

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS VITREOS POR LA TECNICA DE SOL-GEL EN LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ Y $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

N. Pellegrini, O. de Santics.

Laboratorio de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario, Bv. 27 de Febrero 210 Bis., 2000 Rosario.

A. Duran.

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

Se logró la obtención de recubrimientos vitreos por la técnica Sol-Gel usando el método de Dip-Coating en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Primeramente se obtuvieron soluciones precursoras estables en los mencionados sistemas y capaces de lograr recubrimientos de características óptimas. Se realizó la caracterización de los recubrimientos obtenidos y se estudió la dependencia de los espesores con las variables intervinientes. Se analizaron los resultados obtenidos y se los comparó con modelos teóricos.

I. INTRODUCCION

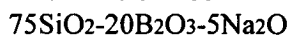
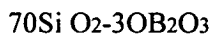
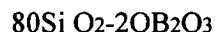
La variedad de composiciones de films que pueden obtenerse a partir del proceso Sol-Gel es una de sus más importantes ventajas.

Los films vítreos de borosilicatos libres de álcalis han sido ampliamente utilizados como capas pasivadoras sobre Silicio para componentes microelectrónicos. Estas capas pasivadoras son preparadas usualmente por fundición de polvos vítreos¹ o bien por CVD².

Films de Borosilicato con presencia de Na_2O pueden ser utilizados con fines catalíticos o bien como reforzadores mecánicos de sustratos de vidrio común.

II. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Basándose en trabajos existentes sobre el tema y en trabajos referidos a la obtención de vidrios en volumen (bulk)³⁻⁶ para sistemas multicomponentes, siempre por la técnica de Sol-Gel, se logró la obtención de soluciones estables en las siguientes relaciones molares de óxidos (formadores de la red vítrea final):



Primeramente y con el objeto de lograr un espectro amplio de muestras, se obtuvieron "soluciones madres", a partir de las cuales se prepararon diferentes diluciones de las mismas.

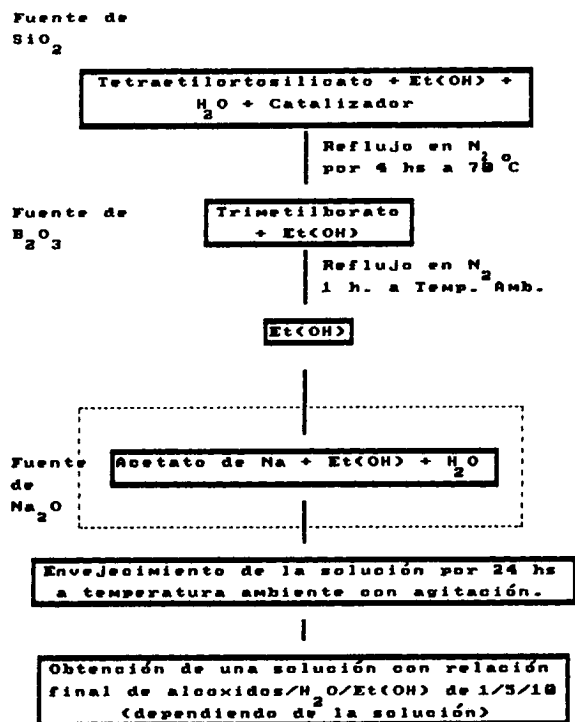


Fig.1: Técnica experimental para la preparación de Soluciones Madres.

La técnica experimental utilizada para la obtención de las soluciones madres fue esquemáticamente la que se muestra en la Fig.1.

Para lograr una óptima adherencia de los recubrimientos a los sustratos (portaobjetos de vidrio común) se los limpió profundamente, se los sumergió en una solución de ácido acético por un día y finalmente se les efectuó un tratamiento en el alcohol etílico en baño ultrasónico para lograr la oxidrilización de la superficie del sustrato.

Además, para obtener un espectro amplio de recubrimientos en diferentes espesores, de cada una de las soluciones madres se prepararon 5 diluciones que fueron las siguientes (relación molar Al₂O₃/Et(OH)):

1/10, 1/12, 1/15, 1/20 y 1/27

Con cada una de estas soluciones se prepararon recubrimientos por el método de Dip-Coating con 5 velocidades diferentes, (desde 3 a 25 cm/min de velocidad de extracción de las muestras de las soluciones) en condiciones determinadas y estables de temperatura, humedad (<18% HR) y atmósfera (aire).

Para lograr estas condiciones ambientales se trabajó en una cámara de atmósfera controlada especialmente diseñada y construida que posee además adosado el equipo de elevación de muestras necesario para efectuar el método de recubrimiento de Dip-Coating.

Un parámetro fundamental para la obtención de recubrimientos transparentes en estos sistemas, es el control de humedad⁴, ya que el recubrimiento húmedo reacciona muy drásticamente con el agua de la atmósfera modificando las condiciones de hidrólisis y policondensación que se presentan posteriormente a la extracción de las muestras de la solución. Lo que fundamentalmente se trata de impedir es la precipitación de ácido bórico sobre la superficie de las muestras, lo que procede que las mismas pierdan la transparencia y presenten una rugosidad considerable, efectos ambos no deseados en la obtención de recubrimientos. Por estos motivos es que se trabajó en una atmósfera con humedad inferior al 18%.

En cuanto a los otros parámetros que juegan un rol trascendental en el proceso de recubrimiento son la viscosidad, densidad y PH de las soluciones utilizadas, (Ver Tabla 1).

Solución Madre	Viscosidades (cp)	Densidades (g.cm ⁻³)	PH
80SiO ₂ -20B ₂ O ₃	1.3 a 2.0	0.83 a 0.87	0.50 a 0.64
70SiO ₂ -30B ₂ O ₃	1.1 a 1.5	0.83 a 0.87	0.46 a 0.62
75SiO ₂ -20B ₂ O ₃ -5Na ₂ O	1.4 a 1.9	0.84 a 0.88	1.30 a 1.44

Tabla 1: Rangos de viscosidades, densidades y PH empleados en las soluciones obtenidas a partir de las soluciones madres.

Una vez terminadas las muestras se las dejó secar dentro de la cámara por 45 min. Posteriormente se las retiró para ser secadas en atmósfera de aire a 60°C por una hora.

Finalmente se procedió a la etapa de cocción a 500°C por una hora.

III. RESULTADOS OBTENIDOS

Se observaron por microscopia óptica los recubrimientos obtenidos, resultando homogéneos y sin presencia de cracks.

Se obtuvieron recubrimientos transparentes y traslúcidos.

Para una misma dilución se observó que la transparencia de las muestras recubiertas disminuía a medida que el espesor aumentaba, es decir, a medida que se aumentaba la velocidad de extracción, o bien, para una misma velocidad a medida que se utilizaban soluciones más concentradas.

La observación microscópica de estos recubrimientos mostró la presencia de separación de fases a escala micrométrica. Debido a que la separación de fases composicional se da a escala submicromé-

trica⁷, consideramos, según lo mencionado por Strawbridge and James⁸, que esta separación de fases es debida a la formación de dos especies moleculares, una de alto y otra de bajo peso molecular, durante las reacciones de hidrólisis y policondensación de los recubrimientos.

A partir de los datos experimentales se graficó la dependencia del espesor con la velocidad de Dip-Coating. Luego se verificó la aproximación con el modelo de Guglielmi y Zenezini⁹ donde:

$$e = (C_p / \rho_p) J (\eta u / \rho g)^{0.5}$$

siendo,

- e = espesor del film totalmente densificado;
- C_p = concentración de óxidos en grs/litro;
- ρ_p = densidad del vidrio totalmente densificado;
- J = flujo adimensional con valor constante para cada composición y se toma a partir de datos experimentales para el caso del recubrimiento de SiO₂ como 0.29;
- η = viscosidad de la solución;
- u = velocidad de extracción;
- ρ = densidad de la solución;

g = gravedad.

A partir de este modelo se determinaron con nuestros datos experimentales y siguiendo una técnica estadística de Regresión No ideal, los valores adecuados de los parámetros de ajuste.

Se verificó que el exponente 0.5 es una buena aproximación, ya que éste puede variar entre 0.4 y 0.6 según los autores.

Se determinó para cada caso el nuevo valor de J , como un promedio de los mejores valores de aproximación por medio de una regresión no lineal efectuada sobre cada conjunto de datos, con el modelo " $e = B * u^{0.5}$ ", fig 2 y 3.

IV. CONCLUSIONES

Se verificó que el parámetro fundamental para la obtención de recubrimientos transparentes en estos sistemas es el control de humedad⁴, ya que si se trabajaba con valores altos de humedad relativa, los recubrimientos obtenidos eran de muy baja calidad, o sea, prácticamente opacos, y con una rugosidad considerable.

Debido a la obtención de separación de fases a escala micrométrica, suponemos debida a una separación de fases polimérica y posiblemente reforzada por un problema composicional, se realizará un estudio más exhaustivo del fenómeno.

También se considera importante estudiar el efecto de la concentración de H₂O sobre el tipo de enlace formado, ya que variaciones de la misma influirían en la estructura composicional de la red interconectada, favoreciendo la formación de enlaces borosiloxanos (Si-O-B) o enlaces Si-O-Si y B-O-B.

Por último verificamos que el modelo de espesores en función de las variables experimentales, ajusta bien cuando se determinan los nuevos parámetros a partir de los valores experimentales propios.

REFERENCIAS

1. Y. Misawa, J. Electrochem. Soc. 131 (1862), 2618, (1984).
2. A. Takamatsu, M. Shibata, H. Sakai and T. Yoshimi, J. Electrochem. Soc. 131 1865 (1984).
3. T. Woignier, J. Phalippou and J. Zarzycky, Journal or Non Crystalline Solids 63 117-130 (1984).
4. N. Tohge and T. Minami, Journal of Non Crystalline Solids 112 432-436 (1989).
5. M. Villegas y J. Fernández, Journal or Non Cryst. Solids 121 171-176 (1990).
6. J. Chang, A. Yasumori, H. Kawazoe and M. Yamane, Journal of Non Cryst. Solids 121 177-181 (1990).
7. J. Rincón y A. Durán, "Separación de fases en vidrios - El sistema Na₂O-B₂O₃-SiO₂", Ed. Soc. Española de Cerámica y Vidrio, 1982.
8. I. Strawbridge and P. James, J. of Non Cryst. Solids 82 366-372 (1986).
9. M. Guglielmi and S. Zenezini, J. of Non Cryst. Solids 121 303-309 (1990).

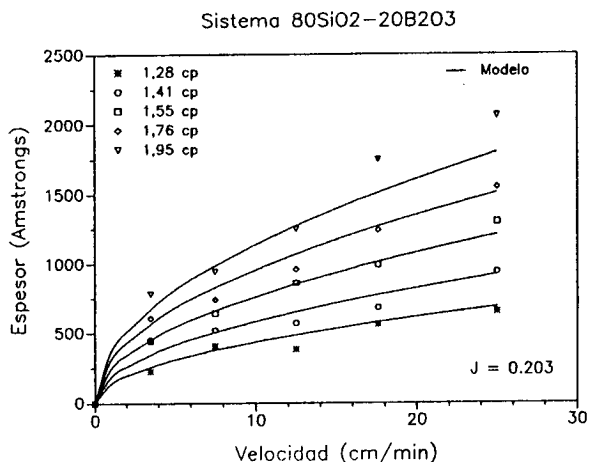


Fig. 2: Espesor de recubrimientos en función de la velocidad del Dip-Coating para diferentes viscosidades en el sistema 8SiO₂-2OB₂O₃.

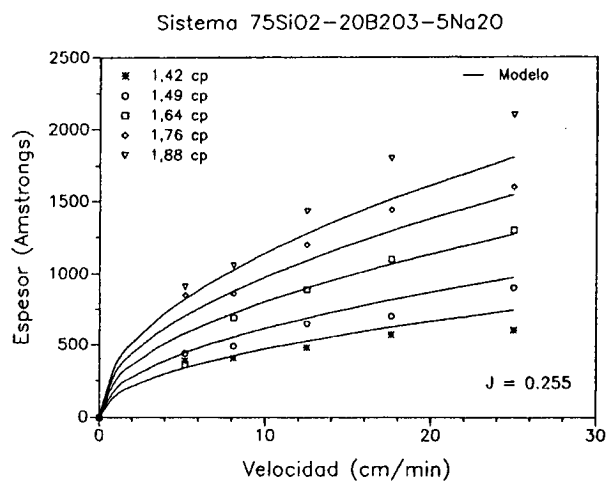


Fig. 3: Espesor de recubrimientos de la velocidad del Dip-Coating para diferentes viscosidades en el sistema 75SiO₂-2OB₂O₃-NA₂O.