TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

AUTOR: **RODRIGO MIGUEL OJEDA MOTA** **FIRMA** _____

TITULO: **Preparación de membranas conductoras y diseño de contactos eléctricos para la fabricación de un sensor de presión.**

ASESORES: **Dr. Luis Alfonso García Cerda** **FIRMA** _____

Dr. Manuel Quevedo López **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a **28** **de** **abril** **de** **2010**

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Preparación de membranas conductoras y diseño de contactos eléctricos para la fabricación de un sensor de presión

PRESENTADA POR:

IMT. Rodrigo Miguel Ojeda Mota

Tesis propuesta para obtener el grado de maestría en

Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila. Abril, 2010

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Preparación de membranas conductoras y diseño de contactos eléctricos para la fabricación de un sensor de presión

Presentada por:

RODRIGO MIGUEL OJEDA MOTA

Para obtener el grado de:

Maestro en tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Dr. Manuel Quevedo López

SINODALES

Dr. Silvia Guadalupe Solís Rosales
Presidente

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Secretario

Dr. Yibran Argenis Perera Mercado
Vocal

Saltillo, Coahuila **Abril, 2010**

DECLARACION

Declaro que la información contenida en la parte experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 28 de abril de 2010

RODRIGO MIGUEL OJEDA MOTA

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A Dios y a mis padres;

Espero se sientan orgullosos de mí.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca no. 212626 para llevar a cabo este trabajo de tesis, así como el apoyo de la beca mixta asignada para la estancia en la Universidad de Texas en Dallas.

Al CIQA y a su director Dr. Juan Méndez Nonell por permitir la realización de este trabajo de tesis.

A mis asesores Dr. Luis Alfonso García Cerda y Dr. Manuel Quevedo López por sus observaciones y apoyo.

A la Universidad de Texas en Dallas por el acceso a equipos de caracterización.

Dra. Silvia Guadalupe Solís por su apoyo en todo momento para llevar este trabajo a buen fin y facilitar la realización de ensayos de energía dispersiva de rayos X.

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera por la orientación brindada para mejorar mi metodología de trabajo y documento.

Dr. Yibran Argenis Perera Mercado por el tiempo invertido para la revisión de este trabajo.

Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por los análisis termogravimétricos realizados.

A la Dra. Esmeralda Monserrat Saucedo Salazar por su orientación en el funcionamiento del MEB y las pruebas de MEB realizadas.

A todos mis maestros de clases, gracias por el conocimiento brindado.

Al M.C. Elías Servín Hernández gracias por facilitarme la realización de algunas pruebas.

Edmud, Rodolfo, Alberto, Cano, Roberto, Karla, Adriana, Marisol y Lili España, por su amistad y compañía en este trayecto de mi vida.

Isa, Gerardo, Gerardito, Karla, Adrián, Israel, Abraham, Lázaro, que hicieron posibles una estancia más llevadera y divertida en Dallas así como al Dr. Leo Baldenegro por sus buenos consejos y a Mayra Daniela Morales Acosta gracias por todo tu apoyo, cariño, comprensión y palabras de aliento, gracias mitat!

Eli, Gaby, Eliud, Anahí, Adolfo, Paty, Pollo, Sara, Botti, Pelón, Ventura, Ana, porque siempre han estado ahí desde antes que esto empezara y a Cynthia Vazquez por ser una gran amiga.

Al M.C. Miguel Ángel Mendoza Zamora por su apoyo en el área matemática.

A Patricia Vázquez Ulloa porque me enseño a no rendirme y a tener fe en mí mismo.

A mi hermano y Sarah por sus consejos y apoyo incondicional.

A mis padres porque siempre me dieron esperanza y amor incondicional. Además por su apoyo para la compra de las fibras utilizadas en este proyecto.

Y por último a Dios de nuevo porque al finalizar esta lista me doy cuenta que nunca me ha dejado solo y siempre me ha dado bendiciones.

Índice.

Abreviaturas.....III
Resumen. IV
Introducción. VI
I. Antecedentes. 1
1.1 Nanotecnología 1
1.1.1. Importancia de la Nanotecnología 3
1.1.2 Enfoques de la Nanotecnología, "Top-Down" y "Bottom-Up" 4
1.1.3 Litografía de capas delgadas por UV.....5
1.1.3.1 Métodos de depósito de materiales de capa delgada para litografía por UV.....5
1.1.3.2 PVD 6
1.1.3.3 CVD.....7
1.1.3.4 Impresión de patrones en un sustrato.....8
1.2 Nanocompuestos.....11
1.2.1 Nanocompuestos de matriz metálica. 11
1.2.2 Nanocompuestos de matriz cerámica. 11
1.2.3 Nanocompuestos de matriz polimérica.....12
1.3 Tipos de refuerzos en nanocompuestos de matriz polimérica. 14
1.3.1 Refuerzos de fibras de carbono.....15
1.3.2 Refuerzos tridimensionales, nanopartículas metálicas. 18
1.4 Polisiloxanos como matriz de nanocompuesto.....21
1.4.1 Principales propiedades del PDMS entrecruzado. 24
1.5 Sensores 26
1.5.1 Sensores táctiles, de fuerza y lectores de huellas digitales.....28
1.5.2 El uso de polímeros y sus compuestos en sensores 30
II. Justificación. 33
III. Hipótesis y Objetivos.....34
3.1 Hipótesis 34
3.2 Objetivos.....34

3.2.1 Objetivo general....34
3.2.2 Objetivos particulares....34
IV. Parte experimental....36
4.1 Diagrama general....36
4.1.1 Reactivos....37
4.1.2 Equipo utilizado....38
4.2 Síntesis de nanopartículas de plata....39
4.3 Preparación de Membranas de PDMS con los diferentes refuerzos....41
4.3.1 Membranas de PDMS con partículas de plata....41
4.3.2 Preparación de membranas de PDMS con fibras de carbono....43
4.4 Preparación de los contactos para caracterización eléctrica....43
4.5 Preparación de arreglo matricial de contactos eléctricos para sensores de presión....46
4.6 Técnicas de caracterización....52
V. Resultados y discusiones....56
5.1 Caracterización de partículas de plata y fibras de carbono....56
5.1.1 Caracterización de las nanopartículas de plata....56
5.1.2 Caracterización de las micropartículas de plata....58
5.1.3 Caracterización de las fibras de carbono....59
5.2 Caracterización de las membranas....64
5.2.1 Microscopía electrónica de barrido, Microanálisis y Evaluación de espesores....64
5.2.2 Difracción de rayos X....73
5.2.3 Interacciones del PDMS y las fibras de carbono....75
5.2.4 Mediciones eléctricas....81
VI. Conclusiones....90
VII. Trabajo a futuro....92
Lista de Figuras....93
Lista de gráficas....95
Lista de tablas....95
Bibliografía....96

Abreviaturas.

- ADI Agua desionizada.
- AIP Alcohol isopropílico.
- ATG. Análisis termogravimétrico.
- DRX. Difracción de rayos X.
- FTIR. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
- MEB. Microscopía electrónica de barrido.
- NTCMC. Nanotubos de carbón multicapa.
- PDMS. Polidimetilsiloxano.
- PECVD. Depósito químico de vapor mejorado por plasma.
- Tg. Temperatura de transición vítrea.

Resumen.

En el presente trabajo se prepararon membranas de polidimetilsiloxano con partículas de plata en tamaños nanométrico y micrométrico, así como fibras de carbono. Se evaluó el efecto de la incorporación de los diferentes materiales en las propiedades finales de las membranas. Primero se llevó a cabo la caracterización de los refuerzos de manera individual para las micro y nanopartículas de plata se caracterizaron por medio difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, las fibras de carbono fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de Raman así como por energía dispersiva de rayos X; esto con el objetivo de corroborar las propiedades de los refuerzos antes de incorporarlos al polidimetilsiloxano. Posteriormente se prepararon membranas de polidimetilsiloxano con nanopartículas de plata y micropartículas de plata en concentraciones de 5%, 12%, 20%, 30%, 50%, 60%, 65% y 70% en peso. Para el sistema de polidimetilsiloxano con fibras de carbono las concentraciones utilizadas fueron 1%, 3%, 5%, y 7% en peso. Las membranas fueron preparadas mediante las técnicas de spin coating para el sistema de polidimetilsiloxano con plata y moldeado estático para el sistema de polidimetilsiloxano con fibras de carbono. Mediante la microscopía de barrido se estudió la dispersión y distribución de los refuerzos en el polidimetilsiloxano. Además ésta técnica se utilizó para determinar los espesores de las membranas obtenidas. Para las membranas de polidimetilsiloxano con fibras de carbono se llevó a cabo la caracterización por medio de espectroscopia de Raman así como análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y se comprobó que no existen interacciones químicas entre el polidimetilsiloxano y las fibras. Las membranas obtenidas fueron caracterizadas eléctricamente, para esta evaluación se fabricaron diferentes contactos eléctricos en obleas de silicio. Finalmente se diseñó un arreglo matricial de contactos eléctricos para determinar la posibilidad de utilizar las membranas como sensores de presión. En las membranas de polidimetilsiloxano con partículas de plata no se observaron cambios en la resistencia eléctrica, sin embargo, el sistema de polidimetilsiloxano con fibras de carbono si presentó una disminución en su resistencia eléctrica. Ésta propiedad fue evaluada en función de la fuerza aplicada para determinar la viabilidad del uso de las membranas en sensores de presión, de éstas mediciones se determinó que es una opción viable al ser comparada con una membrana comercialmente disponible

debido a la disminución de la resistencia eléctrica inicial y a presentar una alta linealidad en el cambio de la resistencia eléctrica conforme se aumenta la fuerza aplicada en la membrana para el rango de valores estudiado.

Introducción.

Existen actualmente sistemas que funcionan como sensores de presión basados en materiales muy complejos o lectores de huellas digitales basados en sistemas ópticos y materiales de difícil producción y alto costo. La necesidad de crear versiones más baratas, que permitan su fácil producción y sigan brindando las características del material a sustituir es uno de los factores que domina el mundo de la investigación, es de esta manera que en el presente trabajo se propone el uso del polidimetilsiloxano (PDMS) como material matriz y partículas de plata o nanofibras de carbono como refuerzos en el PDMS para su aplicación como sensores de presión y lectores de huellas digitales.

Entre las características principales para la selección de un material como matriz, se ha encontrado que el PDMS es un polímero flexible de uso común y de bajo costo. La mayoría de sus aplicaciones se incluyen el uso como aislante y encapsulante ya que presenta propiedades de barrera contra la humedad, cambios de temperatura así como polvo y suciedad y en general son resistentes al ozono y a la degradación ultravioleta.

Por su parte la plata es el mejor conductor eléctrico dentro de los metales conocidos además que, es raramente alergénico, no causa irritación al contacto y en algunos estudios se ha detectado que tiene capacidad fungicida. La plata se ha utilizado para brindar características eléctricas (resistividad) a algunos polímeros como en el PMMA[(1)], aunque también se ha reportado el uso de micropartículas de plata con los mismos fines al depositarlo en películas de polipirrol[(2)]. Actualmente existen algunos sistemas comerciales que utilizan la plata en forma de película delgada para sensores de presión tales como el FlexiForce de la marca Tekscan[(3)] el cual ha sido usado como sensor de agarre en palos de golf, en muñecos para practicar resucitación cardiopulmonar y en la industria como control de calidad.

Por su parte las nanofibras de carbono y los nanotubos presentan valores de conductividad especialmente altos y en algunos casos se han descrito como superconductoras[(4)(5)(6)]. La presentación más común del carbono, el negro de humo ha sido utilizado para aumentar la

conductividad de otros materiales[7], sin embargo ya se empieza a experimentar con otras formas del carbono como nanofibras[8] y nanotubos.

En el presente trabajo se reporta la preparación y la caracterización obtenida de los materiales compósitos obtenidos a partir de la mezcla de PDMS con plata y PDMS con fibras de carbono. Como materia prima se utilizaron nanopartículas y micropartículas de plata así como nanofibras de carbono, ambas comerciales. Se prepararon membranas con diferente porcentaje de carga y así comparar los efectos en las propiedades del PDMS, las membranas se prepararon por medio de spin coating para el sistema con plata y por moldeado estático para el sistema con fibras de carbono. Además se diseño un arreglo matricial de contactos eléctricos para medir la resistencia eléctrica de las membranas obtenidas y evaluar su posible aplicación como sensores de presión.

I. Antecedentes.

1.1 Nanotecnología

La ASTM (American Society for Testing and Materials por sus siglas en inglés) define a la nanotecnología como un "término que se refiere a un amplio rango de tecnologías para medir, manipular o incorporar materiales y o características con al menos una dimensión entre aproximadamente 1 a 100 nanómetros (Figura 1). Tales aplicaciones explotan las propiedades, diferentes a las de sistemas macroscópicos, de los componentes en nano escala"[9]. En el caso del sistema métrico internacional un nanómetro representa una billonésima parte de metro.

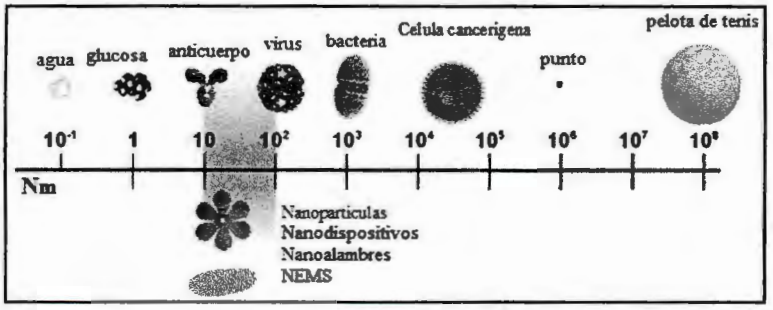


Figura 1. Ejemplo de escala nanométrica.

La nanotecnología se ha convertido en un campo fundamental de las ciencias aplicadas, siendo actualmente un área en pleno desarrollo que tiende a formar parte fundamental de la ciencia y los sistemas económicos actuales como las comunicaciones inalámbricas o el internet. La definición de nanotecnología fue creada por el investigador Norio Taniguchi en un artículo publicado en 1974 en el cual expresa que la nanotecnología "consiste en el procesamiento de la separación, consolidación y deformación de materiales en un átomo o una molécula" sin embargo, la posibilidad de la ingeniería a nivel molecular fue originalmente propuesta por el físico Richard Feynman[10] quien observó que los principios de la física no limitaban la manipulación de la materia átomo por átomo; posteriormente, la creación en 1981 del

microscopio electrónico de efecto túnel, revolucionó la manera de explorar y manipular superficies sólidas permitiendo no solo tomar fotos de átomos individuales, sino además manipularlos. Desde entonces la nanotecnología ha visto momentos significativos en su historia (Figura 2) como el descubrimiento de los fulerenos y los nanotubos de carbono.

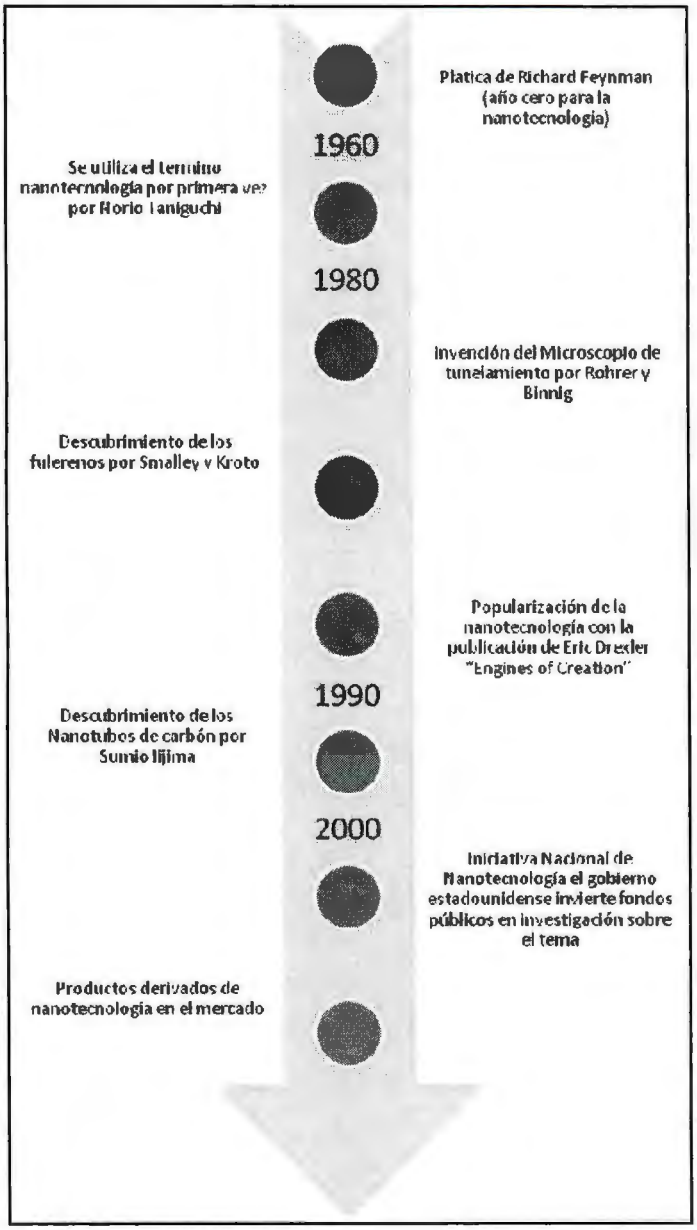


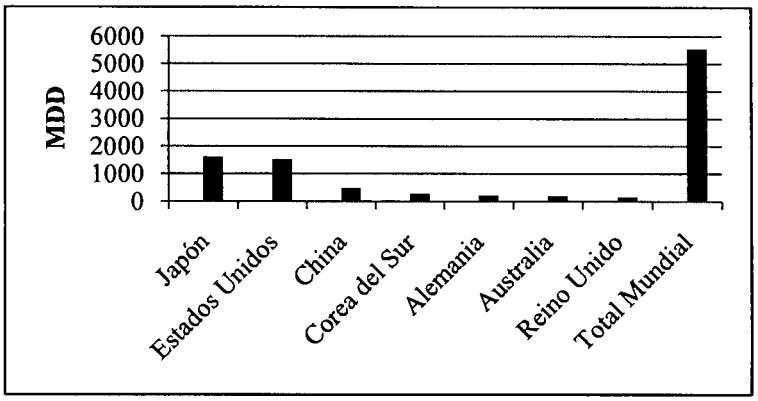
Figura 2. Cronograma de la nanotecnología.

1.1.1. Importancia de la Nanotecnología

La importancia de la nanotecnología radica en que conforme disminuye el tamaño del material las propiedades cambian drásticamente debajo de los 100 nm, brindando características únicas a los materiales y ampliando sus usos en áreas que van desde la medicina con la incorporación de medicamento en capsulas de tamaño manométrico[11] o la creación de equipos[12] que permitirán la miniaturización de dispositivos electrónicos para su uso común. Por ejemplo las nanopartículas tienen una mayor área superficial comparada con partículas grandes para un mismo peso. Esta única propiedad puede significar un menor consumo de materiales en una aplicación. Una mayor área superficial también significa que los materiales a escalas nanométricas son más reactivos que partículas de mayor tamaño para un mismo peso, expandiendo el área de trabajo de un mismo material. Por ejemplo el óxido de titanio que es un material ampliamente usado como pigmento blanco en pinturas y recubrimientos, se vuelve transparente a escalas nanométricas y esta característica es aprovechada para crear bloqueadores solares y recubrimientos transparentes resistentes a rayos UV[13]. Nanopartículas de oro recubiertas con proteínas cambian de color al ser dispersadas en soluciones de diferente pH, de manera que se pueden utilizar como sensores en el cambio conformacional de las proteínas[14]. El área de la nanotecnología no solo incluye el uso individual de materiales en esta escala, también la mezcla de estos con materiales de tamaño macroscópico genera materiales con propiedades enteramente diferentes a sus precursores iníciales.

Es de tal magnitud la oportunidad de desarrollo de la nanotecnología que la Fundación Nacional de Ciencia de los Estados Unidos (NSF) prevé que la nanotecnología sea una industria con un valor de 1 trillón de dólares para el año 2015, esto es el 10% del actual producto interno bruto de los Estados Unidos, razón por la cual el gobierno de este país incrementó el gasto en investigación y desarrollo de nanotecnología de 464 millones de dólares en 2001 a 982 millones de dólares en el año 2005. La mayor parte de los países industrializados están aportando actualmente una gran cantidad de capital económico y humano para el desarrollo de la nanotecnología (Gráfica 1). Aún cuando existe una amplia variación en inversión cabe destacar que países como China aunque invierte 5 veces menos

que Estados Unidos, tiene el doble de investigadores dedicados a este campo (1.3 millones de chinos contra 734,000 estadounidenses)[15].



Gráfica 1. Gasto mundial en 2003 en Millones de Dólares [15].

1.1.2 Enfoques de la Nanotecnología, "Top-Down" y "Bottom-Up"

Existes dos enfoques metodológicos en la fabricación de materiales a escala nanométrica; el primer enfoque: "Top-Down", sugerido por Richard Feynman, consiste en ir reduciendo el tamaño de las maquinas y/o componentes utilizados iniciando con un material a escala macroscópica terminando en escalas nanométricas, este tipo de procesos incluye molienda, cortar, atacar químicamente, y procesos tales como la fotolitografía que actualmente permite fabricar patrones y dispositivos de capa delgada de 45 nm de manera industrial, y en un futuro mediante el uso de litografía de UV extremo, se prevé poder disminuir el tamaño de los dispositivos a una escala menor a los 30 nm[16]. El segundo enfoque, denominado "Bottom-Up" fue presentado por K. Eric Drexler quien propone utilizar ensambladores moleculares para manipular átomos de manera individual[17]. Una parte fundamental de éste trabajo, es que proponía que era más fácil resolver el problema ingenieril de diseñar proteínas que se doblen de una manera previamente deseada a resolver el problema científico de predecir cómo se doblaran las proteínas naturales, dando la oportunidad de crear y utilizar sistemas de auto ensamble[18], aún cuando todavía se esté lejos de poder crear nano robots.

1.1.3 Litografía de capas delgadas por UV

Una forma en la que estos dos enfoques son integrados para la fabricación de dispositivos de capa delgada es la litografía por luz ultravioleta. Ésta es ampliamente utilizada en la industria para fabricar diodos, transistores y circuitos integrados[19][20][21][22]. Básicamente se utiliza la radiación UV para transferir patrones geométricos de una "máscara" a un polímero químicamente sensible a la luz UV, y este a su vez sirve para imprimir el patrón en un sustrato que es atacado químicamente, salvo la parte que está protegida por el polímero.

En la primera parte de la litografía se utiliza el enfoque Bottom-Up para depositar las capas del sustrato a utilizar yendo de espesores en angstroms hasta llegar inclusive a milímetros, esto es debido a que sería más costoso y difícil ir de una muestra de gran volumen y masa a tamaños menores[23]. Posteriormente para imprimir el patrón en el sustrato se ocupan herramientas y materiales en escala de milímetros y micras para poder imprimir los patrones a escalas nanométricas.

1.1.3.1 Métodos de depósito de materiales de capa delgada para litografía por UV

Las dos técnicas más comunes para depositar capas delgadas son: depósito físico de vapor o PVD por sus siglas en inglés (Physical Vapor Deposition) y el depósito químico de vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition). Existen tres pasos en la formación de cualquier depósito[23]:

1. Síntesis del material a ser depositado.
    a. Transición de una fase condensada (solido o líquido) a vapor.
    b. Para el depósito de compuestos, una reacción entre los componentes del compuesto, que pueden ser introducidos en forma de gas o vapor.
2. Transporte de los gases entre la fuente y el soporte donde serán depositados.
3. Condensación de los gases seguido del proceso de nucleación y crecimiento.

Existen diferencias significativas entre los dos procedimientos de transferencia de átomos antes mencionados. En CVD los tres pasos se llevan a cabo simultáneamente en el sustrato y no se pueden controlar de manera independiente. Si se fija un parámetro como la temperatura del sustrato (parámetro que gobierna la velocidad de depósito en CVD) las microestructuras resultantes y propiedades siempre resultaran las mismas. Por otro lado, en los procesos PVD los pasos pueden ser controlados de manera independiente de manera que existe un mayor grado de flexibilidad en el control de propiedades y estructuras. Dentro de estas dos técnicas existen variaciones (Figura 3) pero todas funcionando bajo el mismo principio.

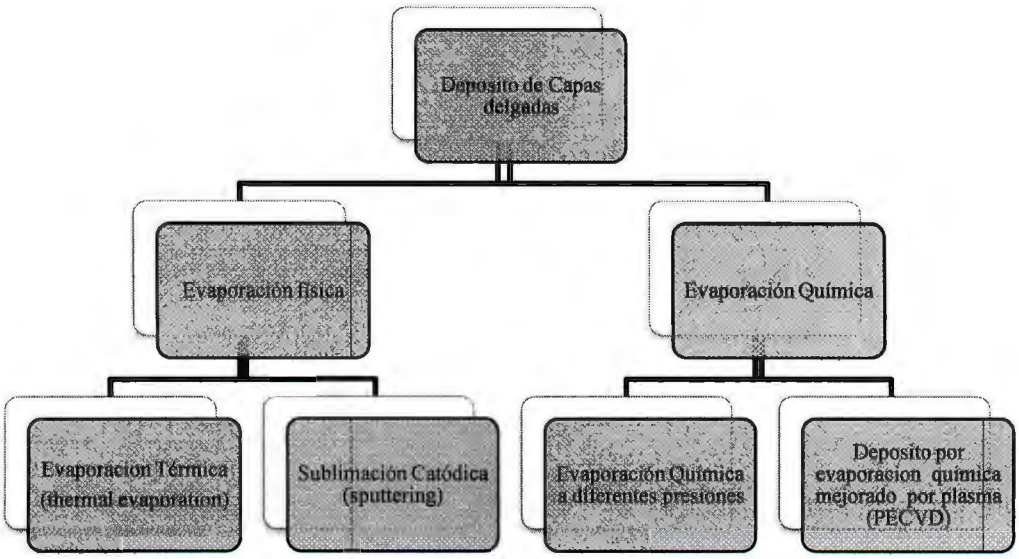


Figura 3.Variaciones en los depósitos de capas delgadas

1.1.3.2 PVD

Las principales variantes del método PVD son evaporación térmica y sublimación catódica, en la evaporación térmica los vapores son producidos de un material el cual es calentado por medio de una resistencia eléctrica, un haz de electrones o laser (Figura 4).El proceso se lleva a cabo entre 10^{-5} y 10^{-6} torr para permitir que los átomos lleven esencialmente una línea de

transporte sin colisiones hasta llegar al sustrato. Usualmente el sustrato está haciendo tierra es decir no está cargado.

En el proceso de sublimación catódica, iones positivos de gas (usualmente argón) bombardean el material objetivo también llamado cátodo donde los átomos de la superficie son físicamente despegados por una transferencia de momento por el átomo que lo está bombardeando. La sublimación catódica es un método ineficiente para inducir una transición del estado sólido a vapor, el costo puede ser de 3 a 10 veces el costo que la evaporación térmica[24].

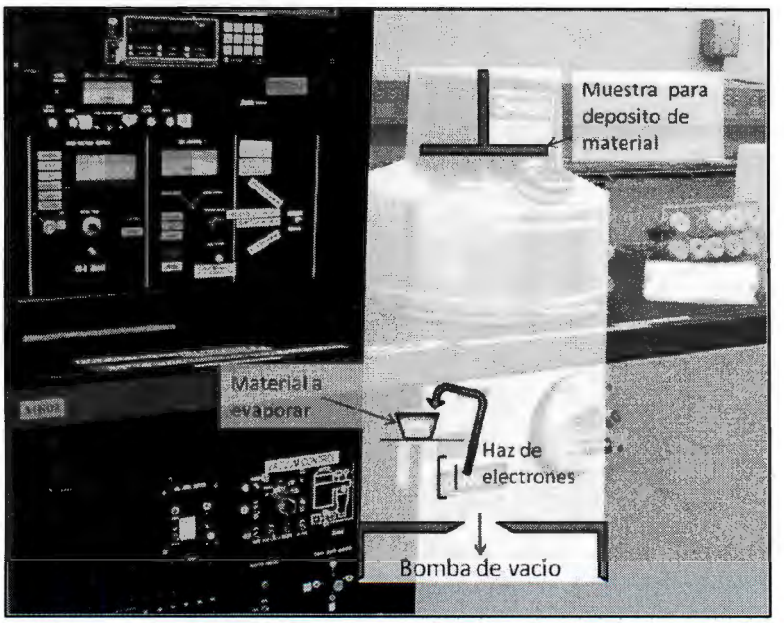


Figura 4. Ejemplo de PVD mediante haz de electrones.

1.1.3.3 CVD

La técnica CVD consiste en el depósito de moléculas debido a la reducción o descomposición química de vapores precursores que contienen el material a depositar[25][26]. Por lo general se ve acompañado de subproductos volátiles y especies de precursores que no reaccionaron. Esta técnica puede tener diferentes nombres o adjetivos asociados al proceso dependiendo de la presión a la que se lleve a cabo la reacción, atmosférica, a baja presión o en vacio, o si es mejorado por plasma. El depósito químico de vapor mejorado mediante plasma (Plasma

enhanced chemical vapor deposition. PECVD por sus siglas en inglés) permite activar y descomponer parcialmente las especies precursoras, el uso de plasma permite reducir la temperatura a la cual tiene que llevarse a cabo la reacción[27]. La Figura 5 presenta el interior de la cámara del equipo PECVD. Entre los materiales comúnmente depositados se encuentran el nitruro de silicio a temperaturas moderadas (350°C) y el dióxido de silicio, la razón principal para usar PECVD es que se puede variar la estequiometria de la capa resultante. De manera similar el sílice amorfo depositado por PECVD contiene una cantidad considerable de hidrogeno (30-40%) de manera que puede ser utilizado para la fabricación de celdas solares.

La técnica de PECVD también puede ser utilizada para depositar capas de polímeros. En este caso el vapor precursor es un monómero que se entrecruza en el plasma y en la superficie para formar la capa polimérica, estos presentan una característica peculiar de baja porosidad y cubren de una excelente manera la superficie del sustrato[28].

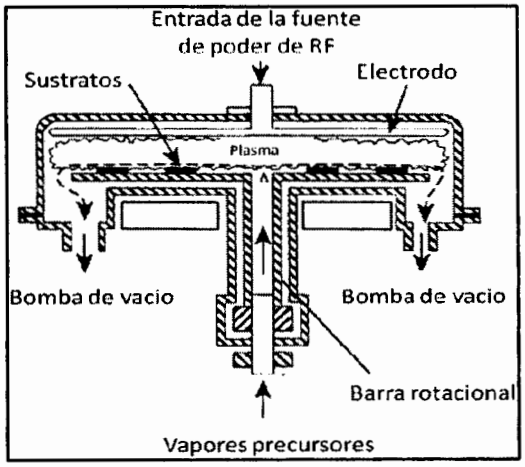


Figura 5. Esquema del depósito químico de vapor mejorado mediante plasma.

1.1.3.4 Impresión de patrones en un sustrato

Un claro ejemplo en el desarrollo del enfoque "Top-Down" es el uso de la litografía con radiación UV. Esta es ampliamente utilizada en la industria de manufactura de dispositivos de capa delgada, como diodos, transistores y circuitos integrados. Se utiliza la radiación UV para

transferir patrones geométricos de una "máscara" a un polímero químicamente sensible a la luz UV, esta es denominada "fotoresina" y se deposita en un sustrato para posteriormente con tratamientos químicos copiar el patrón en el sustrato que se encuentra debajo de la fotoresina. Si el revelado es "positivo" dejará el mismo patrón que el de la máscara utilizada, esto implica que la radiación UV descompone las cadenas poliméricas de la fotoresina volviéndola más soluble. De manera contraria, una fotoresina "negativa" dejará un patrón inverso al de la máscara utilizada, implicando que el material expuesto es polimerizado y más difícil de disolver en el revelador[29]. La forma en que funcionan estos tipos de revelado se muestra en la Figura 6.

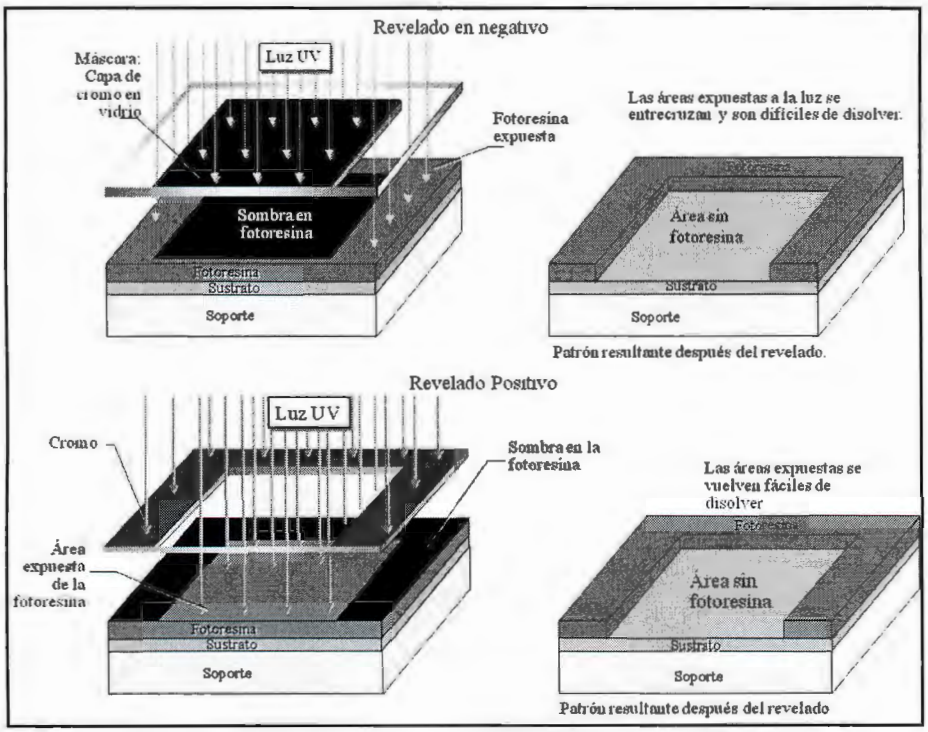


Figura 6. Ejemplo del funcionamiento del revelado en negativo y en positivo.

Los pasos generales para realizar litografía UV se describen en la Figura 7:

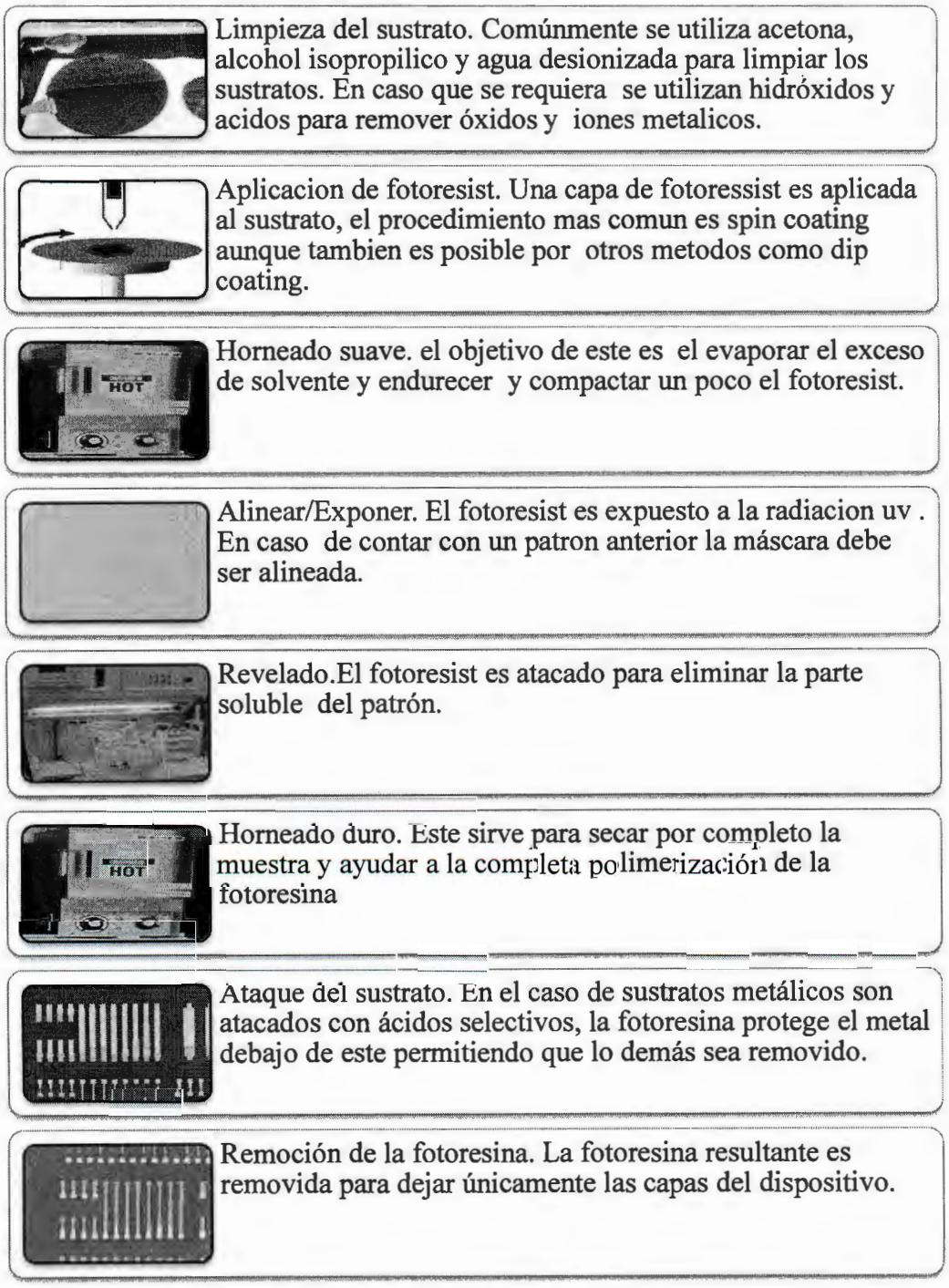


Figura 7. Pasos en el proceso de litografía por UV.

1.2 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son mezclas de materiales las cuales por lo menos una de las fases posee una, dos o tres dimensiones en el rango de menos de 100 nanómetros[30], estos materiales han surgido como alternativas a las limitaciones de compuestos con ambas fases en escala macroscópica, aunque aún no se tenga un conocimiento completo o dominio absoluto de estas propiedades y características[31]. La manera más común de clasificar un nanocompuesto es de acuerdo a la naturaleza de la matriz que lo forma:

- Nanocompuestos de matriz metálica
- Nanocompuestos de matriz cerámica
- Nanocompuestos de matriz polimérica

1.2.1 Nanocompuestos de matriz metálica.

En este tipo de nanocompuestos el volumen principal es ocupado por un metal. Las técnicas más comunes para el procesado de nanocompuestos de matriz metálica son pirolisis en espray[32], infiltración liquida del metal[33], solidificación rápida[34], técnicas de depósito por vapor (PVD, CVD) y métodos químicos que pueden incluir coloides y procesos de sol-gel[35]. Existen un amplio número de reportes de compuestos[36][37] de matriz metálica que han sido reforzados por nanotubos de carbono con diferentes técnicas desde el primer reporte en el 2002[38].

1.2.2 Nanocompuestos de matriz cerámica.

En este grupo la mayor parte del volumen es ocupado por un cerámico, es decir un compuesto ya sea del grupo de los óxidos, nitruros, boruros o silicatos por mencionar algunos. La mayoría de los casos presentan algún metal como material complementario. De la misma manera existen varios métodos para su preparación siendo las más comunes para este caso el método

convencional de sinterizado, precursores poliméricos[39], y de la misma manera que los nanocompuestos metálicos técnicas de depósito por vapor y métodos químicos como el procedimiento de sol-gel[40].

1.2.3 Nanocompuestos de matriz polimérica.

En este tipo de nanocompuestos la fase continua es un polímero. Las técnicas más comunes de procesado incluyen:

- Mezclado en solución[41][42] utilizando un solvente en el cual el polímero o pre polímero sea soluble y el refuerzo a utilizar se puedan empapar en el solvente.
- Mezclado y polimerización in-situ[43] de manera que no se utiliza ningún solvente y los refuerzos son mezcladas con el monómero antes de polimerizar.
- Métodos de sol-gel[44][45] de manera que se dispersan los refuerzos a usar en matrices sol-gel o la formación simultanea de redes orgánico/inorgánico.

Aún cuando no estamos conscientes de la importancia de los nanocompuestos de matriz polimérica, los primeros usos datan desde 1991 en el caso de la industria automotriz cuando La compañía de motores de Toyota uso nanocompuestos de arcilla y nylon-6 para crear coberturas plásticas para la cadena de tiempos[46]posteriormente, Chevrolet diseño puertas para sus impalas con nanocompuestos de poliolefinas termoplásticas, sin embargo, es importante reconocer que la investigación en este tipo nanocompuestos es muy amplia y abarca áreas como electrónica y computación, industria automotriz y aeroespacial, medicina, energía, medio ambiente e incluso en el campo militar[47].

El interés en este tipo de nanocompuestos en particular es debido a varias razones, primero se han observado combinaciones de propiedades sin precedentes en nanocompuestos de polímero. Por ejemplo, la inclusión de nanopartículas con sus ejes de aproximadamente el mismo tamaño, en termoplásticos y particularmente en los cristalinos, se puede observar un incremento en la resistencia a la tensión, el modulo de Young y la zona plástica en

comparación al polímero puro [48]. La permeabilidad del agua en la policaprolactona se reduce un orden de magnitud con la adición de 4.8% en volumen de silicatos[49]. Poliímidas con solo 2% de carga de arcillas muestran un decremento de 50% en la permeabilidad[50]. Muchos de estos compuestos son transparentes u ópticamente activos. La posibilidad de agregar los refuerzos durante la polimerización abre puertas a la posibilidad de un control sobre la morfología de dichos compuestos, aunque esta venga acompañada del reto de controlar las interfases entre el polímero y el refuerzo. Existen resultados que indican que la estructura y propiedades de la región interfacial son críticas para las propiedades del nanocompuesto. En termoplásticos se ha observado cambios en la cristalinidad[51], movilidad[52], conformación de las cadenas[53] e inclusive distribución de carga[54]. En polímeros entrecruzados existe una complicación mayor debido a cambios en el grado de entrecruzamiento debido a migración de partículas. Otra de las limitaciones importantes en el procesado de estos nanocompuestos es la dispersión de las cargas en la matriz. Para definir el estado de agregación de partículas en los nanocompuestos se utiliza el término distribución para describir la homogeneidad dentro de la muestra, y la dispersión describe el nivel de aglomeración. La Figura 8 ilustra las diferentes posibilidades a obtener:

A) Buena distribución pero mala dispersión
B) Mala distribución y mala dispersión
C) Mala distribución pero buena dispersión
D) Buena distribución y Buena dispersión

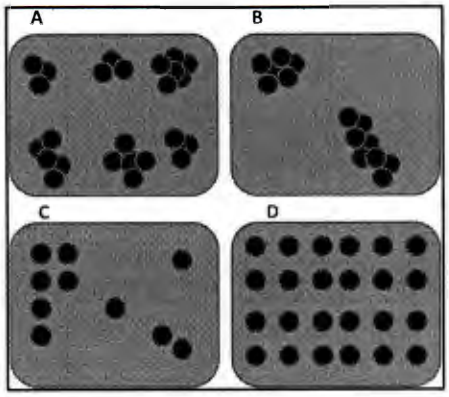


Figura 8. Diferencia entre distribución y dispersión.

Aunque es preferible dispersiones y distribuciones uniformes, la agregación de partículas puede ser ventajosa en algunas ocasiones, un ejemplo es en el caso de nanoalambres de CdSe funcionalizados con un ligando de alquenos en PMMA[55]. Debido a la incompatibilidad de los ligandos con el PMMA el sistema se separa en fases de PMMA y nanoalambres, si se le aplica un campo eléctrico a una solución de nanoalambres con PMMA los nanoalambres se alinean en dirección del campo eléctrico y a medida que se evapora el solvente las fases se separan. La tendencia a minimizar la energía interfacial entre los dominios lleva a un empaquetamiento cerrado de los nanoalambres en un arreglo hexagonal orientado de manera normal a la superficie de la película. Estos arreglos están siendo estudiados para su uso en celdas fotovoltaicas donde el empaquetamiento cerrado se utiliza para dirigir el posicionamiento de estos en un circuito[56].

1.3 Tipos de refuerzos en nanocompuestos de matriz polimérica.

A diferencia de refuerzos en escala micrométrica que en la mayoría de las ocasiones sirven como puntos de falla para fractura en los compuestos[57], los refuerzos en escala nanométrica mejoran la ductilidad y la dureza[58], también se ha demostrado que la adición de nanopartículas puede mejorar la resistencia eléctrica como en el caso de resinas epóxicas[59].

Los refuerzos utilizados en los nanocompuestos de matriz polimérica se clasifican primordialmente en tres categorías; nanopartículas con forma de plato que son materiales laminados típicamente con un espesor de aproximadamente un nanómetro. Fibras o tubos que tienen diámetros generalmente menores a los cien nanómetros y refuerzos tridimensionales que se encuentran con sus tres ejes relativamente en el mismo tamaño y su dimensión más larga es menor a cien nanómetros. Debido a que los materiales a escala nanométrica tienen una área superficial mucho más grande que su contraparte micrométrica para un mismo volumen, y ya que muchas de las características químicas y físicas dependen de las propiedades de la superficie[47] los materiales nanoestructurados tienden a tener propiedades diferentes que las presentadas por sus contrapartes micrométricas. Un ejemplo de los diferentes tipos de refuerzos utilizados de acuerdo a su forma se muestra en la Figura 9.

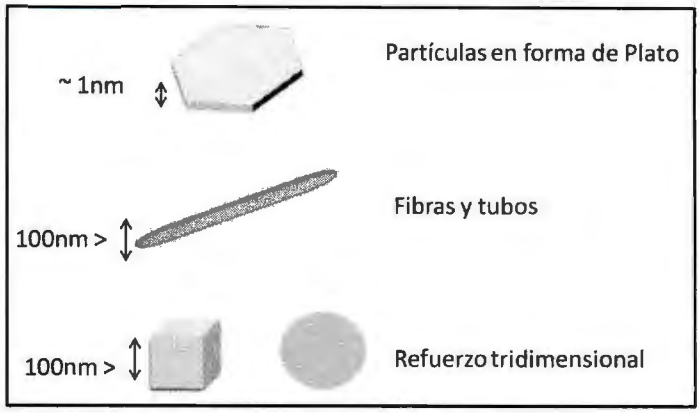


Figura 9. Clasificación de los tipos de refuerzos

1.3.1 Refuerzos de fibras de carbono

Las fibras de carbono son fibras o filamentos que consisten por lo menos de 92% (en masa) de carbón, y su estructura puede variar de cristalina, amorfa o parcialmente cristalina. Esto afecta a las propiedades que presentara la fibra de manera importante. Una alta cristalinidad, un bajo espaciamiento entre capa, una baja densidad de defectos y un alto nivel de alineación a lo largo del eje de la fibra generalmente resulta en un alta resistencia a la tensión, una baja resistencia eléctrica y una alta conductividad térmica. De acuerdo a la forma de procesamiento las fibras de carbono puede tener diferentes estructuras, para las fibras cristalinas pueden presentarse con las capas orientadas hacia el centro o con las capas dobladas. A su vez la fibra se presenta de manera amorfa si las capas se presentan de manera irregular[60].

A nivel industrial la fibra de carbono es producida a partir de uno de dos precursores, poliacrilonitrilo o chapopote, se forman fibras con estos precursores las cuales son carbonizadas desde 1000 °C hasta 3000 °C dependiendo de las especificaciones requeridas. La Figura 10 muestra el esquema de preparación de las fibras de carbono por medio de estos dos precursores. Existen métodos como crecerlas mediante vapor o electrospining sin embargo por el momento, estos métodos no permiten producción en grandes cantidades. Las fibras a partir

de PAN tienen menor conductividad térmica y eléctrica que las fibras obtenidas a partir de chapopote[61].

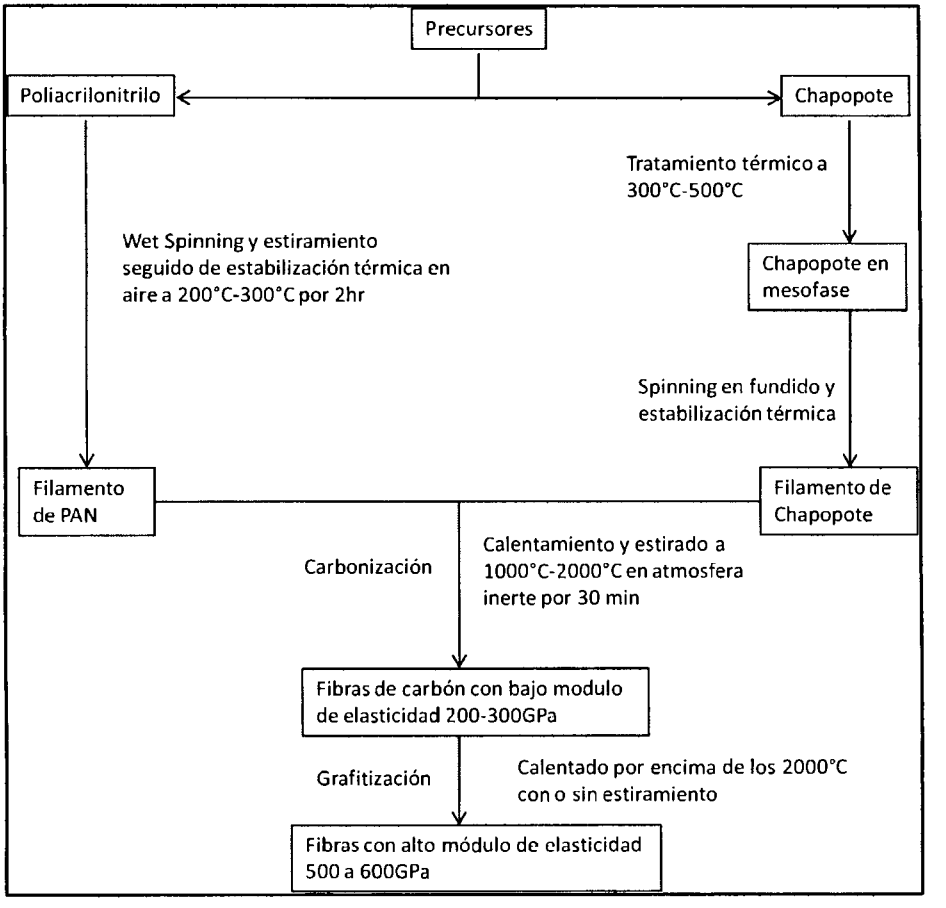


Figura 10. Diagrama de flujo de los métodos de obtención de fibras de carbono

En general las propiedades más atractivas de las fibras de carbono incluyen:

- Baja densidad
- Alta resistencia a la tensión
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Estabilidad térmica en ausencia de oxigeno hasta los 3000°C
- Estabilidad química en ácidos
- Alta conductividad térmica

- Baja resistividad eléctrica

Entre sus principales desventajas se encuentra:

- Presenta anisotropía
- La resistencia a la compresión es baja comparada a tensión
- Puede oxidarse y convertirse en gas al calentarse en atmosfera de aire arriba de los 400°C

Las fibras pueden presentar diferentes estructuras de acuerdo a como se acomoden las laminas de carbono en la fibra, las posibles estructuras dentro de la fibra se muestran en la Figura 11.

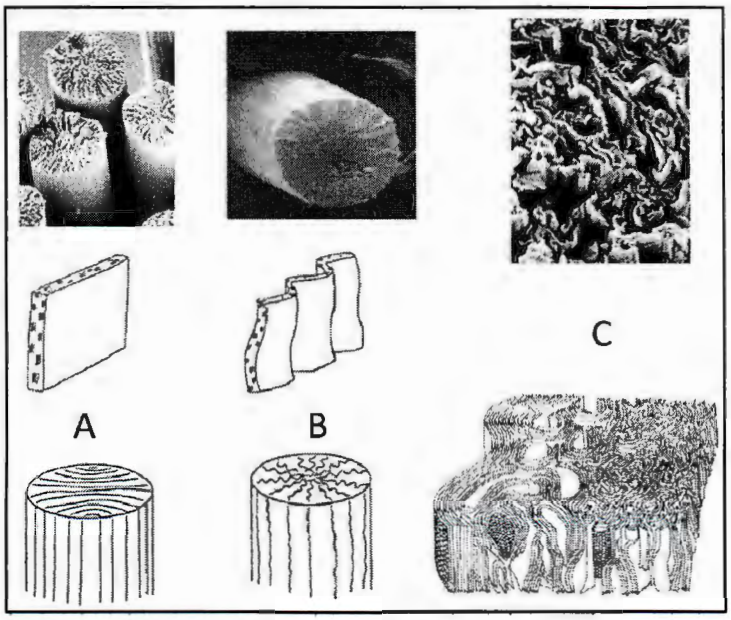


Figura 11. Diferentes estructuras de las fibras de carbono. [60]

La Tabla 1 muestra las propiedades de una nanofibra comercial (Pyrograf III según reporta el productor Applied Sciences Inc.). El modulo de elasticidad en tensión es 600 GPa, sin embargo se pueden encontrar valores desde 110GPa hasta 700Gpa. Se ha observado que el valor del modulo a tensión decrece con el aumento en el diámetro de las fibras[62].

Finegan y colaboradores estudiaron las propiedades mecánicas con la incorporación de fibras de carbono en polipropileno y encontraron que con un 15% en volumen el modulo a tensión y

la resistencia máxima a la ruptura del compuesto fueron de 4GPa y 70GPa, tres veces más que los valores correspondientes para el polipropileno solo[63].

Tabla 1.Propiedades de las fibras de carbono.

Propiedades	Fibras de Carbono
Diámetro (nm)	60-200
Densidad (g/cm^3)	1.8
Modulo a tensión (GPa)	600
Coeficiente de expansión térmica (10^{-6}/°C)	-1.0
Resistividad eléctrica (μΩ cm)	55

Bysten y colaboradores estudiaron como lo muestra la Figura 12 que la resistividad de varias muestras de fibras de carbono en función de la temperatura de 2 a 300°K. La resistividad eléctrica decrece con el incremento a la temperatura, esto es debido a que la densidad de carga incrementa con la temperatura, como sucede para cualquier carbono y grafito en general[64].

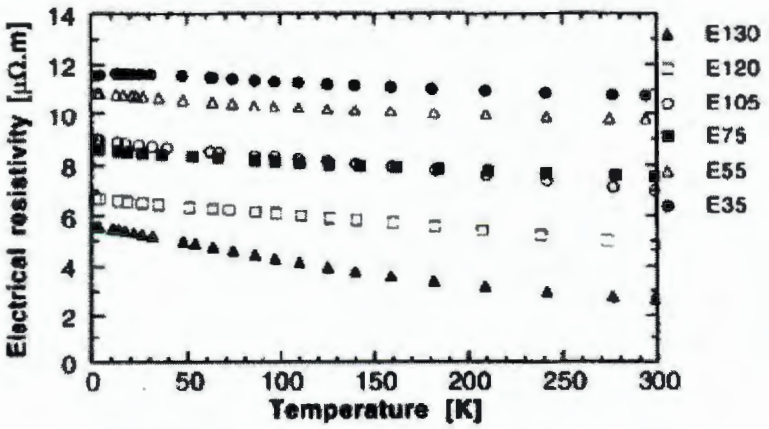


Figura 12. Relación de la resistividad de diferentes fibras con la temperatura.

1.3.2 Refuerzos tridimensionales, nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas han sido ampliamente usadas en forma de soluciones o coloides desde hace cientos de años para decoración y como pigmento. El primer ejemplo de un metal en escala nanométrica usado en piezas hechas por el hombre data del siglo quinto con la copa

de lycurgus que contenía nanopartículas de oro, Sin embargo, se le atribuye a Johann Kunchel el desarrollo de la primera técnica para crear vidrio color rubí, el cual presenta nanopartículas de oro en forma de coloides aunque fue Michael Faraday quien se percato de esto.

Es de consideración el hecho que aún cuando los mecanismos de funcionamiento y propiedades de las nanopartículas no están completamente entendidas, podemos encontrar su uso en sistemas mejorados de espectroscopia Raman[(65)], como modificadores de las propiedades eléctricas de las matrices que los contienen[(66)], como sensores[(67)], para la desulfuración de la gasolina[(68)], para pruebas inmunológicas[(69)] además de que cuentan con una amplia aplicación en la industria de los cosméticos.

Los sistemas de nanopartículas metálicas más ampliamente estudiado comprenden al oro y la plata materiales cuyas propiedades macroscópicas son profundamente conocidas, y aun cuando el potencial que tienen para aplicaciones es muy parecido, la plata posee ciertas ventajas ya que es más dura; la plata pura tiene la más baja resistividad eléctrica (1.47 $\mu\Omega$.cm) y la mayor conductividad térmica de todos los metales puros, además de que la diferencia de costo ente el oro y la plata han facilitado su mayor uso y estudio.

Aunque se considera que la mayoría de sus propiedades a escala nanométrica, son consistentes con las propiedades que presentan en tamaño macroscópico, existen algunas excepciones que dependen del tamaño y forma de las nanopartículas, brindando así el desafío y la oportunidad de cambiar ciertas propiedades del material cambiando estas características.

El oro por ejemplo, es muy popular por ser químicamente inerte, es uno de los elementos más estables y resistentes a la oxidación, sin embargo el descubrimiento de Haruta y sus colaboradores que las nanopartículas de oro servían como catalizadores[(70)] para la oxidación del CO, H_2, para la reducción del NO, la combustión catalítica del metanol y algunos otros ejemplos, resultó ser toda una sorpresa volviéndose un área importante de investigación en el potencial de este tipo de nanopartículas.

En cuanto a la plata las aplicaciones más investigadas además de las propiedades catalíticas al igual que el oro, son sus propiedades antimicrobiales [71] como por ejemplo en el combate a algunas levaduras, o la bacteria E. coli, obteniendo resultados promisorios en busca de la sustitución de antibióticos hacia los cuales las bacterias logran desarrollar resistencia y adaptabilidad. En este estudio Kim y colaboradores probaron también el uso de nanopartículas de oro sin obtener resultados satisfactorios, concluyendo que la capacidad antimicrobial es una característica específica de las nanopartículas de plata.

De la misma manera, existe un profundo estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata, debido al interés en sus características de interacción de la luz con las nanopartículas en el rango de luz visible ya que estas presentan un espectro de absorción. Cuando una nanopartícula es irradiada por la luz, el campo eléctrico oscilante ocasiona que la nube de electrones conductores oscilen (Figura 13) dando como resultado una absorción de un cierto rango del espectro de luz. Para nanopartículas significativamente menores en tamaño a la longitud de onda de la luz incidente, la absorción se produce en un estrecho rango de la longitud de onda.

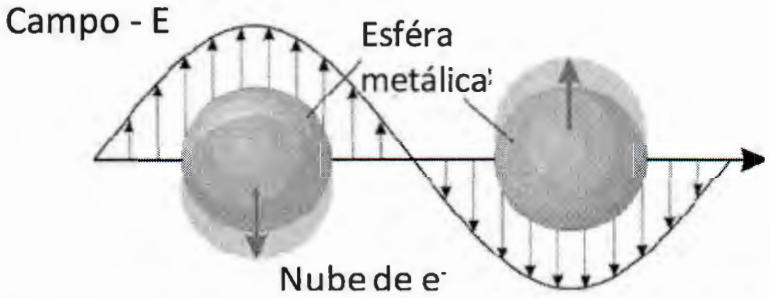


Figura 13.Ejemplificación del efecto de resonancia del Plasmón en la superficie.[72]

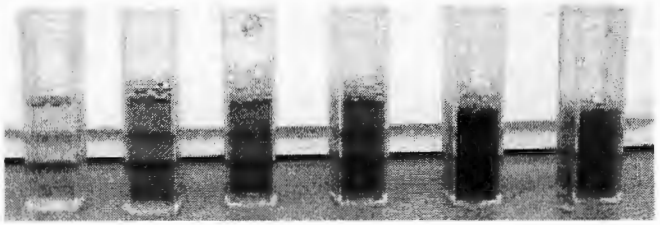


Figura 14. Efecto del fenómeno de resonancia del Plasmón de superficie en soluciones de plata con diferentes tamaños y formas[73].

Este efecto es conocido como resonancia del plasmón de superficie y debido a que este fenómeno es muy sensible a los cambios tanto en la forma y el tamaño de la partícula (Figura 14) como a la frontera de la superficie de la partícula con el medio que la rodea como por ejemplo con la adhesión de moléculas a la superficie del metal, este fenómeno es aprovechado ampliamente para el desarrollo de sensores[(67)(74)] y mejoras en espectroscopia Raman [(65)].

1.4 Polisiloxanos como matriz de nanocompuesto

Los polisiloxanos son polímeros inusuales ya que su estructura o cadena principal carece de carbono y está basada en los enlaces Si-O encontrados en los silicatos, debido a esto se consideran polímeros inorgánicos. El nombre de silicón o siliconas fue establecido por Frederic Kipping en 1927 quien al estudiar su caracterización los denominó erróneamente de esta manera creyendo que eran un símil de las cetonas y el Silicio se encontraba enlazado al Oxigeno por medio de dobles enlaces. Este tipo de polímeros se puede presentar como fluidos, resinas o elastómeros y tiene un amplio uso industrial, en el 2001 el mercado estadounidense produjo 400,000 toneladas en sus diferentes versiones. Su formula general es R_2SiO. (Ver Figura 15).

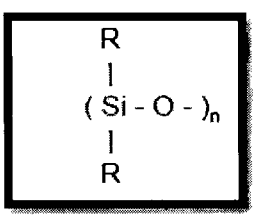


Figura 15. Formula general de los polisiloxanos.

El más común de estos es el polidimetilsiloxano el cual es un polímero lineal en estado liquido a temperatura ambiente aun para altos valores de *n* debido a su baja Tg; posee dos grupos metilo como sustituyentes, aunque estos grupos pueden ser también otros grupos químicos para dar origen a otros polímeros con diferentes características, por ejemplo los grupos metilo imparten hidrofobicidad, una mayor dureza y baja flamabilidad, mientras grupos aromáticos

imparten resistencia al calor y al desgaste, además de compatibilidad con materiales orgánicos. Por otra parte el uso de grupos vinílicos permite el entrecruzamiento.

La obtención del polidimetilsiloxano es a través de la hidrólisis de clorosilanos (Figura 16) principalmente dimetildiclorosilano[75]. Este se hidroliza en presencia de un exceso de agua formando una mezcla de clorohidroxi y dihidroxisilanos (llamados silanoles) que reaccionan entre ellos en un proceso de deshidratación y deshidroclorinación. El producto obtenido es una mezcla de oligómeros cíclicos y polisiloxanos lineales, este proceso se puede llevar a cabo en condiciones acidas o básicas dependiendo del peso molecular que se desee obtener. Esta mezcla de polímeros lineales y cíclicos puede ser utilizada directamente como fluidos para aplicaciones neumáticas o como lubricantes. Estos polímeros pueden formar redes tridimensionales para dar lugar a elastómeros por medio de reacciones de entrecruzamiento que generan enlaces químicos entre cadenas adyacentes. Existen varias formas de clasificación para los elastómeros generados con polisiloxanos; dependiendo de las condiciones utilizadas silicón se clasifican en vulcanizados a temperatura ambiente (RTV) o vulcanizados a alta temperatura (HTV) o de acuerdo a la reacción de entrecruzamiento puede ser por condensación o por adición.

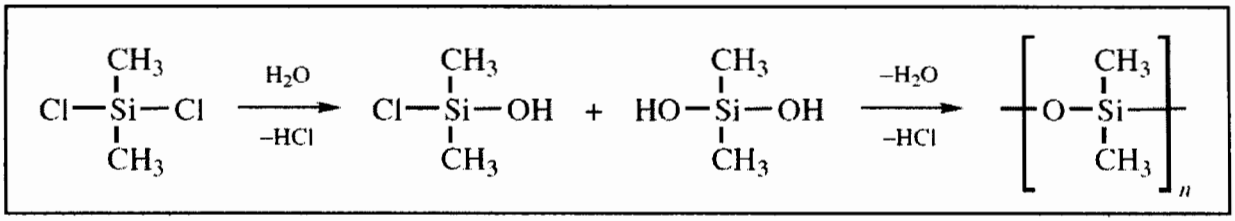


Figura 16. Hidrólisis de clorosilanos [75].

El método de entrecruzamiento a temperatura ambiente (RTV) más común es el que se usa con selladores de uso doméstico y el entrecruzamiento inicia una vez que el polímero sale del contenedor y entra en contacto con la humedad. Están formulados con siloxanos con grupos terminales que contienen dos radicales acetoxi el cual es hidrolizado para formar silanoles, los

cuales permiten una mayor condensación. De esta manera dos cadenas se enlazan y la reacción continúa con los grupos acetoxi restantes (Figura 17). Este tipo de entrecruzamiento requiere la difusión de la humedad dentro del producto y el curado tiene una dirección de la superficie exterior hacia adentro. Acido acético es obtenido como subproducto y esto origina problemas de corrosión en algunas ocasiones. Además de que la generación de subproductos lleva al encogimiento en el momento de curado aproximadamente de 0.5 a 1%.

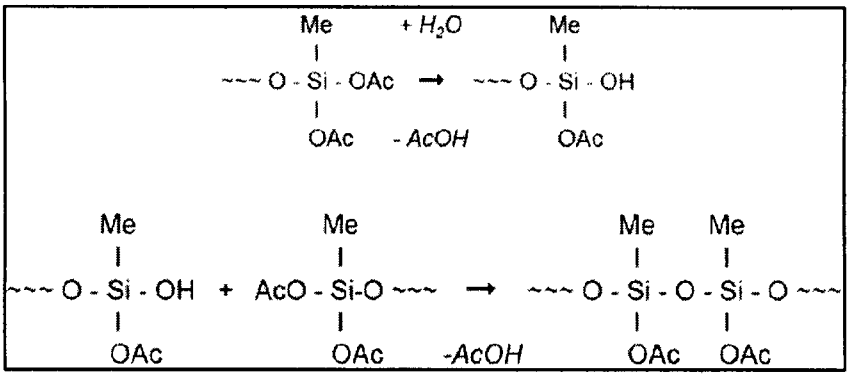


Figura 17. Entrecruzamiento por condensación.

El segundo tipo de vulcanizado a alta temperatura (HTV) la reacción de entrecruzamiento se lleva a cabo por adición (Figura 18), esto elimina el problema de encogimiento y la generación de subproductos (algunos de estos sistemas pueden entrecruzar en temperatura ambiente sin embargo los tiempos de entrecruzamiento son muy largos). En este proceso se utilizan polisiloxanos con grupos terminales vinílicos, los cuales se hacen reaccionar con grupos SiH en oligómeros para juntar las cadenas.

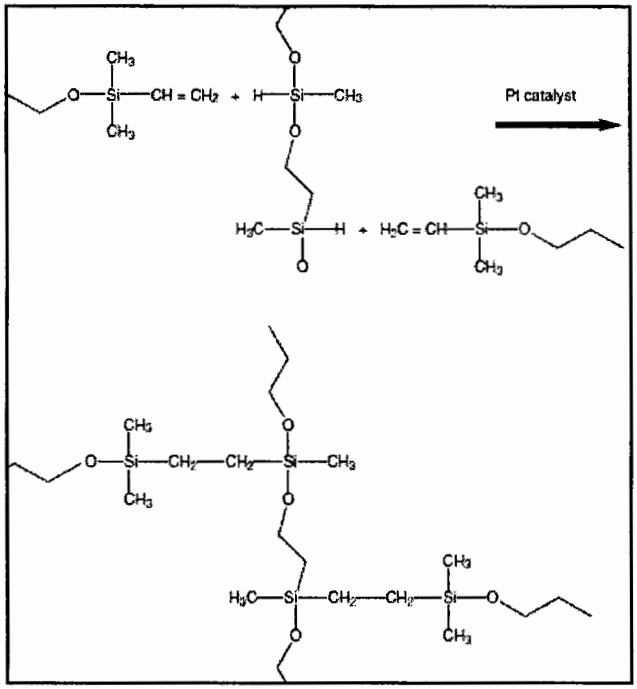


Figura 18. Entrecruzamiento por adición[76].

Este tipo de reacciones son comúnmente catalizadas por complejos de platino o rutenio, preferentemente organometales para mejorar la compatibilidad. La principal desventaja que presenta este tipo de sistemas, es que el manejo de estos productos debe ser con suma precaución ya que el catalizador puede reaccionar fácilmente con complejos donadores de electrones como aminas o compuestos de azufre inhibiendo la función de catalizador.

1.4.1 Principales propiedades del PDMS entrecruzado.

Las principales propiedades del PDMS entrecruzado se muestran en la tabla Tabla 2, debido a estas propiedades el PDMS tienen un amplio uso.

Tabla 2. Propiedades generales del PDMS entrecruzado[77].

Propiedades	Característica	Consecuencia
Óptica	Transparente, longitud de onda UV de corte de 240 nm, índice de refracción 1.4157, absorción del 0.04% y transmisión arriba del 90% en la región visible.	Transparente en la región visible, siendo homogéneo, lineal e isotrópico.
Eléctrica	Aislante, voltaje de colapso o falla de 2×107 V/m.	Permite incrustación de circuitos; no presenta fallas al abrir conexiones.
Mecánica	Módulo de Young ≈750 MPa (puede variar) coeficiente de Poisson 0.46 Módulo de corte entre 100kPa y 3MPa Tangente de pérdida ≪ 0.001 Dureza shore A 50	Adopta la forma de la superficie, facilidad de moldeado, y es reversible cuando se actúa sobre él al deformarlo.
Térmica	Aislante, conductividad térmica 0.2 W/(m×K), coeficiente de expansión térmica 310 μm/(m×°C).	Puede ser usado como aislante térmico, no permite disipación de calor resistivo de separación electroforética.
Interfacial	Baja energía libre superficial ~ 20/erg/cm2, 100% de elongación.	Las replicas son fácilmente removidas del molde, puede ser sellado reversiblemente en materiales que contienen soluciones acuosas en canales.
Toxicidad	No tóxico.	Puede ser implantado en vivo, no es irritante al contacto.

Una de las características más importantes del PDMS entrecruzado es su flexibilidad. Posee una gran habilidad para rotar a lo largo de los enlaces en su cadena principal, dos de las principales razones de esto es que el oxígeno en la cadena principal no presenta grupos laterales, además que sus átomos son muy pequeños y sin embargo poseen la capacidad de generar enlaces que permitan la continuidad de la cadena. Aparte de esto, el ángulo del enlace Si-O-Si es aproximadamente de 143° lo cual es mucho más amplio que el enlace tetraédrico usual que presenta un ángulo de 110°[78]. Aunado a esto, los enlaces Si-O-Si presentan una baja barrera torsional la energía para rotar en un enlace CH_2=CH_2 del polietileno es 13.8 KJ/mol sin embargo en el enlace Me_2SiO el valor se reduce a 3.3KJ/mol siendo casi una rotación libre.

Una de las cualidades que le proporcionan las características antes mencionadas al PDMS es su baja Tg la cual es la Tg mas baja reportada para un polímero común. En la Tabla 3 se muestran las Tg para diferentes polímeros.

Tabla 3. Valores de Tg para diferentes polímeros[79].

Polímero	Estructura	Tg (°C)
Polidimetilsiloxano	$[Si(CH_3)_2-O-]$	-130
Poliisobutileno	$[C(CH_3)_2-CH_2-]$	-73
Hule natural	$[C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-]$	-73
Polietilacrilato	$[CH(COOC_2H_5)-CH_2-]$	-24
Polipropileno	$[CH(CH_3)-CH_2-]$	-20

El PDMS presenta una alta resistividad eléctrica, en el rango de $1x10^{14}$-$1x10^{16}$ [76] tomando ventaja de esta propiedad utilizando el PDMS como aislante en circuitos y equipos eléctricos.

Entre otras aplicaciones de los polisiloxanos se encuentra su uso como sellador, antiespumante y estabilizador de espumas de poliuretano, adhesivos y etiquetas y en la fabricación de moldes.

1.5 Sensores

Un sensor tiene la función de convertir una variable física de entrada en una señal variable de salida[80]. Como se muestra en el esquema de la Figura 19.

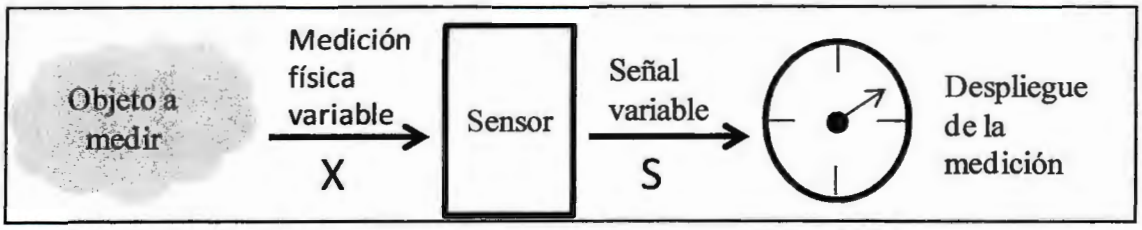


Figura 19.Modelo del funcionamiento de un sensor.

Dentro de las características más importantes de un sensor se encuentran las siguientes[81]:

Exactitud. La capacidad de brindar resultados cercanos al valor real de la cantidad medida. El valor real o ideal es el que se obtiene con una medición perfecta, sin embargo, los valores reales son indeterminados por naturaleza. La exactitud es determinada en un sensor mediante la calibración.

Error. Cualquier discrepancia entre el valor real de la cantidad medida y la lectura del instrumento se clasifica como error.

Precisión. La capacidad de brindar la misma lectura cuando se mide la misma cantidad de manera repetitiva.

Sensibilidad. Es la pendiente de la curva de calibración, ya sea constante o no dentro del rango de mediciones. Es deseable que los sensores tengan una alta y si es posible constante sensibilidad.

Linealidad. Describe que tan cercana es la curva de calibración a una línea recta. Indica en que extensión la sensibilidad del sensor es constante. La ventaja de una alta linealidad es que cuando la sensibilidad es constante solo debemos dividir la lectura por un valor constante (la sensibilidad) para determinar el valor de entrada.

Resolución. Es el valor mínimo necesario en el valor de entrada para poder detectar un cambio en la señal de salida.

La relación entre la variable física medida de entrada y la señal de salida para un sensor en específico se conoce como curva de calibración. Típicamente un sensor se calibra proveyendo un valor conocido de entrada y grabando el valor de salida. Los datos son graficados en una curva de calibración como se muestra en la Figura 20, en este ejemplo el sensor tiene una respuesta lineal para valores de entrada menores a X_0. Para valores de entrada mayores a X_0 la curva de calibración se vuelve menos sensible hasta que llega a un valor límite en la señal de salida la cual es conocida valor de saturación. La diferencia entre el valor mínimo y el valor

máximo que pueden ser confiablemente medidos por un instrumento determina su rango dinámico.

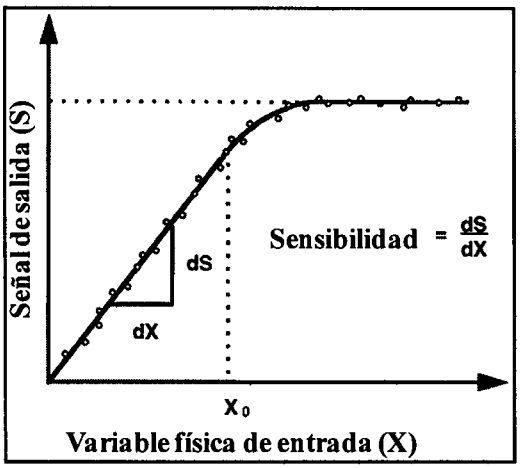


Figura 20. Ejemplo de curva de calibración.

1.5.1 Sensores táctiles, de fuerza y lectores de huellas digitales

Los materiales piezoeléctricos son ampliamente usados para el diseño de sensores tanto táctiles, de fuerza y lectores de huellas digitales. En la Figura 21 se puede observar una curva típica para un material que presenta estas propiedades. Se puede distinguir dos zonas principales siendo la primera la cercana a los 10 g de fuerza, donde existe un cambio abrupto en la conductividad. Esta región es principalmente usada en lectores de fuerza donde se aprovecha esta característica de encendido/apagado para diseñar interruptores en el caso de sensores de fuerza donde no se requiere una alta fidelidad en la representación del valor de fuerza y se utilizan solamente para indicar que un valor requerido de fuerza ha sido aplicado. También se utiliza en los sensores de huellas digitales para generar imágenes en blanco y negro de los valles y montañas de la huella dactilar. Para el caso de los sensores táctiles, los cuales se utilizan para medir una "distribución" de fuerzas utilizando un arreglo matricial de sensores o contactos, se utiliza la región lineal de la curva siendo para este caso

aproximadamente de los 30 g fuerza hasta los 9000 g fuerza donde empieza a saturarse la señal; los valores típicos de resistencia varían de 100 a varios de miles de ohms.

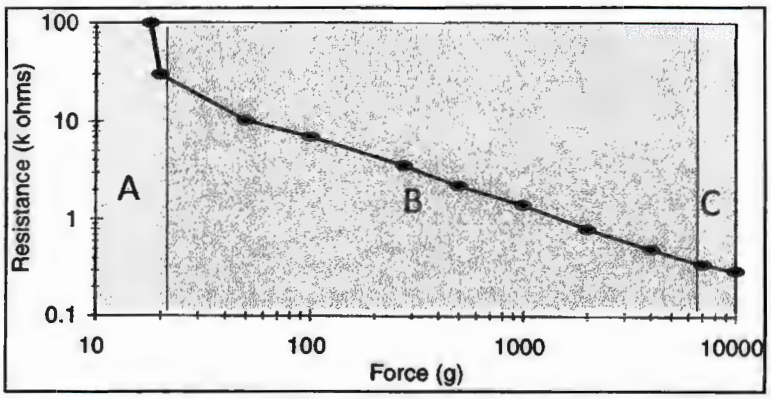


Figura 21. Curva típica para un sensor de fuerza [80]. A) región de cambio abrupto. B) región lineal. C) región de saturación.

De acuerdo a Papakostas y colaboradores, las especificaciones sugeridas para Sensores táctiles y lectores de huella digitales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4.Especificaciones sugeridas para sensores [82].

Especificaciones representativas paras sensores táctiles			
	Piel Humana	Sensor de huella digital	Sensor táctil
Resolución (mm)	2	0.1	0.1-10
Área del sensor (mm2)	25x25	13x20	10^2-10^7
Rango de fuerza del sensor (N)	0.4-10	interruptor	0.05-100
Linealidad	Moderada	-	Si
Temperatura de operación (°C)	-20 a 60	-10 a 45	-40 a 100
Deformable	Si	No	Si

1.5.2 El uso de polímeros y sus compuestos en sensores

El uso tanto de polímeros como de compuestos de matriz polimérica puede encontrar mercado y posibilidades de uso en áreas muy variadas, ejemplos de estas pueden ser sensores para consumibles electrónicos tales como controles de volumen o encendido y apagado, en el área automotriz para la detección de ocupantes en el asiento, para medir la tensión del cinturón de seguridad y para monitorear la presión y el desgaste de las llantas; es tan amplio el mercado que algunos sensores han encontrado lugar inclusive en el mercado de los colchones[(83)]. En algunos casos el polímero solo se utiliza como encapsulante y soporte del sistema, Hyung-Kew y colaboradores[(84)] realizaron un sensor capacitivo para utilizarlo como sensor táctil en robots como piel artificial, el uso de compuestos poliméricos podría simplificar el diseño de estos. En el área de sensores de huellas dactilares el uso de compuestos poliméricos ha ido a la par con el desarrollo de otras tecnologías buscando liderar el mercado. Dentro de las tecnologías disponibles podemos encontrar[(85)]:

- Lectores ópticos: los cuales se basan en la reflexión de la luz, los picos de la huella dactilar al hacer contacto con un prisma absorben la luz mientras que los valles no interfieren y esta se refleja de manera que un lector interpreta las señales obtenidas. Entre las principales desventajas que presentan es que son muy susceptibles a la grasa y suciedad en la superficie, además que las huellas dactilares pueden quedar marcadas y ser fácilmente falsificables, además de que requieren una gran cantidad de energía para operar.

- Lectores capacitivos: los cuales miden el cambio en la capacitancia la cual varía de acuerdo a la cercanía de la piel con el lector de manera que hay diferencias entre la capacitancia generada por los valles y los picos de la huella dactilar. La lectura de este tipo de lectores no es muy consistente debido a que la capacitancia puede variar en una misma huella dactilar debido a la humedad además que son susceptibles a descargas electrostáticas.

- Lectores térmicos: a diferencia de lo que se cree, estos se basan en el cambio de temperatura del material utilizado en el sensor y no en la temperatura del dedo o la huella ya que la diferencia entre la temperatura de los valles y los picos de la huella dactilar es prácticamente nula. Lo que miden este tipo de sensores es el cambio en la temperatura del material ya que al momento de hacer contacto los picos absorben calor del material más rápidamente que los valles ya que estos no hacen contacto directo y se encuentran separados por una capa aislante de aire, estos cambios son los que brindan la imagen de la huella. Uno de los principales problemas es el costo, además la estabilidad térmica se alcanza rápidamente de manera que la imagen desaparece rápidamente.

- Lectores basados en MEMS (micro electro-mechanical devices por sus siglas en inglés) tales como los usados por Hyung-Kew y colaboradores. Estos se basan en una estructura de diafragma el cual se flexiona y permite la medición en el cambio ya sea de resistencia eléctrica o capacitancia dependiendo del sistema. El principal problema de este tipo de sensores es la resolución que se puede obtener ya que por lo general solo se obtiene una imagen binaria (encendido/apagado) de manera que la información que se puede obtener es mínima.

- Lectores en base al ultrasonido. Aunque no son muy comunes hay propuestas para el uso de esta tecnología. Se basan en la diferencia de impedancia de los picos de la huella y el aire que se encuentra entre el sensor y los valles de la huella. Aunque la resolución es muy alta la mayor limitante para el desarrollo de esta tecnología como sensores de huellas es el alto costo y el gran tamaño que requieren este tipo de equipos, además que estos equipos requieren tiempo para poder realizar una lectura.

La Figura 22 muestra los esquemas del lector óptico y el lector capacitivo los cuales dominan el mercado actualmente.

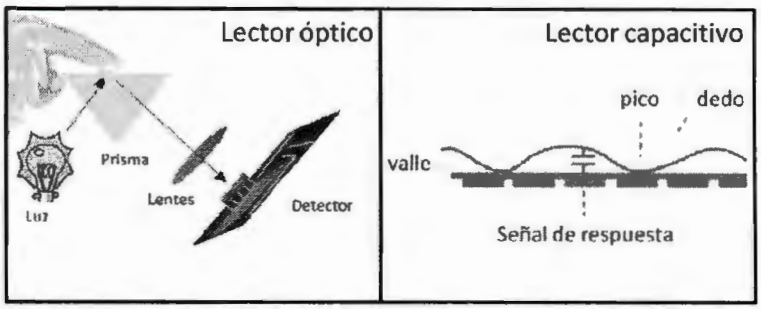


Figura 22. Esquema del funcionamiento de los lectores óptico y capacitivo.

Los sensores basados en materiales compuestos electroresistivos tienen una resolución similar a la obtenida con sensores capacitivos y prácticamente no se ven afectados por las condiciones del ambiente. El mayor problema con este tipo de sensores es al utilizar una capa protectora o encapsulante encima del material que funciona como sensor, la resolución disminuye ampliamente y la imagen puede ser borrosa de manera que el evitar usar un encapsulante sería ideal.

II. Justificación.

Existen actualmente en el mercado materiales que presentan propiedades eléctricas dependientes de la presión que pueden funcionar como sensores, y a su vez existen sistemas complejos para la detección de huellas digitales; sin embargo, el estilo de vida de la sociedad actual exige la creación de productos y materiales que puedan ser desechables y no sean dañinos al ambiente; de la misma manera en el ámbito comercial se busca encontrar materiales que puedan sustituir o realizar funciones de productos ya existentes pero a un menor costo de producción y de un forma más rápida y sencilla. Es por esto que en este estudio se presenta el diseño y la caracterización de materiales compósitos de matriz polimérica basados en PDMS; buscando crear una sinergia entre las principales propiedades tanto de la matriz como de las cargas aplicadas. El PDMS siendo un polímero altamente flexible brindara la posibilidad de un uso continuo y proporcionará la capacidad al material de ser sometido a ciclos de aplicación de presión sin que el material sufra fatiga o pierda sus propiedades mecánicas. El PDMS por si solo es dieléctrico sin embargo se busca que la plata y la fibras de carbono provean de los caminos de conducción necesarios para hacer que la resistencia eléctrica del material sea dependiente de la presión y de esta manera sea un potencial candidato de fácil producción y bajo costo para dispositivos sensores de presión y dispositivos lectores de huellas digitales.

III. Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis

El bajo módulo de Young del PDMS permitirá que se deforme lo suficiente para que exista un contacto entre las partículas embebidas en el PDMS, permitiendo una disminución de la resistencia eléctrica en el material. Aunque existen varios materiales elásticos que comparten estas propiedades, el PDMS tiene un amplio rango de temperaturas de trabajo, una menor Tg y mayor flexibilidad.

La incorporación de partículas de plata y de fibras de carbono brindaran los caminos de conducción eléctrica necesarios para disminuir la resistencia eléctrica del material y obtener un cambio lineal entre la fuerza aplicada y la resistencia eléctrica registrada.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar una membrana polimérica de PDMS reforzada con partículas conductoras como plata y fibras de carbono y evaluar los efectos de la incorporación de partículas en las propiedades finales del material obtenido. Diseñar un arreglo matricial de contactos eléctricos para evaluar la posible aplicación de las membranas como sensores de presión.

3.2.2 Objetivos particulares

- Preparar membranas poliméricas de PDMS reforzadas con partículas de plata y fibras de carbono buscando obtener un comportamiento lineal en la relación de resistencia vs. fuerza aplicada.

- Estudiar el efecto de la adición de las diferentes partículas en las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las membranas obtenidas.

- Diseñar un arreglo de contactos eléctricos en un sustrato de silicio y su preparación mediante técnicas de evaporación de materiales para evaluar los cambios en la resistencia eléctrica de las membranas preparadas.

- Evaluar la posible aplicación de las membranas de PDMS como sensores de fuerza y táctiles en un arreglo matricial de contactos eléctricos.

IV. Parte experimental.

4.1 Diagrama general.

El esquema general de la metodología experimental del presente trabajo se muestra en la Figura 23. En este se incluye la síntesis de nanopartículas de plata, la preparación de compuestos de polidimetilsiloxano con nanopartículas y micropartículas de plata así como compuestos de polidimetilsiloxano con fibras de carbono; llevando a cabo paralelamente las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. Adicionalmente se fabricaron contactos para pruebas eléctricas junto con un arreglo matricial de para su aplicación en sensores de presión.

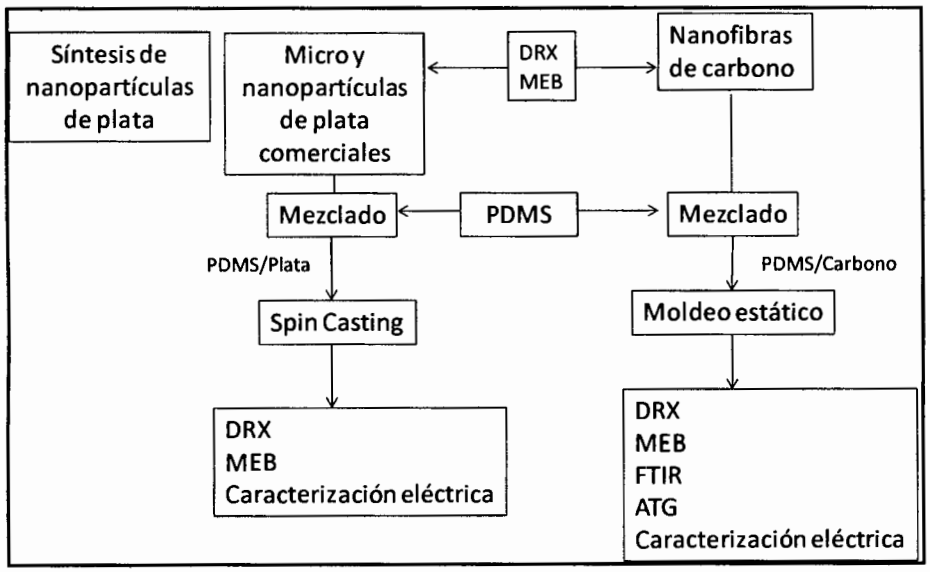


Figura 23. Metodología experimental general.

La fabricación de contactos para la caracterización eléctrica y el arreglo matricial de contactos se llevó a cabo en un cuarto limpio clase 10,000; esto significa que no contiene más de 10,000 partículas de un tamaño mayor a 5 μm por cada pie cúbico de aire.

4.1.1 Reactivos

Todos los reactivos fueron usados directamente como se recibieron del proveedor sin una posterior purificación. Los reactivos utilizados se enlistan a continuación:

- Acetona. Grado reactivo ACS pureza 99.5%.
- Agua desionizada mediante equipo de filtración por ósmosis inversa Barnsted RO.
- Alcohol isopropílico. Grado reactivo ACS pureza 99.5%
- Aluminio. American Elements pellets de ultra alta pureza 99.99%.
- Ciclohexano. Sigma-Aldrich. Grado reactivo ACS pureza 99%.
- Cromo. American Elements pellets de ultra alta pureza 99.99%
- Disolvente de aluminio. Transene tipo A. Ácido fosfórico.
- Disolvente de cromo. Cyantek CR3. Ácido perclórico.
- Disolvente de oro. Action Tek GE-6. Ioduro de potasio.
- Dodecilamina. Fluka. Grado reactivo ACS pureza 99.5%
- Etanol. Sigma-Aldrich. Pureza 95%.
- Fibras de carbono marca Nanoamor Inc., con diámetro externo de 200 nm – 500 nm y longitud de 10 μm – 40 μm., con una pureza de 95%.
- Formaldehído. Solución de 37% de peso en agua. Sigma-Aldrich. pureza 99%.
- Fotoresina Microposit S1813.
- Nitrato de plata. Sigma-Aldrich. Grado reactivo ACS pureza 99%.
- Nitrógeno. En forma de gas N_2.
- Obleas de silicio con diámetro de 4". Espesor de 350 – 600 μm. Grado Prueba.
- Oro. American Elements pellets de ultra alta pureza 99.99%
- Plata. Micropartículas marca Nanoamor Inc., con tamaño de partícula en un rango de 1.5 μm. a 2.5 μm., y una pureza de 99.95%.
- Plata. Nanopartículas marca Nanoamor Inc. Tamaño de partícula promedio de 35 nm, con una pureza de 99.5%.
- Polidimetilsiloxano. Kit Sylgard 184 de la marca Dow Corning. Este kit consta de II partes siendo la parte I una mezcla de polidimetilsiloxano con terminaciones vinílicas y

una pequeña cantidad de catalizador en base Platino. La Parte II es un agente de curado el cual consta de oligómeros de dimetil-metilhidrosiloxanos. La Figura 24 muestra la estructura química de los dos componentes principales de este kit.

- Revelador Microposit MF319.
- Tolueno. Fischer Scientific. Grado reactivo ACS pureza 99.5%.

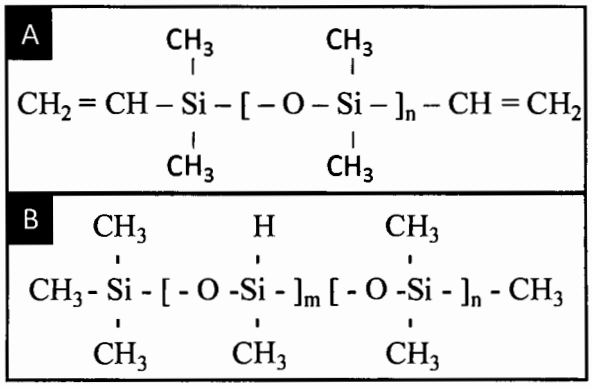


Figura 24. A) Estructura de la parte I. Polidimetilsiloxano con terminaciones vinílicas. B) Estructura de la parte II. Oligómeros de metilhidrosiloxanos.

4.1.2 Equipo utilizado

- Agitadores magnéticos
- Balanza analítica
- Cajas petri de 9 cm de diámetro.
- CEE Spin Coater
- Depositador químico mejorado por plasma, Uniaxis PECVD
- Equipo de filtración Barnsted RO.
- Evaporador por haz de electrones, CHA 50 E-gun Vapor deposition
- Evaporador térmico de Parileno marca SCS
- Horno de calentamiento
- Impresora de Contacto Karl Suss MA6B
- Limpiador ultrasónico cole palmer EW-08893-21

- Mascaras con patrones de impresión
- Matraces Erlenmayer 25, 50, 100 y 1000 ml
- Microscopio óptico Leica INM 200
- Modulo para revelado marca CPK
- Parrilla de agitación magnética
- Perfilómetro Veeco Dektak VIII
- Pipetas de 5 y 10 ml y Pasteur
- Procesador ultrasónico cole palmer EW-04714-51
- Sustratos de vidrio 2.5x2.5cm
- Technics Reactive Ion Etcher
- Vaso de precipitado 50ml

4.2 Síntesis de nanopartículas de plata

Para la síntesis de nanopartículas de plata se utilizó un método [86] que consta de la reducción de nitrato de plata con una enamina a temperatura ambiente. El esquema general del procedimiento se muestra en la Figura 25.

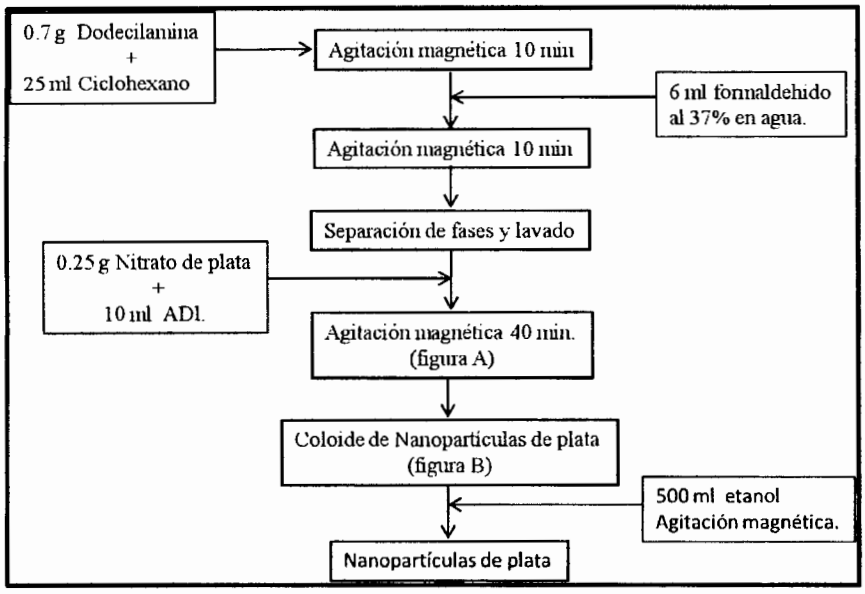


Figura 25. Esquema del procedimiento para la obtención de nanopartículas.

El procedimiento se describe a continuación: Se pesaron 0.7 gr de dodecilamina se pesaron con 25 ml de ciclohexano se pusieron en un matraz erlenmayer de 50 ml para disolver la dodecilamina en el ciclohexano por medio de agitación magnética durante 10 min. Posteriormente 6 ml de formaldehído al 37% de peso en agua, se agregaron a la solución y se agitó nuevamente por 10 min a temperatura ambiente. Se obtuvieron dos fases; Una fase acuosa de color blanco en la parte inferior que es el formaldehido sin reaccionar y una fase orgánica transparente con el ciclohexano y el formaldehído que reaccionó con la amina en la parte superior. La fase acuosa se desechó y a la fase restante se le añadió 15 ml de agua desionizada y se volvió a agitar por 10 min. Este último procedimiento se realizó 7 veces con el propósito de lavar por completo y remover en su totalidad el formaldehido sin reaccionar. Después se le agregó lentamente 0.25 gr de nitrato de plata disueltos en 10 ml de agua desionizada y se dejó en agitación durante 40 min durante esta agitación la muestra fue cambiando de color transparente a rojo y después a café oscuro. En esta reacción se obtuvieron las nanopartículas de plata en forma de coloides suspendidas por la dodecilamina en el ciclohexano. Posteriormente para precipitar las nanopartículas se agregó el coloide obtenido a 500 ml de etanol en agitación magnética. En la Figura 26 se muestran los diferentes pasos del procedimiento. Para evaluar un posible cambio en el tamaño de partícula obtenida se varió la cantidad de amina utilizando 0.2 g, 1.5 g y 2.6 g respectivamente.

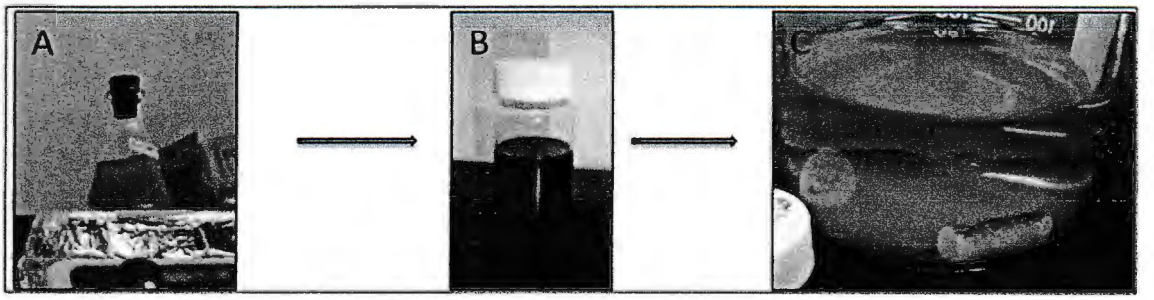


Figura 26. A) Reacción de la dodecilamina con el formaldehido y el nitrato. B) Solución coloidal obtenida de nanopartículas de plata. C) Nanopartículas de plata precipitadas.

Aún cuando el procedimiento para la obtención de nanopartículas fue exitoso, las cantidades de material obtenido fueron muy pocas de manera que se optó por comprar las partículas para tener la cantidad necesaria para preparar las membranas.

4.3 Preparación de Membranas de PDMS con los diferentes refuerzos

A continuación se muestra en la Figura 27 el diagrama de flujo para la preparación de membranas con partículas de plata y con fibras de carbono.

Figura 27. Diagrama de flujo para la preparación de membranas con las diferentes cargas.

4.3.1 Membranas de PDMS con partículas de plata

Se formaron mezclas de 5 g de peso variando la concentración de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 1.

El PDMS y el agente entecruzante del kit Sylgard 184 se mezclaron manteniendo la relación de 10 partes de PDMS por 1 parte de agente de entrecruzamiento de acuerdo a las especificaciones del producto. Posteriormente las nanopartículas se añaden a la mezcla del

PDMS y el agente de curado, esta mezcla fue agitada durante 15 min en una parrilla de agitación magnética a temperatura ambiente.

Esta mezcla se introdujo en una cámara de vacío durante 30 min con el objetivo de extraer el aire generado por la agitación y evitar que éste generara burbujas y cavidades en la membrana durante el proceso de curado. La mezcla fue depositada en sustratos de vidrio con un tamaño de 2.5x2.5 cm por medio de spin coating a 350 rpm durante 60 s., los sustratos se limpiaron previamente por sonificación en acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada durante 5 min. respectivamente para remover cualquier impureza orgánica de la superficie del sustrato. Por último, se realizó el entrecruzamiento del material en un horno a 110°C durante 30 min.

Para la mezcla de PDMS con micropartículas de plata se tomaron solamente las concentraciones de 20% como límite inferior y 70% como límite superior para efectos comparativos con las membranas con nanopartículas, además para las membranas con micropartículas se probaron diferentes velocidades en el spin coater siendo éstas: 350, 700, 1050 y 1400 rpm durante 60 s. para evaluar el cambio en los espesores de la membrana.

Tabla 5. Concentraciones utilizadas para las membranas de PDMS con nanopartículas plata.

Porcentaje de plata con respecto al peso total.	Plata (gr.)	PDMS (gr.)	Entrecruzante (gr.)	Peso total (gr.)
5%	0.25	4.318	0.4318	
12%	0.60	4.0	0.40	5
20%	1.0	3.636	0.3636	4.999
30%	1.5	3.181	0.3181	4.999
50%	2.5	2.272	0.2272	4.999
60%	3.0	1.818	0.1818	4.999
65%	3.25	1.590	0.1590	4.999
70%	3.50	1.363	0.1363	4.999

4.3.2 Preparación de membranas de PDMS con fibras de carbono

Para la mezcla de PDMS con fibras de carbono se prepararon membranas con concentraciones de 1%, 3%, 5% y 7% en peso de fibras de carbono, de acuerdo a la Tabla 6. Se mezcló el PDMS con el agente entrecruzante en envases de 25 ml previamente lavados. A la mezcla de PDMS con agente entrecruzante, se le agregó 10 ml de tolueno y fueron mezclados en la parrilla magnética durante 10 min para disolver el material en el tolueno. Las fibras de carbono se agregaron lentamente en agitación magnética. Posteriormente, esta solución se agitó con un procesador ultrasónico durante 30 min para dispersar las fibras en la solución. El material obtenido se vació en cajas petri de 9 cm de diámetro con el objetivo de obtener las membranas deseadas por moldeo estático. El material fue sometido a un tratamiento térmico de 110°C durante 30 min para llevar a cabo el entrecruzamiento. Por último se cortaron muestras de 2.5 cm x 2.5 cm con un exacto.

Tabla 6. Concentraciones utilizadas para las membranas de PDMS con fibras de carbono.

Concentración con respecto al peso.	Fibras de Carbono	PDMS	Entrecruzante	Peso total.
1%	0.05 gr	4.5 gr	0.45 gr	5.0 gr.
3%	0.15 gr	4.409 gr	0.4409 gr	4.999 gr.
5%	0.25 gr	4.318 gr	0.4328 gr	4.999 gr.
7%	0.35 gr	4.227 gr	0.4227 gr	4.999 gr.

4.4 Preparación de los contactos para caracterización eléctrica

En la Figura 28 se muestra el diagrama de flujo para la preparación de los contactos para la caracterización eléctrica, el cual consta de 5 pasos principales los cuales son descritos a continuación de manera general.

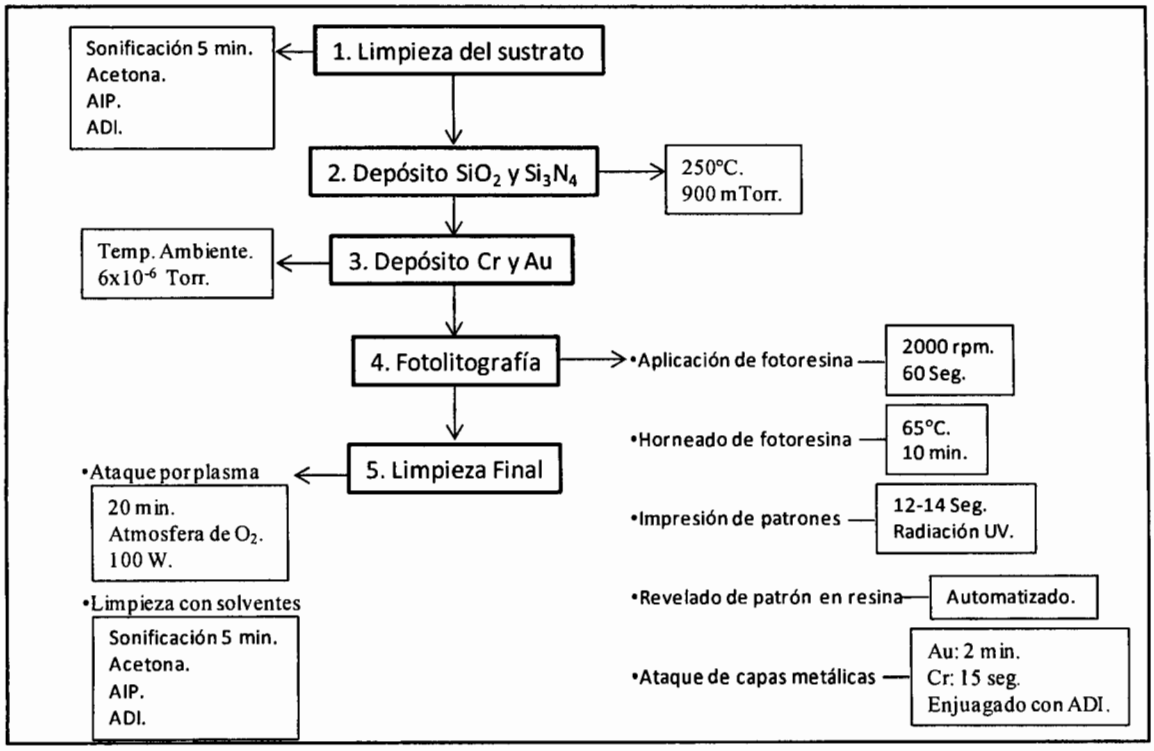


Figura 28. Diagrama de flujo para la preparación de contactos de caracterización eléctrica.

Paso 1. Limpieza de Sustrato. Se utilizaron obleas de silicio como sustrato las cuales fueron puestas en un baño ultrasónico durante 5 min. en acetona y subsecuentemente durante 5 min. en alcohol isopropílico. Se secó con nitrógeno, puesta en un flujo de agua desionizada durante 5 min. y nuevamente secada con nitrógeno.

Paso 2. Deposito de óxido de silicio y nitruro de silicio por medio de depósito químico de vapor mejorado por plasma. Se depositaron 10 nm de óxido de silicio y 500 nm de nitruro de silicio. La capa de nitruro de silicio se utilizó como capa dieléctrica entre el sustrato y los contactos metálicos a depositar y el óxido de silicio funciona como promotor de adherencia entre el sustrato y el nitruro de silicio.

Paso 3. Depósito de capas metálicas. Por medio del equipo de depósito por evaporación con haz de electrones CHA 50 se depositaron 10 nm de cromo como promotor de adhesión entre el nitruro de silicio y la capa de oro a ser depositada. Posteriormente se procedió a depositar una

capa de oro con espesor de 100 nm. El espesor de la capa fue controlado en tiempo real por el equipo introduciendo, antes de iniciar el depósito, los valores de densidad de material y una proporción Z preestablecida para cada material. Los valores de densidad y proporción Z para el cromo y el oro se muestran en la Tabla 7. Para corroborar el espesor obtenido de las capas metálicas se utilizó un perfilómetro Veeco Dektak VIII.

Tabla 7. Valores de densidad y proporción Z para el cromo y el oro.

Material	Densidad (g/cm^3)	Proporción Z
Cromo	7.20	0.305
Oro	19.3	0.381

Paso 4. Fotolitografía. Mediante esta técnica se imprimieron los patrones de los contactos eléctricos. Para esto se aplicó una capa de fotoresina a la oblea por medio de "Spin Coating" a 2000 rpm durante 60 s. El sustrato fue calentado a 65°C durante 10 min. en un horno para eliminar los solventes y endurecer la capa de la fotoresina. Una vez endurecida la capa, el patrón de los contactos fue impreso por medio de radiación UV en la fotoresina. Para todos los casos el tiempo de exposición a la radiación UV osciló entre los 12 a 14 segundos.

Posteriormente, se llevó la muestra al módulo de revelado marca CPK el cual definió el patrón de la máscara en la fotoresina de manera automatizada. Con el patrón impreso se procedió al ataque de los metales para remover las partes metálicas indeseadas en el sustrato. Se sumergió primero el sustrato en 10 ml del disolvente de oro diluido con 90 ml de agua durante 2 min. Posteriormente se limpió en una corriente de agua desionizada durante 3 min con el fin de eliminar cualquier residuo del producto y evitar reacciones indeseadas con el disolvente de cromo. El sustrato fue puesto en el atacante de cromo Cyantek CR3S durante 15 s. y después enjuagado durante 3 min. en un flujo de agua desionizada. Para corroborar la completa remoción de las capas metálicas la oblea se observó en un microscopio óptico Leica INM 200.

Paso 5. Limpieza final. Se procedió a remover la fotoresina residual utilizando ataque por plasma en atmósfera de oxígeno a 100 mTorr y 50 W de potencia durante 20 min. Por último, la muestra se lavó nuevamente en acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada con el procedimiento de limpieza anteriormente descrito. Los contactos eléctricos obtenidos se muestran en la Figura 29.

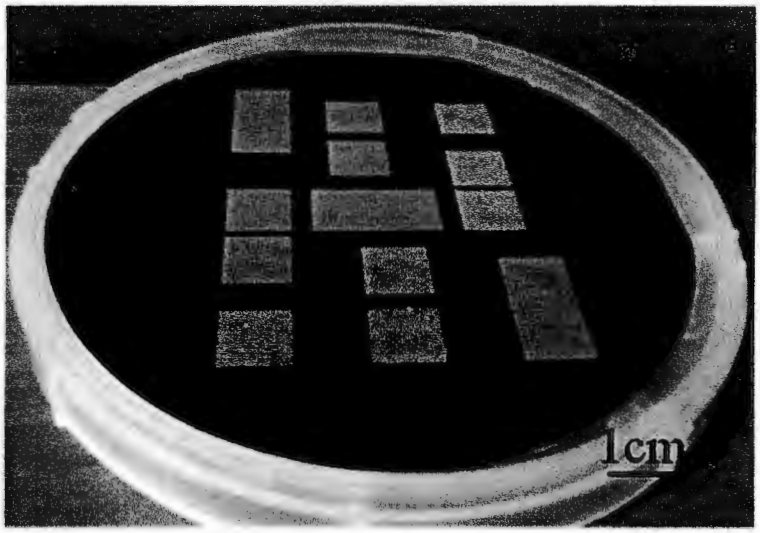


Figura 29. Contactos para mediciones para caracterización preliminar eléctrica.

4.5 Preparación de arreglo matricial de contactos eléctricos para sensores de presión

La metodología general para la preparación del arreglo matricial de contactos eléctricos se muestra en la Figura 30 y se describe a continuación.

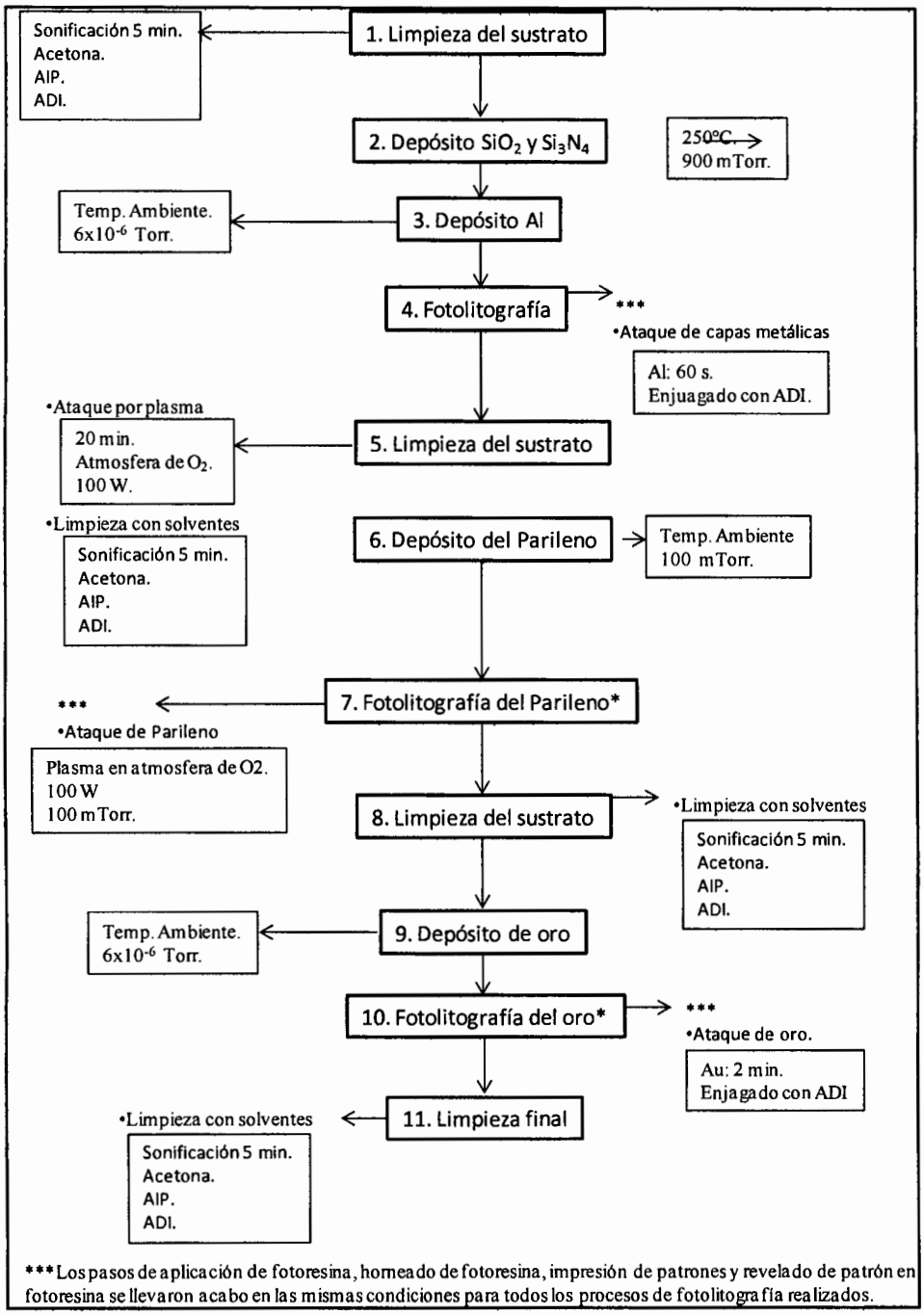


Figura 30. Metodología para la preparación de contactos.

Paso 1. Limpieza del sustrato. Se utilizó el mismo procedimiento descrito en la sección 3.5 para el caso en ésta etapa.

Paso 2. Depósito de óxido de silicio y nitruro de silicio. Se utilizó el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para este paso en la sección 3.5. Depositando también 10 nm de óxido de silicio y 500 nm de nitruro de silicio.

Paso 3. Depósito de una capa metálica de aluminio. Se depositó una capa de aluminio de 100nm., utilizando la técnica de depósito por haz de electrones. Los valores introducidos para el cálculo del espesor utilizados fueron para la densidad 2.70 g/cm^3, y para la proporción Z 1.08. En la Figura 31 se presenta el sustrato antes y después de haber sido depositado el aluminio.

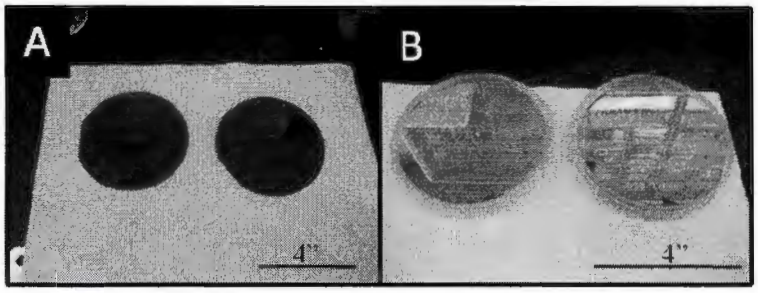


Figura 31. Sustratos A) Antes del depósito de aluminio B) Después del depósito de Aluminio.

Paso 4. Fotolitografía de la capa de aluminio. Se utilizaron los pasos descritos anteriormente de aplicación de fotoresina, horneado de fotoresina, impresión de patrones y revelado del patrón en la fotoresina los cuales son comunes a todos los procesos de litografía hasta llegar al ataque del aluminio. Este se llevo a cabo con el disolvente de aluminio Transene tipo A sumergiendo la oblea en éste durante 90 s. La Figura 32 muestra la máscara utilizada y el patrón a imprimir.

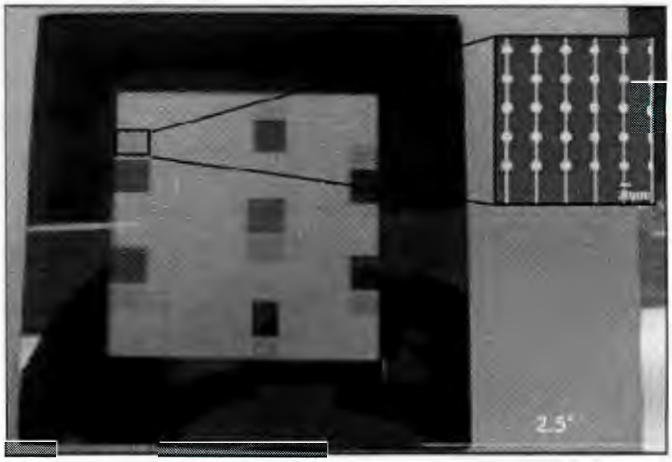


Figura 32. Máscara para impresión de patrón en aluminio.

Paso 5. Limpieza del sustrato. Se limpió la oblea con ataque de plasma en atmosfera de oxígeno durante 20 min. a 100 W de potencia y una presión de 100 mTorr posteriormente por sonificación con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada para remover cualquier residuo de fotoresina. La Figura 33 muestra las obleas antes y después de la remoción de la fotoresina.

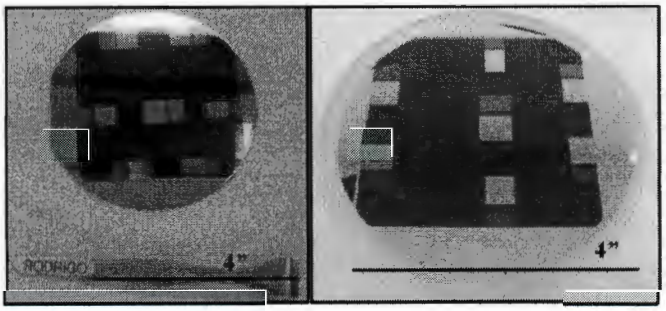


Figura 33. Capa de aluminio después de haber sido atacada. A) Con capa de fotoresina. B) Fotoresina removida.

Paso 6. Depósito de la capa de parileno. Una vez teniendo la muestra sin residuos de fotoresina, se le aplicó la capa de parileno el cual funciona como dieléctrico entre las diferentes capas, el espesor a depositar fue de 100 nm. La Figura 34 muestra el equipo y las obleas a utilizar. El parileno fue depositado a temperatura ambiente a una presión de 0.1 Torr.

Para establecer el espesor a depositar se utilizan tablas preestablecidas de peso del parileno introducido al equipo contra el espesor a obtener.

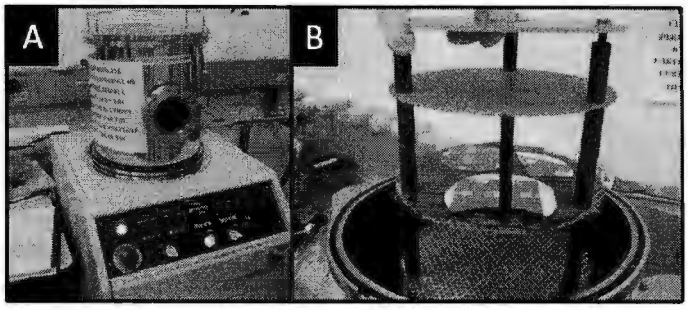


Figura 34.Equipo para depósito de la capa de parileno. A) Vista externa del equipo. B) Sustratos en portamuestras para iniciar el proceso de depósito.

Paso 7. Fotolitografía de la capa de parileno. Para este proceso se repiten los pasos básicos de fotolitografía descritos anteriormente en la sección 3.5 los cuales incluyen la aplicación de una capa de fotoresina, la impresión del patrón en la foto resina por medio de radiación UV, el revelado en el módulo CPK y por último el ataque al parileno, para esto se utilizó un ataque con plasma en atmosfera de oxígeno a 100 W de potencia y una presión de 0.1 Torr. El ataque se realizó durante 2 min.

En la Figura 35 se muestra el patrón de la máscara utilizada para el proceso de fotolitografía del parileno, de manera que la única parte de parileno removida es aquella que esta sobre los contactos de aluminio.

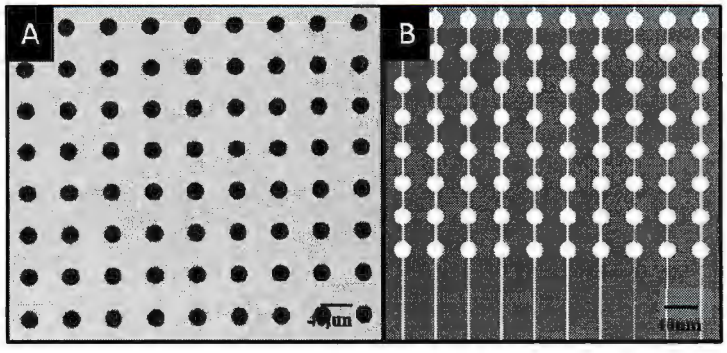


Figura 35. A) Patrón de la máscara para el parileno. B) Contactos de aluminio con parileno.

Paso 8. Limpieza del sustrato. Para la eliminación de la fotoresina en este paso, solo se utilizó sonificación en acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada durante 5 min. respectivamente. Para evaluar que no hubiera residuos de fotoresina se observó la muestra en un microscopio óptico.

Paso 9. Depósito de la capa metálica de oro. Para este paso se utilizó el mismo procedimiento anteriormente descrito para el depósito de oro por haz de electrones.

Paso 10. Fotolitografía del oro. Se realizó el mismo procedimiento para la fotolitografía del oro descrito en el paso 4 para la fabricación de contactos para caracterización eléctrica omitiendo el atacante de cromo. La máscara utilizada para esta capa se muestra en la Figura 36. De manera que el contacto central queda arriba de los contactos de aluminio y quedan aislados por la capa dieléctrica del contacto circular externo.

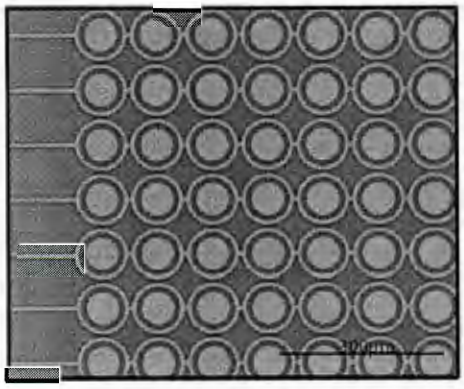


Figura 36. Patrón de la máscara para el contacto de oro.

Paso 10. Limpieza final. La limpieza final se llevó a cabo únicamente por medio de sonificación ya que el uso de ataque de plasma además de remover la fotoresina removería consigo el parileno. El sustrato fue sumergido en baño ultrasónico de acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada durante 5 min. en cada uno. Los contactos finales obtenidos se muestran en la Figura 37 junto con un esquema de corte transversal de los contactos.

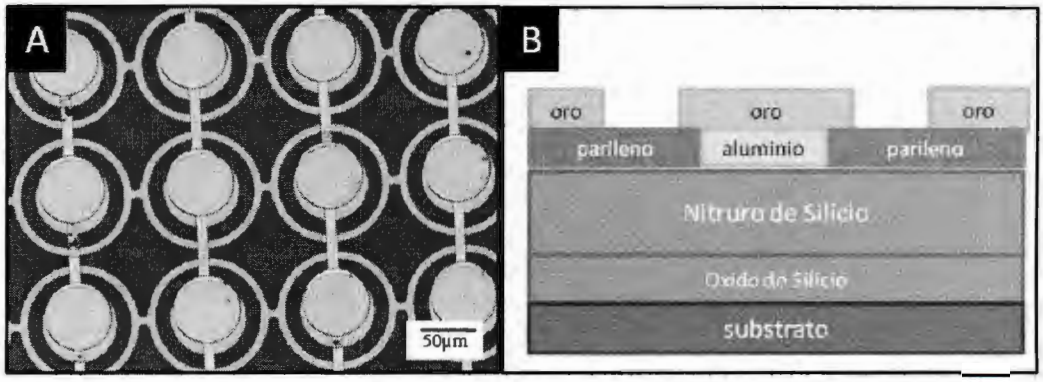


Figura 37. A) Contactos finales obtenidos. B) Esquema del corte transversal de los contactos.

4.6 Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

El equipo utilizado fue un difractómetro Rigaku Ultima III, el intervalo de barrido utilizado para la medición de las muestras fue de 30°- 80° en la escala 2θ para las membranas con partículas de plata y 10°- 80° en la escala 2θ para las membranas con fibras de carbono. Se utilizó una velocidad de 0.02°/s, la radiación empleada fue de Kα del cobre que tiene una longitud de onda de 1.54 Angstroms, se uso una potencia de 25 mA y 35 kV. Para las muestras de PDMS blanco y PDMS con 1% de fibras de carbono se utilizó un difractómetro siemens D5000. Con esta técnica se identificaron las fases cristalinas presentes en los diferentes materiales usados.

Espectroscopia de Raman

Las mediciones de micro-Raman se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Dilor Labram, equipado con un microscopio cofocal, usando 20 mW de potencia y un laser

operando a 514.5nm (línea verde). En este equipo se observaron los enlaces de las fibras de carbono y su interacción con el PDMS.

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés)

El espectrofotómetro utilizado fue un Nicolet magna 5500. Las muestras fueron evaluadas por este equipo en el modo de reflexión total atenuada (ATR). El intervalo de frecuencia utilizado para las muestras estudiadas fue de 4000-600 cm^{-1}. Este equipo se utilizó para analizar la pureza de las fibras y para evaluar interacciones entre las fibras de carbono y el PDMS.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 40. Se utilizó un detector de electrones secundarios. La distancia de trabajo varió de 11 mm a 3 mm. El voltaje de aceleración fue de 18 kV para las fibras de carbón, 5kV para la membrana con 20% en peso de nanopartículas de plata y 15 kV para todas las otras muestras. Este equipo se utilizó para examinar la morfología del material obtenido, evaluar el tamaño y características de las partículas y de las fibras. También se pudo evaluar la dispersión de estas en la matriz polimérica. Así como la determinación de los espesores de las membranas obtenidas.

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Se utilizó esta técnica para llevar a cabo un análisis elemental de las fibras de carbono y para realizar un mapeo composicional de las membranas de PDMS con plata. El análisis se realizó con un voltaje de aceleración de 12 keV y una magnificación de 250X. Para el mapeo se utilizó un tiempo de mapeo de 300 s. y para el microanálisis 30 s. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Para la medición de ATG se utilizó un TA Instrument Q500. Se pesaron aproximadamente 10 mg de las muestras para después colocarlas en el equipo de ATG, se evaluó la muestra de temperatura ambiente hasta 600 °C en flujo de gas nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y posteriormente para evaluar de los 600 °C a los 800 °C se utilizo flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Esta técnica se utilizó para conocer el comportamiento térmico del material.

Caracterización eléctrica (Resistencia)

Para caracterizar eléctricamente las membranas obtenidas se realizó un diseño de contactos utilizando una estructura de prueba que consiste en dos electrodos con una separación de 2.5 cm sobre una capa de óxido de silicio para evitar que haya un camino de conducción; la membrana se pone sobre estos dos contactos mientras un multímetro conectado a los contactos mide la resistencia eléctrica del material. Se le aplicó presión a la membrana utilizando un medidor de presión DILLION GL el cual tiene una resolución de 0.05 N y una capacidad de lectura de hasta 100 N de manera que el multímetro pueda registrar las mediciones de resistencia eléctrica a diferentes presiones aplicadas. Para aislar la punta del medidor de fuerza de la membrana y de los contactos de oro se utilizó una capa gruesa de papel entre la punta del medidor de fuerza y la membrana la cual hizo la función de aislante. La Figura 38 muestra el equipo y un diagrama de su funcionamiento.

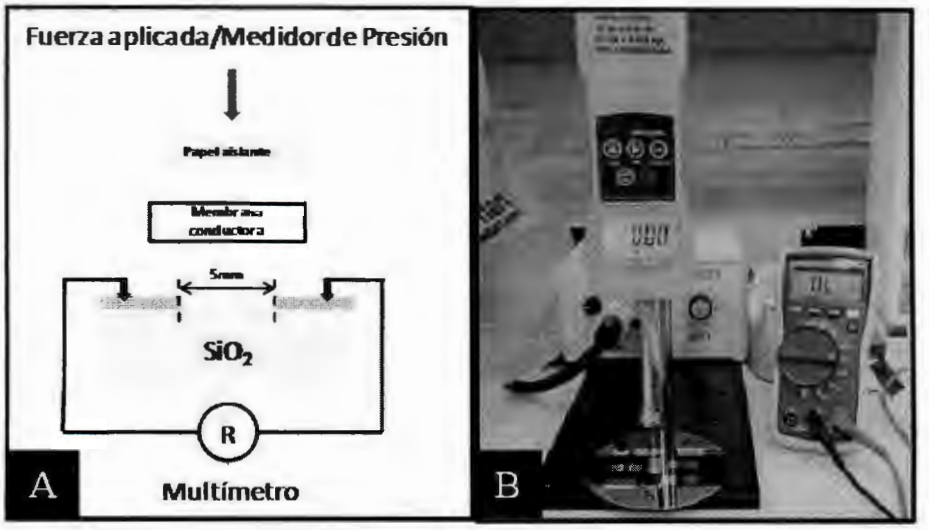


Figura 38. A) Esquema del funcionamiento del equipo. B) Equipo utilizado.

Posteriormente para evaluar el posible uso de las membranas en dispositivos sensores de presión se utilizó el arreglo matricial poniendo la membrana en la parte superior de este arreglo de manera que la membrana sirviera como puente de conducción eléctrica entre el contacto interno y el contacto externo. El diagrama del funcionamiento y la forma de tomar las medidas se muestran en la Figura 39.

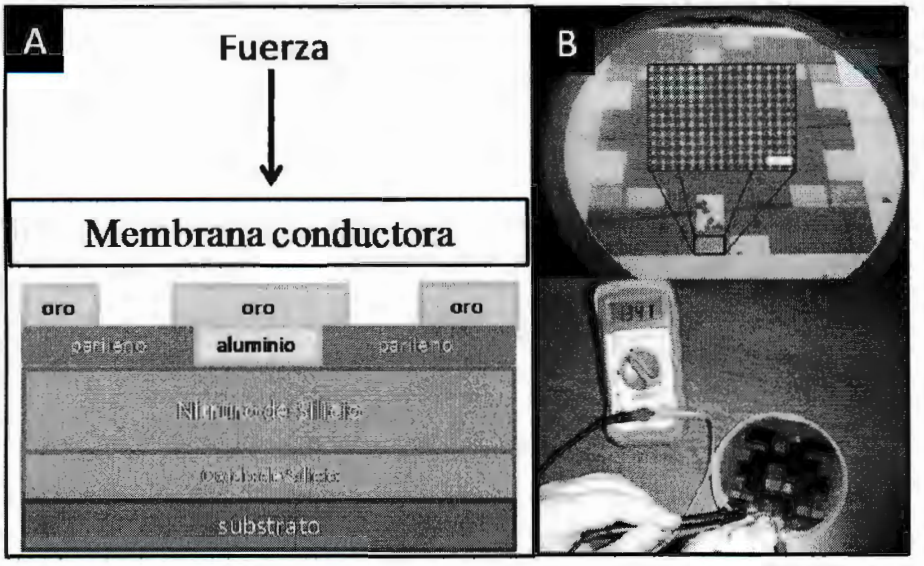


Figura 39. A) Diagrama del funcionamiento de los contactos. B) Equipo utilizado.

Resultados y discusiones.

5.1 Caracterización de partículas de plata y fibras de carbono

La caracterización de las partículas de plata y las fibras de carbono se llevó a cabo por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

5.1.1 Caracterización de las nanopartículas de plata

Las nanopartículas utilizadas fueron adquiridas del proveedor Nanoamor Inc. El cual reporta un tamaño promedio de partícula de 35 nm con una pureza de 99.5% y geometría esférica. En la Figura 40 se presenta la micrografía de MEB de las nanopartículas de plata. Como se observa, las nanopartículas presentan una geometría principalmente elíptica y las mediciones obtenidas por medio de esta técnica difieren a las proporcionadas por el proveedor; el análisis de MEB revela tamaños que varían de 40 a 100 nm de eje mayor y de aproximadamente menos de 30 nm de eje menor. Las mediciones se realizaron con el software del equipo de MEB.

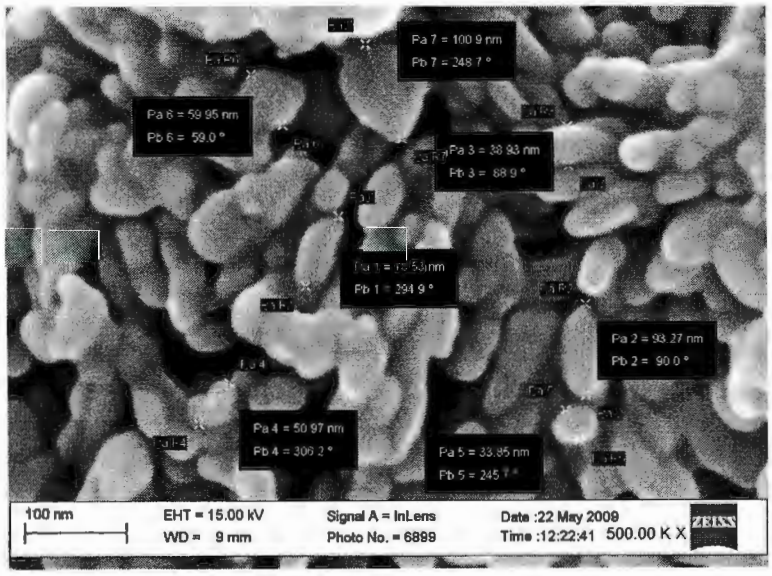


Figura 40. Foto de MEB. Nanopartículas de plata comerciales.

Además de la geometría y los tamaños de partícula se observó (Figura 41), que las nanopartículas se encontraban altamente aglomeradas. Estos aglomerados presentaron tamaños de 1.5 μm a 2 μm, esas mediciones fueron hechas de la misma manera que las mediciones para el tamaño de nanopartícula.

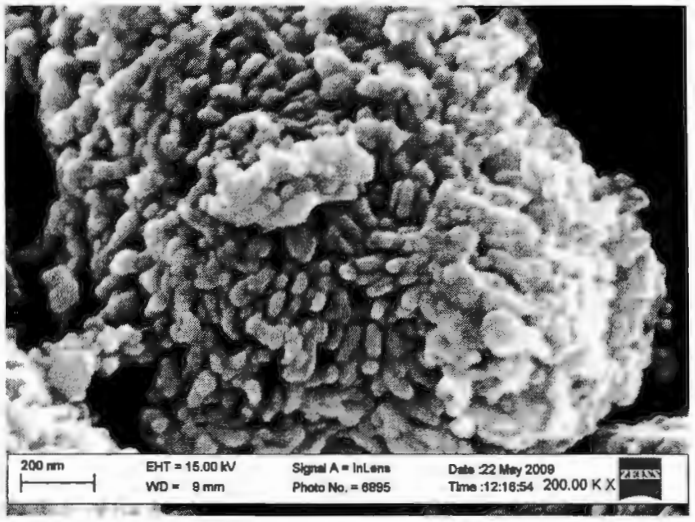


Figura 41. Foto de MEB aglomerados de nanopartículas.

Para conocer la estructura cristalina de las nanopartículas de plata, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X, los resultados se muestran en la Figura 42, se observan cuatro picos localizados a 38.1°, 44.2°, 64.3° y 77.3°, que corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220), y (311) de la plata con una estructura cúbica centrada en las caras.

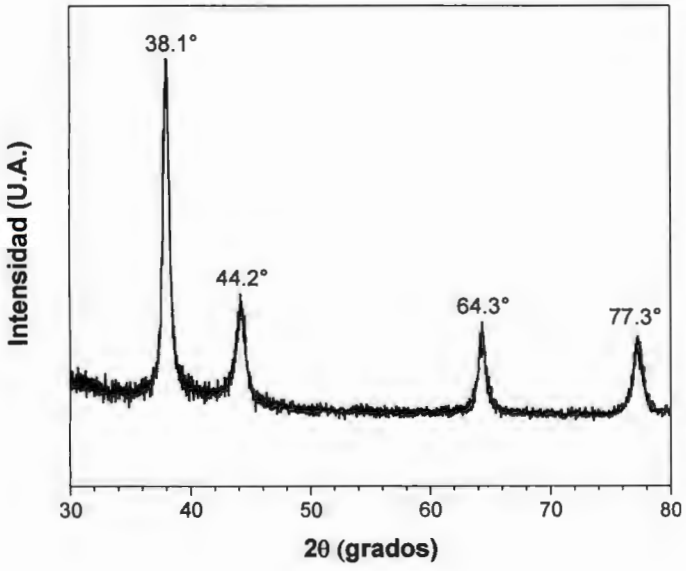


Figura 42. Patrón de DRX de las nanopartículas de plata comerciales.

5.1.2 Caracterización de las micropartículas de plata

Las micropartículas utilizadas fueron obtenidas del proveedor Nanoamor Inc. El cual reporta una distribución de tamaño de partícula de 1.5 A 2.5 µm con una pureza de 99.5%.

En la Figura 43 se presenta la micrografía de MEB de las micropartículas de plata comerciales, donde se puede observar que las micropartículas presentan geometrías variadas. Los tamaños observados de las micropartículas van de 1.2 a 2.5 µm. Estas micropartículas también forman aglomerados los cuales tienen una distribución de tamaños que va de los 2 µm a los 15 µm. Las mediciones del tamaño de micropartícula por medio de MEB son acordes a las especificaciones dadas por el proveedor.

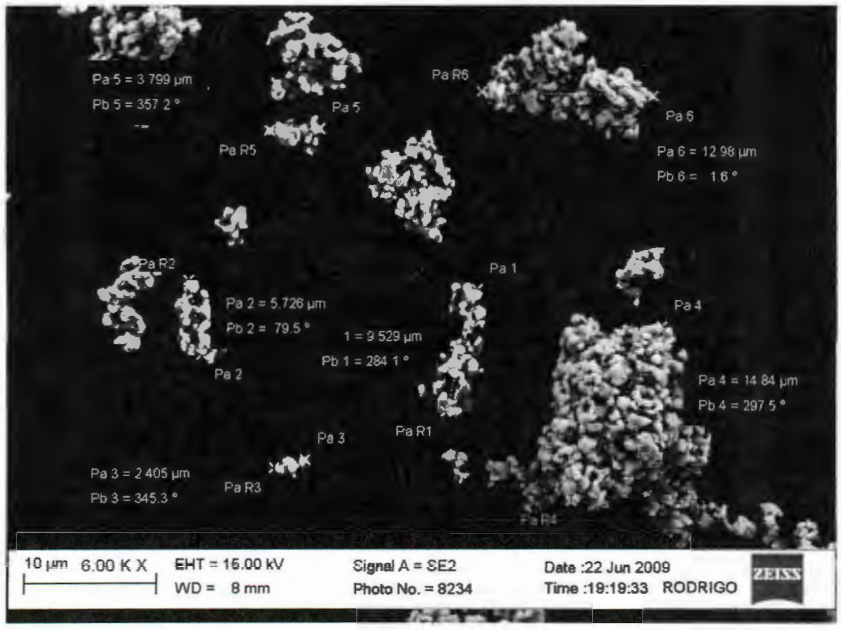


Figura 43. Micrografía de MEB de las micropartículas de plata comerciales.

En la Figura 44 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para las micropartículas de plata. Se pueden observar los picos característicos de la plata a 38.1°, 44.2°, 64.3° y 77.3°, los cuales están en concordancia con el estándar obtenido de la base de datos [87]. El patrón de difracción revela la ausencia de cantidades significativas de otros metales o materiales cristalinos en las nanopartículas así como la ausencia de compuestos de plata.

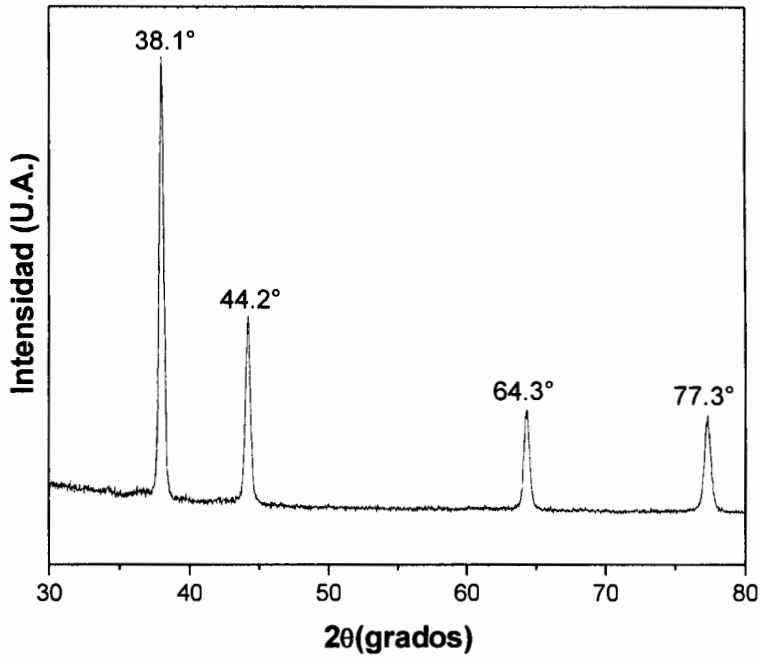


Figura 44. Patrón de DRX de las micropartículas de plata.

5.1.3 Caracterización de las fibras de carbono

Las fibras de carbono fueron compradas a Nanoamor Inc. Las especificaciones del vendedor mencionan una longitud para las fibras de 10 a 40 μm y un diámetro externo que varía de los 200 a los 500 nm contando las fibras con una pureza de 95%. Estas fibras fueron analizadas por medio de las técnicas de DRX y MEB así como espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de Raman.

El patrón de difracción de rayos X obtenido para las fibras de carbono se muestra en la Figura 45. Se observan picos localizados a 25.54° y 44.66°. De acuerdo a los estudios realizados por Boccaleri y colaboradores (88), el pico presente en los 25.54° es representativo de una fase grafítica correspondiente al plano (002), el pico que se observa en los 44.66° corresponde al plano cristalino (101), el grafito presentan una estructura hexagonal. El pico que aparece al lado izquierdo del plano cristalino (101) es representativo de acuerdo a Liu y colaboradores (89) al plano (100).

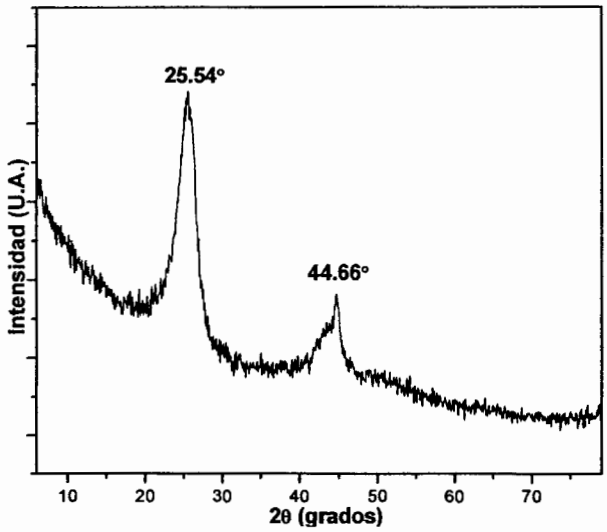


Figura 45. Patrón de DRX de las fibras de carbono.

Aunque para el análisis de espectroscopia infrarroja las fibras de carbono puras no deben presentar bandas debido a que los enlaces C-C no presentan momentos dipolares; se llevó a cabo el análisis de las nanofibras de carbono para detectar la presencia de contaminantes. Como lo presentaron Cha y Mok [90] en los análisis de FT-IR que realizaron (Figura 46, inciso a), para el caso de los NTCMC completamente limpios no se observa ninguna vibración.

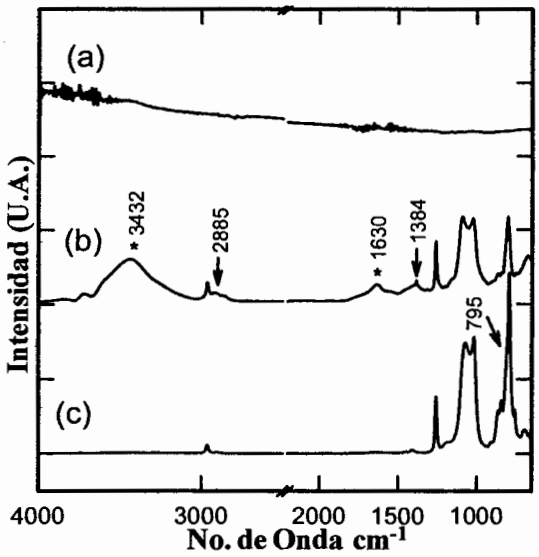


Figura 46. Espectro de FT-IR obtenido por Jung Cha para: (a) NTCMC, (b) NTCMC modificados, y (c) PDMS.

En la Figura 47 se muestra el espectro de FT-IR de las fibras de carbono utilizadas, se observó la presencia de vibraciones en los 1088.79, 1007.35 cm^{-1} respectivamente. Estas vibraciones pueden ser atribuibles a residuos orgánicos generados en la síntesis del material o en el momento de su purificación a una posible a la oxidación de las capas externas de las fibras ya que estas bandas se presentan en la región característica de los enlaces C=O, sin embargo también se presentan en la región característica de los enlaces Si-O. De acuerdo a los estudios realizados sobre oxidación para fibras de carbono realizado por Zielke y colaboradores [91] quienes estudiaron los productos de fibras oxidadas por plasma observó la presencia de las bandas características del estiramiento C=O en la región de 1085-1190 cm^{-1}, observando también la presencia de varias bandas tales como de grupos carboxilo en la región de 1722-1724 cm^{-1} y 1220-1265 cm^{-1} las cuales no se observan en las fibras utilizadas de manera que para poder elucidar si estas vibraciones son resultado de la oxidación de la capa externa de las fibras o de enlaces Si-O se llevo a cabo un microanálisis por EDS de las fibras el cual se muestra en la Figura 48.

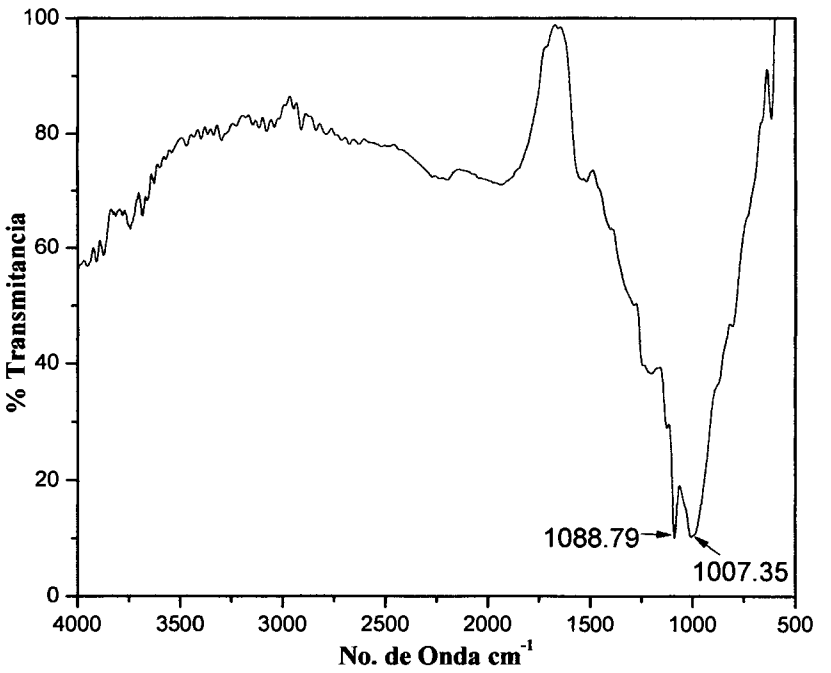


Figura 47. Espectro de FTIR de las fibras de carbono.

Se puede observar la presencia de altas cantidades de oxigeno, además de la presencia de metales como aluminio y hierro, además del metaloide, silicio. Estos metales y silicatos son utilizados comúnmente para la síntesis por CVD de estas fibras sirviendo como puntos de nucleación y crecimiento de las fibras; debido a esto y a la ausencia de otras bandas en el análisis de FT-IR mostrado anteriormente que pudieran apuntar hacia la oxidación de las capas externas de las fibras se determinó que las bandas observadas en el análisis de FTIR para las fibras de carbón se deben a enlaces de Si-O.

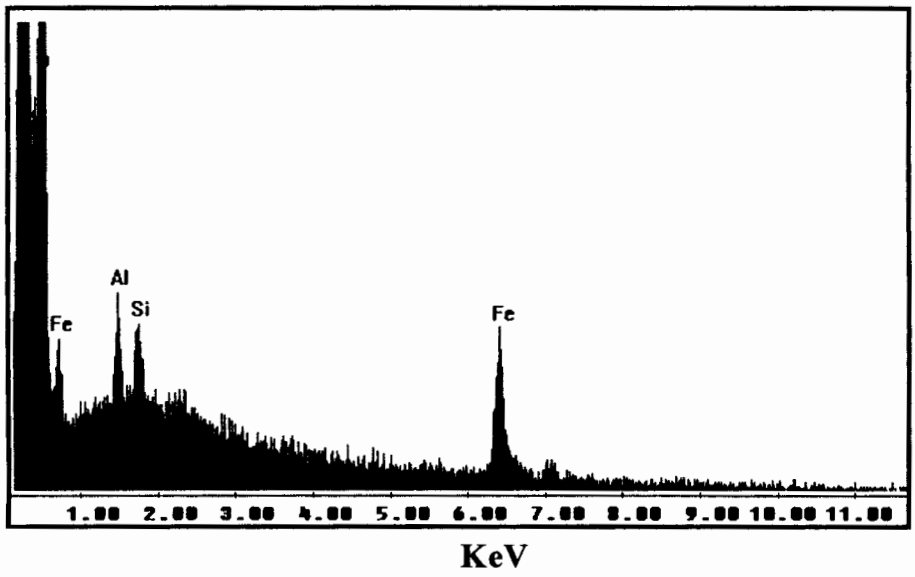


Figura 48. Espectro de EDS para las nanofibras.

Se llevo a cabo la caracterización de las fibras por medio de espectroscopia de Raman para observar el nivel de grafitizado en las fibras. El espectro obtenido se muestra en la Figura 49. Se pueden observar las vibraciones características G y D en los 1582 y 1348 cm^{-1} respectivamente. La vibración presente en los 1582 cm^{-1} es característica de la fase grafítica del carbón con enlaces C-C sp^2. La región característica D en los 1348 cm^{-1} es relacionada con estados amorfos del carbón y/o defectos presente en las capas de grafito, de manera que como se observó en el

análisis por difracción de rayos X, se confirma la presencia de fases grafíticas amorfas en las fibras de carbono[92].

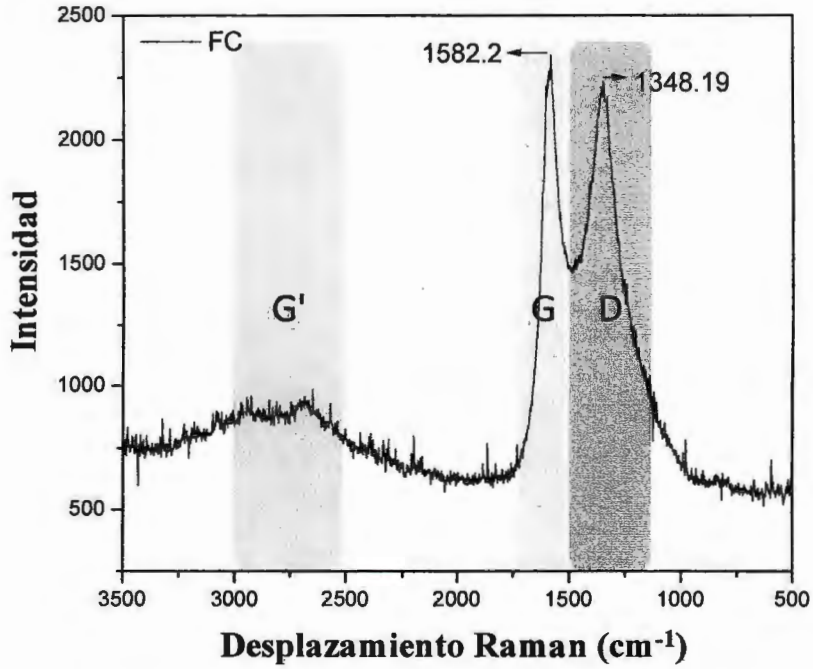


Figura 49. Espectro de Raman obtenido para las fibras de carbono.

Para completar este estudio de caracterización, se procedió a analizar por MEB las fibras de carbono las cuales se muestran en la Figura 50. Para observarlas las fibras fueron agitadas en etanol y mezcladas manualmente durante 1 minuto. Al portamuestras del MEB se le pegó una cinta adhesiva de carbón, a la cual se le depositaron varias gotas de la solución de alcohol con las fibras de manera que al evaporarse el alcohol las fibras quedaran adheridas a la cinta de carbón y no se movieran. Se puede observar la presencia de fibras con diferentes espesores además de la presencia de partículas esféricas y amorfas, es decir, sin alguna geometría en particular. Estas partículas son las semillas utilizadas para el crecimiento de las fibras por medio de CVD recubiertas por carbón las cuales no alcanzaron a generar fibras. Los diámetros para las fibras variaron desde 20 nm a 1.5 μm y la longitud de éstas varió ampliamente al encontrarse fibras desde los 100 nm hasta las 20 micras.

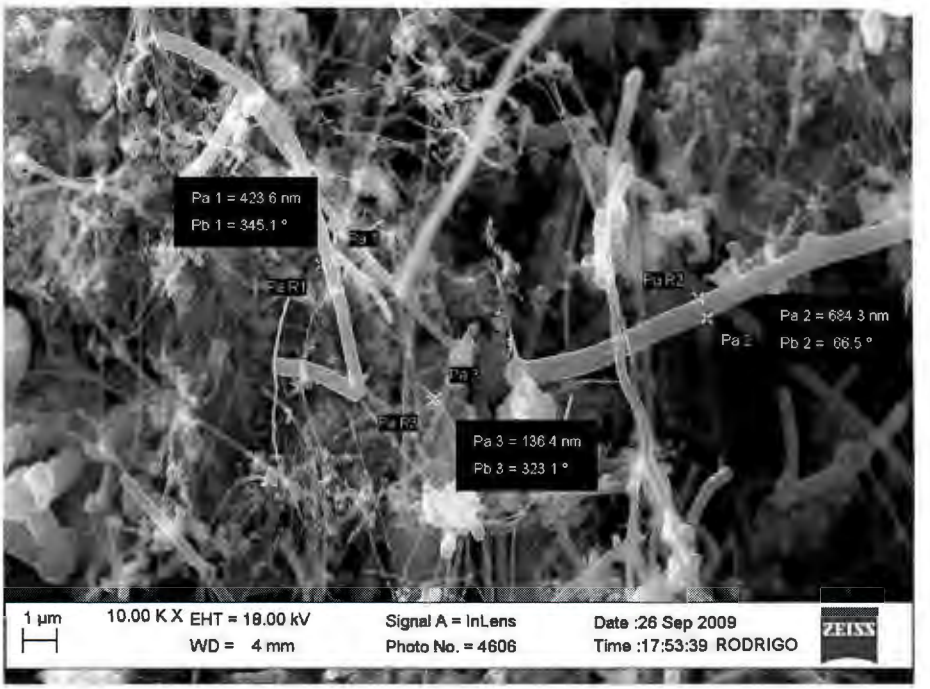


Figura 50. Micrografía de MEB de las fibras de carbono. A) 3000 X B) 50 X.

5.2 Caracterización de las membranas

Las membranas sintetizadas fueron analizadas por medio de: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, Raman, análisis de resistencia eléctrica y análisis termogravimétrico.

5.2.1 Microscopía electrónica de barrido, Microanálisis y Evaluación de espesores.

Se utilizó la técnica de MEB para evaluar la dispersión de las partículas y las fibras en las membranas a diferentes concentraciones. En la Figura 51 se observa la sección de fractura transversal de la membrana de PDMS con 20% de nanopartículas de plata. Se puede observar que la dispersión de las partículas en la matriz no es buena, y de igual forma se evidencia una mala distribución de las mismas. Para confirmar la presencia de la plata a esta se le hizo una espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, el cual también se muestra en la Figura 51. Se detectó claramente la presencia de plata proveniente de las partículas así como el silicio, el carbono y el oxigeno que conforman el polímero.

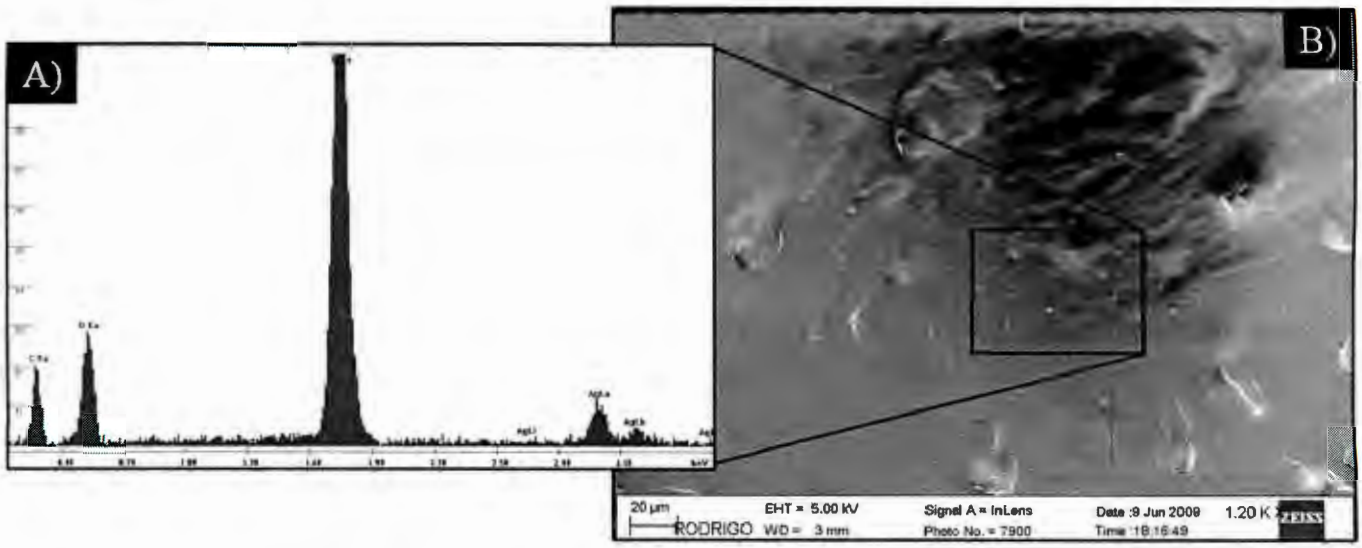


Figura 51. A) microanálisis de la membrana con nanopartículas. B) Micrografía de MEB de la membrana con 20% de nanopartículas de plata.

Al realizarse un acercamiento a las partículas se pudo observar (Figura 52), que las nanopartículas no se dispersaron al momento de realizar la mezcla. Estas permanecieron aglomeradas de la misma forma en que se encontraban antes de ser incorporadas al material.

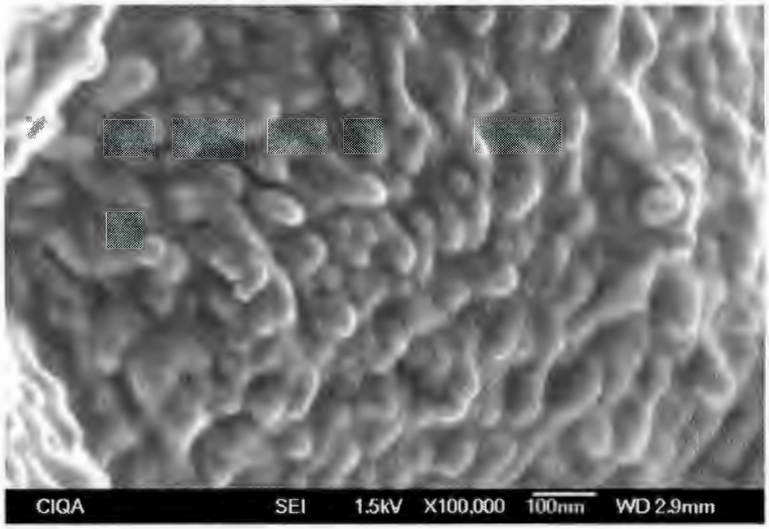


Figura 52. Micrografía de MEB de las nanopartículas de plata en la matriz de PDMS.

Como se observa en la Figura 53 para las membranas con 70% de nanopartículas de plata la distribución de las nanopartículas mejoró considerablemente sin embargo se siguen observando

aglomerados de las partículas. La micrografía mostrada se llevó a cabo utilizando el detector de electrones retrodispersados.

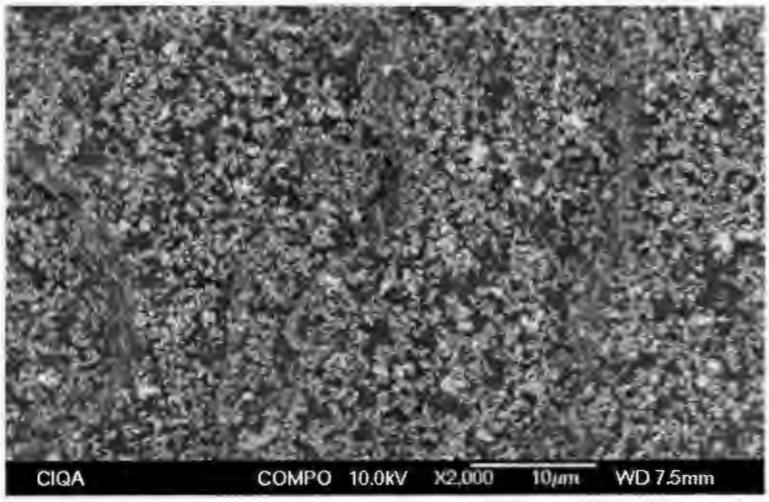


Figura 53. Foto de MEB para PDMS con 70% de nanopartículas de plata.

Un acercamiento a las nanopartículas en la matriz de PDMS como se muestra en la Figura 54 permite determinar que aún cuando el polímero no penetra entre las nanopartículas, los aglomerados formados por éstas quedan bien embebidos en la matriz.

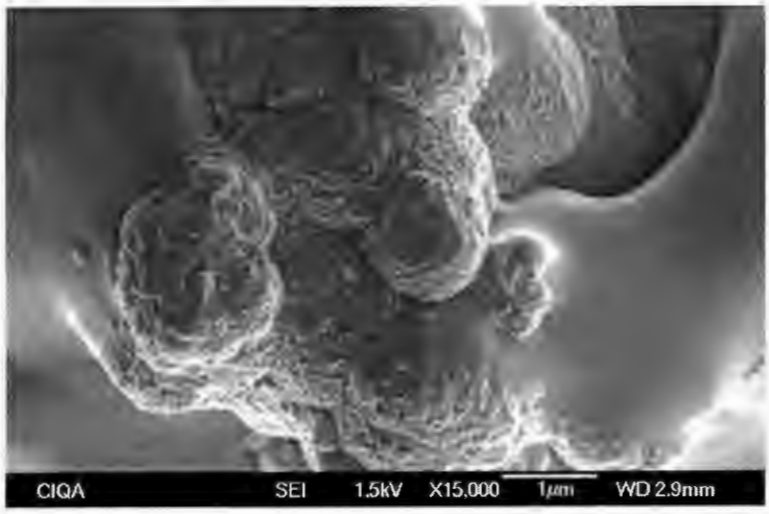


Figura 54. Nanopartículas en PDMS. 15,000X.

En la Figura 55 se muestra la superficie de fractura de la membrana de PDMS con 20% de micropartículas de plata. Se observa una ligera mejora en la distribución de las micropartículas

en comparación con la membrana de PDMS con nanopartículas para la misma concentración, sin embargo se sigue observando la presencia de aglomerados de plata. En la misma figura se muestra el microanálisis composicional realizado a la muestra por medio de EDS, confirmando la presencia de la plata y su distribución en la membrana.

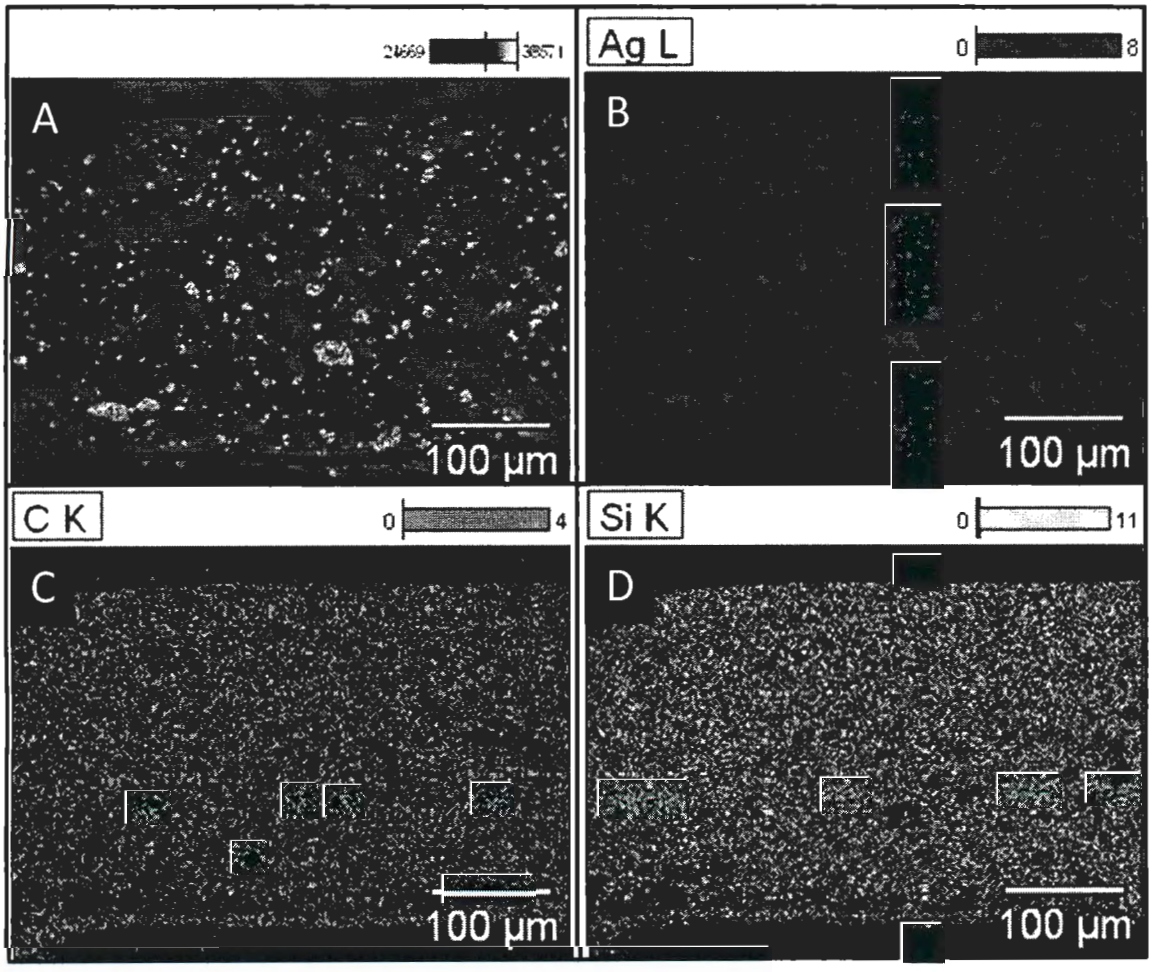


Figura 55. Foto de MEB y microanálisis composicional para membrana de PDMS con 20% de micropartículas de plata. A) Foto normal; B) Plata; C) Carbono; D) Silicio.

La Figura 56 muestra la foto tomada por MEB y el microanálisis composicional realizado para la membrana con de PDMS con 70% de micropartículas de plata. Al aumentar la carga a 70% de micropartículas se puede observar una mejor distribución de las micropartículas en el polímero con respecto al sistema con 20% en peso, esto se debe a que el aumento en la cantidad de micropartículas estas ocupan más espacios dentro de la matriz, sin embargo, no se distingue un cambio significativo en la dispersión de las micropartículas dentro de la matriz.

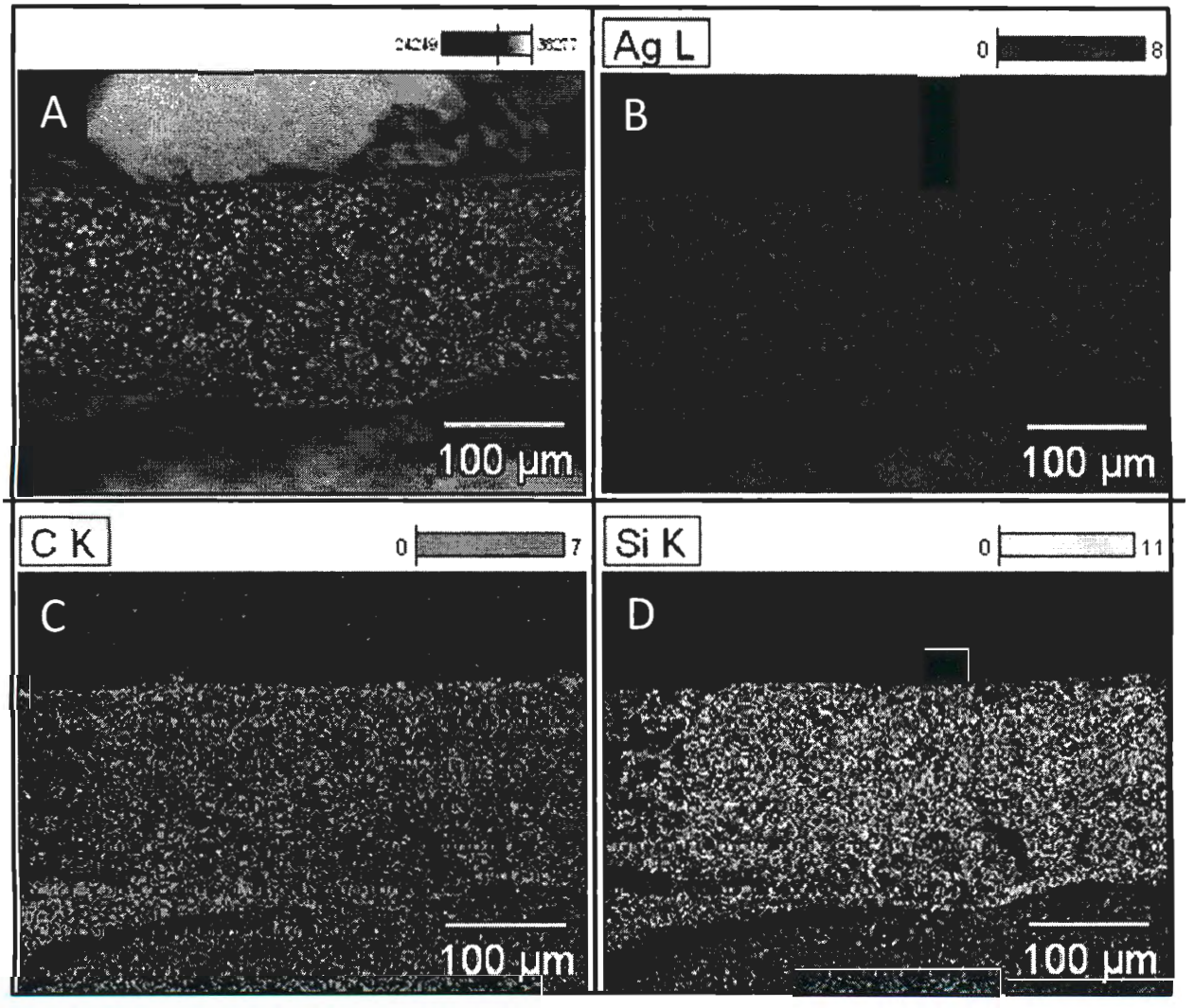


Figura 56. Foto de MEB y microanálisis composicional para membrana de PDMS con 70% de micropartículas de plata. A) Foto normal; B) Plata; C) Carbono; D) Silicio.

En la Figura 57 se muestran las micrografías obtenidas para las membranas con 1%, 3%, 5% y 7% en peso de fibras de carbono en PDMS. En la membrana con 1% en peso (Figura 57 A) se puede observar una buena dispersión y una buena distribución de las fibras, sin embargo, con forme aumenta la concentración de fibras de carbono en el compósito se observa un aumento en los aglomerados formados por las fibras de carbono. No existe un cambio notorio en la distribución de estos aglomerados de fibras a lo largo de la membrana.

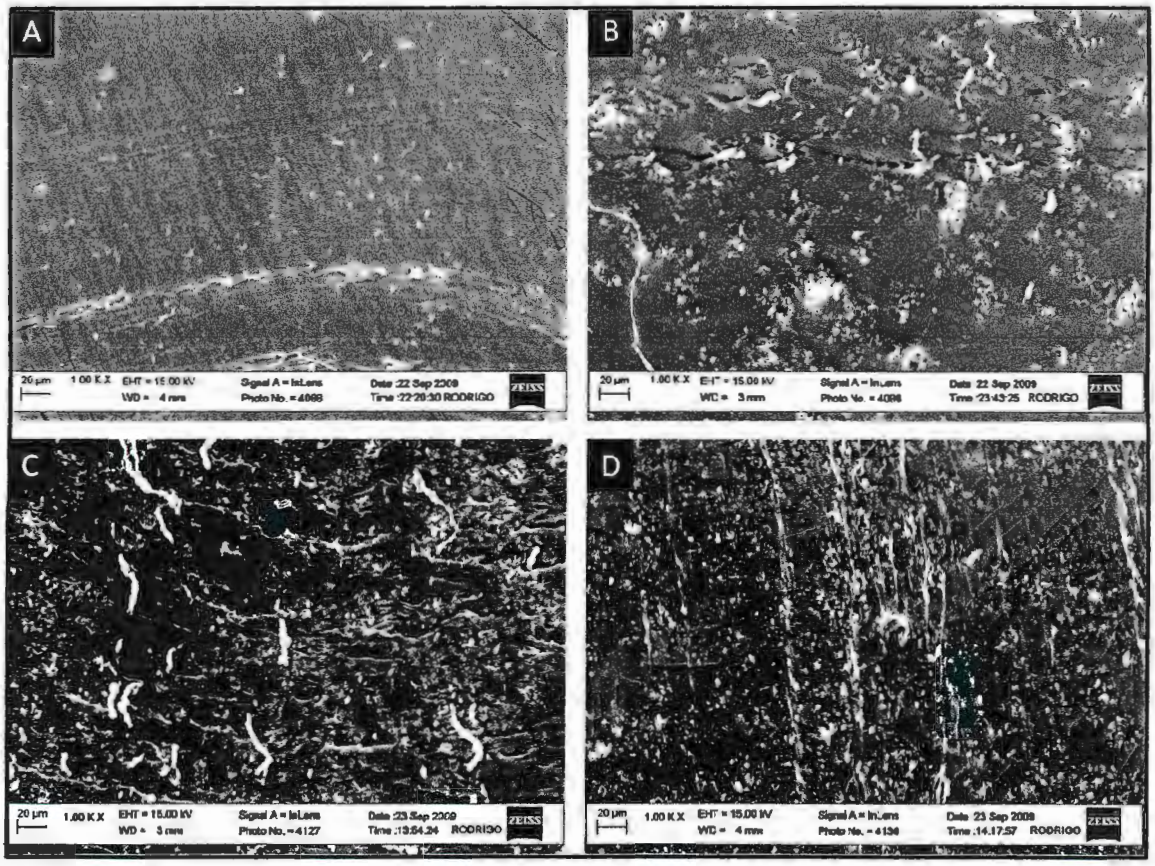


Figura 57. Fotos de MEB para PDMS con fibras de carbono. A) 1% B) 3% C) 5% D) 7%

Como se puede observar con el uso del detector de electrones retrodispersados, la fase brillante en color blanco corresponde a las fibras de carbono o aglomerados de estas como se muestra en la Figura 58.

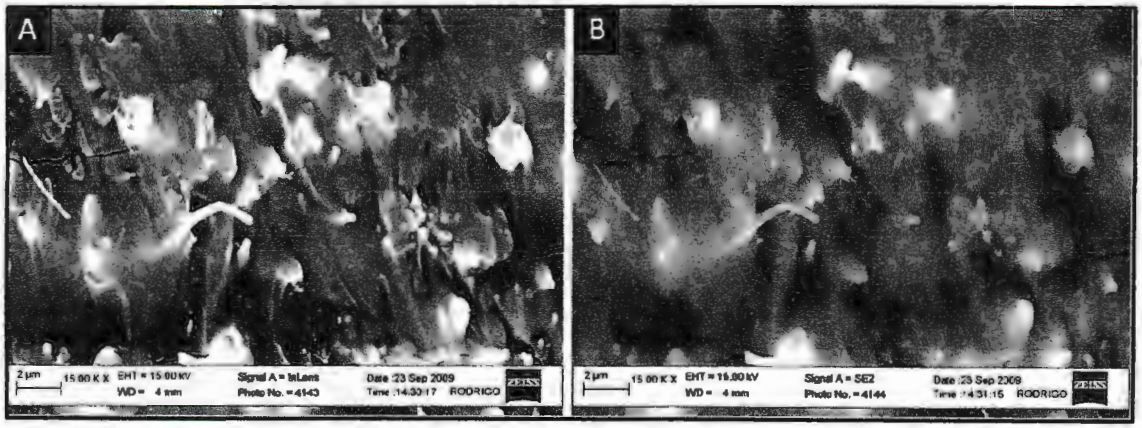


Figura 58. Foto de MEB de fibras en membrana. A) e^- secundarios. B) e^- retrodispersados.

Se llevo a cabo un estudio para determinar los espesores de las membranas obtenidas de PDMS con micropartículas por medio de spin coating, las velocidades usadas para su preparación fueron: 350, 700, 1050 y 1400 rpm y el tiempo de depósito fue de 1 min. La técnica utilizada para medir estos espesores fue mediante microscopía de barrido.

En la Figura 59A se presentan los resultados obtenidos de estas mediciones, como se esperaba, el espesor de las membranas está en función de la velocidad del equipo de spin coating y a la concentración de partículas, de acuerdo a la literatura al incrementarse la velocidad, el espesor de las películas disminuye por efectos de la fuerza centrifuga que se genera al momento de girar el portamuestras, es decir que el material se está esparciendo en toda la superficie del sustrato durante el tiempo que se lleva a cabo el depósito. También se observa que al aumentar la concentración de plata, el espesor aumenta, esto se debe a que las partículas incrementan la viscosidad de la solución a depositar lo que tiende a un incremento en el espesor. Estos cambios en el espesor de las películas ya han sido discutidos por varios autores[(93),(94)].

Se observa en la Figura 59A que la muestra con 70% de micropartículas de plata presenta espesores mayores en relación a las muestras con 20% de micropartículas de plata para las mismas velocidades de spinner, sin embargo el efecto de la concentración de micropartículas en el espesor de las membranas disminuye conforme aumenta la velocidad, a partir de las 1400 rpm se observó que el espesor era prácticamente el mismo. Para la concentración de 20% de micropartículas el espesor máximo obtenido fue 300 μm a 350 rpm. Se observó que debajo de las 350 rpm el compuesto no fluía de manera apropiada y no era posible obtener membranas de buena calidad. El incremento en la concentración de plata afectó dramáticamente el espesor el cual casi se duplicó llegando a 600 μm para la muestra con 70% de micropartículas a 350 rpm. La Figura 43 B y C, presentan las fotos de MEB de las secciones transversales para la membrana con 70% de micropartículas obtenida a 350 (B) y 700 (C) rpm, donde se muestran las mediciones hechas a estas membranas preparadas.

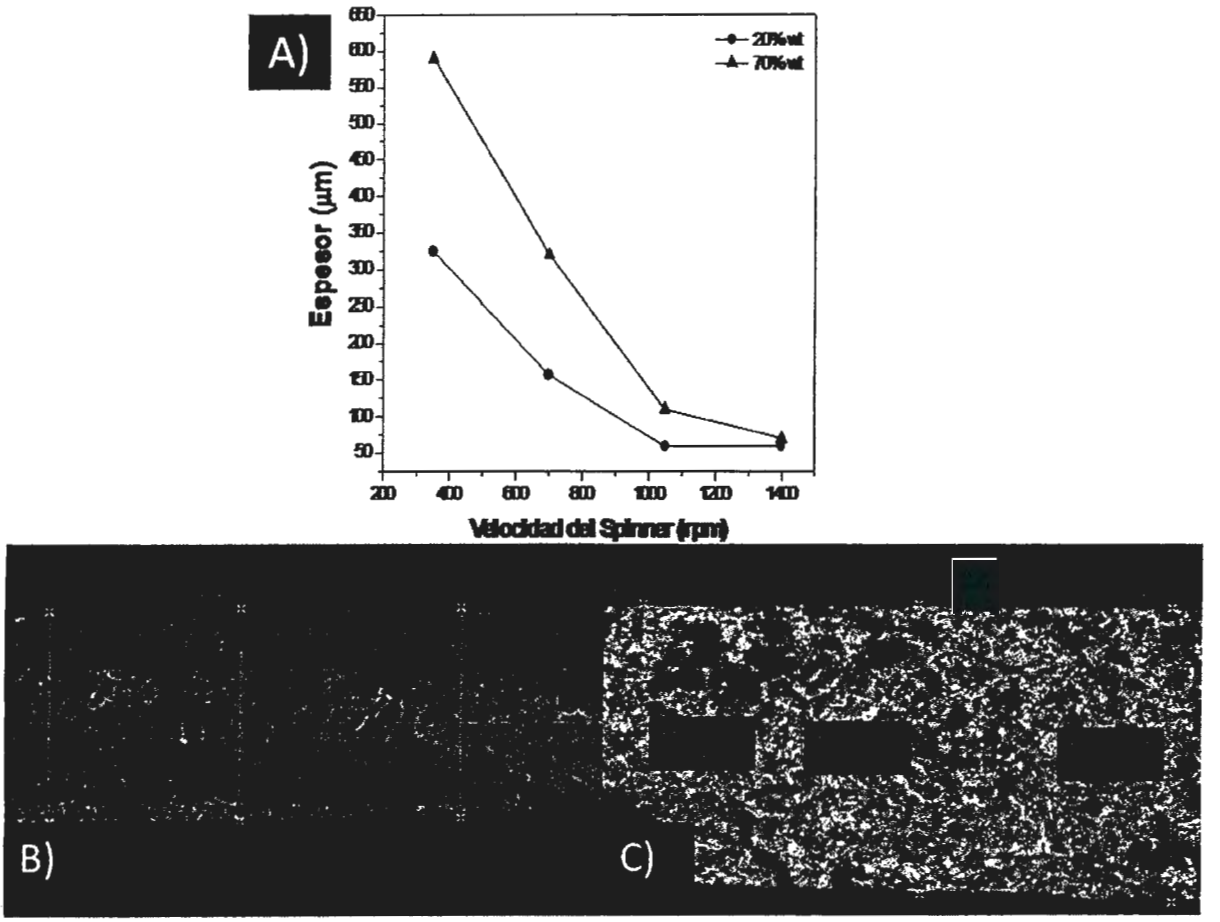


Figura 59. A) Espesores de las membranas obtenidas a diferente velocidad de depósito y con diferente concentración en peso de micropartículas. Fotos de MEB del corte transversal de la membrana con 70% de micropartículas obtenida a 350 rpm (B) y 700 rpm (C).

Para el caso de las membranas de PDMS con fibras de carbono, estas tuvieron que ser preparadas mediante moldeado estático debido a que no fue posible depositarlas por spin coating. Para esto se tomó una cantidad de 5 g (peso total) para todas las mezclas de PDMS con fibras de carbono y se depositó en la caja petri y se entrecruzó a 110 °C, como se mencionó en la parte experimental. Los resultados de los espesores en función de la concentración de fibras se muestran en la Figura 60. El espesor de las membranas aumentó conforme fue aumentando la fracción de fibras de carbono en la mezcla, esto debido a la menor densidad de las fibras en relación al PDMS. Los espesores medidos van desde las 820 micras para la muestra con 1% de fibras hasta 1020 micras para la muestra con 7%. La micrografía mostrada en la Figura 61

corresponde a la membrana de PDMS con 3% de fibras de carbono, donde se ilustra las mediciones de los espesores.

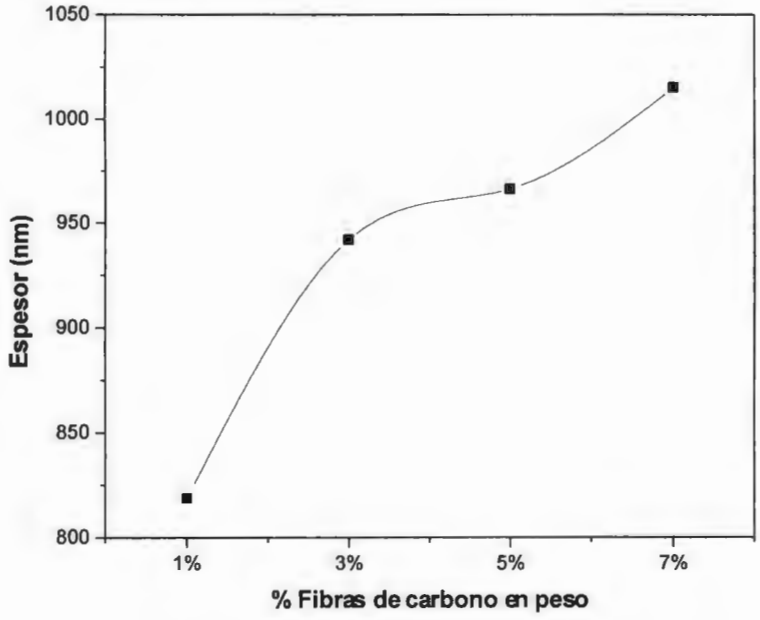


Figura 60. Espesores de las membranas de PDMS en función de la concentración de fibras de carbono.

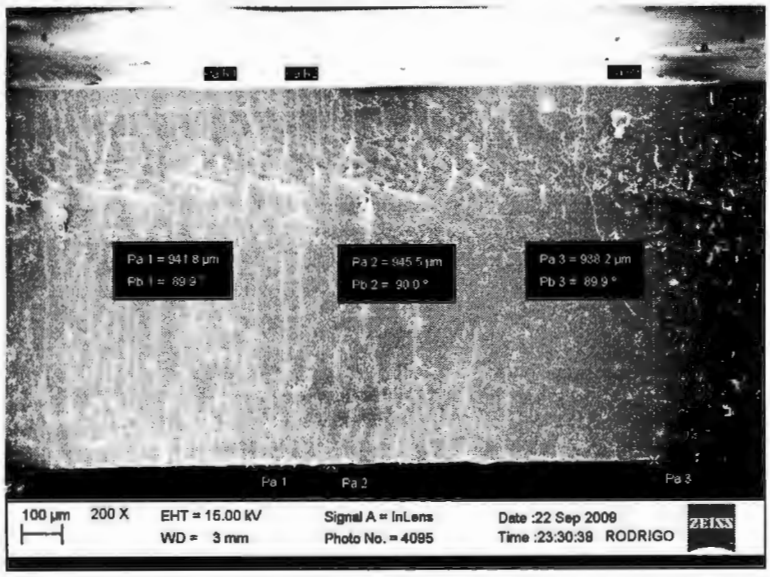


Figura 61. Micrografía de SEM de una membrana de PDMS con 3% de fibras de carbono.

5.2.2 Difracción de rayos X

Las membranas sintetizadas con nanopartículas de plata (a) y con micropartículas de plata (b) con contenidos de 20% y 70% en peso fueron caracterizadas por difracción de rayos x, los resultados se muestran en la Figura 62. Para ambas muestras, el patrón de difracción de rayos X muestra picos de difracción en localizados en los ángulos 38.1°, 44.2°, 64.3° y 77.3° y que corresponden a los picos observados en el patrón de XRD atribuibles a la estructura cristalina tipo cúbica de la plata, no se observan picos adicionales, lo cual indica que no hubo ningún proceso de oxidación o alguna reacción que pudiera haber cambiado la estructura cristalina original de la plata. En ambas muestras se observa como era de esperarse, que conforme aumenta el contenido de plata, la intensidad de los picos de difracción se incrementa, para el caso de las micropartículas los picos de estas son más agudos comparados con los de las nanopartículas, debida tamaño de partícula.

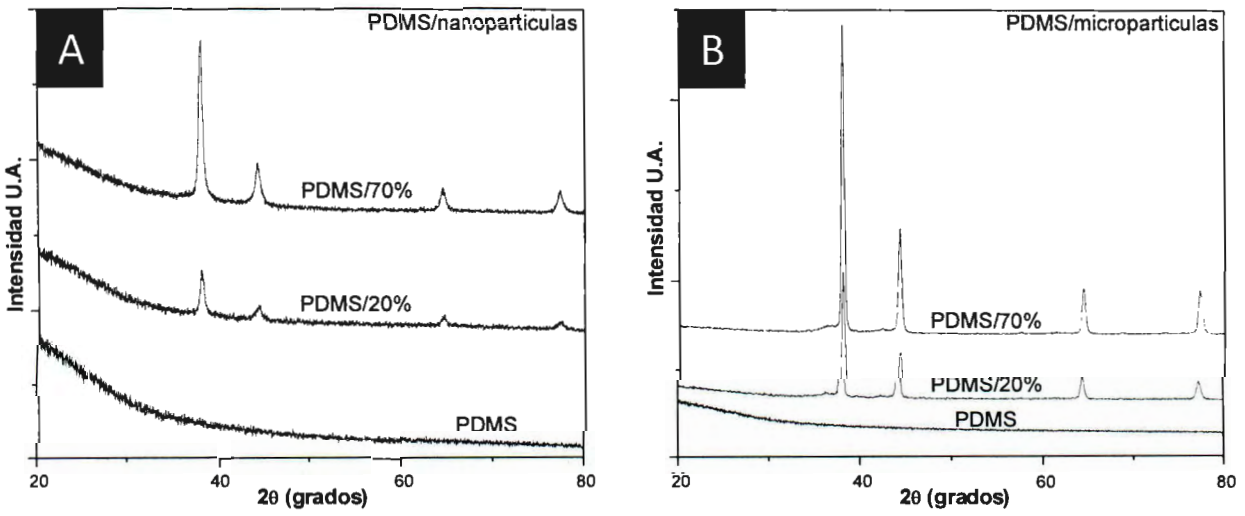


Figura 62. Patrones de XRD para PDMS y PDMS con a) nanopartículas de plata y b) micropartículas de plata.

En la Figura 63 se observa los difractogramas de XRD obtenidos para las membranas con el PDMS con y sin carga. Se puede observar que el PDMS tiene un pequeño pico dentro del halo amorfo localizado en los 11.5°, el cual es repetitivo en todas las muestras. Este pico es atribuido a arreglos de corto alcance en el elastómero. Se encontraron referencias al pico antes mencionado para sistemas similares de PDMS con otros materiales(95),(96), (97); sin embargo

en ningún trabajo se da una explicación satisfactoria de su origen y solo se atribuye a arreglos de corto alcance en el elastómero.

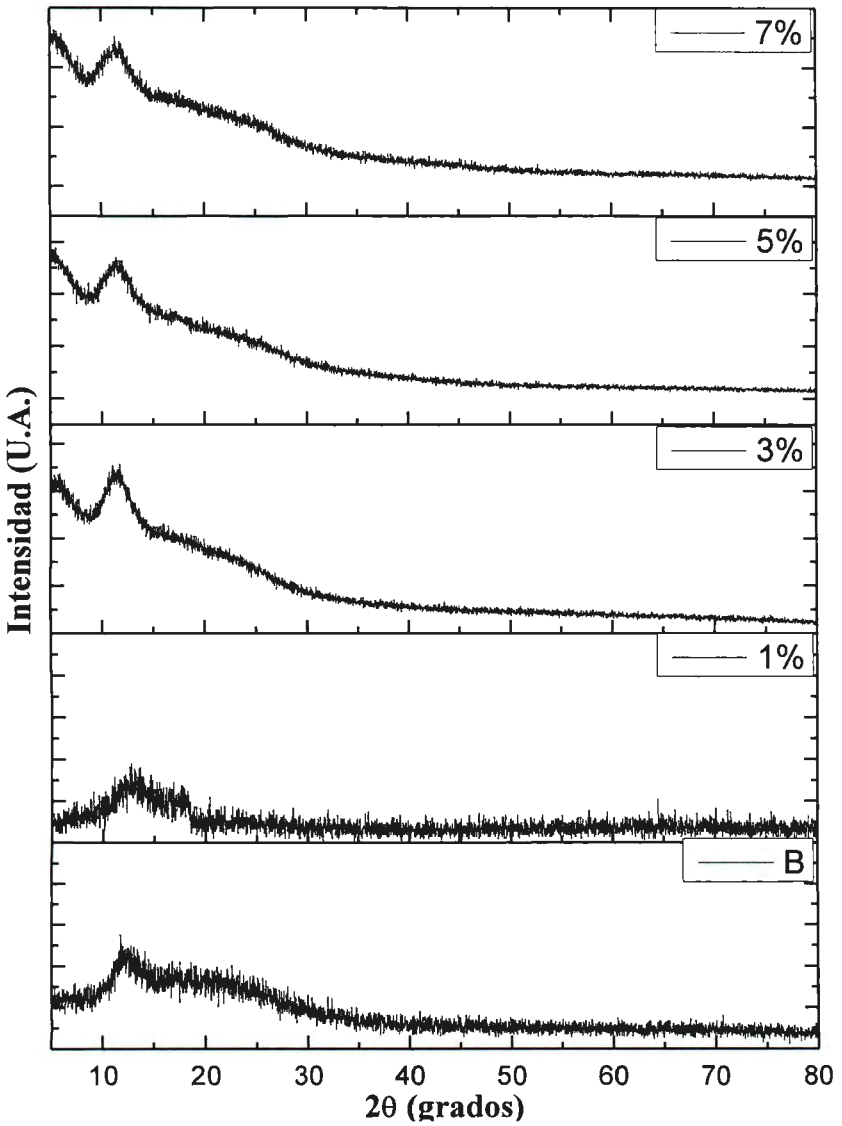


Figura 63. Difractograma comparativo de PDMS, PDMS con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono.

Inicialmente con 1% de fibras de carbono la intensidad del pico disminuye pero al aumentar la concentración de fibras este pico va definiéndose esto puede ser debido a que el polímero que se encuentre alrededor de las fibras incrementa el ordenamiento y la cantidad de arreglos de corto alcance, en relación a esto, se observó al preparar las muestras de PDMS con fibras de carbono

para MEB que al sumergirlas en nitrógeno liquido y fracturarlas aumentaba la fragilidad en relación al contenido de fibras indicando esto también un aumento en el grado de cristalinidad sin embargo es necesario hacer otros estudios para explicar completamente este efecto. Un comportamiento similar fue observado por Liu y colaboradores para un sistema de PDMS con terbutilcalixareno en el que el área asociada a los minicristales de PDMS sufrió cambios de acuerdo a la concentración del refuerzo[98]. De acuerdo al difractograma de rayos X correspondiente a las fibras de carbono (Figura 63) estas presentan picos a 25.54° y 44.66°, sin embargo no se observan picos provenientes de las fibras, esto se debe a que la concentración es muy baja para poder ser detectada por el equipo de rayos X. Cabe mencionar que para los resultados mostrados, las mediciones para las membranas de PDMS blanco y PDMS con 1% de fibras de carbono fueron llevadas a cabo en el equipo de difracción de rayos X siemens de CIQA, mientras que el resto de las muestras fueron llevadas a cabo en el equipo Rigaku III de UTD.

5.2.3 Interacciones del PDMS y las fibras de carbono.

Con el propósito de revelar interacciones entre las fibras de carbono y el PDMS además de obtener datos referenciales para la identificación de posibles cambios en los enlaces químicos se analizó las dinámicas vibracionales del PDMS puro así como del PDMS con fibras de carbono por medio de espectroscopia de FTIR. En la Figura 64 se muestran el espectro obtenido del análisis por medio de FT-IR del PDMS ya entrecruzado. Del espectro se puede observar los diferentes estiramientos provenientes del grupo metilo: simétrico y asimétrico, así como la deformación localizadas a 2962.57, 2904.3 y 1258.2 cm^{-1} respectivamente. El enlace del tipo balanceo de los grupos metilo y las vibraciones de $Si\text{-}CH_3$ aparecen alrededor de los 800 cm^{-1}. Las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si aparecen en el rango de 1000 y 1200 cm^{-1}.

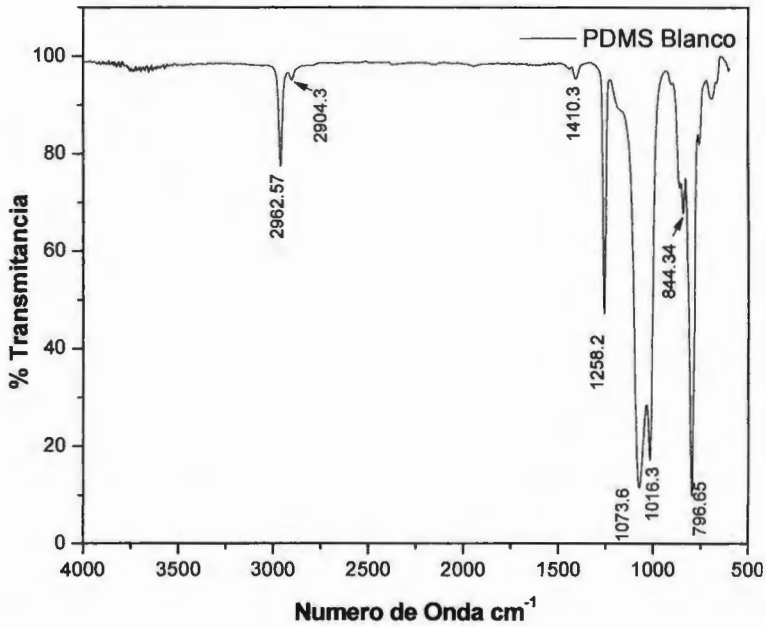


Figura 64. Espectro de FT-IR de membrana de PDMS sin carga.

Los espectros de infrarrojo para las membranas de PDMS con diferentes concentraciones de fibras de carbono y comparadas con PDMS sin refuerzo se presentan en la Figura 65. Si las fibras hubieran presentado oxidación y enlaces C=O en las capas externas como se planteaba anteriormente, se hubiera esperado algún tipo de interacción de estos enlaces con los enlaces vinílicos del PDMS al momento del entrecruzamiento; sin embargo, en los espectros no se observan cambios significativos en los enlaces correspondientes al PDMS y las membranas con fibras de carbono, esto indica que no existe ninguna interacción química entre estos materiales y se confirma que las vibraciones observadas en las fibras de carbono corresponden a silicatos utilizados como semillas para la nucleación y crecimiento de las fibras. Los valores obtenidos de las vibraciones para cada membrana se presentan en la Tabla 8.

Las señales presentes en las fibras ya no se observaron en los compuestos ya que se relacionan a los mismos enlaces Si-O. Resultados similares fueron observados por Bokobza y Rahmani para un sistema de PDMS con nanotubos multicapa[99].

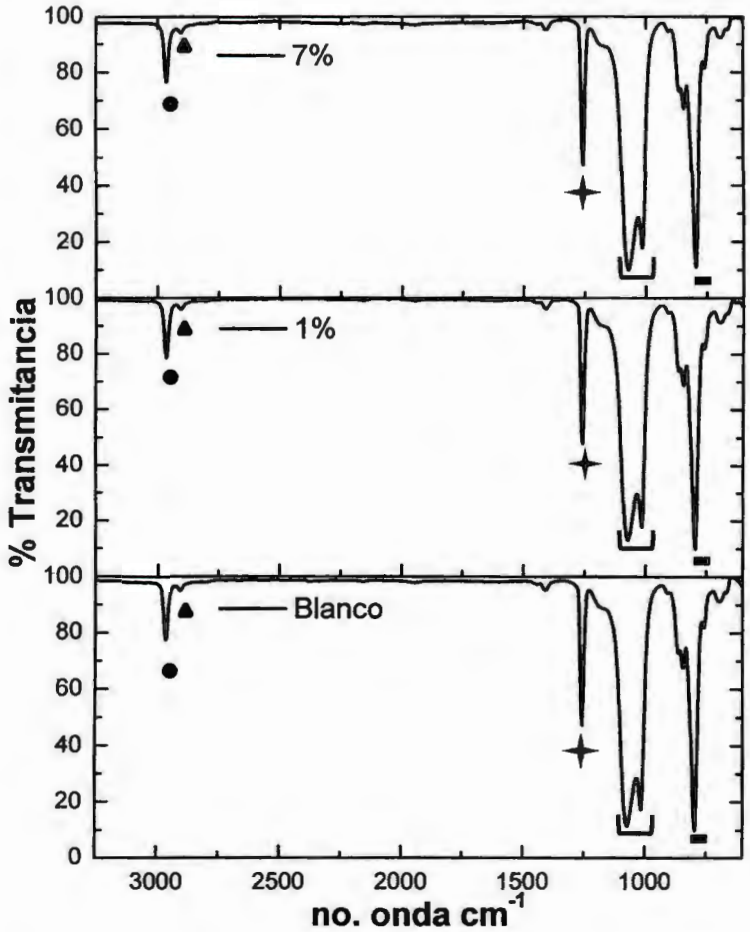


Figura 65. Espectros de FT-IR para el PDMS y las membranas con 1% y 7%.

Tabla 8. Valores obtenidos para las vibraciones observadas en las membranas con diferentes concentraciones de fibras de carbono.

Tipo de vibración	No. de onda cm^{-1}				
	PDMS	PDMS 1%	PDMS 3%	PDMS 5%	PDMS 7%
CH_3 Va	2962.57	2962.58	2962.63	2962.51	2962.54
CH_3 Vs	2904.53	2904.40	2904.28	2904.69	2904.92
CH_3 Vd	1258.20	1258.15	1258.16	1258.06	1258.05
Si-O-Si	1073.60 1016.36	1073.73 1016.13	1073.55 1015.69	1072.92 1016.51	1072.93 1016.10
Si-CH_3	796.65	796.48	796.53	796.66	796.57

Se realizó el análisis por espectroscopia de Raman para complementar el análisis realizado con la técnica de FTIR. En la Figura 66 se muestra el espectro obtenido para el PDMS sin fibras de carbono. Los enlaces encontrados se describen a continuación:

A. El estiramiento asimétrico del CH_3 (2963.21cm^{-1}).
B. El estiramiento simétrico del CH_3 (2903.69 cm^{-1}).
C. El doblamiento asimétrico del CH_3 (10410.89 cm^{-1}).
D. El doblamiento simétrico del CH_3 (1261.12cm^{-1}).
E. El rocking simétrico del CH_3 (856.096 cm^{-1}).
F. El rocking asimétrico más el estiramiento asimétrico del enlace Si-C (783.75 cm^{-1}),}.
G. El estiramiento simétrico del Si-C (705.65 cm^{-1}).
H. El rocking simétrico del enlace Si-CH_3 (611.308cm^{-1}).
I. El estiramiento simétrico del Si-O-Si (484.43 cm^{-1}).

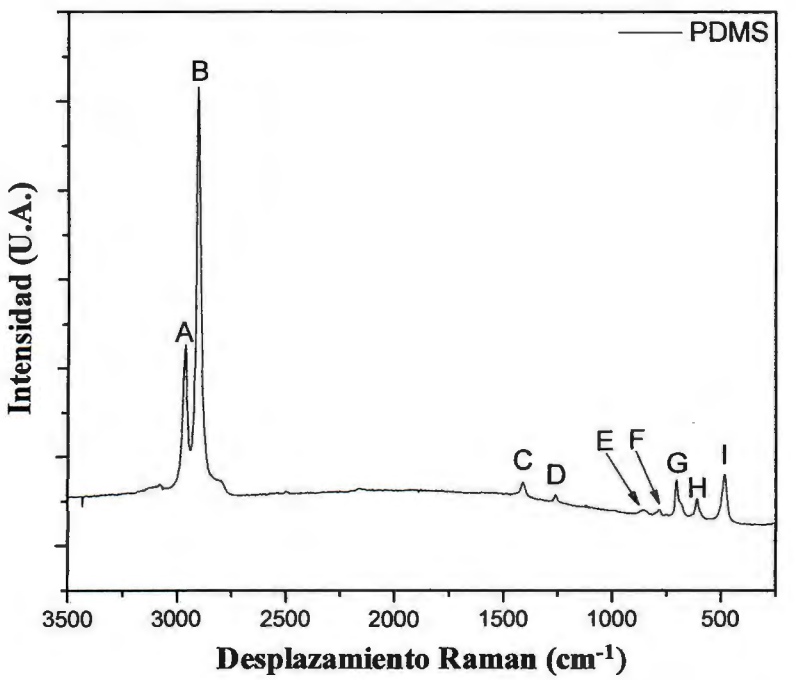


Figura 66. Espectro de Raman para muestra de PDMS sin refuerzo.

Se llevo a cabo una comparación del espectro de Raman para el PDMS con el espectro de PDMS con fibras de carbono. En la Figura 67 se muestran las vibraciones comprendidas entre los 1750 y 250 cm^{-1}. Se puede observar que conforme aumenta la concentración de fibras de carbono en el material que la señal presente en 1410.89 cm^{-1} correspondiente al doblamiento asimétrico del

CH_3 (1) y la señal presente a los 1261cm^{-1} correspondiente al doblamiento simétrico del CH_3 (2) empiezan a disminuir su intensidad con respecto a las demás señales. Por otro lado el pico presente en el espectro del PDMS solo a 705.65 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del Si-C (3) tiende a desaparecer. Esto es indicativo de un cambio conformacional en la estructura del polímero conforme se aumenta la concentración de fibra de carbón en el material. No se observaron cambios significativos para la región comprendida entre los 3500 cm^{-1} y los 1750 cm^{-1}. Bokobza y Rahmani [99] observaron un corrimiento en la señal del estiramiento simétrico del Si-C para sistemas de PDMS con nanotubos de carbono de una sola pared, sin embargo no fue el caso para el presente trabajo.

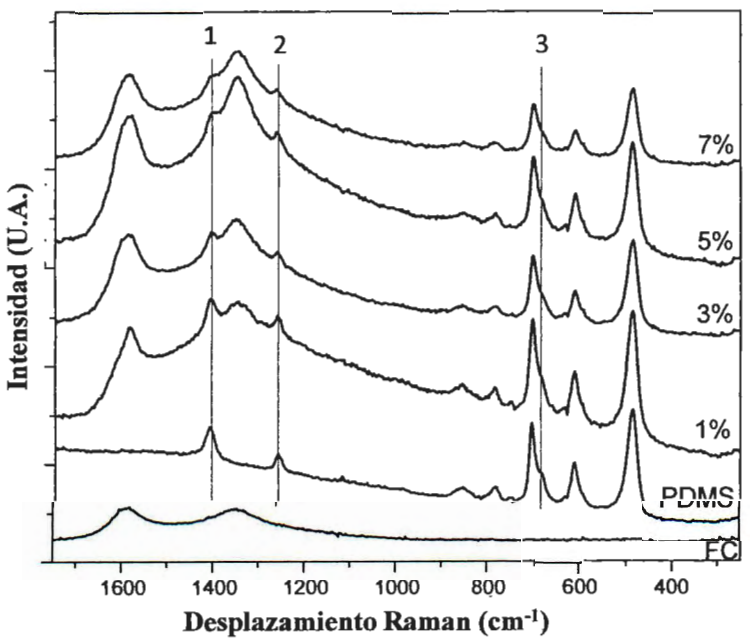


Figura 67.Espectro de Raman para las fibras de carbono, el PDMS solo y con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono.

La Figura 68 muestra el termograma obtenido para el PDMS sin carga, se pueden observar dos pasos en el proceso de degradación. Estos acurren a 505 °C y a 605 °C. El primer paso a 505 °C está gobernado principalmente por la depolimerización del PDMS y la formación de hexametilciclotrisiloxano, el compuesto cíclico más pequeño para el PDMS, esta descomposición está ampliamente explicada por Camino y colaboradores[100][101] y es válida para la descomposición térmica del PDMS en presencia de gas nitrógeno, la segunda caída presente a

605 °C es debido al cambio en el gas utilizado para el estudio de nitrógeno a aire, se puede observar un aumento en la velocidad de pérdida de peso al introducir el uso de aire, esto es debido a que el oxígeno funciona como catalizador para la depolimerización del PDMS, además de los oligómeros cíclicos generados en el nitrógeno, también se obtiene CO_2 y agua, quedando al final un residuo compuesto por dióxido de silicio.

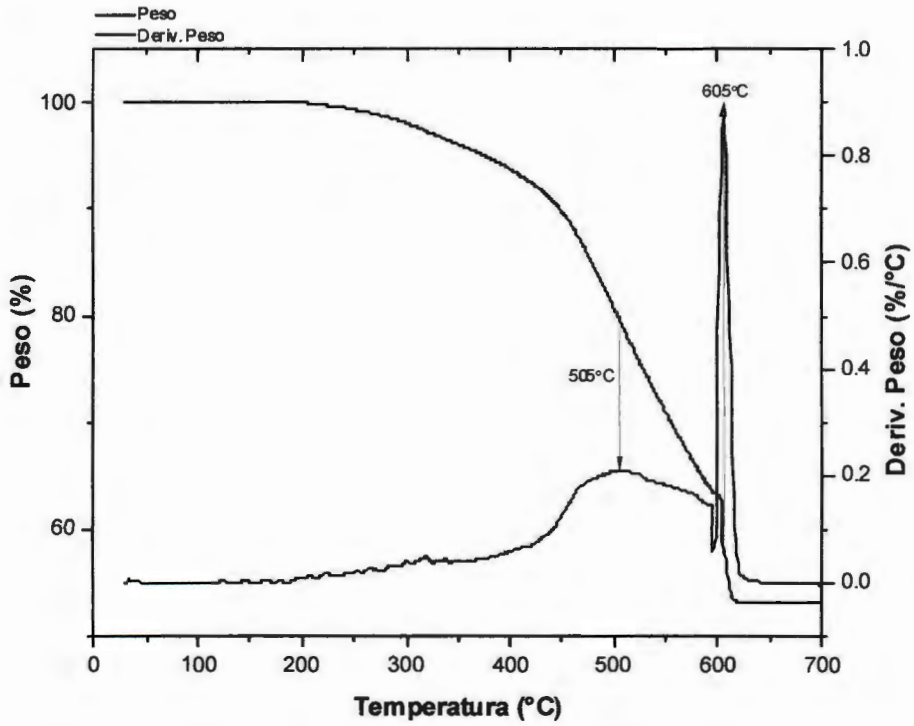


Figura 68. Termograma para la muestra de PDMS sin carga.

Al comparar los termogramas del PDMS sin carga contra el PDMS con las diferentes concentraciones de fibras de carbono (Figura 69) se puede observar que inicialmente la adición de 1% de fibras de carbono al PDMS incrementa la temperatura a la cual se observa la primera degradación térmica del material además de hacerla más lenta, teniendo una pérdida de peso menor para una misma temperatura. Sin embargo conforme aumenta la cantidad de fibras de carbono en el material este efecto se ve atenuado y va disminuyendo conforme aumenta la carga, efectos similares se han encontrado en otros sistemas tales como compuestos de zeolita en PDMS [102].

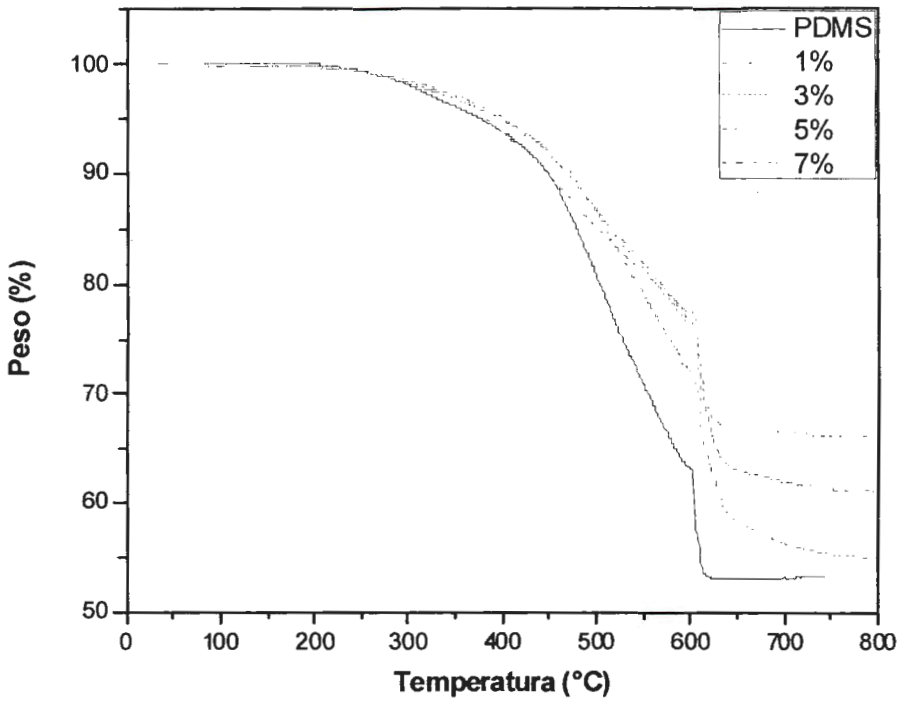


Figura 69. Termogramas para el PDMS sin carga y con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono.

5.2.4 Mediciones eléctricas

Para evaluar la posibilidad de la integración de los compósitos de PDMS/plata y PDMS/fibras de carbono en un arreglo matricial de diodos para su posterior uso como sensor de presión e identificador de huellas digitales, se evaluó el cambio en la resistencia eléctrica proporcionado por la incorporación tanto de la plata como de las fibras de carbono al PDMS de manera horizontal; para esto se diseñó una estructura de prueba que consiste en dos electrodos con una separación de 2.5 cm sobre una capa de óxido de silicio para evitar que haya un camino de conducción; la membrana se coloca sobre estos dos contactos mientras un multímetro conectado a los contactos mide la resistencia eléctrica del material. Se le aplicó presión a la membrana utilizando un medidor de presión el cual brinda una resolución de 0.05N de manera que el multímetro pueda brindar las mediciones a diferentes presiones. Es de importancia destacar que la capacidad de lectura de resistencia eléctrica del multímetro alcanza $1x10^8$ Ω.

Previamente se midió la resistencia eléctrica de la punta del medidor de presión la cual dio como resultado una resistencia eléctrica de 5 Ω. Para la medición de la resistencia eléctrica de los contactos de oro se obtuvo una lectura de 1.2 Ω. La resistencia eléctrica reportada para el PDMS en la literatura es de alrededor de 10^{14} Ω. La resistencia eléctrica del PDMS reportada por el proveedor es de 1.2×10^{14} Ωcm^{-1}

Para las membranas de PDMS tanto con nanopartículas como con micropartículas de plata no se registró ningún cambio en la resistencia eléctrica del material, de manera que aún con el aumento del tamaño de partícula y de la cantidad de carga no se experimenta señal eléctrica; tomando en cuenta la posibilidad de que la superficie de la membrana no estuviera haciendo contacto adecuadamente se depositó oro en la superficie de estas para mejorar su conductividad pero los resultados no fueron positivos (Figura 70), lo que no fue posible determinar es si efectivamente no hubo un cambio en la resistencia eléctrica del material o el cambio no fue el suficiente para ser detectado por el multímetro.

También se prepararon mezclas con una mayor concentración de plata en PDMS pero se observó que después del 70% se perdían las propiedades mecánicas del PDMS dejando de presentar características elásticas y presentando propiedades plásticas a temperatura ambiente, de manera que al perder el comportamiento elástico perdía una de las cualidades requeridas para su implementación en el dispositivo pretendido.

Kazemian y Kulkarni observaron para un sistema de PDMS con micropartículas de zinc (0.1 – 40 μm) obtuvieron cambios en la resistencia eléctrica del material a partir de un 85% de micropartículas de Zinc [103] y en estudios realizados por Niu y colaboradores encontraron resultados favorables en la disminución de la resistividad en sistemas de PDMS con micro hojuelas de plata (1-2 μm) a partir de una concentración de 83% en peso, aunque no mencionan algún cambio directo en la consistencia del material, refieren que para este sistema le tomaba al material más de una hora regresar a los valores originales de resistividad y deformación [104].

Figura 70. Membrana de PDMS/plata con contactos de oro en la superficie.

En la Figura 71 se muestran los resultados obtenidos para las mediciones de resistencia eléctrica de las membranas de PDMS con fibras de carbono en función de la presión aplicada. La membrana con 1% de fibras de carbono no mostró una disminución registrable en la resistencia eléctrica sin embargo, para las concentraciones de 3% en adelante, la resistencia eléctrica de las membrana con diferentes concentraciones de fibras mostró una tendencia a disminuir la resistencia eléctrica del material aproximadamente 8 órdenes de magnitud, para las muestras con 3 y 5% y de 10 órdenes para la membrana con 7% en peso de fibras comparada con el PDMS puro.

El comportamiento de la resistencia eléctrica de las membranas en función de la fuerza aplicada fue de manera general a aumentar. Se observó que la membrana con 3% presenta el comportamiento más inestable en cuanto a la relación de la resistencia medida con respecto a la fuerza ejercida, mientras que esta relación se va estabilizando conforme aumenta la cantidad de fibra de carbono contenida en la matriz. Para las membranas con 5 y 7% se puede observar que conforme aumenta la fuerza aplicada el valor de la resistencia eléctrica tiende a estabilizarse. La tendencia en el valor de la resistencia eléctrica medida es a aumentar conforme se aplicaba más

fuerza siendo por ejemplo para la membrana de 7% con 5 N de fuerza aplicada 64 KΩ mientras que para 30 N de fuerza aplicada se registraron 97 KΩ.

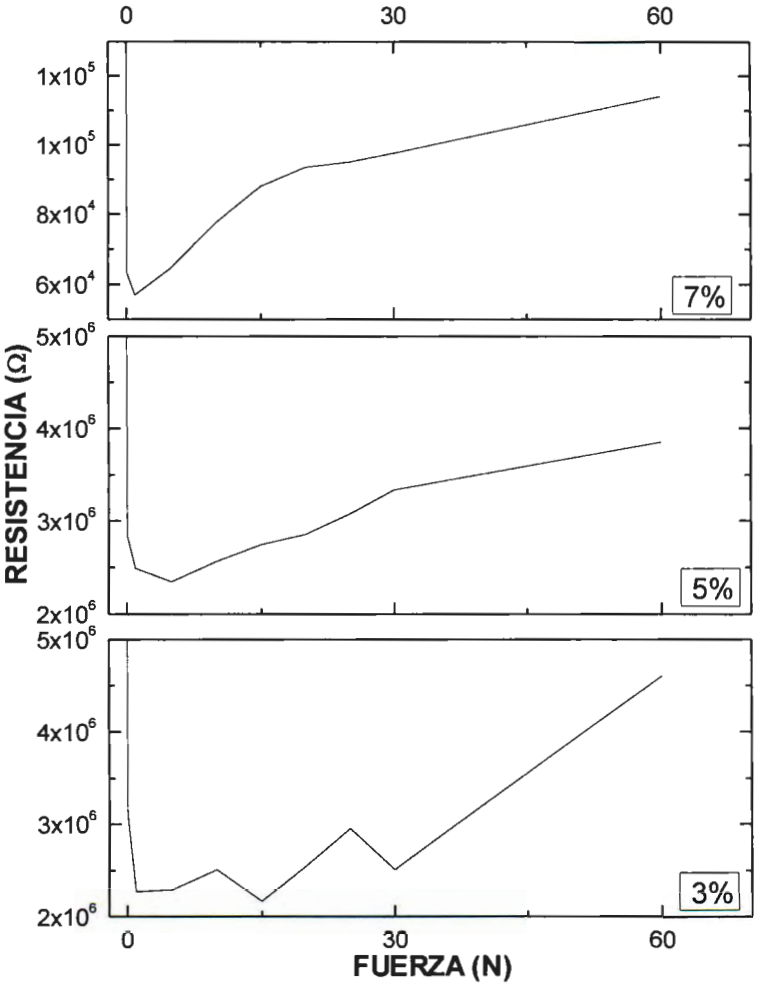


Figura 71. Resistencia de las membranas de PDMS con 3%, 5% y 7% en peso de fibras de carbono.

Un comportamiento similar en el aumento de la resistencia eléctrica conforme a la fuerza aplicada fue observado por Jiang y colaboradores para un sistema de VMQ con nanotubos multicapa (105). El comportamiento fue explicado mediante la hipótesis de que las fibras ya habían creado caminos de conducción en el material sin embargo al momento de aplicarle una fuerza estos caminos se eliminaban, sin embargo nuevos eran creados de manera que había una diferencia entre el número de caminos de conducción creados y destruidos de manera que esto

daba origen al aumento de resistencia eléctrica. Un esquema de esta hipótesis se muestra en la Figura 72.

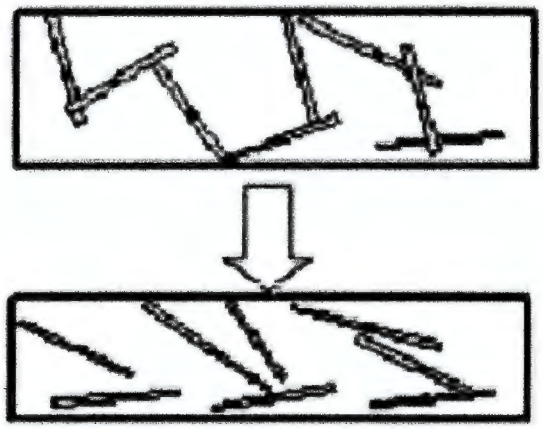


Figura 72. Hipótesis propuesta por Jiang y colaboradores para explicar el aumento en la Resistencia del material en relación al aumento de la fuerza aplicada.

La membrana con 7% (C7) se comparó con una membrana comercial disponible los resultados se muestran en la Figura 73. Esta membrana fue proporcionada por la empresa e-Smart Technologies, sin embargo no se proporcionó ninguna información en cuanto al material que la conforma. La figura muestra los resultados de las mediciones eléctricas realizadas a ambas membranas. Se puede observar que el menor valor de resistencia eléctrica para la membrana con 7% de F.C. se ubica en $6.3x10^4$ Ω a 1N. A partir de ahí se observa un incremento hasta los 20 N en donde se empieza a observar un fenómeno de saturación, las lecturas de la resistencia siempre quedan dentro del mismo orden de magnitud. Para la membrana comercial se observa una disminución en la resistencia de 1 a 5N, después cambia su pendiente y la resistencia se mantiene constante de los 5 a los 20N, y a partir de los 20N vuelve a disminuir la resistencia de manera más pronunciada, presentando la membrana comercial un comportamiento menos consistente. Aunque la membrana comercial muestra una tendencia a bajar su resistividad de acuerdo a la presión aplicada y la membrana con fibras de carbono muestra un comportamiento inverso, esta característica no afecta la posibilidad de su uso en sensores de presión ya que el arreglo matricial creado para este propósito puede registrar cambios en la resistencia eléctrica independientemente del sentido en que se presente, ya sea para aumentar o para disminuir.

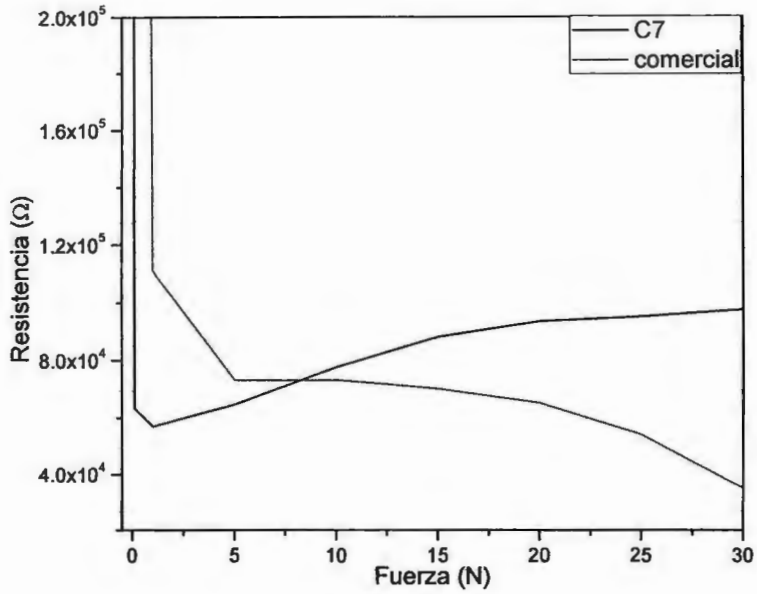


Figura 73. Resistencia eléctrica para la membrana con 7% de F.C. y una membrana comercial.

De esta manera se presentan dos regiones que se pueden utilizar en la membrana para su uso como sensor. La primera es como interruptor de encendido/apagado o para tomar huellas dactilares debido al cambio abrupto de resistencia eléctrica que se presenta del pasar de un estado libre de esfuerzos al aplicarle 0.5 N (Figura 74).

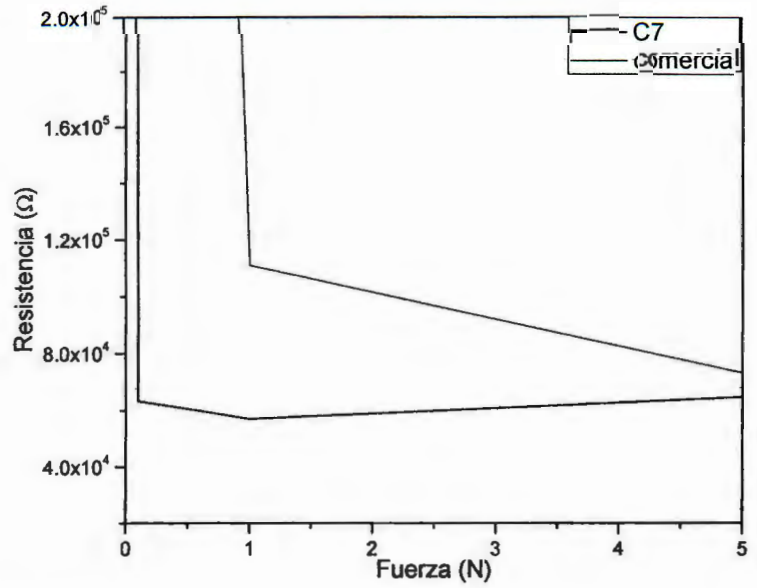


Figura 74. Comportamiento de la resistencia de 1 a 5N.

En la Figura 75 se muestra el comportamiento lineal que puede ser usado para reconocimiento táctil y de mapeo de esfuerzos. Se puede observar que la resistencia de la membrana con 7% de fibras de carbono presenta un comportamiento lineal en la región estudiada. Como se sabe, la sensibilidad está dada por la pendiente de la curva de manera que de acuerdo a la pendiente calculada la membrana con fibras de carbono debe tener una sensibilidad de 2260 Ω/N es decir para cada newton de fuerza aplicada hay un cambio en la resistencia medida del material de 2260 Ω.

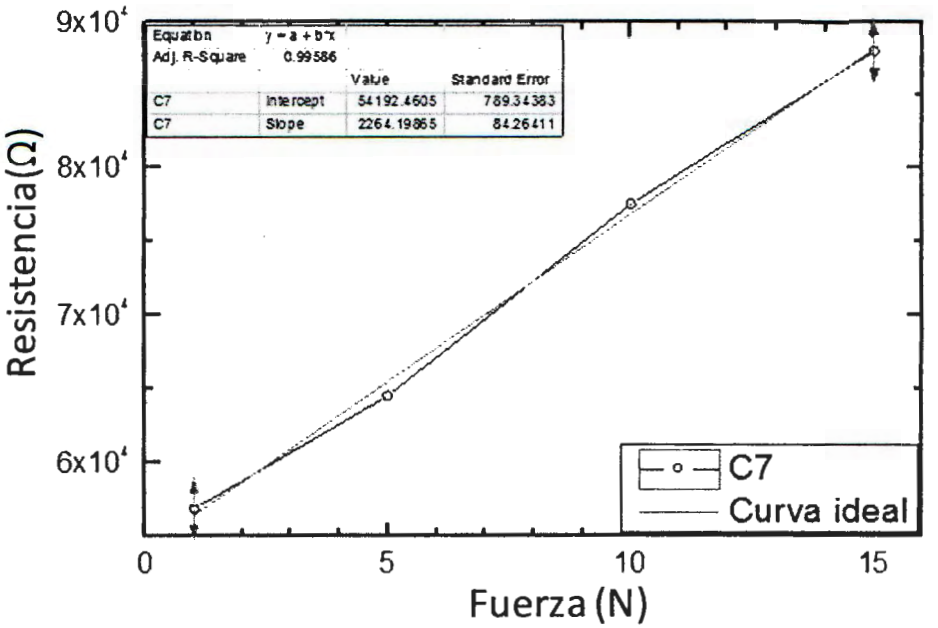


Figura 75. Relación de fuerza vs. resistencia eléctrica para la membrana con 7% de F.C.

En cuanto a la membrana comercial la cual se muestra en la Figura 76 el comportamiento ideal estaría dado por la curva de ajuste que se muestra en la gráfica, de acuerdo a esta la sensibilidad de la membrana comercial sería de 2512 Ω/N aunque a simple vista esto es mayor a la sensibilidad mostrada por la membrana de PDMS con fibras de carbono, hay que tomar en cuenta que habría una amplia posibilidad de mediciones erróneas ya que el comportamiento se ajusta muy poco a la curva ideal.

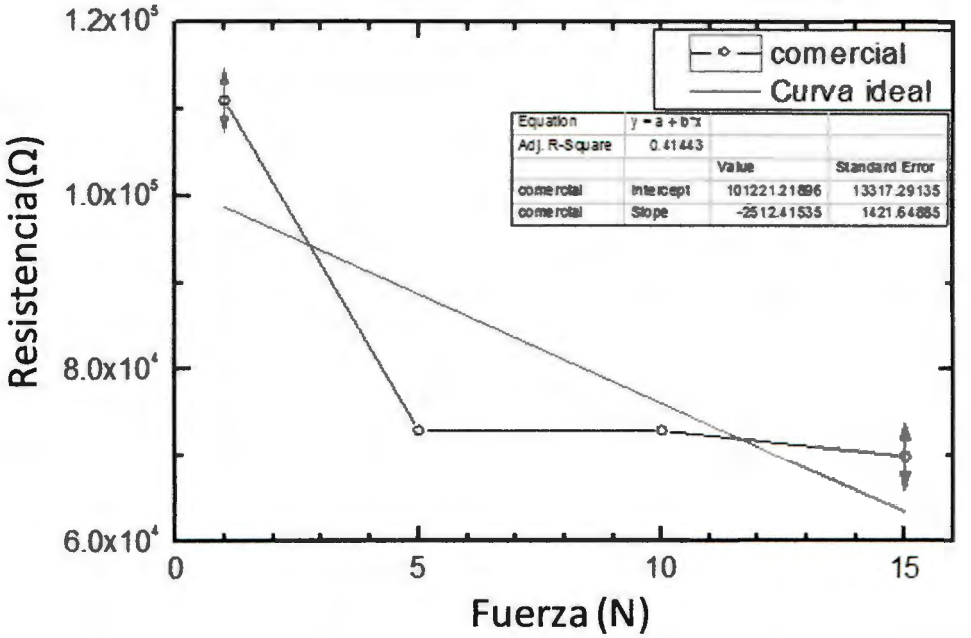


Figura 76. Relación de fuerza vs. resistencia para la membrana comercial.

De los resultados mostrados en la figura 75 y 76, se puede mencionar que se obtuvo un comportamiento lineal en la membrana preparada con 7% de fibras de carbono el cual no se presenta en la membrana comercial. Lo cual nos indica que la membrana con fibras de carbono tendría un mejor desempeño al utilizarse como sensor.

Por último se realizaron pruebas de las membranas en los arreglos de contactos matriciales con el fin de evaluar si había alguna respuesta y si era factible la incorporación de estas membranas en un arreglo final como lector de huellas digitales.

Las mediciones obtenidas de resistencia eléctrica realizadas en el arreglo matricial de contactos se muestran en la Figura 77. Se puede observar una disminución en las lecturas obtenidas entre los contactos de pruebas preliminares (figura 71) y el arreglo matricial de contactos. Esto es debido a que la distancia entre contactos es de 15 μm, siendo ésta mucho menor a la distancia de 2.5 mm utilizada para los contactos de pruebas iníciales. Se puede observar la tendencia en la

disminución de la resistencia eléctrica del material de acuerdo a la cantidad de fibras de carbono contenidas en la membrana.

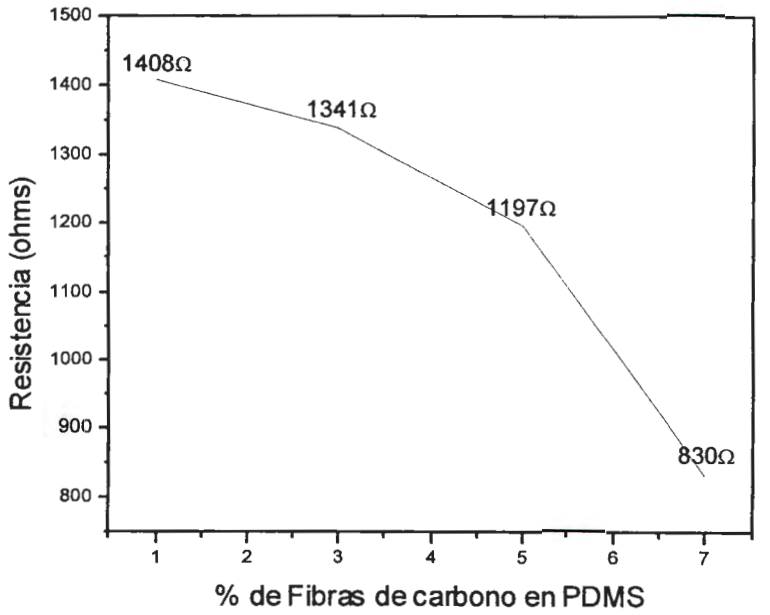


Figura 77. Resistencia obtenida para las diferentes concentraciones de fibras de carbono en el arreglo de contactos eléctricos.

No se tuvo la oportunidad de estudiar las variaciones de la resistencia eléctrica del material en relación a la fuerza aplicada en el arreglo matricial de contactos pero se esperaría el mismo comportamiento con una tendencia a aumentar la resistencia eléctrica de acuerdo al aumento de la fuerza aplicada.

VI. Conclusiones.

Con base en los objetivos planteados y presentados para este proyecto de tesis y de acuerdo a los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

Las partículas de plata y las fibras de carbono utilizadas como materiales conductores en la preparación de las membranas de PDMS quedaron embebidas dentro de esta matriz. Para el caso de las fibras de carbono, éstas presentaron buena dispersión en la matriz, mientras que la dispersión de las partículas de plata no fue del todo buena, estas formaron aglomerados en un rango de tamaños 1.5 a 2.5 μm para las nanopartículas y de 2 a 15 μm para las micropartículas. De acuerdo a los estudios por Raman, se determinó que no existieron interacciones químicas entre las fibras de carbono con la matriz de PDMS.

En las membranas con partículas de plata no fue posible determinar variación alguna en lo que respecta la resistencia eléctrica debida principalmente a la formación de aglomerados que no permitieron que las partículas se dispersaran homogéneamente dentro del PDMS y generarán zonas de conducción eléctrica. Aún y que se añadieron partículas en una concentración de 70% en peso no fue posible lograr el objetivo propuesto, la adición de un porcentaje mayor a 70% de partículas provocaba la obtención de un material con propiedades mecánicas pobres, se obtenía un material viscoso el cual no era idóneo para la preparación de las membranas.

La adición de más de 1% en peso de fibras de carbono en el PDMS generó cambios significativos en las propiedades eléctricas de las membranas preparadas, la resistencia eléctrica de éstas disminuyó hasta un valor de $6.3 \times 10^4\ \Omega$ para una carga de 7% de fibras comparada con $1 \times 10^{14}\Omega$ para el PDMS sin carga. La resistencia eléctrica en función de la fuerza ejercida sobre las membranas conteniendo fibras de carbono aumentó, de acuerdo a la literatura una posible explicación de esto es que dentro de la membrana las fibras forman caminos de conducción, los cuales al momento de ejercer una presión sobre ella, algunos de estos caminos desaparecen pero se forman nuevos y en menor cantidad lo cual contribuye al aumento de la resistencia eléctrica. El aumento en la resistencia eléctrica fue lineal, los cual es importante ya que nos indica que este tipo de materiales puede ser utilizado como un sensor de fuerza en una rango de 1 a 15N.

Las mediciones de resistencia eléctrica de las membranas con fibras de carbono que se hicieron sobre los contactos eléctricos tanto preliminares como en el arreglo matricial, mostraron que estos sistema puede ser utilizado para su aplicación como lector de huellas digitales y sensores de fuerza, sin embargo es necesario llevar a cabo una caracterización más amplia para determinar el alcance real de estos sistemas.

VII. Trabajo a futuro.

Aun cuando los resultados son satisfactorios, se proponen las siguientes opciones como trabajo a futuro:

- Utilizar un surfactante para mejorar la dispersión y distribución de la plata y las fibras en el PDMS para evaluar cualquier mejor que pueda presentar debido a la dispersión.

- En caso de obtener buenos resultados en las propiedades eléctricas mejorando la dispersión de la plata, evaluar la posibilidad de un sistema de PDMS-plata-fibras de carbono para compararlo con los ya evaluados previamente e identificar cambios que puedan presentarse.

- Hacer un estudio del tiempo de vida que se pueda tener de este material, así como evaluar si las propiedades eléctricas varían a lo largo de varios ciclos de uso o se observa una amplia repetitividad.

- Complementar el estudio de los sistemas preparados incluyendo nuevas técnicas de caracterización, perfeccionando las propiedades de las membranas y escoger los mejores sistemas para el diseño y fabricación final de un sensor.

Lista de Figuras.

Figura 1. Ejemplo de escala nanométrica. 1
Figura 2. Cronograma de la nanotecnología. 2
Figura 3.Variaciones en los depósitos de capas delgadas 6
Figura 4. Ejemplo de PVD mediante haz de electrones. 7
Figura 5. Esquema del depósito químico de vapor mejorado mediante plasma. 8
Figura 6. Ejemplo del funcionamiento del revelado en negativo y en positivo. 9
Figura 7. Pasos en el proceso de litografía por UV. 10
Figura 8. Diferencia entre distribución y dispersión. 13
Figura 9. Clasificación de los tipos de refuerzos 15
Figura 10. Diagrama de flujo de los métodos de obtención de fibras de carbono 16
Figura 11. Diferentes estructuras de las fibras de carbono. [60] 17
Figura 12. Relación de la resistividad de diferentes fibras con la temperatura. 18
Figura 13.Ejemplificación del efecto de resonancia del Plasmón en la superficie.[72] 20
Figura 14. Efecto del fenómeno de resonancia del Plasmón de superficie en soluciones de plata con diferentes tamaños y formas[73]. 20
Figura 15. Formula general de los polisiloxanos. 21
Figura 16. Hidrólisis de clorosilanos [75]. 22
Figura 17. Entrecruzamiento por condensación. 23
Figura 18. Entrecruzamiento por adición[76]. 24
Figura 19.Modelo del funcionamiento de un sensor. 26
Figura 20. Ejemplo de curva de calibración. 28
Figura 21. Curva típica para un sensor de fuerza [80 pág. 23.14]. A) región de cambio abrupto. B) región lineal. C) región de saturación. 29
Figura 22. Esquema del funcionamiento de los lectores óptico y capacitivo. 32
Figura 23. Metodología experimental general. 36
Figura 24. A) Estructura de la parte I. Polidimetilsiloxano con terminaciones vinílicas. B) Estructura de la parte II. Oligómeros de metilhidrosiloxanos. 38
Figura 25. Esquema del procedimiento para la obtención de nanopartículas. 39
Figura 26. A) Reacción de la dodecilamina con el formaldehido y el nitrato. B) Solución coloidal obtenida de nanopartículas de plata. C) Nanopartículas de plata precipitadas. 40
Figura 27. Diagrama de flujo para la preparación de membranas con las diferentes cargas. 41
Figura 28. Diagrama de flujo para la preparación de contactos de caracterización eléctrica. 44
Figura 29. Contactos para mediciones para caracterización preliminar eléctrica. 46
Figura 30. Metodología para la preparación de contactos. 47
Figura 31. Sustratos A) Antes del depósito de aluminio B) Después del depósito de Aluminio. 48
Figura 32. Máscara para impresión de patrón en aluminio. 49

Figura 33. Capa de aluminio después de haber sido atacada. A) Con capa de fotoresina. B) Fotoresina removida..... 49
Figura 34.Equipo para depósito de la capa de parileno. A) Vista externa del equipo. B) Sustratos en portamuestras para iniciar el proceso de depósito..... 50
Figura 35. A) Patrón de la máscara para el parileno. B) Contactos de aluminio con parileno..... 50
Figura 36. Patrón de la máscara para el contacto de oro. 51
Figura 37. A) Contactos finales obtenidos. B) Esquema del corte transversal de los contactos. . 52
Figura 38. A) Esquema del funcionamiento del equipo. B) Equipo utilizado..... 55
Figura 39. A) Diagrama del funcionamiento de los contactos. B) Equipo utilizado..... 55
Figura 40. Foto de MEB. Nanopartículas de plata comerciales. 56
Figura 41. Foto de MEB aglomerados de nanopartículas..... 57
Figura 42. Patrón de DRX de las nanopartículas de plata comerciales. 57
Figura 43. Micrografía de MEB de las micropartículas de plata comerciales..... 58
Figura 44. Patrón de DRX de las micropartículas de plata..... 59
Figura 45. Patrón de DRX de las fibras de carbono. 60
Figura 46. Espectro de FT-IR obtenido por Jung Cha para: (a) NTCMC, (b) NTCMC modificados, y (c) PDMS. 60
Figura 47. Espectro de FTIR de las fibras de carbono..... 61
Figura 48. Espectro de EDS para las nanofibras..... 62
Figura 49. Espectro de Raman obtenido para las fibras de carbono..... 63
Figura 50. Micrografía de MEB de las fibras de carbono. A) 3000 X B) 50 X..... 64
Figura 51. A) microanálisis de la membrana con nanopartículas. B) Micrografía de MEB de la membrana con 20% de nanopartículas de plata..... 65
Figura 52. Micrografía de MEB de las nanopartículas de plata en la matriz de PDMS..... 65
Figura 53. Foto de MEB para PDMS con 70% de nanopartículas de plata..... 66
Figura 54. Nanopartículas en PDMS. 15,000X. 66
Figura 55. Foto de MEB y microanálisis composicional para membrana de PDMS con 20% de micropartículas de plata. A) Foto normal; B) Plata; C) Carbono; D) Silicio. 67
Figura 56. Foto de MEB y microanálisis composicional para membrana de PDMS con 70% de micropartículas de plata. A) Foto normal; B) Plata; C) Carbono; D) Silicio. 68
Figura 57. Fotos de MEB para PDMS con fibras de carbono. A) 1% B) 3% C) 5% D) 7%..... 69
Figura 58. Foto de MEB de fibras en membrana. A) e^- secundarios. B) e^- retrodispersados..... 69
Figura 59. A) Espesores de las membranas obtenidas a diferente velocidad de depósito y con diferente concentración en peso de micropartículas. Fotos de MEB del corte transversal de la membrana con 70% de micropartículas obtenida a 350 rpm (B) y 700 rpm (C)..... 71
Figura 60. Espesores de las membranas de PDMS en función de la concentración de fibras de carbono..... 72
Figura 61. Micrografía de SEM de una membrana de PDMS con 3% de fibras de carbono..... 72
Figura 62. Patrones de XRD para PDMS y PDMS con a) nanopartículas de plata y b) micropartículas de plata..... 73

Figura 63. Difractograma comparativo de PDMS, PDMS con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono. 74
Figura 64. Espectro de FT-IR de membrana de PDMS sin carga. 76
Figura 65. Espectros de FT-IR para el PDMS y las membranas con 1% y 7%. 77
Figura 66. Espectro de Raman para muestra de PDMS sin refuerzo. 78
Figura 67.Espectro de Raman para las fibras de carbono, el PDMS solo y con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono. 79
Figura 68. Termograma para la muestra de PDMS sin carga. 80
Figura 69. Termogramas para el PDMS sin carga y con 1%, 3%, 5% y 7% de fibras de carbono. 81
Figura 70. Membrana de PDMS/plata con contactos de oro en la superficie. 83
Figura 71. Resistencia de las membranas de PDMS con 3%, 5% y 7% en peso de fibras de carbono. 84
Figura 72. Hipótesis propuesta por Jiang y colaboradores para explicar el aumento en la Resistencia del material en relación al aumento de la fuerza aplicada. 85
Figura 73. Resistencia eléctrica para la membrana con 7% de F.C. y una membrana comercial. 86
Figura 74. Comportamiento de la resistencia de 1 a 5N. 86
Figura 75. Relación de fuerza vs. resistencia eléctrica para la membrana con 7% de F.C. 87
Figura 76. Relación de fuerza vs. resistencia para la membrana comercial. 88
Figura 77. Resistencia obtenida para las diferentes concentraciones de fibras de carbono en el arreglo de contactos eléctricos. 89

Lista de graficas.

Gráfica 1. Gasto mundial en 2003 en Millones de Dólares [15] 4

Lista de tablas.

Tabla 1.Propiedades de las fibras de carbono. 18
Tabla 2. Propiedades generales del PDMS entrecruzado[77]. 25
Tabla 3. Valores de Tg para diferentes polímeros[79]. 26
Tabla 4.Especificaciones sugeridas para sensores [82] 29
Tabla 5. Concentraciones utilizadas para las membranas de PDMS con nanopartículas plata. 42
Tabla 6. Concentraciones utilizadas para las membranas de PDMS con fibras de carbono. 43
Tabla 7. Valores de densidad y proporción Z para el cromo y el oro. 45
Tabla 8. Valores obtenidos para las vibraciones observadas en las membranas con diferentes concentraciones de fibras de carbono. 77

Bibliografía.

1. **Dhrubajyoti Basak, Santanu Karan, Biswanath Mallik.** *Significant modifications in the electrical properties of poly(methylmethacrylate) thin films upon dispersion of silver nanoparticles.* Solid State communications, 2007, Vol. 141.

2. **ÁLVARO A. ARRIETA ALMARIO, ROBERTO L. VIEIRA.** *STUDY OF POLYPYRROLE FILMS MODIFIED WITH COPPER AND SILVER MICROPARTICLES BY ELECTROCHEMICAL CEMENTATION PROCESS.* Journal of Chilean Chemical Society, 2006, Vol. 51.

3. http://www.tekscan.com/flexiforce/flexiforce.html.

4. **Mgrdichian, Laura.** http://www.physorg.com/news11668.html.

5. **Pennicott, Katie.** http://physicsworld.com/cws/article/news/2652.

6. **Guo-Meng (Peter) Zhao, Ph.D.** http://www.superconductors.org/roomnano.htm.

7. **Wei Zhang, Richard Simon Blackburn, Abbas A. Dehghani-Sanij.** *Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites.* Journal of materials Science, 2007, Vol. 42.

8. **Guliz Cakmak, Zuhal Kucukyavuz, Savas Kucukyavuz, Hasan Cakmak.** *Mechanical, electrical and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(dimethylsiloxane)/polypyrrole composites.* Composites part A, 2004, Vol. 35.

9. **Materials, American Society for Testing and.** Standard E 2456-06. 2006.

10. **Feynman, Richard.** *There's Plenty of Room at the Bottom.* annual meeting of the American Physical Society : Engineering and Science, 1959.

11. **N.T. Huynh et al** *Lipid Nanocapsules: A new platform for nanomedicine.* 2. International Journal of Pharmaceutics, 2009, Vol. 379.

12. **J.T. Horstman, K. F. Goser.** *New fabrication technique for nano-MOS transistors with W=25 nm and L=25 nm using only conventional optical lithography.* Microelectronic Engineering, 2002, Vols. 61-62.

13. **Marissa D. Newman, MD, Mira Stotland, MD, and Jeffrey I. Ellis, MD.** *The safety of nanosized particles in titanium dioxide– and zinc oxide–based sunscreens.* Journal of the American Academy of Dermatology, 2009, Vol. 61.

14. **Soonwoo Chah, Matthew R. Hammond and Richard N. Zare.** *Gold nanoparticles as colorimetric sensor for protein conformational changes.* Stanford : Chemistry & Biology, 2005, Vol. 12.

15. **Booker, Richard.** *Nanotechnology for Dummies.* s.l. : Wiley , 2005.

16. **tseng, Ampere A.** *Nanofabrication fundamentals and applications.* s.l. : World Scientific Publishing, 2008.

17. **Drexler, K.E.** *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation.* Proceedings of the National Academy of Sciences USA , 1981.

18. **Balzani, Credi, Raymo, Fraser.** *Artificial Molecular Machines.* Angewandte Chemie International Edition, 2000, Vol. 39.

19. **I. Mejia, M. Estrada and M. Avila.** *Improved upper contacts PMMA on P3HT PTFTS using photolithographic processes.* Microelectronics Reliability, 2008, Vol. 48.

20. **Flora M. Li, Sarswati Koul, Yuri Vygranenko and Arokia Nathan.** *Photolithographically Defined OTFTs for Circuit Integration in Display Applications.* Lasers and Electro-Optics Society, 2005.

21. **Zyung, T. Kim, S. H. Chu, H. Y. Lee, J. H. Lim, S. C. Lee, J.-I. Oh, J.** *Flexible Organic LED and Organic Thin-Film Transistor.* Proceedings of the IEEE, 2005.

22. **Goettling, S. Diehm, B. Fruehauf, N.** *Active Matrix OTFT Display With Anodized Gate Dielectric.* Journal of Display Technology, 2008, Vol. 4.

23. **Bunshah, Rointan F.** *Handbook of deposition technologies for films and coatings.* Los Angeles : Noyes publications, 1994. págs. 159-160.

24. **J.A., Thornton.** *Sputter coating: Its principles and potential.* Transactions SAE 82, 1787-1805, 1973, Vol. 82.

25. **Pierson, H.O.** *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications.* s.l. : Noyes Publications, 1992.

26. **Cooke, M.J.** *Review of LPCVD Metallization for Semiconductor Devices.* Vacuum, 1985.

27. **Reif, R.** Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin Films for Microelectronics. [aut. libro] J.J. Cuomo and W.D. WEstwood S.M. Rossnagel. *Handbook of Plasma Processing.* s.l. : Noyes Publications, 1990, pág. 260.

28. **H., biderman.** *Plasma polymer films.* londres : imperial college press, 2004.

29. **Debmalya Roy, P K Basu and S V Eswaran.** *Photoresists for Microlithography.* Resonance, Indian Academy of Science, 2002, Vol. 7.

30. **P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun.** *Nanocomposite science and technology.* Wiley VCH, 2003.

31. **Schmidt. D, Shah. D, Giannelis. E.P.** *New advances in polymer/layered silicate nanocomposites.* s.l. : Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002.

32. **Choa YH, Yang JK, Kim BH, Jeong YK, Lee JS, Nakayama T et al.** *Preparation and characterization of metal: ceramic nanoporous nanocomposite powders.* s.l. : Journal of Magnetism and Materials, 2003.

33. **Contreras. A., Lopez, Bedolla E.** *Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration.* Scripta Materalia, 2004.

34. **Bhattacharya V, Chattopadhyay K.** *Microstructure and wear behaviour of aluminium alloys containing embedded nanoscaled lead dispersoids.* Act Materalia, 2004.

35. **S. Roy, D. Das, D. Chakravorty, D.C. Agrawal.** *magentic properties of glass-metal nanocomposites prepared by the sol-gel route and hot pressing.* journal of applyed physics, 1993, Vol. 74, págs. 4746-4749.

36. **YI FENG, HAILONG YUAN.** *Electroless plating of carbon nanotubes with silver.* JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004, Vol. 39, págs. 3241 – 3243.

37. **T. Laha, Y. Chen , D. Lahiri , A. Agarwal.** *Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming.* composites part A, 2009, Vol. 40, págs. 327-329.

38. **Chen WX, Lee JY, Liu Z.** *Electrochemical lithiation and de-lithiation of carbon nanotube-Sn2Sb nanocomposites.* Electrochemical Communications, 2002.

39. **Riedel R, Seher M, Becker G.** *Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders.* Journal of European Ceramic Society, 1989.

40. **Camargo PHC, Nunes GG, Friedermann GR et Al.***Single-source precursor and homometal approaches to the sol–gel synthesis of iron and titanium oxides.* Progress in Colloid and Polymer Science Series, 2004.

41. **Woo Jin Bae, Keon Hyeong Kim, and Won Ho Jo.** *Exfoliated Nanocomposite from Polyaniline Graft Copolymer/Clay.* Macromolecules, 2004, Vol. 37, págs. 9850-9854.

42. **Sritama Kar, Pradip K. Maji , Anil K. Bhowmick.** *Chlorinated polyethylene nanocomposites: thermal and mechanical behavior.* journal of materials science, 2010, Vol. 45, págs. 64-73.

43. **Xu, Kathleen A. Carrado and Langqiu.** *In Situ Synthesis of Polymer-Clay Nanocomposites from silica gels.* Chemistry of materials, 1998, Vol. 10, págs. 1440-1445.

44. **Jackson CL, Bauer BJ, Nakatani AI, Barnes JD.** *Synthesis of hybrid organic-inorganic materials from interpenetrating polymer network chemistry.* Chemistry of Materials, 1996.

45. **Chilukuri Ver Avadhani l., Yoshiki Chujo , Koji Kuraoka , Tetsuo Yazawa.***Polyamide-silica gel hybrids containing metal salts: preparation via the sol-gel reaction.* Polymer bulletin, 1997, Vol. 38, págs. 501-508.

46. **Gao, F.** *Clay/Polymer Composites: the Story.* Materials Today, 2004.

47. **NATO Research and Technology.** *Materials coating techniques,RTO Lecture Series.* 2005.

48. **L. Sorrentino, F. Berardini, M.R. Capozzoli, S. Amitrano, S. Iannace.** *Nano/micro Ternary Composites Based on PP, nanoclay and CaCo3.* Nano Letters 2009, Vol. 113, págs. 3360-3367.

49. **Phillip B. Messersmith, Emmanuel P. Giannelis.** *Synthesis and barrier properties of poly(-caprolactone)-layered silicate nanocomposites.* Journal of Polymer Science Part A: Chemistry, 1995.

50. **K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito.** *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. Journal of Polymer Science Part A: Chemistry of Polymers, 1993.

51. **Z. Xiao, Y. Li, D. Ma, L. S. Schadler, Y. A. Akpalu.** *Probing the use of small-angle light scattering for characterizing structure of titanium dioxide/low-density polyethylene nanocomposites.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, Vol. 44.

52. **Desai T., Keblinski P., and Kumar S.K.** *Molecular dynamics simulations of polymer transport in nanocomposites.* The Journal of chemical physics , 2005.

53. *Molecular Structure of Hydrophobic Alkyl Side Chains at Comb Polymer-Air Interface.* **Dhinojwala, K. Gautam and A.** s.l. : Macromolecules, 2001, Vol. 34.

54. **Zhu, S. S. Sternstein and Ai-Jun.** *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior.* Macromolecules, 2002, Vol. 35.

55. **K. M. Ryan, A. Mastroianni, K. A. Stancil, H. Liu, A. P. Alivisatos.** *Electric-Field-Assisted Assembly of Perpendicularly Oriented Nanorod Superlattices.* Nano Letters, 2006.

56. **S. Gupta, Q. Zhang, T. Emrick, T. P. Russell.** *"Self-Corralling" Nanorods under an Applied Electric Field.* Nano Letters, 2006.

57. **Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B. W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J. M. Xu.** *Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites.* 4, Acta Materialia, 2004, Vol. 52.

58. **T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W.D. Zhang.** *Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites.* Macromolecules, 2004.

59. *Volume Resistivity of Epoxy containing Nanosized.* **R. R. Patel, Student Member, IEEE and Nandini Gupta, Member, IEEE.** bombay : Fifteenth National Power Systems Conference, 2008.

60.**Association Japan Carbon Fiber manufacterers.**www.carbonfiber.gr.jp/english/index.html.

61. *The Processing, Properties, and Structure of Carbon fibers.* **Kumar, M.L. Minus and S.** 2, s.l. : JOM, 2005, Vol. 57, págs. 52-58.

62. **F. W. J. Van Hattum, J. M. Benito-Romero, A. Madroñero and C. A. Bernardo.** *Morphological, mechanical and interfacial analysis of vapour-grown carbon fibres* . s.l. : Carbon, 1997.

63. **I.C. Finegan, G.G. Tibbetts, D.G. Glasgow, J.-M. Ting, and M.L. Lake.** *Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites.* Journal of Material Science, 2003.

64. **B Nysten, J -P Issi, R Barton and D R Boyington.** *Microstructure and negative magnetoresistance in pitch-derived carbon fibres.* Journal of Physics D: Applyed Physics, 1991.

65. **M.V. Cañamares, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, M. Castillejo, M. Oujj.** *Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties.* Journal of Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 326.

66. **J.I. Hong, P. Winberg, L.S. Schadler, R.W. Siegel.** *Dielectric properties of zinc oxide/low density polyethylene nanocomposites.* Materials Letters, 2005, Vol. 59.

67. **Stephan T. Dubas, Vimolvan Pimpan.** *Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing.* Talanta, 2008.

68. **Rongbin Qi, Yujun Wang, Jian Chen, Jiding Li, Shenlin Zhu.** *Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag2O-filled PDMS membranes.* Separation and Purification Technology, 2007, Vol. 57.

69. **Yong-Jun Ko, Joon-Ho Maeng, Yoomin Ahn, Seung-Yong Hwang.** *Real-time immunoassay with a PDMS–glass hybrid microfilter electro-immunosensing chip using nanogold particles and silver enhancement.* Sensors and Actuators B, 2008, Vol. 132.

70. **Haruta, M.** *Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides* . CATTECH, 2002, Vol. 6.

71. **Kim Jung et al.** *Antimicrobial effects of silver nanoparticles.* Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 2007, Vol. 3.

72. **K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz.** *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment.* Journal Of Physical Chemistry B, 2003, Vol. 107.

73. http://www.ucd.ie/cscb/main_pages/research/researchers/kelly_john/research.htm.

74. **Junsu Park, Do-Young Yoon, and Younghun Kim.** *Applications of silver nanoplates as colorimetric indicators of pH-induced conformational changes in cytochrome c.* Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, Vol. 26.

75. **Odian, George.** *Principles of polymerization.* Wiley-Interscience, 2004.

76. **Jerschow, Peter.** *Silicone elastomers.* Wacker-Chemie GmbH, 2001.

77. **Santiago-Alvarado A. et al.** *Fabricación y caracterización de membranas elásticas de PDMS para lentes líquidas con longitud focal variable (LLLFV).* Óptica Pura y Aplicada, 2008, Vol. 41, págs. 381-388.

78. **Mark, James E.** Overview of Siloxane Polymers. [aut. libro] John J. Fitzgerald, Michael J. Owen, Steven D. Smith Stephen J. Clarson. *Silicones and Silicon modified materials.* s.l. : American Chemical Society, 2000, págs. 1-10.

79. **James E. Mark, Burak Erman.** *Rubberlike elasticity.* s.l. : Cambridge University Press, 2007. pág. 20.

80. **R.John Hansman, Jr.** Characteristics of instrumentation. [aut. libro] Jhon G. Webster. *The measurment, instrumentation and sensors handbook.* s.l. : CRC Press, 1999.

81. **Ramon Pallaás-Areny, John G. Webster.** *Sensors and signal conditioning.* s.l. : John Wiley & Sons, 2001. págs. 1-17.

82. **Papakostas Thomas V., Lima Julian., Lowe Mark.** *5.3: A large Area Force Sensor for Smart Skin Applications.* Boston Masachussets : proceedings of IEEE 2002, 2002.

83. www.xsensor.com.

84. **Hyung-Kew Lee, Sun-Il Chang, and Euisik Yoon.** *A Flexible Polymer Tactile Sensor: Fabrication and Modular Expandability for Large Area Deployment.* JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, 2006, Vol. 15.

85. **Davide Maltoni, Dario Maio, Anil K. jain, Salil Prabhakar.** *Handbook of fingerprint recognition.* Springer, 2009. págs. 63-70.

86. **Yangying Chen, Xinkui Wang.** *Novel phase-transfer preparation of monodisperse silver and gold nanoparticles at room temperature.* Materials Letters, 2008, materials letters, Vol. 62, págs. 2215-2218.

87. **JCPDS.** Joint Committee on Powder Diffraction Standard Card No. 087-0597.

88. **Enrico Boccaleri, Aldo Arrais, Alberto Frache, Walter Gianelli, Paolo Fino, Giovanni Camino.** *Comprehensive spectral and instrumental approaches for the easy monitoring of features and purity of different carbon nanostructures for nanocomposite applications.* Materials Science and Engineering B, 2006, Vol. 131.

89. **S-C. Lui, Z. Iqbal, N. S. Murthy, K. Zero, and N. Murdie.** *Correlation Between Carbon Fiber Raman Linewidth and Crystallite Size Determined by X-Ray Diffraction.* the carbon american society, 1999. carbon conference archive. págs. 182-183.

90. **Bong Jun Cha, Jung Mok Yang.** *Selective Attachment of Multi-Walled carbon nanotubes on PDMS substrates.* 6, 2006, macromolecular research, Vol. 14, págs. 579-583.

91. **U. Zielke, K. J. H Ttinger and W. P. Hoffman.** *SURFACE-OXIDIZED CARBON FIBERS: I. SURFACE STRUCTURE AND CHEMISTRY.* 8, 1996, carbon, Vol. 34, págs. 983-998.

92. **Hodkiewicz, Joe.** *Introduction to Raman Spectroscopy as a Characterization Tool for Graphene and Carbon Nanostructures.* s.l. : Elsevier, 2010.

93. **Hyung-Kew Lee, Sun-Il Chang, and Euisik Yoon.** *A Flexible Polymer Tactile Sensor: Fabrication and Modular Expandability for Large Area Deployment.* 6, 2006, JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, Vol. 15, págs. 1681-1686.

94. **Hailin Cong, Tingrui Pan.** *Photopatternable Conductive PDMS Materials for Microfabrication.* 2008, Advanced Functional Materials, Vol. 18, págs. 1912–1921.

95. **Yong Yoo Kim, Yong Kiel Sung, Zhi Piao, David W. Graincer, Teruo Okan, Sung wan kim.** *Thermal and Structural Analysis of Heparin-PEO-PDMS-PEO-Heparin Pentablock Copolymers.* 1994, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 54, págs. 1863-1872.

96. **L. N. Pankratova, M. G. Zhizhin, and L. T. Bugaenko.** *An X-ray Diffraction Study of g-irradiated block copolymers.* 2005, high energy chemistry, Vol. 39, págs. 383-385.

97. **K. A. Andrianov, G. L. Slonimskit, A. A. Zhdanov, V. YU. Levin, YU. K. Godosvkit and V. A. Moskalenko.** *Some Physical Properties of Polyorganosiloxanes. I. Linear Polysiloxanes.* 1972, Journal of polymer science Part A-1, Vol. 10, págs. 1-22.

98. **Liang Liu, Zhongyi Jiang, Fusheng Pan.** *Calix[4]arene-Filled Poly dimethylsiloxane (PDMS).* 2006, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, págs. 90-100.

99. **L.Bokobza., M. Rahmani.** *Carbon nanotubes: exceptional reinforcing fillers for silicon rubbers.* 2009, kautschuk gummi kunststoffe, Vol. 03, págs. 112-117.

100. **G. Camino., S.M. Lomakin., M. Lazzari.** *Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects.* Polymer, 2001, Vol. 42, págs. 2395-2402.

101. **G. Camino., S.M. Lomakin., M. Lageard.** *Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms.* Polymer, 2002, Vol. 43, págs. 2011-2015.

102. **Borivoj Adnadjevic, Jelena Jovanovic.** *Investigation of the Effects of NaA-Type Zeolite on PDMS Composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2000, Vol. 77, págs. 1171-1176.

103. **M. Kazemian., S. K. Kulkarni.** *Giant piezoresistive response in zinc–polydimethylsiloxane composites under uniaxial pressure.* 13, 2008, Journal of Phys. D: Applyied Physics, Vol. 41.

104. **Xize Niu, Suili Peng, Liyu Liu, Weijia Wen, Ping Sheng.** *Characterizing and Patterning of PDMS-Based Conducting composites.* 2007, advanced materials, Vol. 19, págs. 2682-2686.

105. **Mei-Juan Jiang., Zhi-Min. Dang, Hai-Ping. Xu.** *Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold.* 90, 2007, APPLIED PHYSICS LETTERS.