



(11) **MX 2013008506 A**

(12)

## SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **22/01/2015** (51) Int. Cl: **B29C 59/10** (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: **23/07/2013**  
(21) Número de solicitud: **2013008506**

<p>(71) Solicitante: <b>CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C Parque Tecnológico Querétaro 76703 PEDRO ESCOBEDO Queretaro MX</b></p> <p>(72) Inventor(es): <b>RUBÉN VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ Parque Tecnológico Querétaro S/N PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO</b></p> <p>(74) Representante: <b>CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ Camino a los Olvera No.44 Corregidora Queretaro 76904 MX</b></p>	
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

(54) Título: **PROCESO DE MODIFICACIÓN DE RUGOSIDAD SOBRE SUPERFICIES DE POLÍMEROS Y SEMICONDUCTORES VÍA INDIRECTA CON DESCARGAS ELÉCTRICAS CORONA.**

(54) Title: **PROCESS FOR MODIFYING THE ROUGHNESS OVER THE SURFACE OF POLYMERS AND SEMICONDUCTORS BY AN INDIRECT VIA WITH CORONA DISCHARGES.**

(57) Resumen

La presente invención presenta un método para la modificación de la rugosidad en materiales poliméricos y semiconductores, a través de un proceso que se basa en la exposición de las superficies de los materiales a descargas coronas utilizando un material que recibe las descargas corona directamente haciendo de intermediario entre las descargas y las superficies a modificar. La utilización del intermediario produce una reducción en la rugosidad en materiales poliméricos y un aumento en la rugosidad en materiales semiconductores.

(57) Abstract

The present invention presents a method for modifying the roughness in polymeric and semiconductor materials, through a process based on exposing the surface of the materials to corona discharges using a material that directly receives the corona discharges, this acting as an intermediary between the discharges and the surfaces to be modified. The use of the intermediary reduces the roughness in polymeric materials and increases the roughness in semiconductor materials.

**PROCESO DE MODIFICACIÓN DE RUGOSIDAD SOBRE SUPERFICIES DE POLÍMEROS Y SEMICONDUCTORES VÍA INDIRECTA CON DESCARGAS ELÉCTRICAS CORONA**

5

**DESCRIPCIÓN**

**CAMPO DE LA INVENCION**

10 El campo de aplicación de la presente invención se encuentra en aquellas áreas donde es importante el acabado de las superficies de los materiales, como es el caso donde se requiera recubrimientos altamente reflejantes o en los que las propiedades de las superficies dependan de las particularidades de la rugosidad.  
15 Como en el caso de los materiales para la fabricación de piezas utilizadas en la industria aeronáutica, o la fabricación de espejos altamente reflejantes en el uso de concentradores solares. El control de la rugosidad sobre superficies tiene aplicaciones en óptica, y en el control de arrastre o fricción de fluidos.

20

A su vez, la presente invención está relacionada al campo de fabricación y uso de semiconductores en cuyas superficies puede hacerse una modificación, la cual induce cambios en sus propiedades.

25

**OBJETIVO DE LA INVENCION**

El objetivo de la presente invención es el de mostrar un método  
30 por medio del cual se podrán hacer una disminución en la rugosidad de las superficies o pulido de polímeros, basado en la apli-

cación indirecta de descargas eléctricas corona. Inversamente, en superficies de semiconductores, el método de aplicación indirecta de descargas corona genera un aumento de la rugosidad.

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El control sobre la rugosidad de las superficies es un parámetro importante que afecta en diferentes aspectos. Por ejemplo, las superficies con una rugosidad pequeña o superficies lisas son  
10 utilizadas para reflejar y redirigir los haces de luz que inciden sobre este tipo de superficies, de acuerdo a la ley de reflexión con un ángulo de salida igual en magnitud que el de entrada. En contraste, si se hace incidir un haz de luz sobre superficies con rugosidades grandes, el haz de luz es dispersado en diferentes  
15 direcciones. Otro aspecto es el hecho de que entre las superficies lisas y rugosas también difiere el flujo de un fluido circundante, observando éste último un obstáculo en su trayectoria.

En la patente US8313839 B2, se muestra un método del cambio  
20 de rugosidad en superficies de manera modulada a través del uso de fuerzas electroestáticas, permitiendo un control de rugosidad sobre las superficies en las que se aplique el método. Sin embargo, el método que presentan en dicha patente requiere la adición de capas de material dieléctrico para poder hacer la mo-  
25 dulación controlada de la rugosidad.

El método corona aplica descargas eléctricas, las cuales al contacto con superficies, ya sea de vidrio o de polímeros, aumenta su carácter hidrofílico, permitiendo con ello un mejor mojado con

agua. Esto está directamente relacionado a un aspecto químico en superficie y también a uno físico. Los parámetros afectados son la energía de superficie y la rugosidad, los cuales determinan el ángulo de contacto.

5

La afectación de las descargas es diferente de acuerdo al tipo de material sobre el cual se apliquen, conductor, semiconductor o dieléctrico. Los semiconductores son materiales que se pueden clasificar de acuerdo a su pureza como intrínsecos (sin impurezas); tipo p, con impurezas de elementos con menos electrones en la banda de valencia que el semiconductor puro; tipo n, con impurezas de elementos con mayor cantidad de electrones que el semiconductor puro. Los semiconductores también pueden formarse con dos o más elementos (semiconductores binarios, ternarias, cuaternarios).

10  
15

En las patentes EP2086693 (2009) y WO/2013/098318 se usa un tratamiento corona como paso preliminar previo a la aplicación de un recubrimiento con nanopartículas de zirconia para lentes oftálmicos sobre substrato acrílico. Estas nanopartículas tienen como finalidad aumentar la resistencia al rayado.

20

En el caso de la patente KR100798954 la cobertura con nanopartículas de plata se realiza sobre fibras metálicas usadas como generador de aniones pero en el mismo dispositivo corona, con el objetivo de reducir la producción de ozono en el proceso de aplicación de descargas eléctricas.

25

Dentro de la patente MX/a/2011/001709 el tratamiento preliminar

de corona sobre el sustrato de ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno) tiene como finalidad crear mesoporosidad (porosidad con tamaños de apertura en el rango de 1 nm a 100 nm) para una posterior proceso de metalizado con el proceso electroless.

5

En gran medida, el uso que se da al método corona se asocia a disminuir el ángulo de contacto en superficie para permitir con ello una mejor cobertura con un líquido. En el caso de polímeros, la aplicación de descargas corona puede causar un efecto de ex-  
10 foliado, descomponiendo progresivamente capas de material polimérico y dejando expuesto nuevo material. Aun cuando a los arcos eléctricos va asociada una alta cantidad de energía, las superficies tratadas no muestran marcas de carbonizado o quemadura dado que no hay sitios que tengan una marcada diferen-  
15 cia en resistividad eléctrica.

En la patente KR1020030058260 se trata un método de limpieza de superficies de silicio (semiconductor), con el cual presumiblemente se puede eliminar impurezas de la superficie y dismi-  
20 nuir la rugosidad mediante tratamiento combinado de luz UV y ozono (O<sub>3</sub>). En la presente invención, el proceso vía indirecta, empleando ahora en este caso un vidrio o un cerámico (dieléctrico) sobre el que incide la descarga, causa el efecto contrario de aumento de la rugosidad. Lo anterior, también es contrario a lo  
25 que este método indirecto hace con una superficie polimérica.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra los perfiles de rugosidad de los dos tipos de materiales: ABS y Silicio. Donde A) muestra el perfil de rugosidad de ABS sin ningún tratamiento, B) muestra el perfil de rugosidad de ABS con aplicación de descargas corona a través de un intermediario, C) muestra el perfil de rugosidad de ABS con aplicación de descargas corona directamente. D muestra el perfil de rugosidad de Si sin ningún tratamiento, B) muestra el perfil de rugosidad de Si con aplicación de descargas corona a través de un intermediario, C) muestra el perfil de rugosidad de Si con aplicación de descargas corona directamente.

La figura 2 presenta el montaje experimental utilizado para la modificación de rugosidad. Donde se presenta el equipo de descargas corona (1), el primer material intermediario (2), el cual va a modificar la superficie del material semiconductor (3), que es utilizado como segundo intermediario para realizar los cambios en la superficie (4) del polímero (5).

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención presenta un método utilizado para la modificación de la rugosidad en las superficies de polímeros a por medio de las descargas eléctricas controladas a través de un material intermediario entre las descargas y la superficie a modificar.

Al hacer incidir una descarga eléctrica sobre un material conductor las descargas se concentran en los bordes, observándose un cambio en el color de la corona, lo cual está relacionada a la intensidad de la propia descarga. Si en cambio se utiliza un material que no es conductor como una muestra de material polimérico, por ejemplo ABS, solo se observan pequeñas erosiones.

El efecto del tratamiento directo corona sobre las superficies de polímeros es de aumento de la rugosidad, haciendo una transición de una superficie con lustre brillante a una opaca con valores que de rugosidad promedio para las piezas sin tratamiento es de  $0.0559 \pm 0.01222 \mu\text{m}$  como se muestra en (A) de la figura 1, para piezas con tratamiento corona es de  $0.2035 \pm 0.05188 \mu\text{m}$  mostrado en (B) de la figura 1. En la presente invención, el proceso vía indirecta, empleando un semiconductor sobre el que incide la descarga, causa el efecto contrario obteniendo rugosidades promedio de  $0.0242 \pm 0.00834 \mu\text{m}$ , como también es mostrado en (C) de la figura 1.

En el caso de materiales semiconductores la carga eléctrica se acumula y salta en forma de chispas que por su coloración tienen diferente intensidad que la descarga a la que están siendo expuestas.

Un caso especial es el vidrio ya que también hace que las cargas se acumulen en los bordes haciendo brotar las pequeñas descargas de bordes que se han descrito.

El efecto del tratamiento directo corona sobre las superficies de los semiconductores, como en el caso de los polímeros es el de incrementar la rugosidad, haciendo una transición de una superficie con lustre y reflectividad a una superficie opaca. Los valores que de rugosidad promedio para las piezas sin tratamiento es de 5 0.0183  $\mu\text{m}$  como se muestra en (D) de la figura 1, para piezas con tratamiento corona directo la rugosidad promedio es de 0.0886  $\mu\text{m}$  mostrado en (E) de la figura 1. En la presente invención, el proceso vía indirecta, empleando un semiconductor o al- 10 gún dieléctrico, como en el caso de vidrio, sobre el que incide la descarga, causa el efecto contrario obteniendo rugosidades promedio de 0.1239 como también es mostrado en (F) de la figura 1.

El hecho de que la conductividad eléctrica tenga influencia en el tamaño de la descarga y el alcance de los arcos eléctricos producidos, permite que se pueda controlar la modificación de superficies. 15

En un primer caso, si colocamos un material semiconductor sobre un polímero, por ejemplo ABS, de tal manera que quede ex- 20 puesta a la descarga eléctrica corona como se muestra en la figura 1. La descarga incidirá tanto en el material semiconductor como en la superficie del polímero, produciendo un cambio en las superficies de manera gradual. Sin embargo, la descarga que in- 25 cide sobre el material semiconductor se acumula en la superficie del material y se conduce hacia los bordes en forma de arco eléctrico. En caso de que este material se encuentre sobre una superficie diferente, como por ejemplo un polímero, los arcos eléctricos producidos pasaran a la superficie del polímero, lo

cual aunado a la descarga regular a la que está siendo expuesto, generará un cambio diferente en la rugosidad, lo que se observa en la interfaz de la base con el intermediario. El alcance del área de modificación dependerá de la distancia a la que se encuentre la zona de producción de las descargas, la conductividad del material intermediario y las propiedades térmicas del polímero.

Un punto importante para la modificación de áreas mayores es el uso de sistemas de movimiento los cuales permitan que las interfaces entre intermediario (semiconductor) y base (polímero) estén en contacto en un área mayor. Por ejemplo, moviendo el intermediario y dejando fija la base o viceversa, incrementará el área tratada para modificación de rugosidad.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Un ejemplo de la aplicación de la presente invención sería la disminuir la rugosidad en piezas de ABS a través de un intermediario de Silicio tipo n. Debido a que las piezas fabricadas con ABS y debido a las propiedades mecánicas de este material (ABS) las piezas son manejadas sin un especial cuidado, lo que tiene como consecuencia que las superficies de estas piezas presenten diferentes tipos de daño, principalmente varias rayas sobre la superficie.

Para lograr la disminución de rugosidad se realiza un montaje experimental como el que se muestra en la figura 2. Se coloca la pieza de ABS (4) a la cual se le va a disminuir la rugosidad sobre

una base móvil, para asegurarnos una mayor cobertura en cuestión de áreas a modificar. La base debe de estar aislada eléctricamente por las características de las descargas a las que se somete la pieza. Sobre la pieza de ABS (4) se va a colocar una  
5 pieza del material intermediario en este caso silicio tipo n con una baja resistividad, del orden de  $1 \Omega/\text{cm}$ . Para mejores resultados la pieza de Si (3) debe de colocarse encima pero sin tocar la pieza de ABS. A la pieza de silicio sobre la pieza de ABS se le hará incidir una descarga de arcos eléctricos, el cual es conocido  
10 como descargas corona. Para tener mejor control en la descarga, los electrodos que producen la descarga corona (1) se mantienen fijos separados a 4 cm de la superficie del intermediario (pieza de silicio). La incidencia de las descargas corona afectaran tanto al intermediario como a la superficie de la pieza de ABS (5). El  
15 tiempo de exposición es otro factor importante, siendo propuesto un tiempo de exposición de 15 minutos.

### Ejemplo 2

20 Debido a que las propiedades de las superficies de silicio son importantes al modificar las propiedades ópticas y eléctricas del Si, sin embargo las modificaciones a las superficies son realizadas principalmente por medios químicos lo que conlleva el manejo de sustancia altamente peligrosas como el ácido fluorhídrico  
25 (HF). Un ejemplo de la aplicación de la presente invención sería aplicar por medios físicos exclusivamente para aumentar la rugosidad en piezas de silicio a través de un intermediario de vidrio.

Para lograr el aumento de rugosidad en la pieza de Si se realiza un montaje experimental como el que se muestra en la figura 2.

Se coloca la pieza de Si (3) a la cual se le va a aumentar la rugosidad sobre una base móvil (4), para asegurarnos una mayor cobertura en cuestión de áreas a modificar. La base debe de estar aislada eléctricamente por las características de las descargas a las que se somete la pieza. Sobre la pieza de Si (3) se va a colocar una pieza del material intermediario en este caso un portamuestras de vidrio el cual debe de colocarse encima pero sin tocar la pieza de Si. Al intermediario (portamuestras de vidrio) se le hará incidir una descarga de arcos eléctricos, el cual es conocido como descargas corona. Para tener mejor control en la descarga, los electrodos que producen la descarga corona (1) se mantienen fijos separados a 4 cm de la superficie del intermediario. La producción de arcos eléctricos entre el vidrio y el Si realizaron el incremento en la rugosidad en la superficie de las piezas de Si.

20

25

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito el proceso de la invención detalladamente, se reclaman las siguientes reivindicaciones, por considerarlas no-vedosas:

- 5  
10  
15  
20  
25  
1. El proceso para la disminución de la rugosidad de superficies poliméricas caracterizado por la aplicación de descargas eléctricas sobre los polímeros, con un semiconductor como intermediario entre la fuente de descarga y los polímeros.
2. El proceso para la disminución de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de fuentes de excitación de descarga corona, por plasma de aire o de argón.
3. El proceso para la disminución de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 1, caracterizado por que utilice superficies no conductoras para ser alteradas por el método de descargas eléctricas que comprenden: polímeros de marcado fácil o de no marcado fácil.
4. El proceso para la disminución de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 1, caracterizado por utilizar como intermediarios materiales semiconductores con características de resistividad eléctrica entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^5 \Omega/\text{cm}$ , monocristalinos o poli-

cristalinos; ya sea intrínsecos, tipo p o tipo n; simples, binarios, ternarios o cuaternarios.

- 5
5. El proceso para la disminución de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 1, caracterizado por utilizar sistemas de movimiento que permita el desplazamiento del sustratos para abarcar las zonas a ser modificadas, o bien el desplazamiento del intermediario, o bien el movimiento de la fuente de descarga eléctrica corona.
- 10
6. El proceso para el incremento de la rugosidad de superficies semiconductoras caracterizado por la aplicación de descargas eléctricas sobre semiconductores, utilizando un material semiconductor o cerámico como intermediario entre la fuente de descarga y los semiconductores.
- 15
7. El proceso para el incremento de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 6, caracterizado por la utilización de fuentes de excitación de descarga corona, por plasma de aire o de argón.
- 20
8. El proceso para el incremento de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 6, caracterizado por que utilice superficies semiconductoras planas con una determinada orientación cristalográfica de carácter monocristalino o policristalino; ya sea intrín-
- 25

secos, tipo p o tipo n; simples, binarios, ternarios o cuaternarios.

- 5 9. El proceso para el incremento de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 6, caracterizado por utilizar como intermediarios materiales dieléctricos inorgánicos y semiconductores con características de resistividad eléctrica entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^5$   $\Omega/\text{cm}$ , monocristalinos o policristalinos; ya sea intrínsecos, tipo p o tipo n; simples, binarios, ternarios o
- 10 cuaternarios.
- 15 10. El proceso para el incremento de la rugosidad de superficies mencionado en la reivindicación 6, caracterizado por utilizar sistemas de movimiento que permita el desplazamiento del sustratos para abarcar las zonas a ser modificadas, o bien el desplazamiento del intermediario, o bien el movimiento de la fuente de descarga eléctrica corona.

20

25

**RESUMEN**

La presente invención presenta un método para la modificación de la rugosidad en materiales poliméricos y semiconductores, a través de un proceso que se basa en la exposición de las superficies de los materiales a descargas coronas utilizando un material que recibe las descargas corona directamente haciendo de intermediario entre las descargas y las superficies a modificar. La utilización del intermediario produce una reducción en la rugosidad en materiales poliméricos y un aumento en la rugosidad en materiales semiconductores.

15

20

25

---

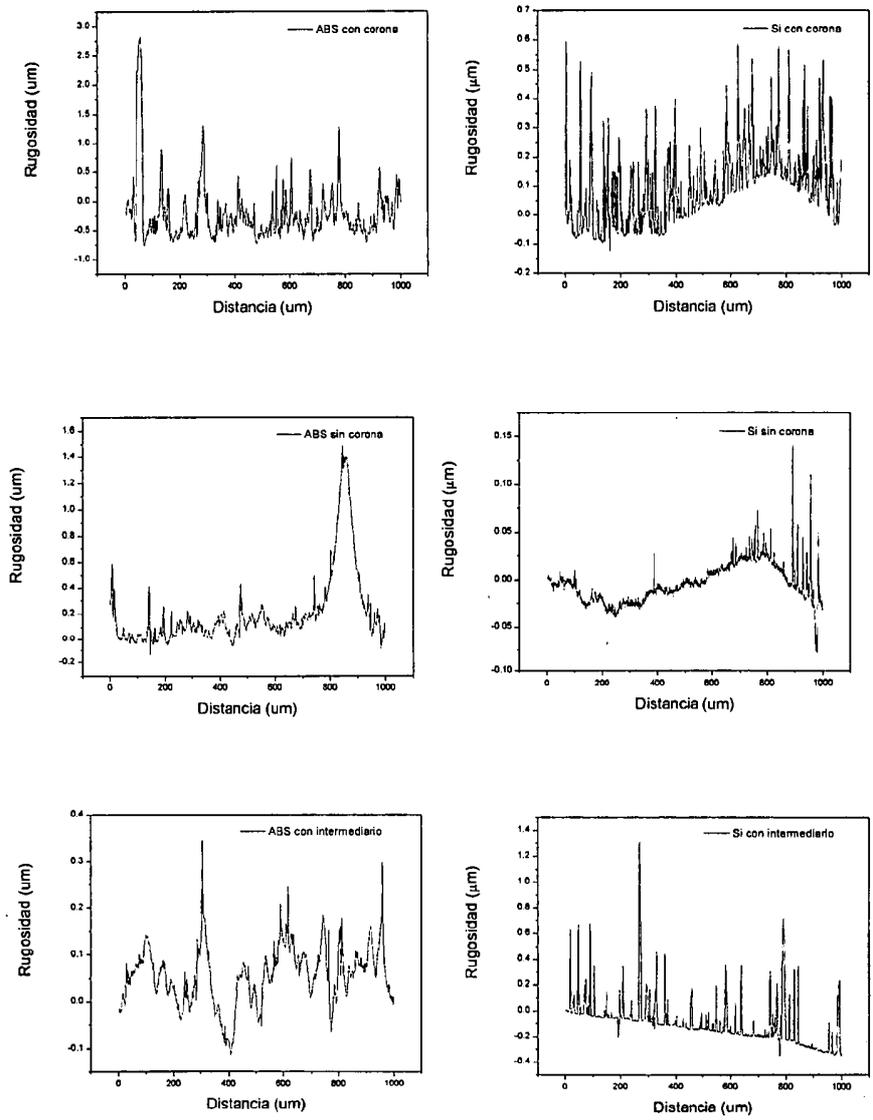


Figura 1

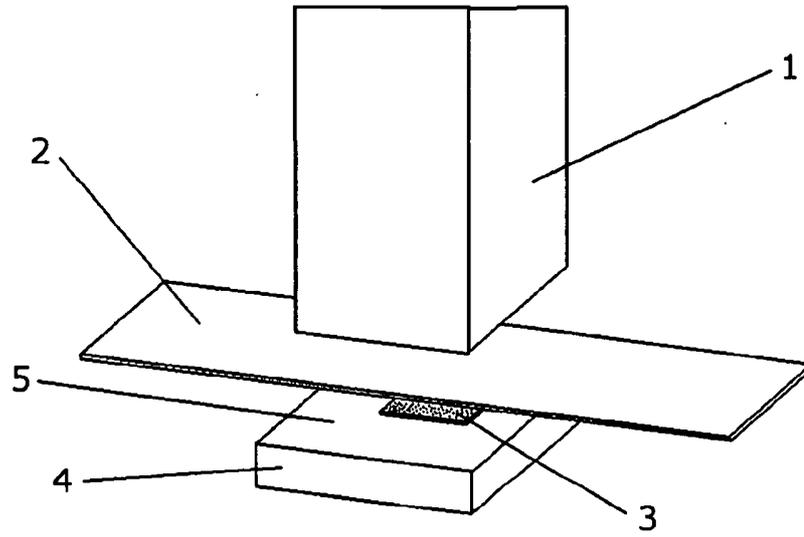


Figura 2

2 / 3

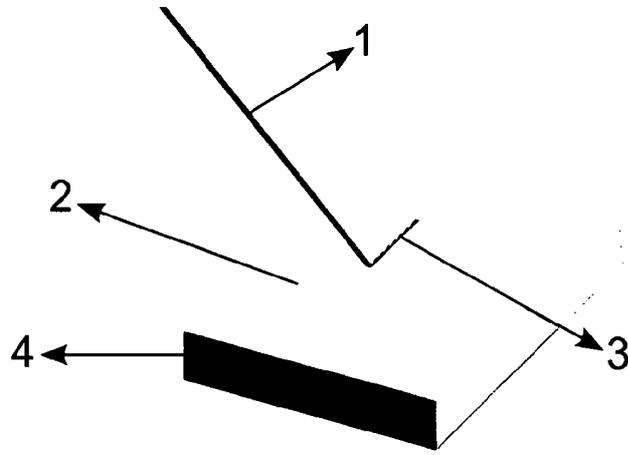


Figura 3.

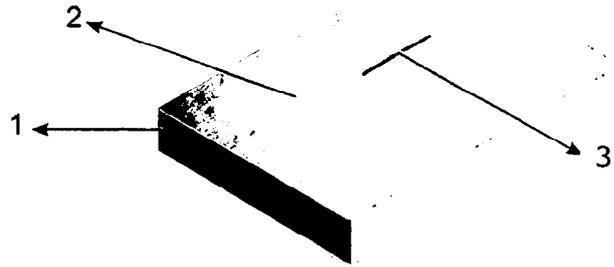


Figura 4

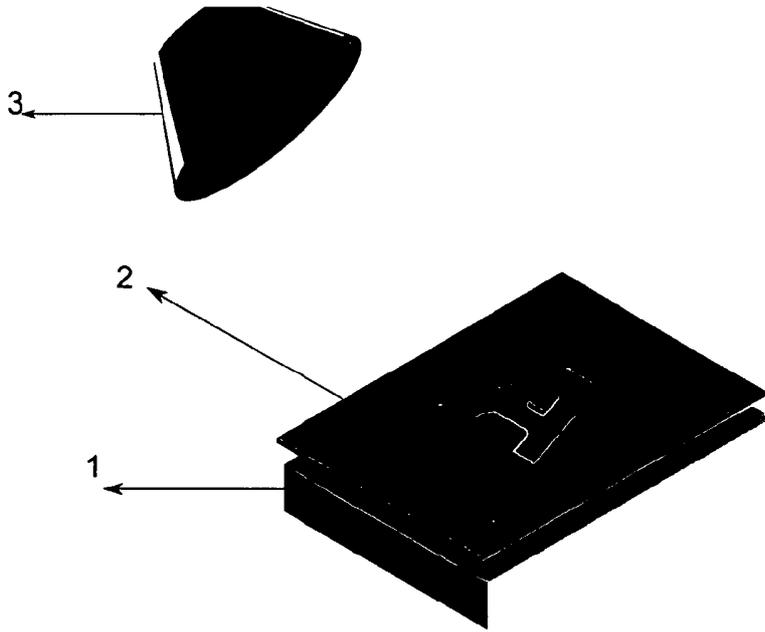


Figura 5

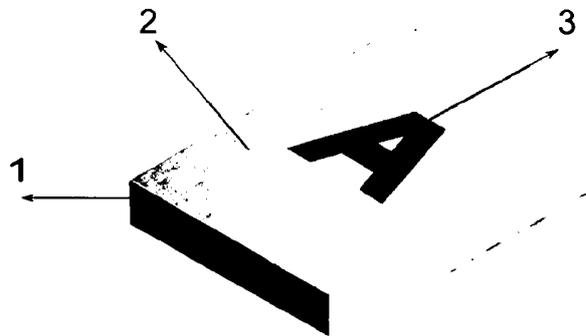


Figura 6