersión o Dip-Coating es utilizado para la obtención de mono-capas y multi-capas delgadas. Éste consiste en la introducción y posterior extracción de un sustrato (vidrio, metales, entre otros) en el interior de una solución para la formación de la capa. En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un dip-coater de bajo costo, basado en un microcontrolador. El equipo construido posee un rango de velocidades de extracción del sustrato, comprendidas entre 0,8 cm/min y 25 cm/min. Con este propósito fue diseñado y elaborado un subsistema mecánico que permite el movimiento del sustrato y un subsistema electrónico-computacional, para el control del mismo, utilizando un microcontrolador PIC16F877A. El sistema es manejado mediante una agenda electrónica o PDA. Para comprobar el funcionamiento del instrumento, se depositaron una serie de películas de una, cinco y diez capas de sílice, sobre sustrato de vidrio. Posteriormente fueron caracterizadas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la técnica de interferometría óptica.

Palabras clave: Dip-Coating, Microcontrolador, Películas delgadas, Velocidad de extracción, Agenda electrónica.

DESIGN AND CONSTRUCTION OF AN AUTOMATED SYSTEM FOR THE ELABORATION OF THIN FILMS USING DIP-COATING PROCESS

ABSTRACT

The process of coating by immersion, or Dip-Coating, is utilized to obtain thin mono-coats and multi-coats. It involves the immersion and later withdrawal of a substrate (glass, metal, etc.) into a reservoir containing a solution used for the formation of a coat. In this paper we describe a low cost microcontroller-based dip-coater design and construction. The coater has a withdrawal velocity ranging between 0.8 cm/min and 25 cm/min. To achieve this performance, a mechanical subsystem for the substrate transportation and an electronic and computational subsystem for its control, was designed and elaborated using the microcontroller PIC16F877A. The system is operated by means of a notebook or a PDA. To test the complete system, a series of silica over glass films with one, five and ten coats were made. They were characterized by means of the transmission electron microscopy technique (TEM) and optical interferometry technique.

Keywords: Dip-Coating, Microcontroller, Thin film, Withdrawal Speed, Electronic notebook.

INTRODUCCIÓN

El Dip-Coating es un método que permite la formación de películas delgadas para diferentes espesores sobre un sustrato. El método involucra la inmersión de un sustrato en un reservorio de solución durante un corto periodo de tiempo, de manera de asegurar que el sustrato se moje totalmente y luego se retira de la solución. Después de que el solvente se haya evaporado, queda una película uniforme depositada sobre la superficie del sustrato (Yimsiria *et al.* 2006).

Modelar este proceso resulta importante porque ayuda a la comprensión de la deposición de la película, su uniformidad y finalmente el grosor de la misma. Desde el punto de vista hidrodinámico, este es un problema de una superficie libre, en el cual la evaporación juega un papel fundamental (Kuznetsov *et al.* 2002; Brinker *et al.* 1994).

Una capa límite es el fluido localizado entre una superficie sólida y la solución en la cual está inmersa. Un sustrato en movimiento arrastra la capa límite; en el caso de que el

sustrato ascienda emergiendo de la solución, la capa límite se divide en dos: La capa interna o ascendente que sube junto con el sustrato y la capa exterior o descendente que retorna a la solución. El espesor de la película depositada está relacionado con la posición a la cual se dividen la capa ascendente y la descendente de la solución (Figura 1). Esta posición depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad, y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo (Brinker *et al.* 1990).

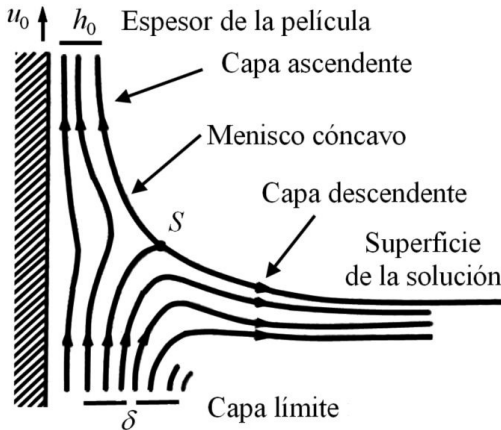


Figura 1. Capa límite (δ) de la solución durante la extracción del sustrato a una velocidad (u_0) en el proceso del Dip-Coating. S representa el punto de estancamiento. (Imagen modificada de Brinker *et al.* 1994).

Cuando la velocidad (u_0) con la que se retira el sustrato y la viscosidad del líquido (η) son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor h_0 de la película, resulta del balance entre la fuerza viscosa de arrastre ($\propto \eta u_0/h$) y la fuerza de gravedad (ρgh). Esto puede ser expresado por la siguiente relación (Brinker *et al.* 1990):

$$h_0 = c \left(\frac{\eta u_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (1)$$

donde: ρ es la densidad del líquido y la constante proporcional c , es aproximadamente de 0,8 para líquidos Newtonianos (Spiers *et al.* 1974). Para sistemas en los cuales la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido no son suficientemente grandes como lo es en la técnica del sol-gel, es necesario considerar el efecto de la tensión superficial que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial. Es decir, el espesor de la película resulta del balance entre la fuerza viscosa de arrastre y la tensión superficial (γ_{LV}), según la relación descrita por Landau *et al.* 1942:

$$h_0 = 0,94(\eta u_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (2)$$

Aunque esta expresión ha sido construida para fluidos puros (sin fase condensada), distintos estudios han verificado la relación entre el espesor de la película y la velocidad de $h_0 \propto u_0^{2/3}$ (Brinker *et al.* 1994).

Partiendo de la relación entre el espesor de la película y la velocidad de retirada del sustrato, se han diseñado dispositivos capaces de regular la velocidad de retirada del sustrato para la formación de películas delgadas de diferente espesor. Estos dispositivos llevan el nombre de Dip-Coaters. En este trabajo se presentarán los principios y el diseño para el desarrollo de un Dip-Coater de bajo costo. El rango de velocidades que será utilizado está comprendido entre 0,8 cm/min y 25 cm/min. El manejo del mismo se realiza por medio de una agenda electrónica o PDA, proporcionando un ambiente gráfico amigable, práctico y sencillo para la tarea de interfaz del instrumento, sin la necesidad de tener un computador dedicado a esta tarea.

Con la finalidad de comprobar el funcionamiento del dispositivo desarrollado, se depositaron mono-capas y multi-capas de sílice sobre sustratos de vidrio. Posteriormente fueron analizadas por distintos métodos y se obtuvieron resultados comparables con los de otros investigadores (Pepe *et al.* 2000).

DESARROLLO DEL SISTEMA

El sistema se divide en tres partes: la planta, el sistema de control y la interfaz de usuario (Figura 2).

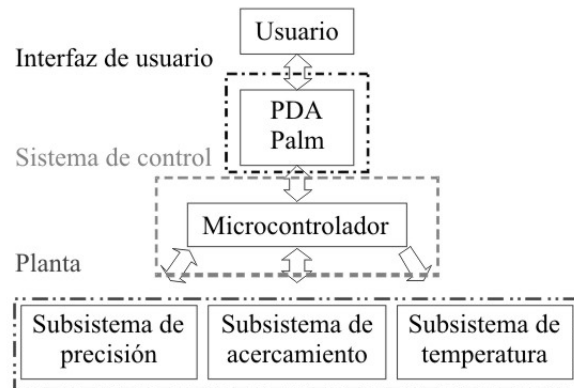


Figura 2. Diagrama de funcionamiento del dispositivo desarrollado.

A. La planta

La planta engloba la parte mecánica, el conjunto de las partes del sistema que tienen como propósito ejecutar una operación particular (Ogata, 2003). En este caso se trata del movimiento vertical de un sustrato para sumergirlo y extraerlo de una solución. La planta está dividida en tres subsistemas: un primer subsistema de acercamiento, que

es el encargado de acercar y alejar los depósitos que contienen las sustancias en las cuales se sumerge y extrae el sustrato. Este subsistema está formado por una plataforma móvil donde están colocados los reservorios. La plataforma es movilizada mediante un motor de corriente directa de imán permanente.

El segundo subsistema es el de precisión, el cual se especializa en la obtención de la película delgada. Es decir, del movimiento a velocidad controlada del sustrato que se va a sumergirse y extraerse de una solución. El transductor que se utiliza para este movimiento consiste en un motor de corriente directa de imán permanente LC38F-188VG (NI-DEC COPAL, 2008), con un rango de trabajo entre ≈ 400 rpm, y ≈ 6100 rpm. Para transformar el movimiento gíatorio del motor al movimiento unidimensional se utiliza un tornillo sin fin. Debido a que las velocidades de extracción son muy bajas comparadas a las velocidades del motor, éste se acopla al tornillo antes mencionado mediante un arreglo de engranajes con dos reducciones: 40:1 y 120:1. El tener dos reducciones en el arreglo de engranajes, amplía el rango de velocidades de trabajo del sistema.

El tercer y último subsistema, es el de temperatura. Tiene la finalidad de crear un ambiente térmico adecuado en el entorno donde se forman las películas.

B. Sistema de control

El sistema de control se encarga de manejar la planta, y su principal elemento es un microcontrolador. En este trabajo se utilizó el PIC16F877A de la compañía Microchip Technology Inc. (PIC 16F877A Datasheet. 2001). Este dispositivo se encarga de monitorear y gobernar la planta siguiendo las instrucciones ordenadas por el usuario.

El microcontrolador maneja los tres subsistemas de la planta por separado. El más importante, a efectos de la investigación, es el control de velocidad del subsistema de precisión. Para ello se utiliza un control de lazo cerrado de la velocidad de giro del motor (Figura 3). El sistema de control se encarga de mantener la velocidad del motor a la escogida por el usuario (ω_s).

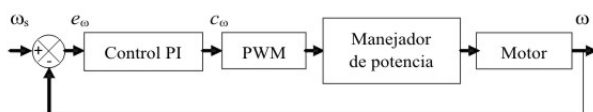


Figura 3. Diagrama de bloques del sistema de control de lazo cerrado para la velocidad del motor.

El motor utilizado trae consigo un taco-generador que proporciona una señal sinusoidal con frecuencia y amplitud proporcional a la velocidad de giro (ω). Esta señal es acondicionada e introducida en el microcontrolador. Para obtener

el valor de corrección de la velocidad (C_ω) se implementó un control proporcional-integral (PI). Al momento de modificar la velocidad del motor, se utiliza un modulador de ancho de pulsos (PWM) que envía al elemento controlado (Motor) un tren de pulsos de amplitud y frecuencia constante, con el tiempo en que la señal está en nivel alto es variable. El principio de este método es que la potencia media entregada es directamente proporcional al ancho del pulso. Este paso al igual que el PI es ejecutado dentro del microcontrolador, pero debido a que este no maneja potencia, se utiliza un manejador de potencia (driver) para introducir el PWM en el motor. El driver utilizado es el integrado L293B (L293B Datasheet. 2003). Este driver o manejador además facilita el control de la dirección de giro del motor.

C. Interfaz de usuario

Para la interfaz de usuario se utilizó una agenda electrónica o PDA de la empresa Palm modelo T|X Handhelp que proporciona un ambiente gráfico amigable, práctico y sencillo. Esta agenda electrónica se comunica con el microcontrolador a través del puerto serial RS-232. La velocidad de transmisión es de 115.200 baudios.

Se elaboró un programa en lenguaje Palm OS® C para Palm, en el compilador The Garnet OS Development Suite (Foster *et al.* 2005). Este programa tiene una serie de objetos que el usuario manipula para enviar instrucciones al microcontrolador. Entre estos objetos tenemos: botones, botones selectores, una barra de incremento y un menú (Figura 4-a).

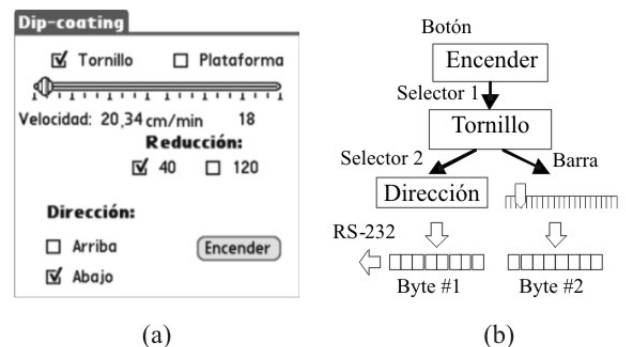


Figura 4. Interfaz gráfica del PDA. (a) Ventana para manipular el movimiento de precisión para formar la película. En ella se debe introducir la velocidad de movimiento que va a depender de la reducción del arreglo de engranajes. (b) Diagrama del envío de instrucciones al microprocesador para el manejo del mismo subsistema.

COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

Para examinar el funcionamiento del dispositivo desarrollado, se realizó una serie de pruebas de las diferentes características del mismo.

A. Control de velocidad de extracción

La primera evaluación que se le realizó al dispositivo, fue el estudio de la respuesta del controlador de la velocidad del motor. Para ello, el microcontrolador posee la capacidad de enviar los datos de velocidad por medio del puerto RS-232. Los mismos son introducidos y procesados en un computador personal.

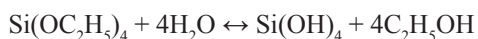
Se realizaron pruebas de velocidad del dispositivo para determinar el error de control, utilizando las dos reducciones del arreglo de engranajes.

B. Formación de películas delgadas de sílice

Con la finalidad de comprobar el funcionamiento del equipo desarrollado, se depositaron mono-capas y multi-capas de sílice sobre sustratos de vidrio (portaobjetos usados en los microscopios ópticos). Las películas se formaron a una velocidad de extracción de 20 cm/min y a una temperatura de aproximadamente 50°C.

La suspensión con que se hicieron las capas se obtuvo por el proceso del sol-gel. Para ello se parte de un sol o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido (Pepe *et al.* 2000). Para preparar el sol de sílice, se empleó un precursor, tetraetiltrióxosilano, mejor conocido como TEOS como fuente de Sílice; sus reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes:

Hidrólisis:



Condensación:



La reacción de condensación da lugar a la formación de un gel, que consiste en una red de enlaces interconectados Si-O-Si en tres dimensiones. Se utilizó etanol como solvente, Pluronic 123 para la formación de la estructura y ácido clorhídrico a 0,1 M, manteniéndose en agitación durante 3 horas a 40°C.

Se depositaron películas de una, cinco y diez capas, y se secaron en una estufa a 100°C por 24 horas. Posteriormente, se calcinaron en un horno convencional a una tasa de calentamiento de 100°C por hora hasta llegar a 400°C, manteniéndose en esta última durante cuatro horas. Al finalizar este proceso se dejó enfriar lentamente.

La forma de las películas, se caracterizó mediante un perfilómetro, basado en la técnica de interferometría óptica, ZYGO modelo NEW VIEW 200. Dicho equipo analiza y cuantifica la topografía de una superficie por partes. Puede obtener profundidades hasta 100 micrómetros, con 0,1 nanómetro de resolución y 0,4 nanómetros de repetitividad, los cuales son independientes de la amplificación de la imagen por el objetivo (NewView 200, 1997). Debido a que las películas obtenidas son transparentes, las mismas fueron cubiertas con una fina capa de oro-cobalto por sputtering, para reflejar la luz emitida por el perfilómetro. El estudio de la estructura de las películas, se llevó a cabo mediante micrografías, tomadas con un microscopio electrónico de transmisión JEM-1220.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo se dividen en función de los estudios realizados sobre el dispositivo desarrollado.

A. Características del dispositivo

El sistema permite depositar películas en un rango de velocidades entre 0,8 cm/min y 25 cm/min, con un error de $\pm 0,4$ cm/min y $\pm 0,1$ cm/min para la reducción del arreglo de engranajes de 40:1 y 120:1, respectivamente.

B. Formación de películas delgadas de sílice

Debido a las limitaciones del proyecto sólo se caracterizaron dos muestras de mono-capas. La primera fue caracterizada para estudiar su rugosidad y espesor mediante un perfilómetro óptico. La segunda se le tomó una micrografía con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), con la finalidad de estudiar su estructura, particularmente su porosidad.

En la Figura 5 se muestra la imagen tridimensional tomada por medio del perfilómetro. La elevación que se observa al inicio de la película, se produce por acumulación de solución en la zona límite de inmersión del sustrato. Esta deposición generalmente se elimina utilizando un papel adhesivo que soporte altas temperaturas, y es colocado en la zona donde comienza la película. Luego de fabricada la película, se procede a retirar el papel adhesivo y con la deposición no deseada.

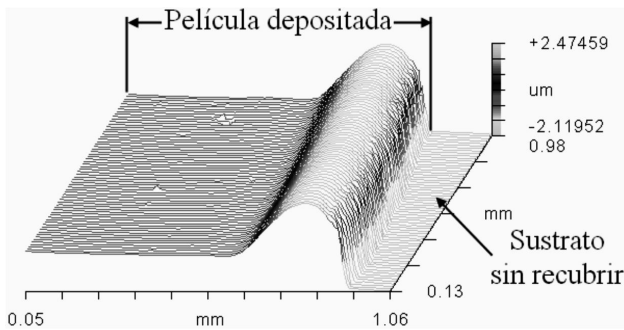


Figura 5. Imagen tridimensional de la película de sílice, tomada y modificada mediante un perfilómetro óptico. La superficie al extremo derecha representa el sustrato sin recubrir. El resto muestra la película depositada. Nótese la baja rugosidad de la película.

El espesor de la película resultó de $(1,787 \pm 0,001) \mu\text{m}$ (Figura 6). A partir de 0,6 mm en la escala horizontal en la Figura 6, hay un aumento en el espesor de la película de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$, manteniéndose luego constante en el resto de la misma.

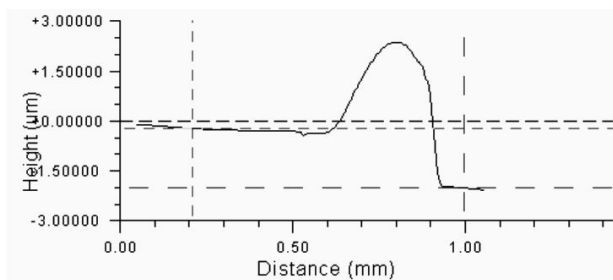


Figura 6. Perfil de la película de sílice. El espesor promedio de la misma es de $(1,787 \pm 0,001) \mu\text{m}$.

En la Figura 7 se exhibe una micrografía de la muestra de una mono-capa de sílice obtenida por TEM. Se puede observar la formación de un aglomerado de poros de diámetro promedio de 6 nm, resultado obtenido por otros investigadores para este tipo de compuestos (Pepe *et al.* 2000).

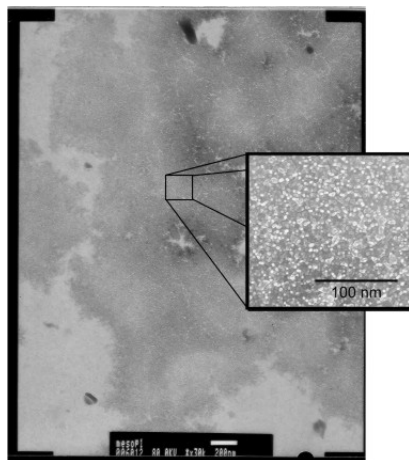


Figura 7. Micrografía y ampliación de la muestra de una mono-capa de sílice. Se observa la formación de un aglomerado de poros con un diámetro aproximado de 6 nm.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema de Dip-Coating que trabaja en el rango de velocidades de extracción comprendido entre 0,8 cm/min y 25 cm/min, que permite el uso de diferentes tipos de sustratos (vidrio, metales, entre otros.) para la deposición de películas delgadas.

La alternativa de utilizar una agenda electrónica, como interfaz, frente a un panel de control físico, proporcionó la flexibilidad de modificar y adaptar dicha interfaz a los requerimientos del sistema. Si bien puede utilizarse un computador para este fin, la agenda electrónica incorpora además la ventaja de portabilidad.

Los resultados obtenidos al analizar las películas de prueba, depositadas con este equipo, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de interferometría óptica, son comparables con los obtenidos por otros investigadores (Pepe *et al.* 2000). De esta manera mostramos que el sistema desarrollado funciona satisfactoriamente.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CDCH de la UCV por el soporte económico mediante el proyecto PI-03-00-6300-2006 para realizar esta investigación, al Laboratorio de Nuevos Materiales, Facultad de Ingeniería, UCV por los ensayos realizados con el perfilómetro y por último al Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar por las micrografías realizadas.

REFERENCIAS

- BRINKER, C. J., & HURD, A. J. (1994). *Fundamentals of sol-gel dip-coating*. J. Phys. III, 4, 1231-1242.
- BRINKER, C., & SCHERER, G. (1990). *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston: Academic Press, Inc.
- FOSTER, L. R., & BACHMANN, G. (2005). *Professional Palm OS® Programming*. Indianapolis: Wiley Publishing, Inc.
- KUZNETSOV, A., & XIONG, M. (2002). *Effect of evaporation on thin film deposition in dip coating process*. Int. Comm. Heat Mass Transfer, 29 (1), 35-44.
- L293B DATASHEET (2003). Recuperado en Octubre del 2007: http://www.st.com/internet/com/technical_resources/technical_literature/datasheet/cd00000058.pdf.

LANDAU, L., & LEVICH, B. (1942). *Dragging of a liquid by a moving plate*. Acta Phys. Chim. U.R.S.S. 17, 42-54.

- NewView 200 Operating Manual OMP-0407C (1997). Recuperado en Octubre del 2007: <http://www.zygo.com>.
- OGATA, K. (2003). *Ingeniería de control moderna*. Madrid: Pearson Educación, S.A.
- PEPE, A., GALLIANO, P., & BOERI, R. (2000). *Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones*. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, (págs. 871-877).
- PIC 16F877A DATASHEET (2001). Recuperado en Octubre del 2007: <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/30292c.pdf>.
- SPIERS, R. P., SUBARAMAN, C. V., & WILKINSON, W. L. (1974). *Free coating of a newtonian liquid onto a vertical surface*. Chem. Eng. Sci, 29, 389-396.
- YIMSIRIA, P., & MACKLEYB, M. (2006). *Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling*. Chemical Engineering Science, 3496-35.