



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISION DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
METALURGIA

## ESTUDIO COMPARATIVO DEL PESO MOLECULAR Y OTRAS VARIABLES EN LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS POR SPIN COATING

Tesis  
Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta  
**YUTZIL EDITH SEGURA RAMÍREZ**

Hermosillo, Sonora

Junio de 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco inicialmente a mi director de tesis, Dr. Paul Zavala Rivera, por toda su guía, enseñanzas y paciencia a lo largo de este proyecto, a los miembros del Jurado de mi Examen Profesional, la Dra. Patricia Guerrero Germán, al Dr. Jesús Humberto Coronado López y al Dr. Alejandro Valenzuela Soto por su tiempo y consejos, y a mis maestros de la licenciatura por la formación profesional que me brindaron, la cual me permitió lograr este objetivo.

Quiero agradecer al Departamento de Física y al laboratorio NanoFAB de la Universidad de Sonora, en especial al Dr. Roberto Carillo Torres, al Dr. Gerardo Saavedra Rodríguez, al Dr. Álvaro Flores Pacheco, y al Dr. Hiram Higuera Valenzuela, por todo el conocimiento que me permitieron adquirir a lo largo de estos meses.

Gracias al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y a la Universidad de Sonora, por brindarme todas las herramientas necesarias a lo largo de estos años para culminar mis estudios.

Un agradecimiento especial a Rubio Pharma por permitirme hacer uso de sus instalaciones para poder así desarrollar este proyecto.

## INDICE DE CONTENIDO

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
INDICE DE CONTENIDO.....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABLAS .....	viii
LISTA DE ECUACIONES.....	x
RESUMEN .....	xi
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Objetivo general .....	3
1.3. Objetivos particulares.....	3
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Nanomateriales .....	5
2.1.1. Nanopartículas.....	5
2.1.2. Nanotubos de Carbono .....	5
2.1.3. Puntos cuánticos.....	6
2.1.4. Películas Delgadas Poliméricas .....	6
2.1.4.1. Polímeros .....	7
2.1.4.1.1. Polimetilmetacrilato (PMMA) .....	7
2.1.4.2. Métodos de fabricación .....	9
2.1.4.2.1. Filmes de Langmuir-Blodgett .....	9
2.1.4.2.2. Dip-coating .....	11
2.1.4.2.3. Spray-coating .....	13
2.1.4.2.4. Spin coating .....	15
2.1.4.2.4.1. Proceso .....	16
2.1.4.2.4.2. Comportamiento general.....	18
2.1.4.2.4.3. Defectos .....	19
2.1.4.2.4.4. Defectos adicionales .....	20
2.1.4.2.4.5. Ventajas y desventajas .....	21
2.1.4.3. Aplicaciones .....	22

2.1.4.3.1. Membranas para Tratamiento de Agua.....	22
2.1.4.3.2. Empaquetamiento .....	23
2.1.4.3.3. Protección contra Corrosión.....	23
2.1.4.3.4. Electrónicos.....	24
2.1.4.3.5. Nanopartículas en Películas Delgadas.....	24
2.1.4.4. Degradación de Películas por Plasma Etching .....	25
2.1.4.5. Técnicas de Caracterización de Películas.....	26
2.1.4.5.1. Elipsometría .....	26
2.1.4.5.2. Microscopio Electrónico de Barrido .....	28
III. MATERIALES Y MÉTODOS .....	30
3.1. Materiales.....	31
3.2. Metodología.....	31
3.2.1. Metodología para la preparación soluciones.....	31
3.2.2. Metodología para la preparación de películas delgadas .....	34
3.2.3. Metodología para el acabado final de las películas.....	36
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1. Elipsometría .....	38
4.2. SEM .....	40
4.3. Variación de parámetros .....	41
4.3.1. Diagramas de Caja .....	41
4.4. Análisis de la Varianza ANOVA .....	42
4.4.1. Prueba de Tukey .....	43
4.4.2. Regresión Lineal y Superficies de Respuesta.....	45
4.4.3. Transformación Box Cox.....	47
4.5. Resultados en la degradación de películas.....	49
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	50
5.1. Conclusiones.....	51
5.2. Recomendaciones .....	53
VI. ANEXOS .....	54
VII. BIBLIOGRAFIA .....	74

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1:</b> Sustitución del radical metil en el monómero metacrilato	7
<b>Figura 2:</b> Polimerización del monómero de Metilmetacrilato	8
<b>Figura 3:</b> Diagrama de un Canal de Langmuir-Blodgett	10
<b>Figura 4:</b> Acomodo del materia orgánico sobre el agua	10
<b>Figura 5:</b> Deposición de material orgánico sobre sustrato	11
<b>Figura 6:</b> Etapas del proceso de dip coating	12
<b>Figura 7:</b> Variantes de la técnica dip-coating tradicional	13
<b>Figura 8:</b> Técnica de spray coating	14
<b>Figura 9:</b> Técnica de spin coating	15
<b>Figura 10:</b> Etapas en el proceso de spin coating	17
<b>Figura 11:</b> Comportamiento general del grosor de las películas en la técnica de spin coating	19
<b>Figura 12:</b> Defectos adicionales presentados en el uso de la técnica de spin coating	21
<b>Figura 13:</b> Esquema básico de las Partículas de Janus en donde A y B tienen propiedades distintas.	25
<b>Figura 14:</b> Funcionamiento general del dry etching	26
<b>Figura 15:</b> Esquema básico del funcionamiento de un elipsómetro.	27
<b>Figura 16:</b> Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido.	29
<b>Figura 17:</b> Diagrama de soluciones elaboradas:	32
<b>Figura 18:</b> Pasos para obtener las soluciones de PMMA	33
<b>Figura 19:</b> Diagrama de flujo para la obtención de soluciones de PMMA	33
<b>Figura 20:</b> Pasos para el uso de spin coater	35
<b>Figura 21:</b> Diagrama de flujo para la elaboración de películas utilizando spin coater	35

<b>Figura 22:</b> Mapa de la superficie de película de PMMA de a) 996 kDa, 1% m/m en Anisol a 1000 RPM y b) 15 kDa, 2% m/m en tolueno a 4000 RPM	39
<b>Figura 23:</b> Imagen y medición obtenida por a) Microscopía Electrónica de Barrido y b) Elipsometría para la muestra No. 60.	41
<b>Figura 24:</b> Diagramas de caja para los diferentes tratamientos efectuados.	42
<b>Figura 25:</b> Diseño de la superficie de respuesta obtenida por RStudio del comportamiento del grosor de las películas poliméricas en a) dos dimensiones y b) tres dimensiones	48
<b>Figura 26:</b> Disminución del grosor de una película de PMMA en tratamiento de plasma etching, con grosor original de 94.6 nm.	49
<b>Figura 27:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 1% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	57
<b>Figura 28:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 1% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	57
<b>Figura 29:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 1% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	58
<b>Figura 30:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 1% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	58
<b>Figura 31:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 2% m/m en Tolueno a a) 2000, b) 3000 y c) 4000 rpm	58
<b>Figura 32:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 2% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	58
<b>Figura 33:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 2% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	59
<b>Figura 34:</b> Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 2% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm	59
<b>Figura 35:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 1.	59
<b>Figura 36:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 12.	60

<b>Figura 37:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 15.	60
<b>Figura 38:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 16.	60
<b>Figura 39:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 37.	61
<b>Figura 40:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 42.	61
<b>Figura 41:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 47.	61
<b>Figura 42:</b> Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 60.	62
<b>Figura 43:</b> Transformación de la ecuación $y=x$ en función del valor de $\lambda$ .	72
<b>Figura 44:</b> Superficies de respuesta en dos dimensiones con a) Peso molecular y solvente y b) Peso molecular y RPMs	73
<b>Figura 45:</b> Superficies de respuesta en tres dimensiones con a) concentración y solvente y b) concentración y RPMs	73

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla I:</b> Propiedades físicas generales del PMMA	8
<b>Tabla II:</b> Grosor promedio de las películas de PMMA en Silicio como sustrato	38
<b>Tabla III:</b> Grosos obtenidos con Microscopía Electrónica de Barrido.	40
<b>Tabla IV:</b> Efecto de los diferentes tratamientos en la obtención de películas poliméricas.	42
<b>Tabla V:</b> Comparación de los tratamientos con diferentes pesos moleculares para la obtención de películas poliméricas.	44
<b>Tabla VI:</b> Comparación de los tratamientos con diferentes solventes para la obtención de películas poliméricas.	44
<b>Tabla VII:</b> Comparación de los tratamientos con diferentes concentraciones para la obtención de películas poliméricas.	44
<b>Tabla VIII:</b> Comparación de los tratamientos con diferentes velocidades para la obtención de películas poliméricas.	44
<b>Tabla IX:</b> Valores de los coeficientes calculados por medio de RStudio.	46
<b>Tabla X:</b> Nuevos coeficientes obtenidos mediante una Transformación Box Cox.	47
<b>Tabla XI:</b> Preparación de soluciones con una concentración de 1% m/m	55
<b>Tabla XII:</b> Preparación de soluciones con una concentración de 2% m/m	55
<b>Tabla XIII:</b> Condiciones de las muestras preparadas utilizando spin coater	56
<b>Tabla XIV:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Solvente para la obtención de películas poliméricas	64

<b>Tabla XV:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Concentración para la obtención de películas poliméricas.	64
<b>Tabla XVI:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Velocidad para la obtención de películas poliméricas.	65
<b>Tabla XVII:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Solvente – Concentración para la obtención de películas poliméricas.	66
<b>Tabla XVIII:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Solvente – Velocidad para la obtención de películas poliméricas.	66
<b>Tabla XIX:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Concentración – Velocidad para la obtención de películas poliméricas	67
<b>Tabla XX:</b> Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Solvente – Concentración – Velocidad para la obtención de películas poliméricas	68

## LISTA DE ECUACIONES

	Página
<b>Ecuación 1:</b> Expresión para describir el comportamiento de T en spin coating.	16
<b>Ecuación 2:</b> Ecuación para describir el comportamiento de T en función de diferentes parámetros.	45
<b>Ecuación 3:</b> Sustitución de los coeficientes obtenidos en la ecuación que describe el comportamiento de T.	46
<b>Ecuación 4:</b> Ecuación para describir el comportamiento de T en función de diferentes parámetros, posterior a la Transformación Box Cox.	47
<b>Ecuación 5:</b> Sustitución de los coeficientes obtenidos en la ecuación que describe el comportamiento de T.	48
<b>Ecuación 6:</b> Transformación de y en Box Cox.	72
<b>Ecuación 7:</b> Transformación de la ecuación $y=x$	72

## RESUMEN

En este trabajo se buscó obtener películas delgadas de Polimetilmetacrilato (PMMA), haciendo uso de la técnica de spin coating. Para la obtención de las mismas se utilizaron: dos polímeros de peso molecular distinto, dos solventes, dos concentraciones y cuatro velocidades de giro. Posteriormente una selección de películas fueron degradadas por medio de plasma etching usando tres tiempos de exposición distintos.

Para caracterizar las muestras obtenidas se utilizaron las siguientes técnicas: Elipsometría, donde se obtuvo un promedio del grosor con base en la superficie de cada película y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en donde el grosor de los filmes fue observado mediante un corte transversal.

El propósito de este trabajo es obtener un estudio más detallado sobre la importancia de las variables utilizadas en la obtención de películas poliméricas. Para conocer esta información, se llevó a cabo un análisis de inferencia estadística y finalmente se determinó una ecuación que describiera el comportamiento del grosor de las películas en función de los parámetros utilizados.

## **I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

## 1.1. Justificación

En la actualidad la nanotecnología es una disciplina que se extiende a todas las áreas de la ciencia y la ingeniería, abarcando desde la medicina hasta la computación. La oportunidad que se ha tenido en las últimas décadas de estudiar los materiales en su escala nanométrica ha permitido descubrir nuevas maneras de utilizarlos y caracterizarlos para entender sus propiedades.

La industria de los plásticos ha sido alcanzada por la nanotecnología, por ejemplo en el encapsulamiento de medicamentos, la creación de nanotubos, la producción de termoplásticos con mejores propiedades y en la elaboración de películas poliméricas.

Esta última aplicación es de alta importancia debido a que las películas de plástico de grosor nanométrico se utilizan en la elaboración de paneles solares y el recubrimiento de electrónicos, por mencionar algunos ejemplos.

Existe una gran variedad de métodos para la fabricación de películas de plástico, entre ellas el spin coating. Esta técnica es de fácil acceso y bajo costo, permitiendo al mismo tiempo controlar el grosor de los filmes bajo una serie de parámetros.

En este trabajo se busca controlar el crecimiento en el grosor de películas de Polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando diferentes pesos moleculares, solventes, concentraciones y velocidades de giro, así como su degradación mediante la ayuda de la técnica de dry etching. Posteriormente, obtener medidas de los grosores por elipsometría y SEM y observar la importancia que tiene cada una de las variables utilizadas, así como sus interacciones en el grosor final de las películas. Finalmente realizar un análisis de inferencia estadística a fin de conocer la importancia de cada variable en el grosor obtenido de las películas.

## **1.2. Objetivo general**

Controlar el grosor de películas delgadas poliméricas de Polimetilmetacrilato por la técnica de Spin coating y Plasma etching; comparando el efecto del peso molecular, solvente, concentración y velocidad durante su crecimiento, y el tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno.

## **1.3. Objetivos particulares**

Para lograr tal objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Medir el efecto del peso molecular del Polimetilmetacrilato en el grosor de las películas delgadas por spin coating en elipsometría.
- Comparar el efecto del solvente en el grosor de las películas delgadas por spin coating en elipsometría.
- Estudiar el efecto de la concentración de la solución polimérica en el grosor de la película delgada por spin coating en elipsometría.
- Controlar el grosor de las películas delgadas a diferentes velocidades de giro por spin coating en elipsometría.
- Observa el efecto del tiempo de degradación por plasma etching de oxígeno en elipsometría.
- Comparar el tamaño de los grosores de las películas delgadas obtenidas por elipsometría y microscopio electrónica de barrido.
- Realizar un análisis de inferencia estadística para cuantificar la importancia de las variables en la obtención de películas.

## **II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **2.1. Nanomateriales**

El término nanomateriales se refiere a todos los materiales que, en al menos una dimensión, están desarrollados en la escala nanométrica. Algunos autores sitúan el tamaño de estos materiales entre 1 y 100 nm [1] y otros en menores a 1  $\mu\text{m}$  y mayores a 0.2 nm [2]. El desarrollo de nanomateriales permite la aparición de propiedades nuevas y esto conlleva al diseño de materiales con funciones y características muy específicas, según lo demande el sector industrial.

Los nanomateriales pueden ser cerámicos, metálicos, polímeros o combinaciones de estos y entre ellos podemos encontrar las nanopartículas, los nanotubos de carbono, los puntos cuánticos y láminas o películas delgadas.

### **2.1.1. Nanopartículas**

Se le denomina así a las partículas cuyo diámetro se encuentra entre 1 y 100 nm [3]. A gran escala, su clasificación se divide en orgánicas e inorgánicas. En las orgánicas podemos encontrar las nanopartículas poliméricas que al ser biodegradables y biocompatibles, se utilizan en la liberación de fármacos. En las inorgánicas se encuentran las nanopartículas metálicas, que por sus propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas son utilizadas en el tratamiento de aguas, como recubrimiento de superficies y como conductores, entre otras muchas aplicaciones [4], [5].

### **2.1.2. Nanotubos de Carbono**

Los nanotubos son estructuras tubulares con un diámetro ubicado en la escala nanométrica, formadas por láminas de carbón enrolladas de forma simple (single-walled nanotubes, SWNTs, por sus siglas en inglés) o de forma múltiple

(multiwalled nanotubes, MWNTs) [6]. El interés por los nanotubos radica en que sus propiedades varían dependiendo de su diámetro, largo y giro.

Son buenos conductores térmicos y eléctricos, es por eso que su uso destaca en la nanoelectrónica, en donde se requiere de gran conductividad en espacios reducidos, en baterías y en celdas solares [7].

### **2.1.3. Puntos cuánticos**

Los puntos cuánticos son nanocristales fabricados de materiales semiconductores que miden entre 2 y 10 nm. Estos están formados por cientos o miles de átomos en donde el confinamiento de sus electrones produce diversos fenómenos cuánticos, haciendo que se comporten como átomos únicos, por lo cual los puntos cuánticos también reciben el nombre de “átomos artificiales” [8].

Una de las propiedades más sobresalientes de los puntos cuánticos es que dependiendo de su tamaño, al ser iluminados, reemiten la luz en diferentes longitudes de onda [9], es por eso que algunas de sus aplicaciones son en el área de biomedicina, como el rastreo y visualización de estructuras dentro del cuerpo, y en el diseño de dispositivos electrónicos como láseres o luces LED [10].

### **2.1.4. Películas Delgadas Poliméricas**

Las películas delgadas de plástico son capas continuas de polímeros que tienen un grosor que varía dentro de la escala nanométrica [11]. En la actualidad la obtención de películas delgadas de plástico se ha facilitado debido al desarrollo de técnicas de deposición.

La nanotecnología ha permitido en los últimos años la fabricación de películas con arquitecturas y compuestos específicos. La importancia de las películas delgadas de plástico radica en sus diferentes aplicaciones,

principalmente en la industria electrónica, en la óptica, recubrimiento de superficies y en la industria biomédica [12].

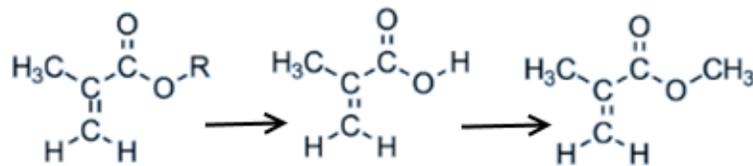
### 2.1.4.1. Polímeros

Un polímero es una macromolécula de alto peso molecular, formada por la unión de unidades repetitivas llamadas monómeros. Estas macromoléculas pueden ser naturales, como el algodón, la seda y el caucho, o sintéticas como los plásticos. Forman parte de la composición del cuerpo humano en el ADN, proteínas e hidrocarburos. Dependiendo del tipo de moléculas unidas, cada polímero tendrá propiedades diferentes, lo que los hace muy valiosos a nivel industrial [13].

La aplicación de los polímeros es muy variada y se puede encontrar en prácticamente cualquier sector industrial. Se utilizan en la fabricación de recipientes, vestimenta, calzado, tuberías, pinturas, medicamentos, entre otros.

#### 2.1.4.1.1. Polimetilmetacrilato (PMMA)

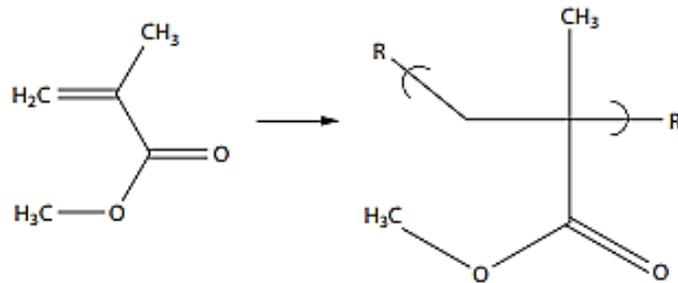
El PMMA es un plástico de la ingeniería formado a partir de la polimerización de su monómero, el metil metacrilato, el cual forma parte de la familia de los metacrilatos en donde el grupo radical se sustituye por un metil.



**Figura 1:** Sustitución del radical metil en el monómero metacrilato

El PMMA es el polímero más utilizado de la familia de los alquil metacrilatos y una de sus propiedades más importantes es la transmitancia de

hasta 98% de la luz visible, lo cual los hace buenos sustituyentes del vidrio. La presencia de dos sustituyentes en cada átomo de carbón alterno restringe la movilidad de la cadena, haciendo al polímero menos flexible [14].



**Figura 2:** Polimerización del monómero de Metilmetacrilato

Algunas otras propiedades del PMMA son buena resistencia a la intemperie, buena resistencia al impacto, resistencia a soluciones ácidas y básicas diluidas, fácil de colorear, buenas propiedades físicas y mecánicas y resistencia a la abrasión baja en comparación al vidrio.

Alguno de sus usos es en la fabricación de contenedores grandes, como acuarios, en pinturas, partes de automóviles, joyería, lentes, letreros, mobiliario, entre otros [15], [16].

**Tabla I:** Propiedades físicas generales del PMMA

Propiedades físicas generales del PMMA	
Temperatura de deflexión por calor (1820 kPa, °C)	95
Resistencia máxima al calor continuo (°C)	75
Coefficiente de expansión lineal (cm/cm-°C, 10 <sup>-5</sup> )	7.0
Resistencia a la compresión (kPa)	1 x 10 <sup>5</sup>
Resistencia a la rotura (kPa)	6.5 x 10 <sup>4</sup>
Elongación a la rotura (%)	4
Densidad (g/mL)	1.2

#### **2.1.4.2. Métodos de fabricación**

Los filmes delgados son fabricados mediante la deposición de material en un sustrato para ir aumentando su grosor, en lugar de tratar de hacer más delgado un filme grueso. Las propiedades de los filmes varían dependiendo de la técnica de deposición seleccionada, las cuales se clasifican principalmente en técnicas físicas y químicas [17].

En las técnicas de deposición químicas, un fluido precursor es utilizado para reaccionar químicamente con un sustrato, como resultado, se obtiene una superficie sólida conforme, debido a que el fluido precursor ayuda a esparcir correctamente el sustrato, sin preferencia a una dirección en particular.

Por otra parte, en las técnicas de deposición físicas, se utilizan métodos mecánicos y electromecánicos para depositar las películas en los sustratos. Las condiciones de presión, temperatura y otras propiedades físicas intervienen en el material a depositar [18].

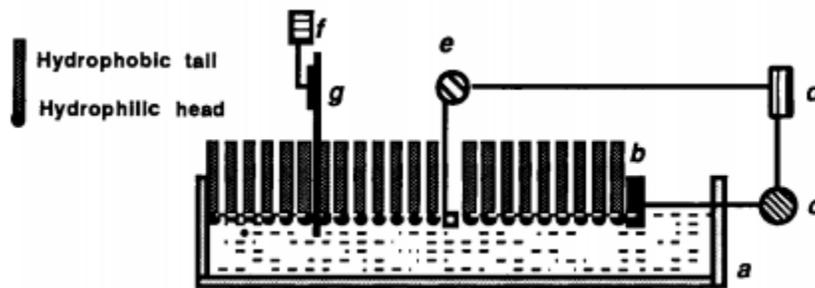
##### **2.1.4.2.1. Filmes de Langmuir-Blodgett**

El término de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) se utiliza para hacer referencias a las monocapas y multicapas que son transferidas de una interfase líquida-gas a un sustrato sólido. El filme formado en la interfase líquida-gas recibe el nombre de filme de Langmuir. Este método permite la fabricación de películas orgánicas ultra delgadas y ordenadas. Debido a que la formación de capas de una molécula de grosor es posible con este método, la construcción de multicapas se logra repitiendo el procedimiento varias veces sobre el sustrato utilizado.

Las monocapas se forman en la superficie de un líquido limpio con gran tensión superficial, por ejemplo, agua, en el cual se esparce sobre su superficie una sustancia insoluble y no volátil. El dispositivo utilizado para la fabricación de

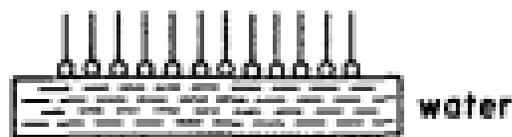
las películas de Langmuir recibe el nombre de Canal de Langmuir-Blodgett. Este aparato consiste en un contenedor con líquido en donde se esparce la monocapa [19].

En la figura del Canal de LB se puede observar una barrera móvil que permite controlar la presión aplicada en la monocapa (b) también la presencia de un motor para desplazar las barreras móviles (c) y de varios sistemas de control para mantener la presión en cierto nivel (d,e) y por ultimo un motor (f) para subir y bajar el sustrato solido (g) [20].



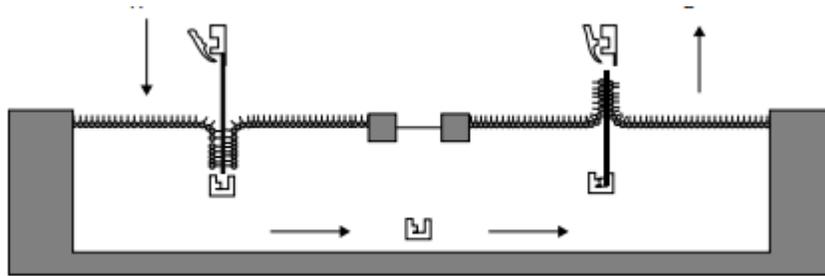
**Figura 3:** Diagrama de un Canal de Langmuir-Blodgett

El líquido formador de la interfase generalmente es agua, usándose también en algunos casos Hg o glicerol. Para el sustrato, este método permite la selección de diferentes materiales como vidrio, cuarzo, aluminio, cromo y silicio, los cuales deben de ser tratados igual que los líquidos antes de ser utilizados. El material orgánico es disuelto en un solvente volátil orgánico, el cual al evaporarse permite la esparcimiento del material sobre la superficie del líquido [21]. El material se acomoda generalmente con una cabeza hidrofílica atraída hacia el líquido y una cola hidrofóbica.



**Figura 4:** Acomodo del materia orgánico sobre el agua

Al introducirse el sustrato sólido en el líquido, las moléculas se depositan sobre la superficie, y al repetir este proceso, se puede obtener una multicapa. Dependiendo de la naturaleza del sustrato y de la manera en que se introduzca en el líquido, las moléculas se depositarán desde su parte hidrofóbica o hidrofílica [22].



**Figura 5:** Deposición de material orgánico sobre sustrato

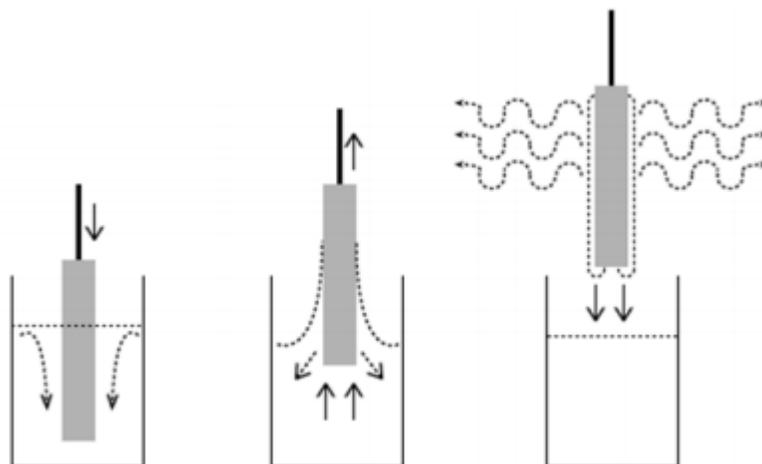
Las aplicaciones de las películas LB son en la fabricación de filmes ópticos, recubrimiento de fibras ópticas, membranas biológicas, entre otras, y tienen un prometedor uso como sensores químicos y biológicos y membranas de ultrafiltración [20].

#### 2.1.4.2.2. Dip-coating

Entre las técnicas de deposición disponibles, dip-coating es una de las más utilizadas en la industria debido a su simpleza, bajo costo y calidad de acabado. Esta técnica implica la deposición de un filme líquido por extracción de un sustrato sólido de un medio de recubrimiento líquido [23]. El proceso puede ser separado en tres etapas principales [17] que son:

1. Inmersión y tiempo de permanencia del sustrato sólido, lo cual se hace a una velocidad constante y con un tiempo suficiente para permitir la interacción entre la solución y el sustrato.
2. Deposición y drenado, que consiste en retirar el sustrato hacia arriba lo cual permite arrastrar el líquido hacia el sólido y drenar el exceso.

3. Evaporación, en donde el solvente se evapora del fluido, lo cual puede ser estimulado por un secado con calor, formándose un filme sobre el sustrato.



**Figura 6:** Etapas del proceso de dip coating

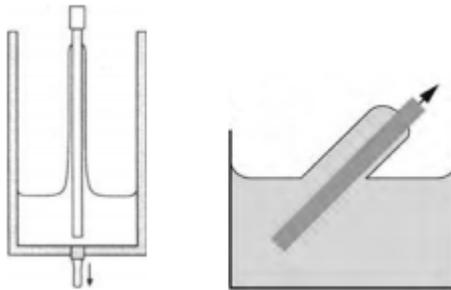
El líquido de recubrimiento utilizado puede variar, debido a la versatilidad que ofrece esta técnica, sin embargo óxidos metálicos son los más utilizados, los cuales pueden ser depositados usando precursores poliméricos de bajo peso molecular y recientemente, sol-gel de nanopartículas ha sido altamente utilizado. Como solvente debe elegirse uno que sea volátil (entre 50 y 120 °C en el punto de ebullición), para disminuir el tiempo de secado, y con baja tensión superficial para permitir la introducción del sustrato y un flujo homogéneo. Generalmente se usan alcoholes, esterres y glicoles o mezclas de estos. Al ser un proceso que requiere de alta limpieza, el líquido de recubrimiento debe de ser filtrado antes de ser utilizado con filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  a 0.2  $\mu\text{m}$  [24].

El grosor de la película puede ser controlado de acuerdo a la velocidad de retiramiento de la solución, así como también con la viscosidad del líquido de recubrimiento.

La técnica de dip-coating cuenta con las ventajas de ser una de las que ofrece recubrimiento por ambos lados y de tener variantes, como por ejemplo, el recubrimiento por drenado, en el cual el líquido se vierte sobre la superficie al

moverse el recipiente en donde está contenido hacia abajo, necesitándose de menos equipo y facilitando el procedimiento.

Otra variación existente es el dip-coating con ángulo dependiente, se modifica el ángulo de extracción del sustrato de la solución, lo cual provoca que el grosor del filme sea diferente en los dos diferentes lados del sustrato, siendo más ancho en el lado superior. Se puede jugar con el grosor resultante en ambos lados al variar el ángulo de inclinación [25].



**Figura 7:** Variantes de la técnica dip-coating tradicional

Una de las desventajas que presenta la técnica de dip-coating es la gran cantidad de solución que se utiliza para recubrir los sustratos, ya que solo alrededor del 20% es aprovechada y que si no se tienen los cuidados de limpieza suficiente, esta solución puede ser fácilmente contaminada.

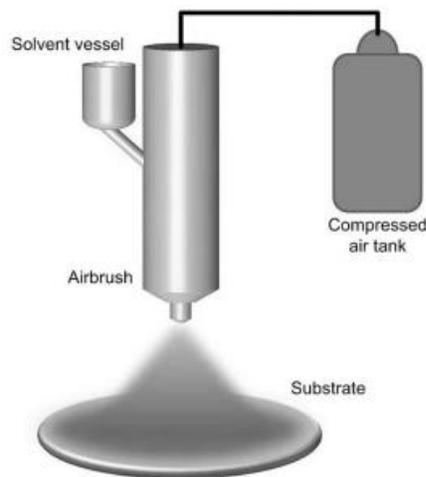
Los filmes fabricados por dip-coating tienen aplicaciones como sensores, membranas y capas protectoras [26].

#### **2.1.4.2.3. Spray-coating**

En la técnica de spray-coating, la solución es rociada en forma de aerosol directamente sobre el sustrato, en donde las pequeñas partículas de la solución se depositan formando una capa. La atomización involucra la ruptura del líquido a causa de la aplicación de energía mecánica, lo cual produce la distribución de la solución en micro-gotas. La atomización ocurre cuando existe la diferencia de

presión en el atomizador, provocada por una fuerza exterior, generalmente un gas como el Nitrógeno. El uso de esta técnica está indicado para sustratos con recubrimientos que demandan alta calidad y uniformidad.

También es posible utilizar spray coating para superficies no planas y de tamaño muy reducido, lo cual ha permitido el uso de esta técnica para la deposición de material en superficies de 3D y con estructuras complejas. Además, se reduce la cantidad de material utilizado para la deposición, lo cuales de alta importancia a nivel industrial y laboratorio [27].



**Figura 8:** Técnica de spray coating

Una de las ventajas del método de spray-coating es el acabado que se puede lograr solo con la manipulación de la distancia en la cual se rocía la solución. Estos son: húmedo, intermedio y seco [28].

1. Húmedo: Cuando la distancia entre el rociador y el sustrato es corta, se obtiene una capa húmeda de polímero sobre el sustrato, causando una formación de capas no homogéneas en donde es difícil controlar el grosor.
2. Seco: En distancias más largas entre el rociador y el sustrato, se logra que la solución se evapore antes de llegar a la muestra, formándose una capa de polímero en “polvo”.

3. Intermedio: Este régimen se considera el óptimo para la deposición de filmes orgánicos delgados ya que el grosor de las capas puede ser controlado ajustando el tiempo de spray.

Algunas otras propiedades de la solución que intervienen en el tamaño de las gotas son la tensión superficial ( $\gamma$ ), la viscosidad ( $\eta$ ) y la densidad ( $\rho$ ) [29].

#### 2.1.4.2.4. Spin coating

La técnica de spin coating es una de las más usadas en la industria durante algunas décadas. El uso de este método permite la obtención de filmes orgánicos homogéneos a partir de soluciones.

En este proceso, se coloca un exceso de material de recubrimiento en el centro de un sustrato, el cual posteriormente es girado a velocidades de miles de rpm. El sustrato gira alrededor de un eje perpendicular al área a recubrir, haciendo que el material depositado se esparza sobre esta superficie debido a la acción de la fuerza centrífuga. La evaporación del solvente resulta en la formación de una capa uniforme de polímero sobre el sustrato, que puede tener un grosor que va desde los nanómetros hasta los micrómetros [30].



**Figura 9:** Técnica de spin coating

El grosor final del filme polimérico es una función de la velocidad de giro, la concentración de la solución, la viscosidad intrínseca y factores exponenciales determinables. La expresión para el grosor T, queda dada por [26]:

**Ecuación 1:** Expresión para describir el comportamiento de T en spin coating.

$$T = \frac{KC^{\beta}\eta^{\gamma}}{\omega^{\alpha}}$$

En donde

- T= Grosor
- K= Constante de Calibración
- C= Concentración del Polímero (g/mL)
- $\eta$ = Viscosidad Intrínseca
- $\omega$ = RPM
- $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ = Factores exponenciales determinables

La volatilidad del solvente es también un parámetro influyente en el grosor final, ya que a mayor volatilidad se obtiene una película más gruesa [31].

#### 2.1.4.2.4.1. Proceso

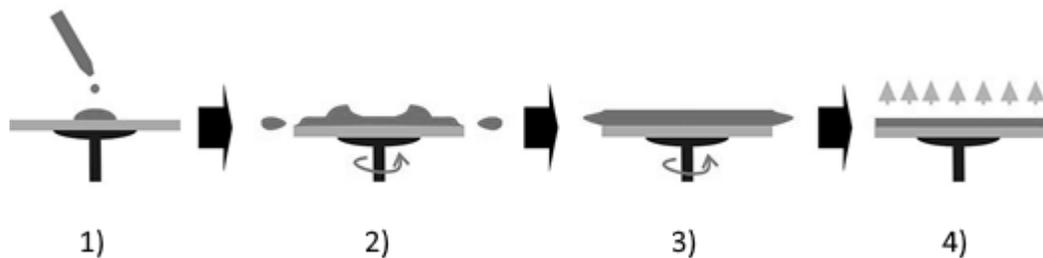
El proceso de spin coating está conformado por tres pasos [32]:

1. Deposición: Paso en el cual la solución es depositada en el sustrato. Este paso a su vez se divide en dos secciones.
  - a. Deposición estática: La primera etapa consiste en depositar una cantidad de solución en el centro del sustrato, la cual puede variar desde cantidades menores a un mililitro, hasta los diez mililitros dependiendo del tamaño del sustrato. La viscosidad es un factor importante a considerar, ya que mientras esta sea mayor, se

requerirá una mayor cantidad de solución para asegurar el recubrimiento total del sustrato.

- b. Deposición dinámica: Este paso involucra girar el sustrato a una velocidad muy baja (de alrededor 500 rpm) para permitir que el fluido se esparza por el sustrato permitiendo su recubrimiento total y una menor pérdida de material
2. Spinning a alta velocidad: En esta etapa la solución se va volviendo más delgada al aplicar velocidades que van desde las 1000 rpm hasta 6000 rpm. Esta etapa puede durar desde algunos segundos hasta varios minutos. La velocidad de giro y el tiempo determinan el grosor final de la película. Mientras se utilice una mayor velocidad y mayor tiempo de giro se lograra un grosor de película más delgado.
3. Secado: Este paso permite la remoción del exceso de solvente, especialmente en recubrimientos gruesos, lo cual evita que el solvente se desplace al ser removido del spin coater. Generalmente una velocidad de aproximadamente 25% de la utilizada en el spinning a alta velocidad permite que el proceso de secado se lleve a cabo.

Cabe mencionar que las etapas de spinning a alta velocidad y secado son las que tienen mayor influencia en el grosor final del filme.



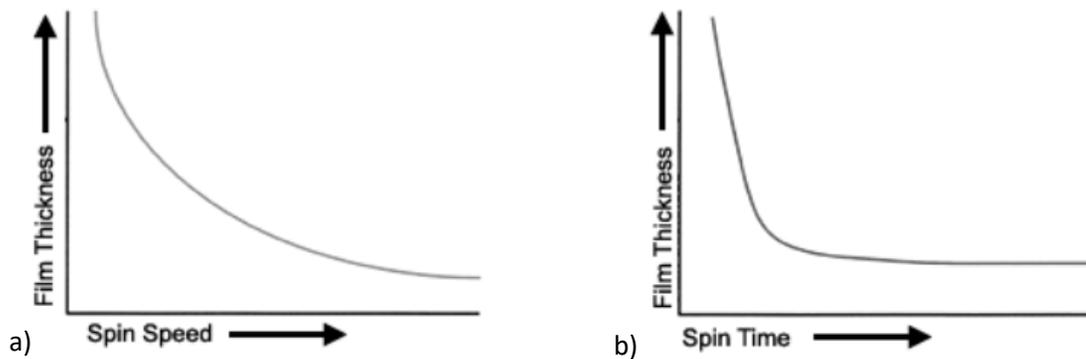
**Figura 10:** Etapas en el proceso de spin coating

Otros factores que intervienen en el proceso de spin coating son la velocidad de spin o giro, la aceleración y la velocidad de evaporación:

- Velocidad de spin: Las revoluciones por minuto aplicadas al sustrato afectan directamente a la fuerza aplicada a la solución y a la velocidad y turbulencia creada en el aire sobre el sustrato [33]. La velocidad utilizada en la segunda etapa del proceso de spin coating se considera la más importante debido a que define el grosor final del film. Cambios en la velocidad de giro de 50 rpm pueden causar variaciones en el grosor del film de hasta 10%.
- Aceleración: En algunos procesos, el solvente utilizado en la solución se evapora hasta 50% en la primera etapa de giro, provocando un endurecimiento primario del film. Es por esto que la aceleración utilizada en la segunda etapa de giro juega un papel importante para el control del grosor. La aceleración también permite un esparcimiento parejo de la solución sobre el sustrato, debido a que proporciona una fuerza de torsión, lo cual permite un recubrimiento de cualquier relieve que pueda existir en este último.
- Velocidad de evaporación: Este factor depende principalmente del solvente a utilizar y su volatilidad, así como de las condiciones de temperatura, aire y humedad que rodean al ambiente en donde se utiliza el spin-coater [34].

#### **2.1.4.2.4.2. Comportamiento general**

Como fue mencionado previamente, la velocidad y tiempo de giro tienen un efecto sobre el grosor del filme, siendo inversamente proporcionales. Por otra parte, el grosor depende también del volumen de solución utilizada sobre el sustrato, ya que mientras mayor sea el volumen, mayor es el grosor del filme y menor la uniformidad de grosor [33].



**Figura 11:** Comportamiento general del grosor de las películas en la técnica de *spin coating*

En la Figura 11 podemos observar el comportamiento del grosor del filme en función de la velocidad de giro (gráfica a). El espesor disminuye a medida que la velocidad de giro aumenta lo cual concuerda con la Ecuación 1. En la gráfica b) el espesor de la película disminuye a medida que el tiempo de giro aumenta, ya que la solución depositada tiene un mayor periodo para extenderse sobre el sustrato.

#### 2.1.4.2.4.3. Defectos

Alguno de los defectos que se puede presentar durante la obtención de filmes orgánicos usando el método de *spin coating* dependiendo de los parámetros utilizados, a continuación se mencionan los cuatro más comunes [33]:

1. Film muy delgado: Se obtienen al utilizar velocidades de giro muy altas y tiempos de giro muy largos, también al seleccionar inadecuadamente el soluto o el solvente. Esto se puede corregir aumentando la velocidad y tiempo de giro y variando la concentración o utilizando material distinto para preparar la solución.
2. Film muy grueso: Al contrario del defecto anterior, las películas gruesas se obtienen al utilizar tiempos de giro muy cortos y velocidades de giro

muy pequeñas. Este defecto puede ser corregido al aumentar las variables anteriores.

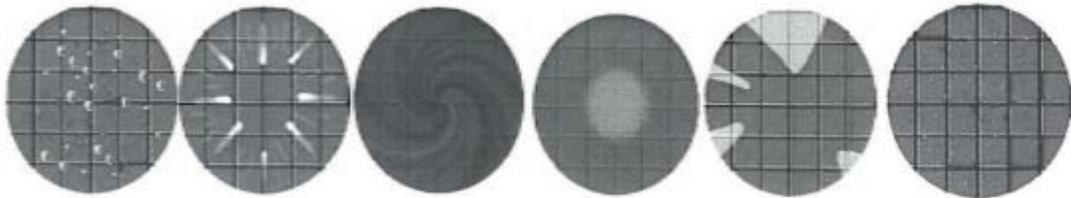
3. Baja calidad de film: Se presenta cuando existe un exceso de volumen, una aceleración muy alta, una mala preparación de solución y/o mala calidad de materiales. Disminuir el volumen de solución y aceleración utilizadas, así como verificar las condiciones del material corregirá este defecto.
4. Baja reproductividad: Causado por una variación en las condiciones ambientales tales como humedad y temperatura, también al centrar mal el sustrato en el spin coater y al utilizar un volumen insuficiente. Esto puede ser corregido colocando una tapa sobre el spin coater e incrementando el volumen de solución.

#### **2.1.4.2.4.4. Defectos adicionales**

Otros efectos secundarios que se presentan al realizar filmes por el método de spin coating son los siguientes [33]:

- Burbujas en la película: Se presentan cuando quedan burbujas en la solución a utilizar, provenientes de la pipeta utilizada, cuando no se eliminan de la punta de esta o cuando tiene defecto de fabricación.
- Líneas o rayas: Se forman sobre el sustrato cuando la velocidad de giro es muy alta y la solución se deja reposando sobre el sustrato por un largo periodo. Otra de las razones es la presencia de partículas en la solución, lo cual sucederá al estar saturada o utilizar el solvente equivocado.
- Espirales: Este defecto se presenta cuando el tiempo de giro es muy corto o la solución no se centra correctamente.
- Circulo en el centro: La presencia de un círculo en medio del sustrato se debe generalmente al uso de soportes en el sustrato o algún elemento exterior que evite el buen esparcimiento de la solución.

- Áreas sin recubrir: Se deben principalmente a que la cantidad de solución depositada no es la suficiente.
- Agujeros: Se presentan sobre el sustrato cuando existen partículas que no se diluyeron y ante la presencia de burbujas.



**Figura 12:** Defectos adicionales presentados en el uso de la técnica de spin coating

#### 2.1.4.2.4.5. Ventajas y desventajas

La principal ventaja del uso de la técnica de spin coating es la facilidad con la que puede ser manipulado el grosor del film resultante, al cambiar la velocidad y el tiempo de giro o una combinación de ambas. Otra ventaja es que una vez alcanzada la uniformidad de los films, estos permanecen en este estado hasta que el proceso de spin concluye. Finalmente, la rapidez con la que puede usarse esta técnica y su bajo coste han permitido que permanezca en uso durante algunas décadas a nivel industrial y laboratorio. Esto ha permitido también, que exista mucha información disponible acerca de esta técnica.

Por otra parte, una de las principales desventajas que esta técnica presenta, es la alta cantidad de solución que es desperdiciada en el procedimiento, ya que “solamente es utilizada entre el 2 y 5% del material depositado sobre el sustrato”, mientras que el resto del material sale expulsado al empezar a girar el sustrato o se evapora. Otra de las desventajas es la dificultad que presenta el girar sustratos de tamaño grande, por lo cual esta técnica se limita al uso de sustratos pequeños [17], [32].

### **2.1.4.3. Aplicaciones**

La aplicación de las películas de plástico es amplia y su uso se extiende a una diversidad de sectores de la industria y tecnología, involucrando prácticamente todas las disciplinas, entre ellos y más recientemente, la nanotecnología y la electrónica orgánica. Los filmes se utilizan en casi todos los productos manufacturados, abarcando desde los lentes de sol hasta partes de automóviles y de la industria aeronáutica [35].

Las películas de plástico se utilizan con el fin de alcanzar un propósito en un producto, como modificaciones óptica en productos antireflejantes, modificaciones químicas, por ejemplo para evitar la corrosión y modificaciones mecánicas para evitar raspaduras.

Algunas de las aplicaciones son la fabricación de circuitos integrados, espejos ópticos, discos magnéticos para almacenamiento de información, dispositivos de paneles solares, sensores, dispositivos de escala nanométrica (puntos cuánticos, nanotubos de carbono), capas de aislamiento en microcircuitos y láminas antireflejantes [36].

#### **2.1.4.3.1. Membranas para Tratamiento de Agua**

El aumento de la demanda de agua para producción de energía, agricultura y consumo humano, así como la entrada de un alto número de contaminantes al vital líquido ha causado nuevos retos en el tratamiento de agua para su reutilización. El uso de membranas como barreras que permiten un transporte de masa selectivo presenta muchas ventajas sobre otros descontaminantes de agua utilizados como los productos químicos. Las membranas son fáciles de utilizar y tienen un bajo consumo de energía.

Pueden diseñarse de manera que sean densas o porosas, y la técnica de spin coating se utiliza durante su fabricación. Las membranas pueden ser utilizadas en tratamiento de aguas negras, purificación y desalinización [37].

#### **2.1.4.3.2. Empaquetamiento**

Existen diversos motivos por los cuales el empaquetamiento de productos es importante: para facilitar su transporte, preservar el producto, como estrategia de marketing, publicidad, entre otros. Es necesario que los materiales utilizados para realizar la función de empaquetar puedan variar entre flexibles y rígidos, opacos y transparentes y permeables, no permeables y semipermeables; es por esto que las películas poliméricas son utilizadas.

Convencionalmente los filmes delgados se utilizan para empaquetar alimentos, medicamentos y piezas electrónicas. La adición de nanomateriales a estos filmes los convierte en materiales más funcionales e inteligentes, por ejemplo, la adición de una película ultra delgada entre dos películas gruesas crea una barrera protectora contra líquidos y gases que protege al producto. De otra manera, la incorporación de nanopartículas de óxido de magnesio, cobre, zinc o plata en las películas delgadas permite la aparición de propiedades antimicrobianas [35].

#### **2.1.4.3.3. Protección contra Corrosión**

La corrosión es la degradación de metales causada al interactuar con agentes oxidantes como el oxígeno, agua y ácidos, La corrosión causa la pérdida de material lo cual puede dañar tanto estructuras internas como externas. Un ejemplo de la importancia de prevenir este fenómeno se presenta en la industria aeroespacial, donde ciertas estructuras deben de ser capaces de soportar una

carga específica, lo cual se ve afectado cuando estas se dañan debido a la corrosión.

De manera usual se utilizan capas delgadas de materiales cromados para prevenir la corrosión de metales. Estas capas suelen combinarse con capas ultra delgadas (por motivos de peso) de materiales orgánicos como resinas de PE o PVC, las cuales actúan como barrera para prevenir el paso de agua, oxígeno y otros contaminantes externos [35].

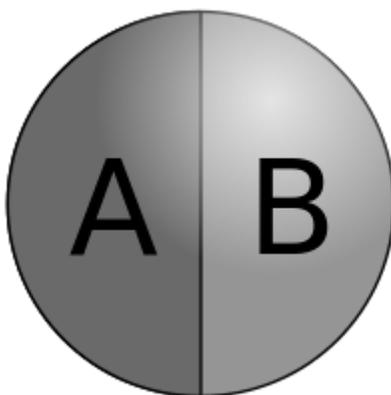
#### **2.1.4.3.4. Electrónicos**

La fotolitografía es una técnica utilizada para la fabricación de circuitos integrados en la cual un polímero fotosensible es expuesto a luz de manera selectiva, lo cual crea una imagen sobre el polímero que es posteriormente disuelta para formar un patrón sobre un sustrato. Generalmente, el polímero es depositado sobre el sustrato, silicio la gran parte del tiempo, mediante la técnica de spin coating [35], [38].

#### **2.1.4.3.5. Nanopartículas en Películas Delgadas**

La elaboración y uso de películas delgadas con la incorporación de nanopartículas ha aumentado en los últimos años y su uso se extiende en la fabricación de sensores, pantallas y almacenamiento de energía. El buen desempeño de estas películas depende de la organización que se les dé a las nanopartículas, su densidad y el grosor del filme. Como resultado, las películas obtienen nuevas propiedades ópticas, magnéticas, de autolimpieza y metálicas, entre otras, dependiendo de las nanopartículas con las que se fabriquen [39]. Entre los métodos utilizados para la fabricación de estas películas se encuentra el spray coating, dip coating, películas de Langmuir-Blodgett y spin coating [40].

La ventaja del uso de polímeros como solución para la formación de películas con nanopartículas es que permite su posterior modificación debido a que al ser el polímero una sustancia orgánica, es de fácil degradación, brindando la posibilidad de exponer una parte de las nanopartículas para transformar su superficie según se desee y crear nanopartículas tipo Janus, permitiendo que estas partículas tengan más de una propiedad física [41].



**Figura 13:** Esquema básico de las Partículas de Janus en donde A y B tienen propiedades distintas.

#### **2.1.4.4. Degradación de Películas por Plasma Etching**

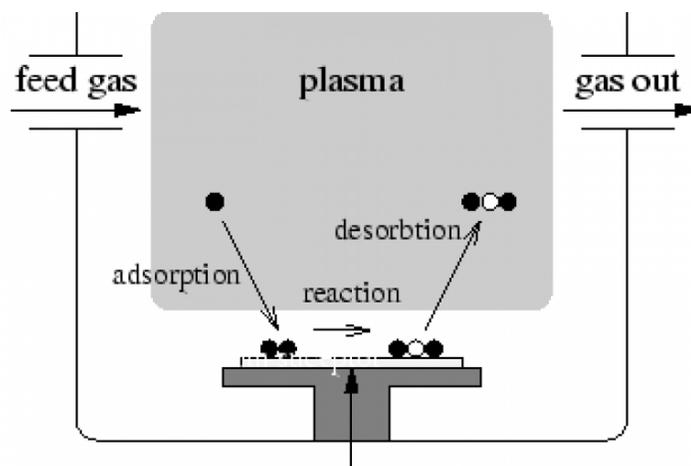
En la nanofabricación de materiales, el concepto de “etching” se refiere al proceso de remover regiones de sustratos o películas depositadas. Al método de Plasma etching se le conoce también como “dry etching”, ya que el método convencional llamado “wet etching” utiliza ácidos corrosivos líquidos [42].

En el etching seco se utiliza gas (como por ejemplo Oxígeno) que se convierte en plasma, el cual contiene una especie muy reactiva como iones, electrones y fotones. Estas especies bombardean la superficie de la muestra, provocando una serie de reacciones químicas tales como: transferencia de electrones, adición o remoción de grupos funcionales, polimerización, entre otras. Como resultado de este bombardeo los materiales de la superficie se convierten

en especies volátiles o en moléculas más pequeñas que son extraídas posteriormente por una bomba [43].

El gas utilizado controla el tipo de reacciones ocurridas por lo cual los sistemas de plasma permiten el uso de uno o más gases para utilizarlos independientemente o en mezclas.

El uso del plasma etching permite el control de las películas de plástico disminuyendo su grosor hasta alcanzar el deseado [44].



**Figura 14:** Funcionamiento general del dry etching

#### 2.1.4.5. Técnicas de Caracterización de Películas.

##### 2.1.4.5.1. Elipsometría

En la determinación del espesor de películas, sobre todo en las que el grosor va desde algunos nanómetros hasta un nivel bajo de micrómetros, es importante contar con un método de análisis no destructivo y que permita caracterizar con calidad la sustancia depositada en los sustratos.

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva, no invasiva y sin contacto que se utiliza para determinar con alta precisión el grosor de películas

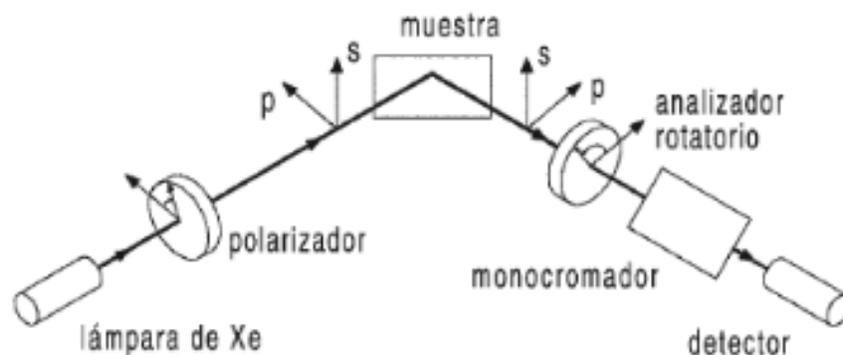
delgadas [45]. El método consiste en evaluar los cambios de los estados de polarización de la luz sobre una superficie plana antes y después de la reflexión, proporcionando información acerca de esta última. Los elipsómetros no miden directamente el grosor de películas sino que utilizan modelos para determinar el grosor de filmes y sus propiedades ópticas.

En la elipsometría, la muestra se coloca sobre un soporte y posteriormente se fija un ángulo entre el brazo de iluminación y el brazo de análisis. El brazo de iluminación permite emitir un haz de luz sobre la muestra, y el segundo brazo dispone de los elementos para medir el estado de polarización de la luz reflejada por la muestra [46].

El haz de luz que incide sobre la muestra está formado por un campo eléctrico paralelo (p-) y uno perpendicular (s-) al plano de incidencia. Estas dos últimas se reflejan de manera distinta [20].

Usualmente una serie de sensores dividen la luz para medir diferentes componentes ópticos de la misma. La polarización es determinada por medio de un fotodetector situado detrás de los componentes ópticos del brazo de análisis [46]. Después el software ajusta la información obtenida tomando en cuenta el índice de refracción de la muestra ( $n$ ) y expresa el resultado en un grosor.

Para realizar las mediciones requeridas para este trabajo se utilizó el elipsómetro del Departamento de Física, Posgrado de Nanotecnología de la Universidad de Sonora.



**Figura 15:** Esquema básico del funcionamiento de un elipsómetro.

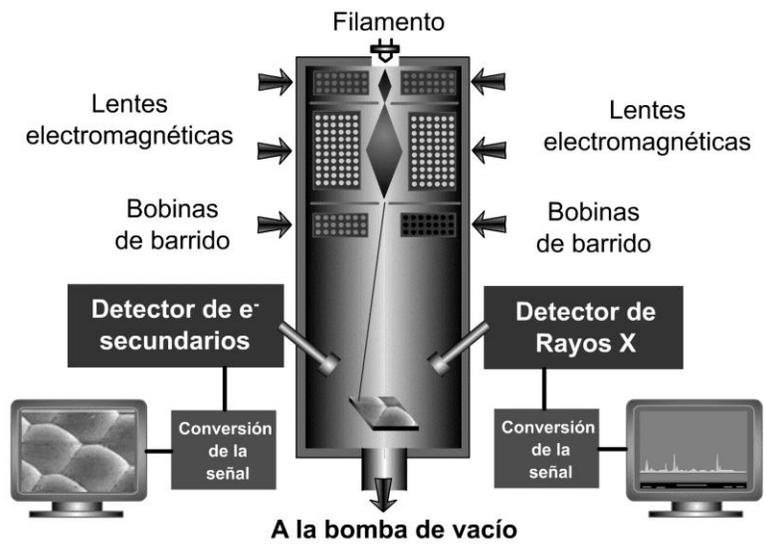
#### **2.1.4.5.2. Microscopio Electrónico de Barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un equipo que permite sobrepasar el límite de resolución de los microscopios ópticos. Este equipo está formado por un cañón electrónico que a partir de un filamento emite un haz de electrones muy concentrado, a través de una columna de alto vacío ( $10^{-5}$  mm de Hg).

El haz de electrones es colimado por una serie de lentes electrónicas y aperturas, posteriormente se focaliza sobre la muestra, en donde un sistema de bobinas permite desviar el haz de electrones para poder escanear continuamente la muestra y posteriormente generar una imagen en un monitor gracias a una serie de detectores que recogen los electrones generados al interactuar el haz y la muestra. La muestra es colocada en una cámara con cierre de vacío, en donde un conjunto de controles permiten desplazarla para obtener diversos ángulos de observación [47].

Para facilitar la emisión de electrones sobre la muestra, algunas veces se recubre la muestra con un metal conductor, como el Au. Con la imagen generada se puede lograr una amplificación de hasta 100,000 veces la muestra [48]. La Figura 16 muestra un diagrama de los componentes principales de un SEM.

En este trabajo se recurrió al uso del SEM para observar las diferentes películas generadas por medio de la técnica de spin coating. Se realizó un corte transversal de la muestra, de manera que fuera posible observar el espesor de las películas. Para obtener las imágenes se utilizó el SEM del Posgrado de Nanotecnología del Departamento de Física de la Universidad de Sonora.



**Figura 16:** Esquema del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido.

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3.1. Materiales

Para la preparación de las soluciones de Polimetilmetacrilato (PMMA) se utilizaron los siguientes reactivos:

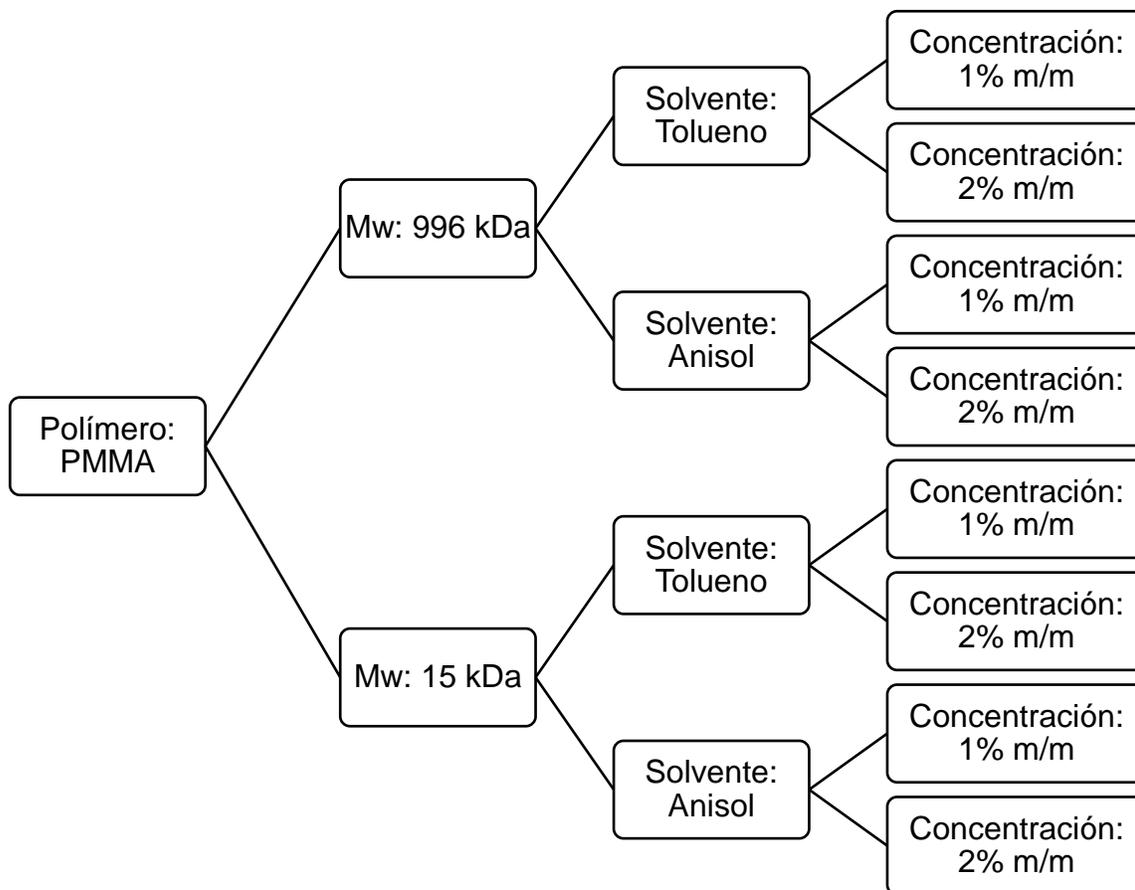
- a) Polimetilmetacrilato (s) de peso molecular (Mw) de 996 kDa, marca Sigma-Aldrich
- b) Polimetilmetacrilato (s) de Mw= 15 kDa, marca Sigma-Aldrich, proporcionado por el Dr. Álvaro Flores del Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora
- c) Tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (l)
- d) Anisol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) (l), proporcionado por el Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora
- e) Acetona
- f) Obleas de silicio marca Sigma-Aldrich

### 3.2. Metodología

#### 3.2.1. Metodología para la preparación soluciones

Para la preparación de las películas de PMMA tuvieron que ser consideradas las características del polímero, principalmente la solubilidad, ya que esta varía en cada polímero dependiendo de su estructura química y de su peso molecular, resultando más fácil de disolver los polímeros de menor peso. A su vez, el grosor de la película obtenida depende del peso molecular utilizado, obteniéndose películas más delgadas a menor peso molecular. El grosor también depende de cual sea el mejor solvente y de la concentración de polímero utilizada. Por esta razón, se utilizó PMMA con dos pesos moleculares distintos (Mw 15 y 996 kDa), dos solventes (tolueno y anisol) y dos concentraciones de PMMA (1 y 2% en peso).

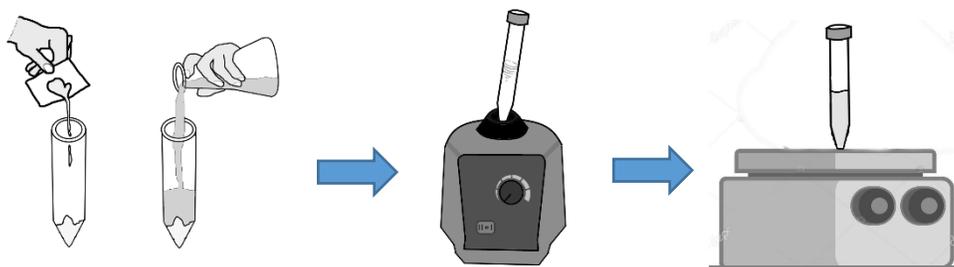
Las soluciones fueron preparadas de la siguiente manera, tal como se explica en el siguiente diagrama:



**Figura 17:** Diagrama de soluciones elaboradas:

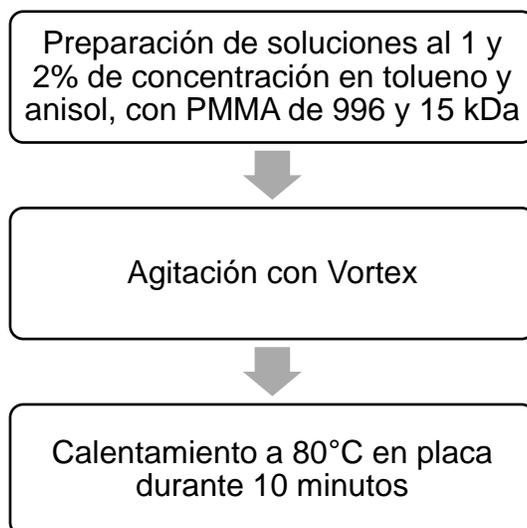
Como puede ser observado en el diagrama y en la tabla, al variar el peso molecular del PMMA, el solvente utilizado y la concentración, se obtuvieron un total de ocho soluciones. Para preparar las soluciones, primeramente se midió la cantidad de PMMA y con base en el peso del polímero y la densidad del solvente, se obtuvo la cantidad de mililitros necesaria de tolueno o anisol para obtener una concentración de 1 o 2% en peso.

Tanto polímero como solvente fueron depositados en un contenedor con tapadera para posteriormente ser mezclados con la ayuda de un agitador Vortex. Se observó la presencia de partículas de polímeros en algunas soluciones, por lo cual se le aplicó con una placa de calentamiento a una temperatura de 80°C (temperatura menor que el punto de ebullición del tolueno y anisol) durante aproximadamente 10 minutos.



**Figura 18:** Pasos para obtener las soluciones de PMMA

En la Figura 16 se puede observar el procedimiento explicado anteriormente para la preparación de soluciones para la elaboración de películas.



**Figura 19:** Diagrama de flujo para la obtención de soluciones de PMMA

### **3.2.2. Metodología para la preparación de películas delgadas**

Como sustrato para la deposición de las películas de PMMA se utilizó Silicio en forma de obleas, el cual fue cortado con la ayuda de una pluma de grabado de punta de diamante. El silicio se cortó en cuadros de aproximadamente un centímetro cuadrado de superficie. Estos sustratos fueron colocados en un tubo de PP con acetona que posteriormente fue puesto en baño ultrasónico durante diez minutos para la limpieza de los sustratos.

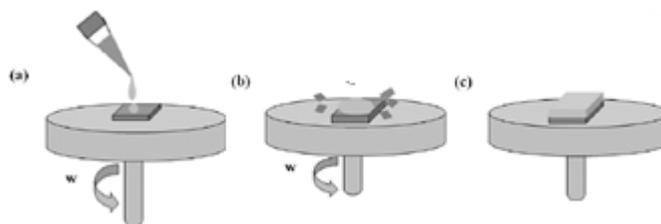
Se utilizó un Spin Coater marca MTI modelo VTC-100 para la elaboración de películas, provisto por el laboratorio NanoFAB de la Universidad de Sonora. Este spin coater permite el uso de dos velocidades de giro distintas entre 500 y 8000 rpm y dos tiempos de giro distintos que van desde 1 a 60 segundos.

Para la elaboración de las películas se decidió utilizar cuatro velocidades de giro máximas para cada solución: 1000, 2000, 3000 y 4000 rpm, de esta manera se podría observar la influencia de la velocidad de giro en el grosor de la película, esperando que a menor velocidad de giro se obtuviera una capa más gruesa sobre el sustrato. La velocidad de giro inicial sería de 500 rpm para todas las soluciones, ya que como indica la literatura, es la velocidad utilizada en la deposición dinámica, la cual permite un mejor esparcimiento de la solución sobre el sustrato [33].

El tiempo de giro para la deposición dinámica sería de 10 segundos y para la velocidad más alta sería de 50 segundos, debido a que 60 segundos es el tiempo en el que se alcanza el estado final de la película en el cual el grosor ya no varía [49].

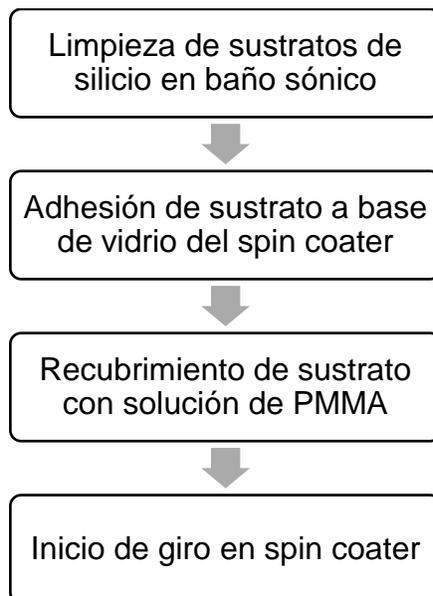
Para cada velocidad de giro se realizarían un total de 3 muestras por lo que se tendrían un total de 12 muestras por solución, y al tener ocho soluciones distintas se obtendrían un total de 96 muestras.

La metodología para la deposición de PMMA es sencilla: después de ajustar los parámetros de tiempo y velocidad de giro, se procede a adherir el sustrato con cinta adhesiva a una superficie del tamaño adecuado para el spin coater, en este caso, se utilizó un pedazo de portaobjetos como base. Posteriormente se deposita una cantidad solución sobre el Silicio que alcance a cubrir completamente la superficie y se tapa para posteriormente iniciar con el giro del sustrato. Por último, se utilizará elipsometría espectroscópica para medir 100 puntos por película y obtener un promedio del grosor de la misma.



**Figura 20:** Pasos para el uso de spin coater

A continuación se muestra el diagrama (Figura 18) con el procedimiento para la elaboración de películas delgadas de PMMA.



**Figura 21:** Diagrama de flujo para la elaboración de películas utilizando spin coater

### **3.2.3. Metodología para el acabado final de las películas**

Para disminuir el control de las películas de PMMA se utilizó la técnica de plasma etching (también conocido como dry etching) con oxígeno. Se pretende observar el efecto del tiempo de tratamiento en plasma en el acabado final de una selección de películas. Para esto se utilizaron tres tiempos distintos: 15, 30 y 45 segundos. El flujo de oxígeno utilizado fue de 20 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) y la potencia fue de 50 W. Posteriormente se utilizará elipsometría para medir el grosor de las películas y compararlas pre y post tratamiento con plasma.

Para realizar este procedimiento se utilizó el equipo Plasma Etch PE-100 en las instalaciones de Rubio Pharma.

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 4.1. Elipsometría

El grosor de las películas de PMMA varió dependiendo del peso molecular del polímero, el solvente, la concentración y la velocidad de giro final utilizada. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla II:** Grosor promedio de las películas de PMMA en Silicio como sustrato

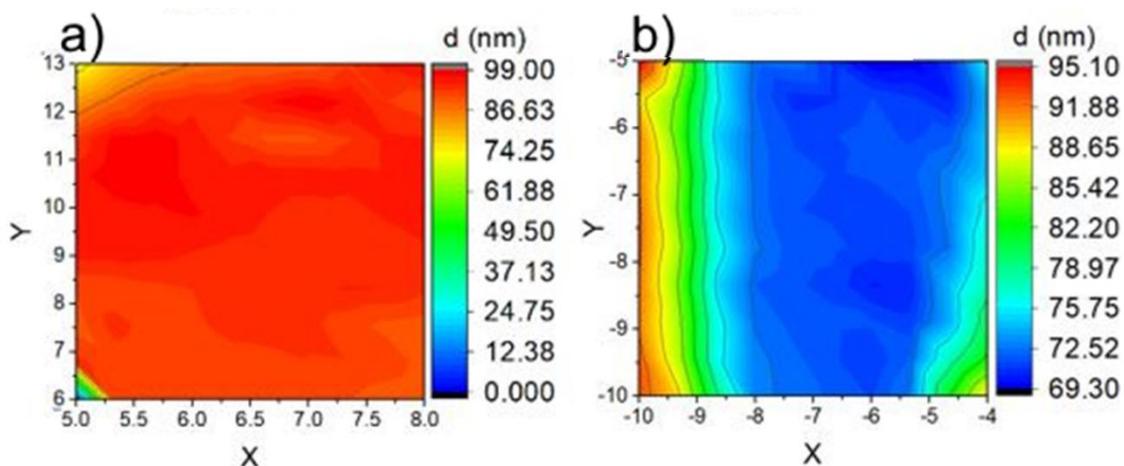
Mw del PMMA (kDa)	Solvente	Concentración (% m/m)	Velocidad final (rpm)	Grosor promedio (nm)
996	Tolueno	1	1000	120.51
996	Tolueno	1	2000	72.29
996	Tolueno	1	3000	60.19
996	Tolueno	1	4000	55.35
15	Tolueno	1	1000	138.73
15	Tolueno	1	2000	95.06
15	Tolueno	1	3000	62.14
15	Tolueno	1	4000	58.02
996	Anisol	1	1000	94.66
996	Anisol	1	2000	59.94
996	Anisol	1	3000	43.82
996	Anisol	1	4000	36.61
15	Anisol	1	1000	62.35
15	Anisol	1	2000	43.57
15	Anisol	1	3000	33.36
15	Anisol	1	4000	29.09
996	Tolueno	2	1000	50.56
996	Tolueno	2	2000	158.16
996	Tolueno	2	3000	109.76
996	Tolueno	2	4000	106.37
15	Tolueno	2	1000	184.87
15	Tolueno	2	2000	133.51
15	Tolueno	2	3000	97.29
15	Tolueno	2	4000	79.53
996	Anisol	2	1000	181.50
996	Anisol	2	2000	119.06
996	Anisol	2	3000	90.42
996	Anisol	2	4000	73.97
15	Anisol	2	1000	109.69
15	Anisol	2	2000	85.65
15	Anisol	2	3000	63.46
15	Anisol	2	4000	56.59

Como primera observación a partir de los resultados, es la disminución del espesor de las películas a medida que se aumenta la velocidad de giro, sin importar el tratamiento utilizado. Para las ocho condiciones tomadas en cuenta se obtuvo un grosor mínimo de hasta 29 nm para el PMMA de 15 kDa en anisol a 1% de concentración en peso a 4000 RPM y uno máximo de 184 nm usando PMMA de 15 kDa en anisol al 2% de concentración m/m y 1000 RPM.

La Ecuación 1 presentada anteriormente permite entender este comportamiento, ya que la velocidad de giro es inversamente proporcional al grosor, mientras que el peso molecular del polímero (relacionado con la velocidad intrínseca) y la concentración son directamente proporcionales.

Por otro lado se observa la diferencia entre los solventes utilizados, anisol y tolueno. Se puede apreciar que generalmente las películas más gruesas fueron obtenidas utilizando tolueno, esto es debido a que su presión de vapor es mayor (100 mm Hg a 40°C) a comparación de la del anisol (10 mm Hg a 40°C) lo que hace que la película se solidifique más rápido

El programa Origin permitió obtener un mapa de cada superficie de las películas, en donde es posible observar su uniformidad por medio de un indicador de color.



**Figura 22:** Mapa de la superficie de película de PMMA de a) 996 kDa, 1% m/m en Anisol a 1000 RPM y b) 15 kDa, 2% m/m en tolueno a 4000 RPM

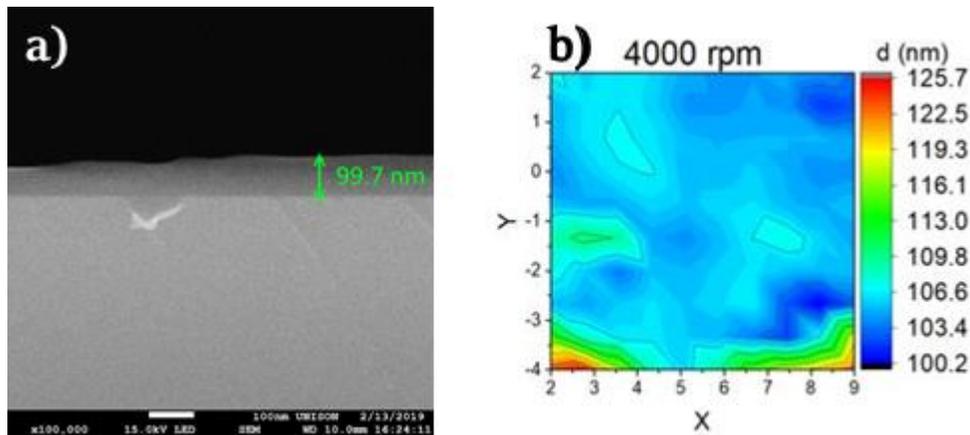
En la Figura 22 se puede observar como la superficie de la película a) es homogénea, con medidas constantes a lo largo de todo el film. En la película b) se puede observar también una homogeneidad en el centro, mientras que en las orillas se aprecia un espesor mayor, debido a la acumulación de material provocada al colocar el sustrato en un soporte al momento de la obtención de la película. El uso de colores permite apreciar con mayor facilidad las características de cada una de las películas.

#### 4.2. SEM

Al medir las películas de PMMA con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se obtuvieron los siguientes resultados en comparación con elipsometría. Se observó una variación en el grosor entre SEM y elipsometría, debido a que en el último se realiza un promedio de los grosores obtenidos en diferentes puntos de la película (100 en este caso) y con SEM se mide solamente una porción de la película.

**Tabla III:** Grosores obtenidos con Microscopía Electrónica de Barrido.

No. de muestra	Mw del PMMA (kDa)	Solvente	Concentración (% m/m)	Velocidad final (rpm)	Grosor elipsometría (nm)	Grosor SEM (nm)
1	996	Tolueno	1	1000	120.51	110.3
12	996	Tolueno	1	4000	55.35	46.5
15	15	Tolueno	1	1000	138.73	126.2
16	15	Tolueno	1	2000	95.06	98.3
37	15	Anisol	1	1000	62.35	62.7
42	15	Anisol	1	2000	43.57	54.8
47	15	Anisol	1	4000	29.09	38.6
60	996	Tolueno	2	4000	106.37	99.7



**Figura 23:** Imagen y medición obtenida por a) Microscopía Electrónica de Barrido y b) Elipsometría para la muestra No. 60.

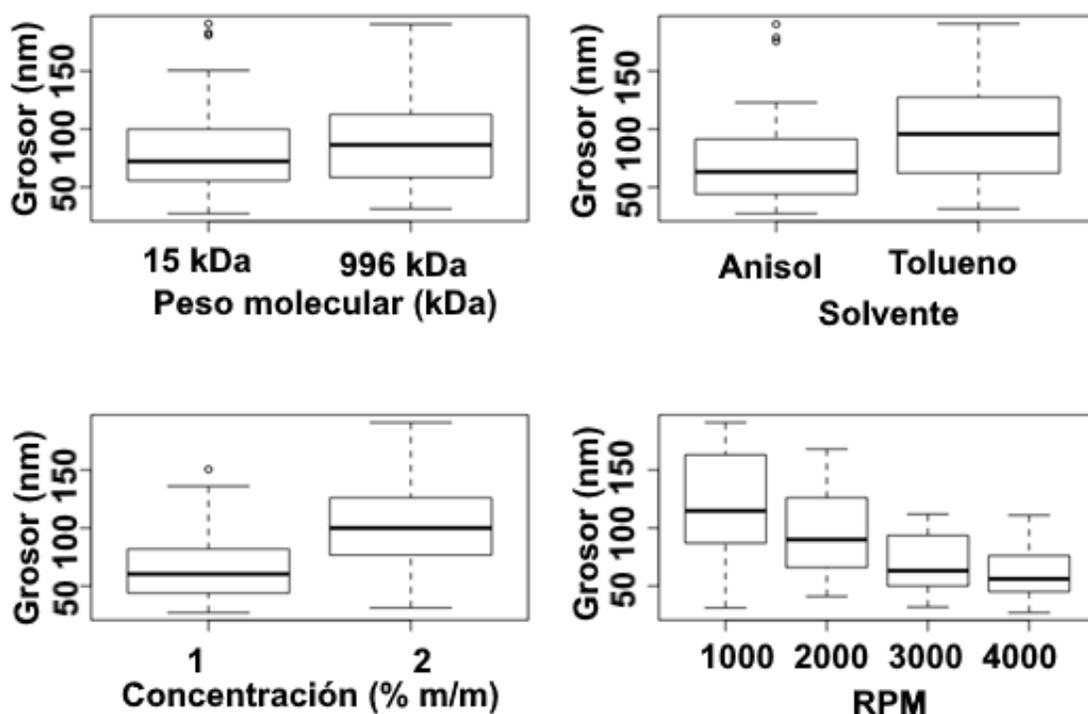
En la Imagen 23 se puede observar una medición de 99.7 nm con SEM y 106.37 nm con Elipsometría. La cercanía de estos valores permite indicar que la medición promedio es correcta.

### 4.3. Variación de parámetros

#### 4.3.1. Diagramas de Caja

Haciendo uso del programa RStudio, se obtuvieron los siguientes diagramas de caja para los diferentes tratamientos efectuados en la obtención de películas de PMMA. Es posible observar la media y los cuartiles, así como los valores atípicos de los grosores de los filmes en función de los dos diferentes pesos moleculares, solventes, concentraciones y de las cuatro velocidades de giro utilizadas.

De acuerdo a la Figura 24, es posible observar el comportamiento del grosor de las películas al manipular las variables utilizadas. Por ejemplo se observa que el promedio de las películas es mayor al aumentar el peso molecular y la concentración de la solución, así como al disminuir la velocidad de giro, de nuevo concordando con la Ecuación 1.



**Figura 24:** Diagramas de caja para los diferentes tratamientos efectuados.

Los diagramas de cajas de la Figura 24 permiten también observar los valores atípicos relacionados con errores experimentales.

#### 4.4. Análisis de la Varianza ANOVA

Se recurrió a la técnica de Inferencia Estadística ANOVA (Análisis de la Varianza), usando el programa RStudio, para observar el efecto de los diferentes tratamientos sobre el grosor de las películas.

**Tabla IV:** Efecto de los diferentes tratamientos en la obtención de películas poliméricas.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Mwf	2	718250	359125	7335.733	< 2e-16	***
Solventef	1	14894	14894	304.241	< 2e-16	***
Concentraciónf	1	37764	37764	771.388	< 2e-16	***
Velocidadf	3	46689	15563	317.898	< 2e-16	***
Mwf:Solventef	1	10345	10345	211.318	< 2e-16	***

Mwf:Concentraciónf	1	317	317	6.478	0.0133	*
Mwf:Velocidadf	3	2701	900	1.84E+01	1.02E-08	***
Solventef:Concentraciónf	1	1332	1332	2.72E+01	2.10E-06	***
Solventef:Velocidadf	3	2046	682	1.39E+01	4.29E-07	***
Concentraciónf:Velocidadf	3	2724	908	1.85E+01	9.06E-09	***
Mw:Solvente:Concentración:Velocidad	13	37714	2901	59.259	< 2e-16	***
Residuals	64	3133	49			

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 '' 1

En donde:

Mwf: Peso molecular del polímero (15 y 996 kDa)

Solventef: Solventes utilizados (2 Tolueno, 1 Anisol)

Concentraciónf: Concentraciones en % m/m (1 y 2%)

Velocidadf: Velocidad de giro (1000, 2000, 3000 y 4000 rpm)

Se puede observar con base en los niveles de significancia que todos los tratamientos tienen un efecto importante sobre el grosor de las películas obtenido, excepto, en este caso, la interacción del peso molecular con la concentración. Para todos los demás, incluidas las combinaciones, se puede concluir que la variación de uno de los parámetros tiene un efecto significativo en el resultado.

#### 4.4.1. Prueba de Tukey

Posteriormente se realizó una Prueba de Tukey, usando el programa RStudio, en donde se puede observar la diferencia al comparar las medias de diferentes tratamientos.

**Tabla V:** Comparación de los tratamientos con diferentes pesos moleculares para la obtención de películas poliméricas.

Peso molecular (kDa)	diff	lwr	upr	p adj
996-15	6.267091	3.413891	9.120291	4.37E-05

**Tabla VI:** Comparación de los tratamientos con diferentes solventes para la obtención de películas poliméricas.

Solvente	diff	lwr	upr	p adj
Tolueno-Anisol	24.91175	22.05855	27.76495	0

**Tabla VII:** Comparación de los tratamientos con diferentes concentraciones para la obtención de películas poliméricas.

Concentración (% m/m)	diff	lwr	upr	p adj
2-1	39.66724	36.81404	42.52044	0

**Tabla VIII:** Comparación de los tratamientos con diferentes velocidades para la obtención de películas poliméricas.

Velocidad (rpm)	diff	lwr	upr	p adj
2000-1000	-21.95277	-27.2807	-16.624838	0
3000-1000	-47.803127	-53.13106	-42.475194	0
4000-1000	-55.917131	-61.24506	-50.589198	0
3000-2000	-25.850356	-31.17829	-20.522423	0
4000-2000	-33.964361	-39.29229	-28.636428	0
4000-3000	-8.114005	-13.44194	-2.786072	0.0008869

La realización de esta prueba, permite experimentalmente conocer con que variables es posible trabajar y obtener resultados similares, en caso de escasez de materiales o equipo.

Por ejemplo, se puede observar una diferencia estadísticamente significativa entre los diferentes tratamientos excepto en la comparación de velocidad de giro de 4000-3000 RPMs, ya que existe una diferencia de 8 nm entre las películas obtenidas.

Esta información indica que para este experimento, el grosor de las películas obtenidas a 3000 y 4000 RPMs fue similar, lo cual podría permitir trabajar con cualquiera de estas dos velocidades.

Se realizaron también las pruebas de Tukey para las diferentes combinaciones Mw - Solvente, Mw - Concentración, Mw - Velocidad, Solvente – Concentración – Solvente - Velocidad, Concentración - Velocidad y Mw – Solvente – Concentración - Velocidad encontrados en la sección de Anexos.

. Nuevamente, las combinaciones realizadas permiten obtener información acerca del efecto de estas en la obtención de las películas, y de cómo se podrían sustituir el valor de ciertas variantes por otros sin alterar significativamente los resultados.

#### 4.4.2. Regresión Lineal y Superficies de Respuesta

Se determinaron los valores de los coeficientes, mostrados en la Tabla IX, usando el programa RStudio, para obtener una ecuación de segundo orden (Ecuación 3) que determinara el grosor (T) de las películas en función de:

- x1: Mw (Peso molecular del polímero)
- x2: Solvente (2: Tolueno, 1: Anisol)
- x3: Concentración (% m/m)
- x4: Velocidad de giro (rpm)

y sus diversas interacciones.

**Ecuación 2:** Ecuación para describir el comportamiento de T en función de diferentes parámetros.

$$T = (x1 + x2 + x3 + x4)^2 + x4^2 + x4^2 * x1 + x4^2 * x2 + x4^2 * x3 + x1^2 * x2^2 * x3^2 * x4^2 + x1 * x2 * x3 * x4$$

**Tabla IX:** Valores de los coeficientes calculados por medio de RStudio.

	Coeficiente	Std. Error	
(Intercept)	-1.96E+01	6.85E+01	
x1	2.40E-01	7.43E-02	**
x2	9.88E+01	3.07E+01	**
x3	8.24E+01	3.07E+01	**
x4	-1.12E-01	5.46E-02	*
l(x4^2)	2.41E-05	1.05E-05	*
x1:x2	-1.19E-01	2.42E-02	***
x1:x3	-6.97E-02	2.42E-02	**
x1:x4	-2.22E-05	3.48E-05	
x2:x3	-3.47E+01	9.11E+00	***
x2:x4	1.35E-02	2.30E-02	
x3:x4	2.33E-02	2.30E-02	
x1:l(x4^2)	-3.56E-09	5.03E-09	
x2:l(x4^2)	-4.61E-06	4.44E-06	
x3:l(x4^2)	-7.08E-06	4.44E-06	
l(x4^2):l(x1^2):l(x2^2):l(x3^2)	-4.35E-13	4.34E-13	
x1:x2:x3:x4	2.72E-05	1.22E-05	*

Niveles de significancia: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Obteniéndose al sustituir:

**Ecuación 3:** Sustitución de los coeficientes obtenidos en la ecuación que describe el comportamiento de T.

$$\begin{aligned}
 T = & (2.4 * 10^{-1}x_1 + 9.9 * 10^1x_2 + 8.23 * 10^1x_3 - 1.11 * 10^{-1}x_4)^2 + 2.41 \\
 & * 10^{-5}x_4^2 - 3.5 * 10^{-9}x_4^2 * x_1 - 4.6 * 10^{-6}x_4^2 * x_2 - 7.08 \\
 & * 10^{-6}x_4^2 * x_3 - 4.3 * 10^{-13}x_1^2 * x_2^2 * x_3^2 * x_4^2 + 2.7 * 10^{-5}x_1 \\
 & * x_2 * x_3 * x_4
 \end{aligned}$$

Para esta ecuación  $R^2 = 0.79$

Se prosigió a realizar una transformación de Box Cox para obtener el valor de una potencia que permitiera describir el comportamiento del grosor con un mejor ajuste, debido a que el análisis residual realizado junto con el bajo valor de  $R^2$  (0.79) indicaban que el modelo obtenido no era el óptimo.

### 4.4.3. Transformación Box Cox

La Transformación Box Cox permitió encontrar el valor de  $\lambda$ , la potencia a la que se eleva el grosor T de las películas, encontrándose como valor  $-1/2$ , sugiriendo que la ecuación que describe el comportamiento del grosor de las películas es de tipo raíz cuadrada inversa, quedando de la siguiente manera:

**Ecuación 4:** Ecuación para describir el comportamiento de T en función de diferentes parámetros, posterior a la Transformación Box Cox.

$$\frac{1}{\sqrt{T}} = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4)^2 + x_4^2 + x_4^2 * x_1 + x_4^2 * x_2 + x_4^2 * x_3 + x_1^2 * x_2^2 * x_3^2 * x_4^2 + x_1 * x_2 * x_3 * x_4$$

**Tabla X:** Nuevos coeficientes obtenidos mediante una Transformación Box Cox.

	Estimate	Std. Error	
(Intercept)	1.55E-01	3.59E-02	***
x1	-1.56E-04	3.89E-05	***
x2	-6.83E-02	1.61E-02	***
x3	-4.54E-02	1.61E-02	**
x4	1.10E-04	2.86E-05	***
l(x4^2)	-1.67E-08	5.48E-09	**
x1:x2	7.60E-05	1.27E-05	***
x1:x3	5.01E-05	1.27E-05	***
x1:x4	8.87E-09	1.83E-08	
x2:x3	3.79E-02	4.77E-03	***
x2:x4	-2.00E-05	1.20E-05	
x3:x4	-3.57E-05	1.20E-05	**
x1:l(x4^2)	2.41E-12	2.63E-12	
x2:l(x4^2)	3.48E-09	2.33E-09	
x3:l(x4^2)	6.28E-09	2.33E-09	**
l(x4^2):l(x1^2):l(x2^2):l(x3^2)	2.90E-16	2.27E-16	
x1:x2:x3:x4	-1.65E-08	6.40E-09	*

Niveles de significancia: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

En donde:

- x1: Mw (Peso molecular del polímero)
- x2: Solvente (2: Tolueno, 1: Anisol)
- x3: Concentración (% m/m)
- x4: Velocidad de giro (rpm)

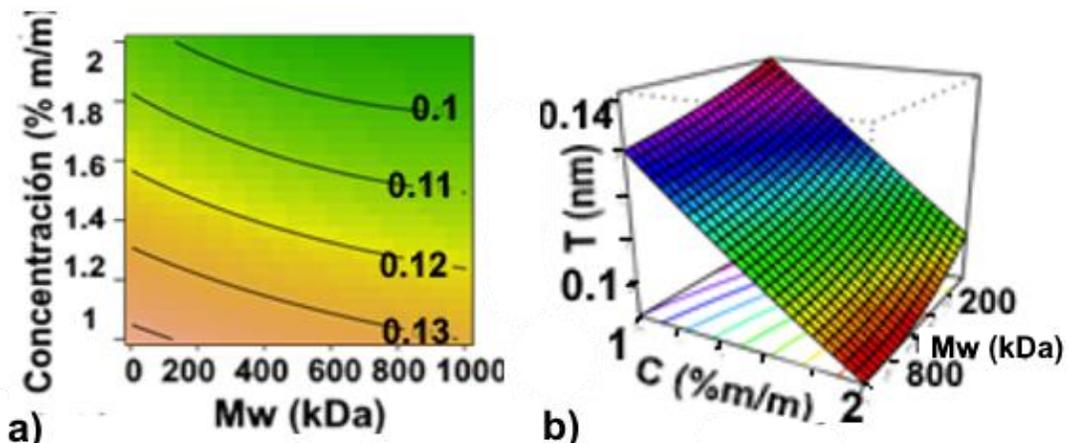
Al sustituir los valores de los coeficientes:

**Ecuación 5:** Sustitución de los coeficientes obtenidos en la ecuación que describe el comportamiento de T.

$$\frac{1}{\sqrt{T}} = (-1.56 * 10^{-4}x_1 - 6.8 * 10^{-2}x_2 - 4.5 * 10^{-2}x_3 + 1.1 * 10^{-4}x_4)^2 - 1.67 * 10^{-8}x_4^2 + 2.41 * 10^{-12}x_4^2 * x_1 + 3.5 * 10^{-9}x_4^2 * x_2 + 6.3 * 10^{-9}x_4^2 * x_3 + 2.9 * 10^{-16}x_1^2 * x_2^2 * x_3^2 * x_4^2 - 1.65 * 10^{-8}x_1 * x_2 * x_3 * x_4$$

Para esta regresión el valor de R<sup>2</sup> obtenido fue de 0.86 y se obtuvo un mejor análisis residual, mostrando un mejor ajuste de los datos que el modelo anterior.

Se obtuvieron las siguientes superficies de respuesta en dos y tres dimensiones para poder obtener valores de T de manera gráfica.

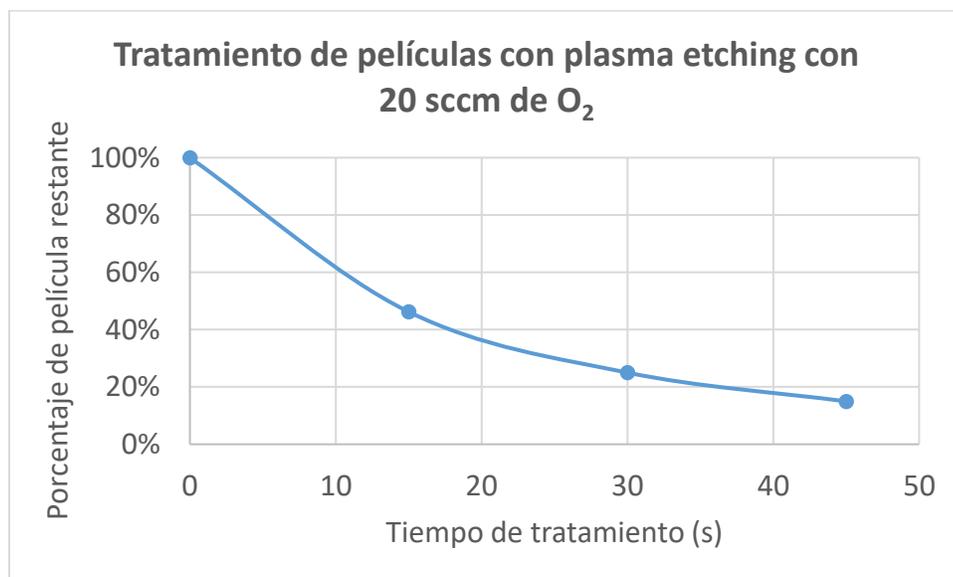


**Figura 25:** Diseño de la superficie de respuesta obtenida por RStudio del comportamiento del grosor de las películas poliméricas en a) dos dimensiones y b) tres dimensiones

Por ejemplo, en la Figura 25 se puede obtener el grosor del filme (teniendo en cuenta la raíz cuadrada inversa) en función de la concentración y del peso molecular, lo cual podría facilitar futura experimentación.

#### 4.5. Resultados en la degradación de películas

Las películas sometidas a tratamiento de plasma etching mostraron una disminución de su grosor hasta aproximadamente 45% del original en 15 segundos de exposición, 25% del grosor original en 30 segundos de tratamiento y 15% en tratamiento de 45 segundos. Este efecto pudo ser mejor observado en las películas con un grosor original superior a los 70 nm.



**Figura 26:** Disminución del grosor de una película de PMMA en tratamiento de plasma etching, con grosor original de 94.6 nm.

La Figura 26 permite observar el porcentaje de película restante al aumentar el tiempo de tratamiento, en donde el grosor original de 94.6 nm pudo ser reducido hasta 14.17 nm.

## **V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 5.1. Conclusiones

- Se logró elaborar películas de PMMA utilizando polímeros de diferentes pesos moleculares, dos solventes distintos, dos concentraciones y cuatro velocidades de giro por medio de la técnica de spin coating.
- Se midió el grosor de las películas de PMMA utilizando elipsometría espectroscópica, obteniendo 100 mediciones por muestra. Este alto número de mediciones permitió obtener un mapa más completo de la superficie, y por lo tanto, un valor de espesor de película más certero.
- Se observó la influencia en la variación de parámetros en el grosor final de las películas, obteniéndose que a menor concentración y peso molecular, se obtenían películas más delgadas, esto concuerda con la Ecuación 1, donde concentración y peso molecular son directamente proporcionales al grosor.
- A mayor velocidad de giro se obtuvieron películas de menor grosor, lo cual es un resultado esperado, debido a que son variables indirectamente proporcionales, como se muestra en la Ecuación 1.
- Por otro lado se observó que se obtenían grosores menores al utilizar anisol como solvente. Esto es debido a que la volatilidad del tolueno es mayor que la del anisol, haciendo que este último permita el esparcimiento del polímero con mayor facilidad al no escapar al medio tan rápido como el tolueno.
- Con base en dos datos obtenidos, las películas más delgadas se obtuvieron utilizando PMMA de 15 kDa, anisol como solvente, 1% de concentración m/m y una velocidad de giro de 4000 rpm, resultando en un

grosor de 29 nm; mientras que las más gruesas fueron de 184 nm utilizando PMMA de 15 kDa, anisol como solvente, una concentración de 2% m/m y una velocidad de giro de 1000 rpm, lo cual concuerda con las conclusiones previamente explicadas.

- El microscopio electrónico de barrido (SEM) permitió observar un corte transversal de las películas para confirmar su uniformidad
- La técnica de plasma etching degradó la mayoría de la totalidad del grosor de las películas más delgadas, mientras que en las más gruesas se pudo observar una disminución del grosor de hasta 85%. Esto permite entender que con las películas más gruesas es posible trabajar en su degradación para obtener espesores más delgados. Para poder degradar las películas más delgadas se debe trabajar a menor potencia y con menor tiempo de exposición.
- La técnica de inferencia estadística ANOVA permitió obtener información acerca de la importancia de los diferentes factores como peso molecular, solvente, concentración y velocidad de giro en el grosor final de la película. Conocer el efecto de la combinación de estos parámetros y el peso que tienen en la obtención de resultados permitirá trabajar en un futuro de manera más rápida e incluso jugar con el material disponible en caso de escasez durante la experimentación.
- Se obtuvo una ecuación que describiera el comportamiento del grosor en función de los factores previamente mencionados, la cual facilitará de igual manera el trabajo en un futuro.

## 5.2. Recomendaciones

- Manejar con cuidado el material utilizado para preparar las diferentes soluciones, ya que una diferencia de concentración afecta en el grosor final de las películas.
- Limpiar por sonicación el sustrato utilizado (silicio) para evitar contaminantes en las muestras.
- Evitar la evaporación de la solución al depositarla sobre el sustrato en el spin coater tapando con la cubierta del equipo y procediendo de manera rápida a que inicie a girar.
- Tomar la mayor cantidad de puntos posibles en la muestra al utilizar el elipsómetro para obtener un grosor más certero.
- Comprobar la uniformidad de las películas de PMMA utilizando el microscopio electrónico de barrido.
- Tener en cuenta las medidas antes y después de exponer las muestras a dry etching para comprobar la degradación del grosor.
- Probar tiempos de degradación más cortos y películas más gruesas para observar mejor el efecto de plasma etching.
- Utilizar diferentes solventes, velocidades de giro y concentraciones
- Probar la ecuación obtenida por ANOVA en experimentación futura.

## **VI. ANEXOS**

## 6.1. ANEXOS

En las tablas IV y V se indica la cantidad de material utilizado para la preparación de las ocho soluciones utilizadas en la preparación de películas de PMMA. En la primera tabla se realizaron cuatro soluciones a una concentración de 1% m/m y en la segunda a una concentración de 2% m/m.

**Tabla XI:** Preparación de soluciones con una concentración de 1% m/m

No. de Solución	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4
Mw PMMA (kDa)	996	15	996	15
Solvente	Tolueno	Tolueno	Anisol	Anisol
Densidad $\rho$ (g/cc)	0.865	0.865	0.995	0.995
Volumen Solvente (ml)	2	2.26	2.42	2
Masa Solvente (g)	1.73	1.96	2.40	1.99
Masa PMMA (g)	0.0176	0.0198	0.0243	0.0201
Concentración (m/m)	1%	1%	1%	1%

**Tabla XII:** Preparación de soluciones con una concentración de 2% m/m

No. de Solución	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8
Mw PMMA (kDa)	996	15	996	15
Solvente	Tolueno	Tolueno	Anisol	Anisol
Densidad $\rho$ (g/cc)	0.865	0.865	0.995	0.995
Volumen Solvente (ml)	1.88	1.87	1.48	1.68
Masa Solvente (g)	1.62	1.61	1.47	1.67
Masa PMMA (g)	0.0332	0.033	0.0302	0.0342
Concentración (m/m)	2%	2%	2%	2%

En la Tabla VI se muestran las condiciones utilizadas para preparar las películas de PMMA sobre silicio, siendo un total de 96 muestras en total. Se realizaron tres muestras para cada condición utilizada, en donde la principal variante fue la velocidad de giro utilizada. Para cada solución se utilizaron cuatro velocidades de giro, de 1000 a 4000 RPM, en un tiempo total de 60 segundos de giro.

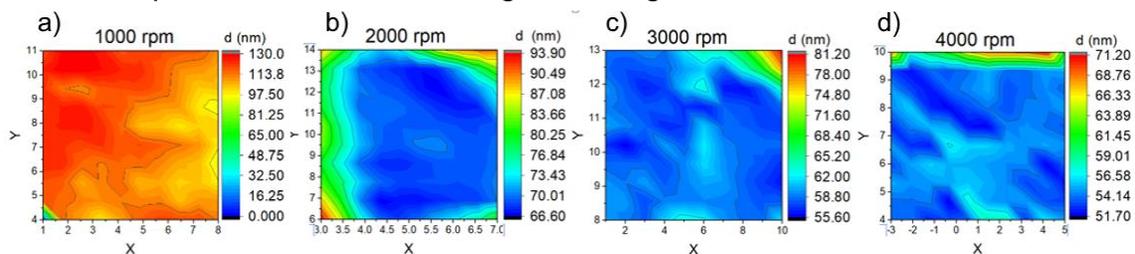
**Tabla XIII:** Condiciones de las muestras preparadas utilizando spin coater

No. de muestra	Características de la solución	Velocidad de giro 1 (rpm)	Tiempo de giro 1 (s)	Velocidad de giro 2 (rpm)	Tiempo de giro 2 (s)
1, 2, 3	Mw: 996 kDa	500	10	1000	50
4, 5, 6	Concentración:	500	10	2000	50
7, 8, 9	1% m/m	500	10	3000	50
10, 11, 12	Solvente: Tolueno	500	10	4000	50
13, 14, 15	Mw: 15 kDa	500	10	1000	50
16, 17, 18	Concentración:	500	10	2000	50
19, 20, 21	1% m/m	500	10	3000	50
22, 23, 24	Solvente: Tolueno	500	10	4000	50
25, 26, 27	Mw: 996 kDa	500	10	1000	50
28, 29, 30	Concentración:	500	10	2000	50
31, 32, 33	1% m/m	500	10	3000	50
34, 35, 36	Solvente: Anisol	500	10	4000	50
37, 38, 39	Mw: 15 kDa	500	10	1000	50
40, 41, 42	Concentración:	500	10	2000	50
43, 44, 45	1% m/m	500	10	3000	50
46, 47, 48	Solvente: Anisol	500	10	4000	50
49, 50, 51	Mw: 996 kDa	500	10	1000	50
52, 53, 54	Concentración:	500	10	2000	50
55, 56, 57	2% m/m	500	10	3000	50

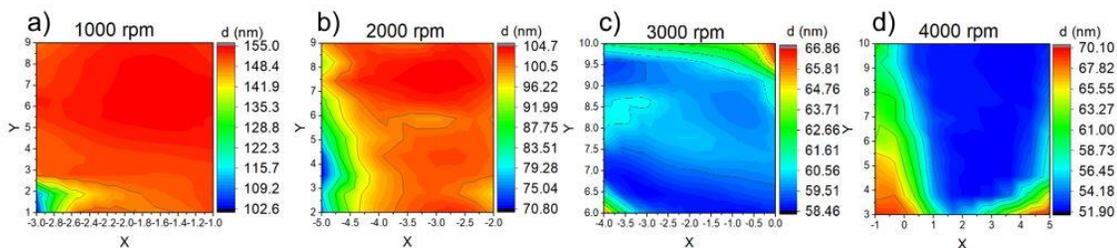
58, 59, 60	Solvente: Tolueno	500	10	4000	50
61, 62, 63	Mw: 15 kDa	500	10	1000	50
64, 65, 66	Concentración:	500	10	2000	50
67, 68, 69	2% m/m	500	10	3000	50
70, 71, 72	Solvente: Tolueno	500	10	4000	50
73, 74, 75	Mw: 996 kDa	500	10	1000	50
76, 77, 78	Concentración:	500	10	2000	50
79, 80, 81	2% m/m	500	10	3000	50
82, 83, 84	Solvente: Anisol	500	10	4000	50
85, 86, 87	Mw: 15 kDa	500	10	1000	50
88, 89, 90	Concentración:	500	10	2000	50
91, 92, 93	2% m/m	500	10	3000	50
94, 95, 96	Solvente: Anisol	500	10	4000	50

## 6.2. Elipsometría

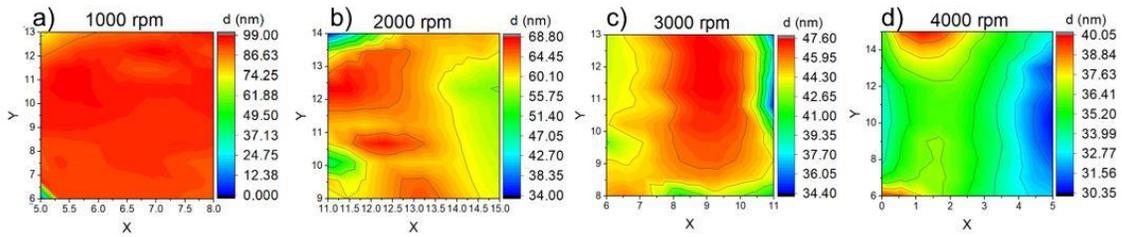
El elipsómetro permitió obtener también una imagen de las superficies como se puede observar en las siguientes figuras.



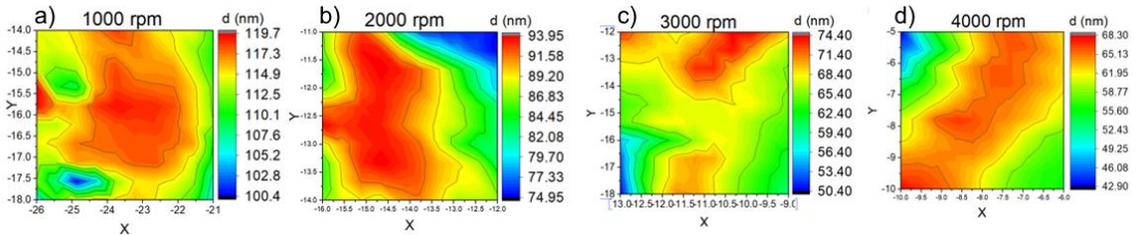
**Figura 27:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 1% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



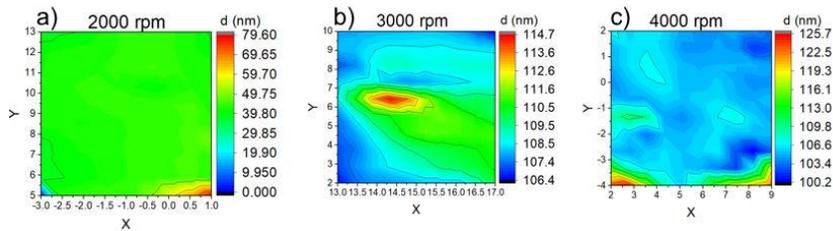
**Figura 28:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 1% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



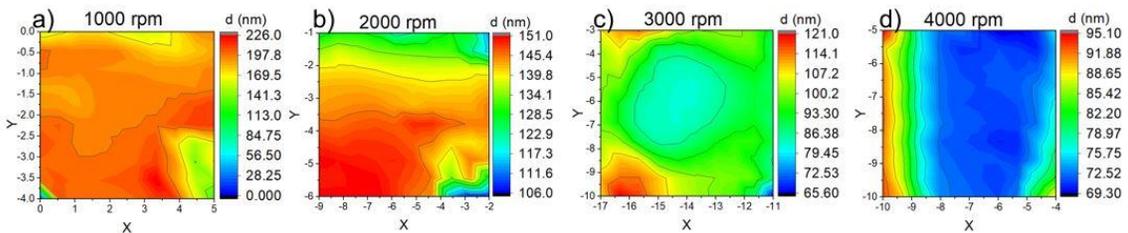
**Figura 29:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 1% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



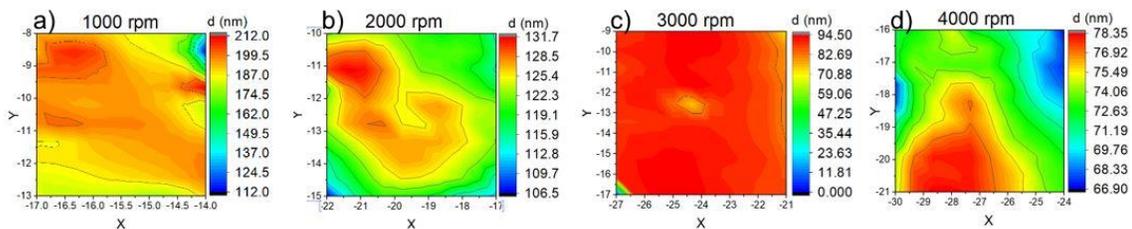
**Figura 30:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 1% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



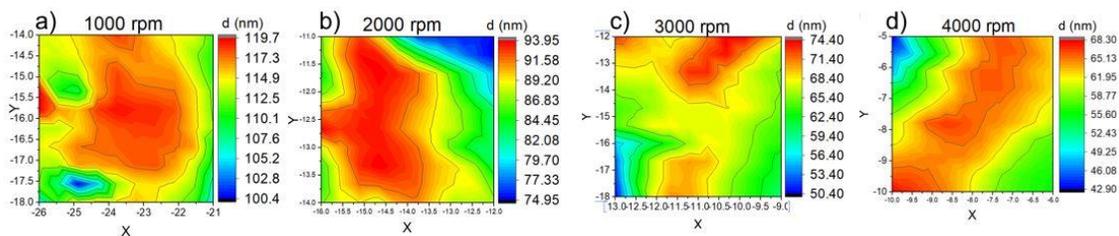
**Figura 31:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 2% m/m en Tolueno a a) 2000, b) 3000 y c) 4000 rpm



**Figura 32:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 2% m/m en Tolueno a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



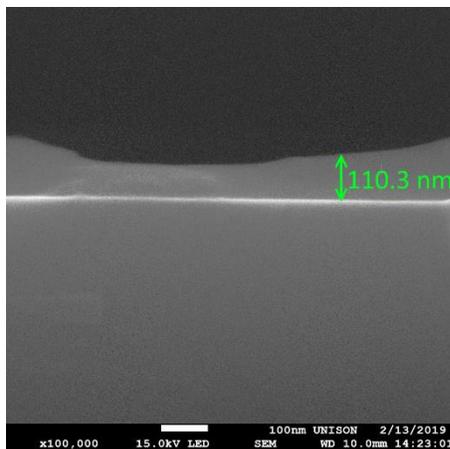
**Figura 33:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 996 kDa al 2% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm



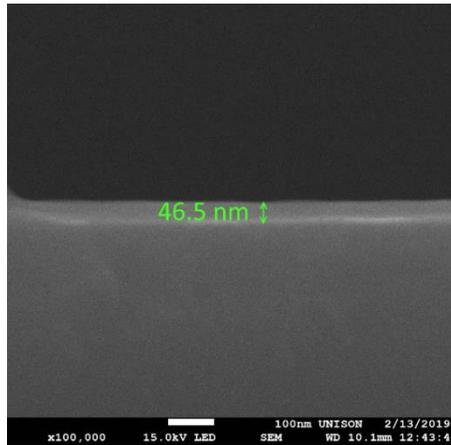
**Figura 34:** Mapa de las superficies de películas de PMMA de 15 kDa al 2% m/m en Anisol a a) 1000, b) 2000, c) 3000 y d) 4000 rpm

Cada una de estas figuras permite observar la homogeneidad de las películas, y el color sirve como indicador del tamaño del grosor a lo largo de ellas.

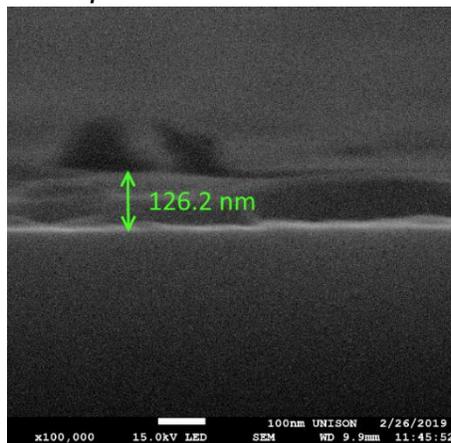
### 6.3. SEM



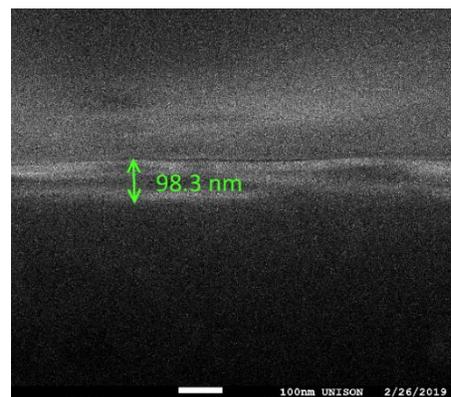
**Figura 35:** Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 1.



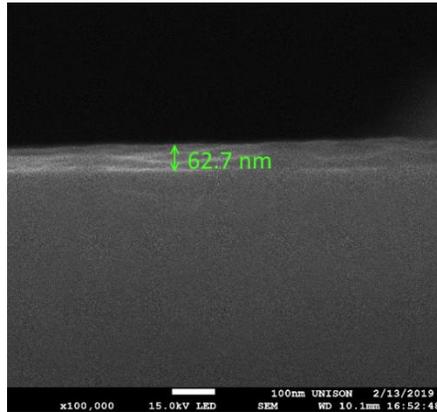
**Figura 36:** Imagen y medición obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra No. 12.



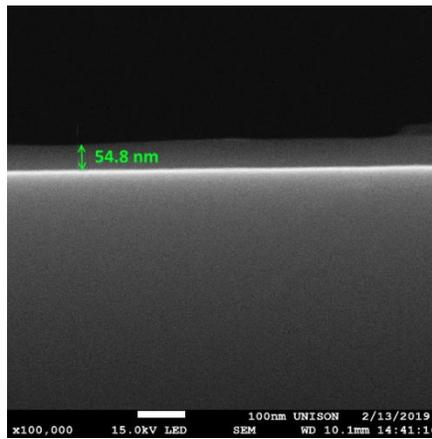
**Figura 37:** Imagen y medición obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra No. 15.



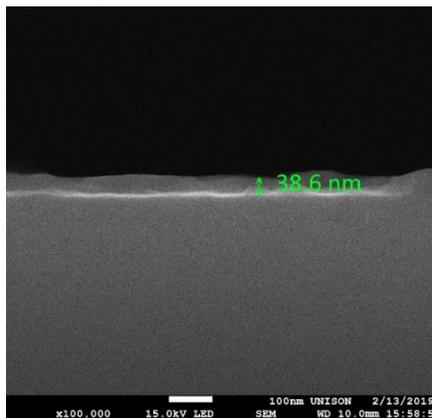
**Figura 38:** Imagen y medición obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra No. 16.



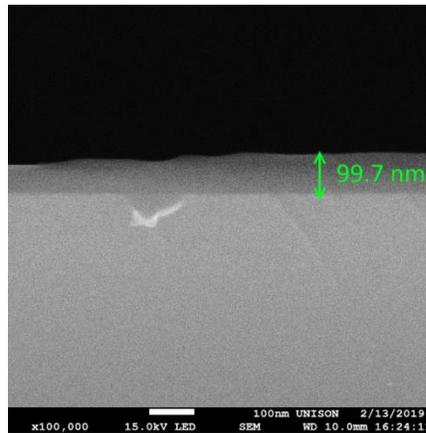
**Figura 3939:** Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 37.



**Figura 40:** Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 42.



**Figura 40:** Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 47.



**Figura 41:** Imagen y medición obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra No. 60.

La Microscopía Electrónica de Barrido permitió obtener imágenes que sirvieron para comparar el grosor obtenido con elipsometría. En donde se encontraron valores muy cercanos entre ambas técnicas, tal como se muestra en las figuras.

#### 6.4. Análisis de la Varianza

El Análisis de la Varianza o ANOVA es un método de Interferencia Estadística, en donde su idea consiste en descomponer la variabilidad total observada en unos datos en una serie de términos, asociados a los efectos de cada factor estudiado y a sus posibles interacciones, más una parte residual con la que después se compararán las primeras para investigar su posible significación estadística.

En la elaboración de películas poliméricas la variable respuesta es el grosor de película observado y el efecto de esta variable queda determinado por factores como velocidad de giro, concentración, polímero y solvente utilizado.

El modelo estadístico se puede describir como

$$Y = \mu + \tau + \varepsilon$$

Donde:

$\mu$ = Es la media global o parámetro de escala común de todos los tratamientos

$\tau$ = Es un parámetro que mide el efecto de cada tratamiento

$\varepsilon$ = es el error atribuido a la medición

Si se decide realizar un experimento al azar, se tienen que plantear las siguientes hipótesis de igualdad de medias para comparar las poblaciones:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu$$

$$H_1 = \mu_i \neq \mu_j$$

En resumen, la hipótesis nula indica que los tratamientos no tienen efecto sobre la medición y la alterna indica lo contrario [50].

Para realizar este paso se utilizó el programa RStudio, en donde se comparó el efecto de cada factor sobre la variable (velocidad de giro, concentración, polímero, solvente) y sus combinaciones entre ellas:

- Velocidad de giro – concentración
- Velocidad de giro – polímero
- Velocidad de giro – solvente
- Concentración – polímero
- Concentración –solvente
- Polímero – solvente
- Velocidad de giro – concentración – polímero – solvente

RStudio arroja como resultado la probabilidad “p” de obtener por azar una diferencia al valor obtenido. Si  $p > \alpha$  que en este caso es de 0.05, la hipótesis nula se acepta indicando que los factores no influyen sobre la variable.

#### 6.4.1. Método de Tukey (Honestly-significant-difference)

Posteriormente al Análisis de la Varianza se realizó una prueba de Tukey, ya que el primero indica la existencia de una diferencia significativa en los resultados, mientras que la segunda permite conocer que grupos de medias comparadas entre ellas son diferentes. La Prueba de Tukey mide la diferencia de los valores de la media de dos grupos tomando en cuenta la varianza intragrupal [51].

**Tabla XIV:** Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Solvente para la obtención de películas poliméricas

Mw:Solvente	diff	lwr	upr	p adj
996:Anisol-15:Anisol	27.028827	21.700894	32.35676	0
15:Tolueno-15:Anisol	45.673487	40.345554	51.00142	0
996:Tolueno-15:Anisol	31.178843	25.85091	36.506776	0
15:Tolueno-996:Anisol	18.644661	13.316728	23.972594	0
996:Tolueno-996:Anisol	4.150016	-1.177917	9.477949	0.1792355
996:Tolueno-15:Tolueno	-14.494644	-19.822577	-9.166711	0

**Tabla XV:** Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Concentración para la obtención de películas poliméricas.

Mw:Concentración	diff	lwr	upr	p adj
996:1-15:1	2.632093	-2.69584	7.960026	0.5643505
15:2-15:1	36.032246	30.704313	41.360179	0
996:2-15:1	45.934335	40.606402	51.262268	0
15:2-996:1	33.400153	28.07222	38.728086	0
996:2-996:1	43.302242	37.974309	48.630175	0
996:2-15:2	9.902089	4.574156	15.230022	0.0000396

**Tabla XVI:** Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Velocidad para la obtención de películas poliméricas.

Mw:Velocidad	diff	lwr	upr	p adj
996:1000-15:1000	-12.09977	-21.050044	-3.1494957	0.0018112
15:2000-15:1000	-34.459045	-43.409319	-25.5087708	0
996:2000-15:1000	-21.546266	-30.49654	-12.595992	0
15:3000-15:1000	-59.846813	-68.797087	-50.8965387	0
996:3000-15:1000	-47.85921	-56.809484	-38.9089361	0
15:4000-15:1000	-68.100892	-77.051166	-59.1506185	0
996:4000-15:1000	-55.83314	-64.783414	-46.8828661	0
15:2000-996:1000	-22.359275	-31.309549	-13.4090012	0
996:2000-996:1000	-9.446496	-18.39677	-0.4962224	0.0314056
15:3000-996:1000	-47.747043	-56.697317	-38.7967691	0
996:3000-996:1000	-35.75944	-44.709714	-26.8091665	0
15:4000-996:1000	-56.001123	-64.951397	-47.0508489	0
996:4000-996:1000	-43.73337	-52.683644	-34.7830965	0
996:2000-15:2000	12.912779	3.962505	21.8630527	0.0006849
15:3000-15:2000	-25.387768	-34.338042	-16.437494	0
996:3000-15:2000	-13.400165	-22.350439	-4.4498914	0.0003758
15:4000-15:2000	-33.641848	-42.592122	-24.6915738	0
996:4000-15:2000	-21.374095	-30.324369	-12.4238214	0
15:3000-996:2000	-38.300547	-47.250821	-29.3502728	0
996:3000-996:2000	-26.312944	-35.263218	-17.3626702	0
15:4000-996:2000	-46.554627	-55.5049	-37.6043526	0
996:4000-996:2000	-34.286874	-43.237148	-25.3366002	0
996:3000-15:3000	11.987603	3.037329	20.9378766	0.0020649
15:4000-15:3000	-8.25408	-17.204354	0.6961941	0.0917894
996:4000-15:3000	4.013673	-4.936601	12.9639465	0.8515977
15:4000-996:3000	-20.241682	-29.191956	-11.2914085	0
996:4000-996:3000	-7.97393	-16.924204	0.9763439	0.1153416
996:4000-15:4000	12.267752	3.317478	21.2180263	0.0014862

**Tabla XVII:** Comparación de la combinación de tratamientos Solvente – Concentración para la obtención de películas poliméricas.

Solvente:Concentración	diff	lwr	upr	p adj
Tolueno:1-Anisol:1	32.36128	27.03335	37.68922	0
Anisol:2-Anisol:1	47.11678	41.788842	52.44471	0
Tolueno:2-Anisol:1	64.579	59.251063	69.90693	0
Anisol:2-Tolueno:1	14.75549	9.427559	20.08343	0
Tolueno:2-Tolueno:1	32.21771	26.88978	37.54565	0
Tolueno:2-Anisol:2	17.46222	12.134287	22.79015	0

**Tabla XVIII:** Comparación de la combinación de tratamientos Solvente – Velocidad para la obtención de películas poliméricas.

Solvente:Velocidad	diff	lwr	upr	p adj
Tolueno:1000-Anisol:1000	11.618376	2.668102	20.5686496	0.0031609
Anisol:2000-Anisol:1000	-34.993705	-43.943979	-26.0434312	0
Tolueno:2000-Anisol:1000	2.70654	-6.243734	11.6568137	0.9799003
Anisol:3000-Anisol:1000	-54.283873	-63.234147	-45.3335993	0
Tolueno:3000-Anisol:1000	-29.704004	-38.654278	-20.7537302	0
Anisol:4000-Anisol:1000	-62.982202	-71.932476	-54.0319284	0
Tolueno:4000-Anisol:1000	-37.233685	-46.183959	-28.2834109	0
Anisol:2000-Tolueno:1000	-46.612081	-55.562355	-37.6618069	0
Tolueno:2000-Tolueno:1000	-8.911836	-17.86211	0.03843807	0.0517784
Anisol:3000-Tolueno:1000	-65.902249	-74.852523	-56.9519749	0
Tolueno:3000-Tolueno:1000	-41.32238	-50.272654	-32.3721059	0
Anisol:4000-Tolueno:1000	-74.600578	-83.550852	-65.6503041	0
Tolueno:4000-Tolueno:1000	-48.852061	-57.802334	-39.9017866	0
Tolueno:2000-Anisol:2000	37.700245	28.749971	46.6505189	0
Anisol:3000-Anisol:2000	-19.290168	-28.240442	-10.3398941	0.0000001
Tolueno:3000-Anisol:2000	5.289701	-3.660573	14.2399749	0.5880351
Anisol:4000-Anisol:2000	-27.988497	-36.938771	-19.0382233	0
Tolueno:4000-Anisol:2000	-2.23998	-11.190254	6.71029423	0.9933877
Anisol:3000-Tolueno:2000	-56.990413	-65.940687	-48.0401391	0
Tolueno:3000-Tolueno:2000	-32.410544	-41.360818	-23.46027	0
Anisol:4000-Tolueno:2000	-65.688742	-74.639016	-56.7384682	0
Tolueno:4000-Tolueno:2000	-39.940225	-48.890499	-30.9899507	0
Tolueno:3000-Anisol:3000	24.579869	15.629595	33.530143	0
Tolueno:4000-Tolueno:3000	-7.529681	-16.479955	1.42059324	0.1623486
Tolueno:4000-Anisol:4000	25.748517	16.798244	34.6987914	0

**Tabla XIX:** Comparación de la combinación de tratamientos Concentración – Velocidad para la obtención de películas poliméricas

Concentración:Velocidad	diff	lwr	upr	p adj
2:1000-1:1000	27.591203	18.640929	36.541477	0
1:2000-1:1000	-36.347533	-45.297807	-27.397259	0
2:2000-1:1000	20.033195	11.082921	28.983469	0
1:3000-1:1000	-54.183445	-63.133719	-45.233171	0
2:3000-1:1000	-13.831605	-22.781879	-4.881331	0.0002188
1:4000-1:1000	-59.294132	-68.244406	-50.343858	0
2:4000-1:1000	-24.948928	-33.899202	-15.998654	0
1:2000-2:1000	-63.938736	-72.88901	-54.988462	0
2:2000-2:1000	-7.558008	-16.508282	1.392266	0.1589706
1:3000-2:1000	-81.774648	-90.724922	-72.824374	0
2:3000-2:1000	-41.422808	-50.373082	-32.472534	0
1:4000-2:1000	-86.885335	-95.835609	-77.935061	0
2:4000-2:1000	-52.540131	-61.490405	-43.589857	0
2:2000-1:2000	56.380728	47.430454	65.331002	0
1:3000-1:2000	-17.835912	-26.786186	-8.885638	0.0000011
2:3000-1:2000	22.515928	13.565654	31.466202	0
1:4000-1:2000	-22.946599	-31.896873	-13.996325	0
2:4000-1:2000	11.398605	2.448331	20.348879	0.004055
1:3000-2:2000	-74.21664	-83.166914	-65.266366	0
2:3000-2:2000	-33.8648	-42.815074	-24.914526	0
1:4000-2:2000	-79.327327	-88.277601	-70.377053	0
2:4000-2:2000	-44.982123	-53.932397	-36.031849	0
2:3000-1:3000	40.35184	31.401567	49.302114	0
1:4000-1:3000	-5.110687	-14.060961	3.839587	0.6294942
2:4000-1:3000	29.234517	20.284244	38.184791	0
1:4000-2:3000	-45.462527	-54.412801	-36.512253	0
2:4000-2:3000	-11.117323	-20.067597	-2.167049	0.0055499
2:4000-1:4000	34.345204	25.39493	43.295478	0

**Tabla XX:** Comparación de la combinación de tratamientos Peso molecular – Solvente – Concentración – Velocidad para la obtención de películas poliméricas

Mw:Solvente:Concentración:Velocidad	diff	lwr	upr	p adj
996:Anisol:1:1000-15:Anisol:1:1000	32.31717873	9.695909	54.9384485	0.0001635
15:Tolueno:1:1000-15:Anisol:1:1000	76.38656396	53.7652942	99.0078337	0
996:Tolueno:1:1000-15:Anisol:1:1000	58.16847819	35.5472085	80.7897479	0
15:Anisol:2:1000-15:Anisol:1:1000	47.34671272	24.725443	69.9679825	0
996:Anisol:2:1000-15:Anisol:1:1000	119.1539847	96.532715	141.775254	0
15:Tolueno:2:1000-15:Anisol:1:1000	122.52089	99.8996203	145.14216	0
996:Tolueno:2:1000-15:Anisol:1:1000	-11.7845533	-34.4058231	10.8367164	0.965108
15:Anisol:1:2000-15:Anisol:1:1000	-18.7727585	-41.3940283	3.8485112	0.2600661
996:Anisol:1:2000-15:Anisol:1:1000	-2.40743256	-25.0287023	20.2138372	1
15:Tolueno:1:2000-15:Anisol:1:1000	32.71703367	10.0957639	55.3383034	0.0001256
996:Tolueno:1:2000-15:Anisol:1:1000	9.94524728	-12.6760225	32.566517	0.9963149
15:Anisol:2:2000-15:Anisol:1:1000	23.30602441	0.6847547	45.9272941	0.0354664
996:Anisol:2:2000-15:Anisol:1:1000	56.71722226	34.0959525	79.338492	0
15:Tolueno:2:2000-15:Anisol:1:1000	71.16768834	48.5464186	93.7889581	0
996:Tolueno:2:2000-15:Anisol:1:1000	95.81406613	73.1927964	118.435336	0
15:Anisol:1:3000-15:Anisol:1:1000	-28.9831214	-51.6043911	-6.3618517	0.0013824
996:Anisol:1:3000-15:Anisol:1:1000	-18.523181	-41.1444508	4.0980887	0.2838057
15:Tolueno:1:3000-15:Anisol:1:1000	-0.20267886	-22.8239486	22.4185909	1
996:Tolueno:1:3000-15:Anisol:1:1000	-2.1525782	-24.7738479	20.4686915	1
15:Anisol:2:3000-15:Anisol:1:1000	1.11063799	-21.5106317	23.7319077	1
996:Anisol:2:3000-15:Anisol:1:1000	28.07804785	5.4567781	50.6993176	0.0024097
15:Tolueno:2:3000-15:Anisol:1:1000	34.94207845	12.3208087	57.5633482	0.0000283
996:Tolueno:2:3000-15:Anisol:1:1000	47.41503817	24.7937684	70.0363079	0
15:Anisol:1:4000-15:Anisol:1:1000	-33.2506586	-55.8719283	-10.6293889	0.0000881
996:Anisol:1:4000-15:Anisol:1:1000	-25.7309369	-48.3522066	-3.1096672	0.0095761
15:Tolueno:1:4000-15:Anisol:1:1000	-4.32853022	-26.9498	18.2927395	1
996:Tolueno:1:4000-15:Anisol:1:1000	-6.99418084	-29.6154506	15.6270889	0.9999943
15:Anisol:2:4000-15:Anisol:1:1000	-5.75595189	-28.3772216	16.8653178	0.9999999
996:Anisol:2:4000-15:Anisol:1:1000	11.62661423	-10.9946555	34.247884	0.9701484
15:Tolueno:2:4000-15:Anisol:1:1000	17.18573774	-5.435532	39.8070075	0.4318739
996:Tolueno:2:4000-15:Anisol:1:1000	44.02011015	21.3988404	66.6413799	0.0000001
15:Tolueno:1:1000-996:Anisol:1:1000	44.06938523	21.4481155	66.690655	0
996:Tolueno:1:1000-996:Anisol:1:1000	25.85129945	3.2300297	48.4725692	0.0089437
15:Anisol:2:1000-996:Anisol:1:1000	15.02953399	-7.5917358	37.6508037	0.705454
996:Anisol:2:1000-996:Anisol:1:1000	86.83680597	64.2155362	109.458076	0
15:Tolueno:2:1000-996:Anisol:1:1000	90.2037113	67.5824416	112.824981	0

996:Tolueno:2:1000-996:Anisol:1:1000	-44.1017321	-66.7230018	-21.4804623	0
15:Anisol:1:2000-996:Anisol:1:1000	-51.0899373	-73.711207	-28.4686675	0
996:Anisol:1:2000-996:Anisol:1:1000	-34.7246113	-57.345881	-12.1033416	0.0000328
15:Tolueno:1:2000-996:Anisol:1:1000	0.39985494	-22.2214148	23.0211247	1
996:Tolueno:1:2000-996:Anisol:1:1000	-22.3719315	-44.9932012	0.2493383	0.056476
15:Anisol:2:2000-996:Anisol:1:1000	-9.01115433	-31.6324241	13.6101154	0.9992424
996:Anisol:2:2000-996:Anisol:1:1000	24.40004352	1.7787738	47.0213133	0.0199783
15:Tolueno:2:2000-996:Anisol:1:1000	38.85050961	16.2292399	61.4717793	0.0000019
996:Tolueno:2:2000-996:Anisol:1:1000	63.4968874	40.8756177	86.1181571	0
15:Anisol:1:3000-996:Anisol:1:1000	-61.3003001	-83.9215699	-38.6790304	0
996:Anisol:1:3000-996:Anisol:1:1000	-50.8403598	-73.4616295	-28.21909	0
15:Tolueno:1:3000-996:Anisol:1:1000	-32.5198576	-55.1411273	-9.8985879	0.0001431
996:Tolueno:1:3000-996:Anisol:1:1000	-34.4697569	-57.0910267	-11.8484872	0.0000389
15:Anisol:2:3000-996:Anisol:1:1000	-31.2065407	-53.8278105	-8.585271	0.0003374
996:Anisol:2:3000-996:Anisol:1:1000	-4.23913089	-26.8604006	18.3821388	1
15:Tolueno:2:3000-996:Anisol:1:1000	2.62489972	-19.99637	25.2461695	1
996:Tolueno:2:3000-996:Anisol:1:1000	15.09785944	-7.5234103	37.7191292	0.6971294
15:Anisol:1:4000-996:Anisol:1:1000	-65.5678373	-88.1891071	-42.9465676	0
996:Anisol:1:4000-996:Anisol:1:1000	-58.0481156	-80.6693854	-35.4268459	0
15:Tolueno:1:4000-996:Anisol:1:1000	-36.645709	-59.2669787	-14.0244392	0.0000088
996:Tolueno:1:4000-996:Anisol:1:1000	-39.3113596	-61.9326293	-16.6900898	0.0000014
15:Anisol:2:4000-996:Anisol:1:1000	-38.0731306	-60.6944004	-15.4518609	0.0000033
996:Anisol:2:4000-996:Anisol:1:1000	-20.6905645	-43.3118342	1.9307052	0.1221005
15:Tolueno:2:4000-996:Anisol:1:1000	-15.131441	-37.7527107	7.4898287	0.6930127
996:Tolueno:2:4000-996:Anisol:1:1000	11.70293141	-10.9183383	34.3242011	0.9677865
996:Tolueno:1:1000-15:Tolueno:1:1000	-18.2180858	-40.8393555	4.403184	0.3146116
15:Anisol:2:1000-15:Tolueno:1:1000	-29.0398512	-51.661121	-6.4185815	0.0013345
996:Anisol:2:1000-15:Tolueno:1:1000	42.76742074	20.146151	65.3886905	0.0000001
15:Tolueno:2:1000-15:Tolueno:1:1000	46.13432607	23.5130563	68.7555958	0
996:Tolueno:2:1000-15:Tolueno:1:1000	-88.1711173	-110.792387	-65.5498476	0
15:Anisol:1:2000-15:Tolueno:1:1000	-95.1593225	-117.780592	-72.5380527	0
996:Anisol:1:2000-15:Tolueno:1:1000	-78.7939965	-101.415266	-56.1727268	0
15:Tolueno:1:2000-15:Tolueno:1:1000	-43.6695303	-66.2908	-21.0482606	0.0000001
996:Tolueno:1:2000-15:Tolueno:1:1000	-66.4413167	-89.0625864	-43.8200469	0
15:Anisol:2:2000-15:Tolueno:1:1000	-53.0805396	-75.7018093	-30.4592698	0
996:Anisol:2:2000-15:Tolueno:1:1000	-19.6693417	-42.2906114	2.951928	0.1859428
15:Tolueno:2:2000-15:Tolueno:1:1000	-5.21887562	-27.8401454	17.4023941	1
996:Tolueno:2:2000-15:Tolueno:1:1000	19.42750217	-3.1937676	42.0487719	0.2042161
15:Anisol:1:3000-15:Tolueno:1:1000	-105.369685	-127.990955	-82.7484156	0
996:Anisol:1:3000-15:Tolueno:1:1000	-94.909745	-117.531015	-72.2884753	0
15:Tolueno:1:3000-15:Tolueno:1:1000	-76.5892428	-99.2105126	-53.9679731	0

996:Tolueno:1:3000-15:Tolueno:1:1000	-78.5391422	-101.160412	-55.9178724	0
15:Anisol:2:3000-15:Tolueno:1:1000	-75.275926	-97.8971957	-52.6546562	0
996:Anisol:2:3000-15:Tolueno:1:1000	-48.3085161	-70.9297859	-25.6872464	0
15:Tolueno:2:3000-15:Tolueno:1:1000	-41.4444855	-64.0657552	-18.8232158	0.0000003
996:Tolueno:2:3000-15:Tolueno:1:1000	-28.9715258	-51.5927955	-6.3502561	0.0013924
15:Anisol:1:4000-15:Tolueno:1:1000	-109.637223	-132.258492	-87.0159528	0
996:Anisol:1:4000-15:Tolueno:1:1000	-102.117501	-124.738771	-79.4962311	0
15:Tolueno:1:4000-15:Tolueno:1:1000	-80.7150942	-103.336364	-58.0938244	0
996:Tolueno:1:4000-15:Tolueno:1:1000	-83.3807448	-106.002015	-60.7594751	0
15:Anisol:2:4000-15:Tolueno:1:1000	-82.1425159	-104.763786	-59.5212461	0
996:Anisol:2:4000-15:Tolueno:1:1000	-64.7599497	-87.3812195	-42.13868	0
15:Tolueno:2:4000-15:Tolueno:1:1000	-59.2008262	-81.822096	-36.5795565	0
996:Tolueno:2:4000-15:Tolueno:1:1000	-32.3664538	-54.9877236	-9.7451841	0.0001583
15:Anisol:2:1000-996:Tolueno:1:1000	-10.8217655	-33.4430352	11.7995043	0.9878145
996:Anisol:2:1000-996:Tolueno:1:1000	60.98550652	38.3642368	83.6067763	0
15:Tolueno:2:1000-996:Tolueno:1:1000	64.35241185	41.7311421	86.9736816	0
996:Tolueno:2:1000-996:Tolueno:1:100	0 -69.95303153	-92.5743013	-47.3317618	0
15:Anisol:1:2000-996:Tolueno:1:1000	-76.9412367	-99.5625064	-54.319967	0
996:Anisol:1:2000-996:Tolueno:1:1000	-60.5759107	-83.1971805	-37.954641	0
15:Tolueno:1:2000-996:Tolueno:1:1000	-25.4514445	-48.0727143	-2.8301748	0.0112101
996:Tolueno:1:2000-996:Tolueno:1:100	0 -48.22323091	-70.8445006	-25.6019612	0
15:Anisol:2:2000-996:Tolueno:1:1000	-34.8624538	-57.4837235	-12.241184	0.0000299
996:Anisol:2:2000-996:Tolueno:1:1000	-1.45125593	-24.0725257	21.1700138	1
15:Tolueno:2:2000-996:Tolueno:1:1000	12.99921016	-9.6220596	35.6204799	0.9037807
996:Tolueno:2:2000-996:Tolueno:1:100	0 37.64558794	15.0243182	60.2668577	0.0000044
15:Anisol:1:3000-996:Tolueno:1:1000	-87.1515996	-109.772869	-64.5303299	0
996:Anisol:1:3000-996:Tolueno:1:1000	-76.6916592	-99.312929	-54.0703895	0
15:Tolueno:1:3000-996:Tolueno:1:1000	-58.371157	-80.9924268	-35.7498873	0
996:Tolueno:1:3000-996:Tolueno:1:100	0 -60.32105639	-82.9423261	-37.6997867	0
15:Anisol:2:3000-996:Tolueno:1:1000	-57.0578402	-79.6791099	-34.4365705	0
996:Anisol:2:3000-996:Tolueno:1:1000	-30.0904303	-52.7117001	-7.4691606	0.00069
15:Tolueno:2:3000-996:Tolueno:1:1000	-23.2263997	-45.8476695	-0.60513	0.0369356
996:Tolueno:2:3000-996:Tolueno:1:100	0 -10.75344001	-33.3747097	11.8678297	0.9888013
15:Anisol:1:4000-996:Tolueno:1:1000	-91.4191368	-114.040407	-68.797867	0
996:Anisol:1:4000-996:Tolueno:1:1000	-83.8994151	-106.520685	-61.2781454	0
15:Tolueno:1:4000-996:Tolueno:1:1000	-62.4970084	-85.1182781	-39.8757387	0
996:Tolueno:1:4000-996:Tolueno:1:100	0 -65.16265903	-87.7839288	-42.5413893	0
15:Anisol:2:4000-996:Tolueno:1:1000	-63.9244301	-86.5456998	-41.3031603	0
996:Anisol:2:4000-996:Tolueno:1:1000	-46.541864	-69.1631337	-23.9205942	0
15:Tolueno:2:4000-996:Tolueno:1:1000	-40.9827405	-63.6040102	-18.3614707	0.0000004
996:Tolueno:2:4000-996:Tolueno:1:100	0 -14.14836804	-36.7696378	8.4729017	0.8048256

996:Anisol:2:1000-15:Anisol:2:1000		71.80727199	49.1860023	94.4285417	0
15:Tolueno:2:1000-15:Anisol:2:1000		75.17417732	52.5529076	97.7954471	0
996:Tolueno:2:1000-15:Anisol:2:1000		-59.1312661	-81.7525358	-36.5099963	0
15:Anisol:1:2000-15:Anisol:2:1000		-66.1194712	-88.740741	-43.4982015	0
996:Anisol:1:2000-15:Anisol:2:1000		-49.7541453	-72.375415	-27.1328755	0
15:Tolueno:1:2000-15:Anisol:2:1000		-14.6296791	-37.2509488	7.9915907	0.7525767
996:Tolueno:1:2000-15:Anisol:2:1000		-37.4014654	-60.0227352	-14.7801957	0.0000052
15:Anisol:2:2000-15:Anisol:2:1000		-24.0406883	-46.661958	-1.4194186	0.0242014
996:Anisol:2:2000-15:Anisol:2:1000		9.37050954	-13.2507602	31.9917793	0.9985482
996:Tolueno:2:4000-15:Tolueno:2:1000		-78.5007799	-101.12205	-55.8795102	0
15:Anisol:1:2000-996:Tolueno:2:1000		-6.98820518	-29.6094749	15.6330646	0.9999944
996:Anisol:1:2000-996:Tolueno:2:1000		9.37712078	-13.244149	31.9983905	0.9985315
15:Tolueno:1:2000-996:Tolueno:2:1000		44.50158701	21.8803173	67.1228567	0
996:Tolueno:1:2000-996:Tolueno:2:100	0	21.72980062	-0.8914691	44.3510704	0.0766276
15:Anisol:2:2000-996:Tolueno:2:1000		35.09057775	12.469308	57.7118475	0.0000256
996:Anisol:2:2000-996:Tolueno:2:1000		68.5017756	45.8805059	91.1230453	0
15:Tolueno:2:2000-996:Tolueno:2:1000		82.95224168	60.3309719	105.573511	0
996:Tolueno:2:2000-996:Tolueno:2:100	0	107.59861947	84.9773497	130.219889	0
15:Anisol:1:3000-996:Tolueno:2:1000		-17.1985681	-39.8198378	5.4227017	0.4303114
996:Anisol:1:3000-996:Tolueno:2:1000		-6.7386277	-29.3598974	15.882642	0.9999975
15:Tolueno:1:3000-996:Tolueno:2:1000		11.58187448	-11.0393953	34.2031442	0.9714709
996:Tolueno:1:3000-996:Tolueno:2:100	0	9.63197514	-12.9892946	32.2532449	0.9977468
15:Anisol:2:3000-996:Tolueno:2:1000		12.89519133	-9.7260784	35.5164611	0.9107466
996:Anisol:2:3000-996:Tolueno:2:1000		39.86260119	17.2413315	62.4838709	0.0000009
15:Tolueno:2:3000-996:Tolueno:2:1000		46.72663179	24.1053621	69.3479015	0
996:Tolueno:2:3000-996:Tolueno:2:100	0	59.19959152	36.5783218	81.8208613	0
15:Anisol:1:4000-996:Tolueno:2:1000		-21.4661053	-44.087375	1.1551645	0.0865356
996:Anisol:1:4000-996:Tolueno:2:1000		-13.9463836	-36.5676533	8.6748862	0.825016
15:Tolueno:1:4000-996:Tolueno:2:1000		7.45602312	-15.1652466	30.0772929	0.9999783
996:Tolueno:1:4000-996:Tolueno:2:100	0	4.79037250	-17.8308972	27.4116422	1
15:Anisol:2:4000-996:Tolueno:2:1000		6.02860145	-16.5926683	28.6498712	0.9999998
996:Anisol:2:4000-996:Tolueno:2:1000		23.41116757	0.7898978	46.0324373	0.033607
15:Tolueno:2:4000-996:Tolueno:2:1000		28.97029108	6.3490213	51.5915608	0.0013934
996:Tolueno:2:4000-996:Tolueno:2:100	0	55.80466349	33.1833938	78.4259332	0
996:Anisol:1:2000-15:Anisol:1:2000		16.36532596	-6.2559438	38.9865957	0.535337
15:Tolueno:1:2000-15:Anisol:1:2000		51.48979219	28.8685225	74.1110619	0
996:Tolueno:1:2000-15:Anisol:1:2000		28.7180058	6.0967361	51.3392755	0.0016287
15:Anisol:2:2000-15:Anisol:1:2000		42.07878292	19.4575132	64.7000527	0.0000002
996:Anisol:2:2000-15:Anisol:1:2000		75.48998077	52.868711	98.1112505	0
15:Tolueno:2:2000-15:Anisol:1:2000		89.94044686	67.3191771	112.561717	0
996:Tolueno:2:2000-15:Anisol:1:2000		114.5868247	91.9655549	137.208094	0

La información presente en las tablas permite realizar un número de combinaciones durante la experimentación a fin de poder utilizar diferentes variables para obtener resultados similares.

#### 6.4.2. Transformación Box Cox

Es una transformación utilizada para solucionar problemas de ajuste de regresión lineal, depende de un parámetro  $\lambda$  y viene dada por:

**Ecuación 6:** Transformación de y en Box Cox.

$$Y(\lambda) = \begin{cases} (y^\lambda - 1)/\lambda & \text{si } \lambda \neq 0 \\ \log(y) & \text{si } \lambda = 0 \end{cases}$$

En donde el valor de  $\lambda$  obtenido indica la potencia en [52]:

**Ecuación 7:** Transformación de la ecuación  $y=x$

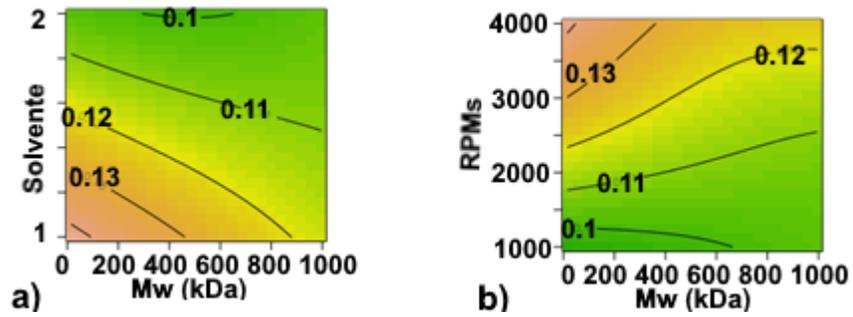
$$y^\lambda = x$$

Potencia	Transformación	Descripción
$\lambda_1 = 2$	$Y' = Y^2$	Cuadrado
$\lambda_1 = 1$	$Y' = Y$	Datos sin Transformar
$\lambda_1 = 0.5$	$Y' = \sqrt{Y}$	Raíz Cuadrada
$\lambda_1 = 0.333$	$Y' = \sqrt[3]{Y}$	Raíz Cúbica
$\lambda_1 = 0$	$Y' = \ln(Y)$	Logaritmo
$\lambda_1 = -0.5$	$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}}$	Raíz Cuadrada Inversa
$\lambda_1 = -1$	$Y' = \frac{1}{Y}$	Reciproco

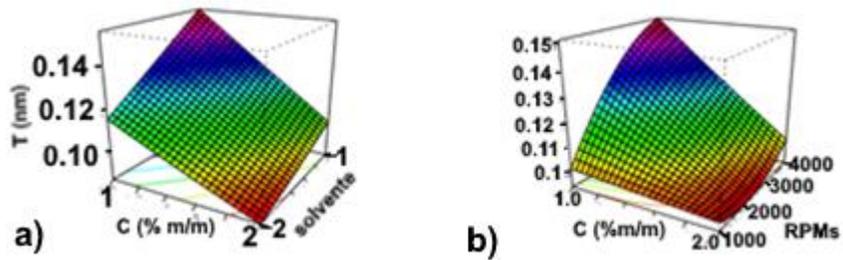
**Figura 42:** Transformación de la ecuación  $y=x$  en función del valor de  $\lambda$ .

#### 6.4.3. Superficies de Respuesta

La Ecuación 6 permitió obtener diferentes superficies de respuesta en dos y tres dimensiones como se muestra en las figuras a continuación:



**Figura 43:** Superficies de respuesta en dos dimensiones con a) Peso molecular y solvente y b) Peso molecular y RPMs



**Figura 44:** Superficies de respuesta en tres dimensiones con a) concentración y solvente y b) concentración y RPMs

Las Figuras 44 y 45 permiten obtener el valor de un grosor en función de dos variables, lo cual facilita futura experimentación. Se presentan en dos y tres dimensiones para mostrar la versatilidad con la que se pueden trabajar estos valores.

## **VII. BIBLIOGRAFIA**

- [1] F. Palacio, "Nanomateriales," Zaragoza, 2008.
- [2] F. D. del Castillo, "Fes-Cuautitlán Departamento De Ingeniería Introducción a Los Nanomateriales," pp. 48–59, 2012.
- [3] C. E. G. Wing, "Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial," *El Inin Hoy, Contacto Nucl.*, pp. 24–29, 2006.
- [4] P. Heera and S. Shanmugam, "Nanoparticle Characterization and Application: An Overview," *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 379–386, 2015.
- [5] S. Bhatia, *Natural Polymer Drug Delivery Systems*. 2016.
- [6] S. Horikoshi and N. Serpone, "Chapter 1: Introduction to nanoparticles," *Microwaves nanoparticle Synth. Fundam. Appl.*, pp. 1–24, 2013.
- [7] B. C. Scoville, R. Cole, J. Hogg, O. Farooque, and A. Russell, "Carbon Nanotubes," 1991.
- [8] R. Complutense and C. Veterinarias, "Puntos cuanticos: nueva aportacion de la nanotecnologia en investigación y medicina," vol. 5, no. 1, pp. 69–102, 2011.
- [9] A. F. Fidler, J. Gao, and V. I. Klimov, "Quantum Dots," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [10] A. I. S. Solís, "Celdas Fotovoltaicas," p. 69, 2014.
- [11] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, 2017.
- [12] E. Nieto and F. Fernandez, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Cerámica y Vidr.*, vol. 258, pp. 245–258, 1994.
- [13] R. J. Crawford, *Plastics Engineering*, Third. Butterworth Heinemann, 1998.

- [14] C. Carraher, *Polymer Chemistry*, Ninth. New York: CRC Press, 2014.
- [15] S. I.F.C., "Polymer Data Handbook," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 44, pp. 16330–16330, 2009.
- [16] F. López-Carrasquero, "Fundamentos de Polímeros," no. May, 2014.
- [17] C. Jones, "Thin Film Deposition Methods," no. Cvd, pp. 16–40, 2015.
- [18] J. R. Arthur, "Physical and Chemical Methods for Thin-Film Deposition and Epitaxial Growth," *Specim. Handl. Prep. Treat. Surf. Charact.*, pp. 239–293, 2005.
- [19] S. A. Hussain, S. Deb, and D. Bhattacharjee, "Langmuir-Blodgett Technique: A Unique Tool For Fabrication Of Ultrathin Organic Films," vol. 4, no. July 2005, pp. 1–8, 2005.
- [20] A. Ulman, *An Introduction To Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. 1991.
- [21] O. N. O. Jr., "Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications," *Brazilian J. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 60–69, 1992.
- [22] H. Motschmann and M. Helmuth, "Langmuir – Blodgett Films," 2001.
- [23] L. L. Hench and E. Fielder, *Biological Gel-Glasses*. 2012.
- [24] L. Klein, *Sol-gel optics: processing and applications*. 2013.
- [25] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, "Chemical solution deposition of functional oxide thin films," *Chem. Solut. Depos. Funct. Oxide Thin Film.*, vol. 9783211993, pp. 1–796, 2013.
- [26] M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, Third. CRC Press, 2011.
- [27] A. Abdellah, D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa, "Spray-coating deposition for large area organic thin-film devices," *Nanotechnol. 2009 Life*

- Sci. Med. Diagnostics, Bio Mater. Compos. - 2009 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2009*, vol. 2, pp. 447–450, 2009.
- [28] S. Bose, S. Keller, and A. Boisen, “Process optimization of ultrasonic spray coating of polymer films.,” 2013.
- [29] T. Carey, C. Jones, F. Le Moal, D. Deganello, and F. Torrisi, “Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 23, pp. 19948–19956, 2018.
- [30] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, “Spin coating of thin and ultrathin polymer films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [31] L. L. Spangler, J. M. Torkelson, and J. S. Royal, “Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 644–653, 1990.
- [32] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, 2014.
- [33] U. of Louisville, S. E. Spinoating, B. Science, and University of Louisville, “Spin Coating Theory,” no. October, pp. 2–3, 2013.
- [34] E. Kontturi, “Spin Coating,” no. April, 2016.
- [35] A. Salam, *Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [36] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, “Studies of spin-coated polymer films,” *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 101, no. October 2005, pp. 174–201, 2005.
- [37] M. G. Buonomenna, *Smart composite membranes for advanced wastewater treatments*. Elsevier Ltd, 2015.

- [38] S. Gonsalve, "Tecnología y Procesos de Fabricación de Nanomateriales," vol. Capítulo 3, 2005.
- [39] D. Lee, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, "All-nanoparticle thin-film coatings," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 10, pp. 2305–2312, 2006.
- [40] A. Examples, "Fabricating Highly Organized Nanoparticle Thin Films," pp. 1–2, 2011.
- [41] Y. E. Ghossoub and J. B. Schlenoff, "Janus Nanofilms," *Langmuir*, vol. 32, no. 15, pp. 3623–3629, 2016.
- [42] A. Misra, J. D. Hogan, and R. Chorush, "Wet and Dry Etching Materials," *Handb. Chem. Gases Semicond. Ind.*, no. 3, pp. 1–5, 2003.
- [43] C. Cardinaud, M. C. Peignon, and P. Y. Tessier, "Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 164, no. 1–4, pp. 72–83, 2000.
- [44] K. Nojiri, "Dry etching technology for semiconductors," *Dry Etch. Technol. Semicond.*, pp. 1–116, 2015.
- [45] E. Pascual, "Caracterización óptica de capas finas de carbono amorfo hidrogenado mediante elipsometría espectroscópica," 1991.
- [46] M. Garriga and M. I. Alonso, *Caracterización estructural mediante elipsometría espectral de multicapas basadas en SiO<sub>2</sub>*, vol. 39. 2011.
- [47] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, "Microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [48] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007.
- [49] C. B. Walsh and E. I. Franses, "Ultrathin PMMA films spin-coated from

- toluene solutions,” *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1–2, pp. 71–76, 2003.
- [50] E. Rodríguez and M. Desan, “Inferencia Estadística,” pp. 1–29, 2016.
- [51] S. VARGAS P., “Conceptos Básicos sobre Análisis de la Varianza y Diseño Experimental,” *Univ. Nac. LA Amaz. Peru.*, 2010.
- [52] D. peña sanchez de Rivera and J. ignacio peña sanchez de Rivera, “Un contraste de normalidad basado en la transformación Box - Cox,” *Estad. Española*, vol. 110, pp. 33–46, 1986.