

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD QUERÉTARO**

**Estudio De La Contaminación Residual Por Resina Acrílica En  
La Manufactura De Cabezas Magnéticas Para Discos Duros.**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

**TESIS QUE PRESENTA  
EL C. INGENIERO QUÍMICO**

**JUAN MANUEL FLORES ALCÁNTAR**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
EN LA ESPECIALIDAD DE MATERIALES**

**DIRECTORES DE TESIS**

**DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA  
DR. JOSE MARTIN YAÑEZ LIMÓN**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO.**

**SEPTIEMBRE, 2008**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

CLASIF.:	1A404.2 FSG 2008
ADQUIS.:	SSI-121
FECHA:	25/11/2009
PROCED.:	Dm-2009
\$	

## AGRADECIMIENTOS

ID: 158331-1001

- A Dios por permitirme la vida.
- A mi esposa Norma compañera de toda la vida por su comprensión y apoyo.
- A mis hijos Alex, Adi y Cristian por su alegría de vivir y ser mi motivación.
- A mis padres por mostrarme el camino.
- Al CINVESTAV por su sabiduría.
- A la compañía HITACHI GST por la oportunidad de desarrollo profesional
- A todos mis maestros del CINVESTAV, en especial, a mis directores de tesis Dr. Juan Muñoz, Dr. Martín Yáñez, a todos ustedes por su conocimiento, apoyo y generosidad.
- A mis compañeros y amigos que el presente sea una motivación para próximos proyectos.

**Muchas gracias**

Juan Manuel

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>iii</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>x</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xiii</b>
<b>GLOSARIO DE TERMINOS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROCESO DE HARMONY</b> .....	<b>6</b>
1.1 Descripción general del proceso de Harmony (HY). .....	6
1.1.1 Proceso de Planarizado en Harmony .....	9
1.1.2 Proceso de curado en Harmony .....	10
1.2 Teoría de la adhesión .....	12
1.2.1 Fuerzas involucradas en la adhesión .....	12
1.2.2 El concepto de energía de superficie. ....	13
1.2.3 Generalidades de la ingeniería del adhesivo .....	14
1.2.4 Adhesión .....	15
1.2.5 Cohesión .....	16
1.3 Los mecanismos de curado de los adhesivos .....	16
1.3.1 Teoría de la polimerización vía UV .....	16
1.3.2 Espectro Electromagnético .....	18

1.4 Espectroscopía Raman .....	20
1.4.1 Los espectros Raman <sup>21</sup> .....	21
1.4.2 Mecanismo de dispersión Raman <sup>21</sup> .....	23
1.4.3 Aplicación de la espectroscopía Raman en la Química de los polímeros. ....	25
1.4.4 Bandas características en espectros Raman en polímeros.....	26
1.4.5 Caracterización de curado vía espectroscopía Raman.....	28
1.5 Adhesivo utilizado en proceso resina M425, Ficha técnica. ....	30
1.5.1 Acrilatos .....	30
1.6 Proceso de remoción de adhesivo en Harmony.....	33
1.6.1 Solubilidad de Polímeros.....	33
<b>CAPITULO 2. MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
2.1 Materiales .....	35
2.1.1 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de la resina acrílica .....	35
2.1.2 Solventes utilizados en proceso de fabricación de Sliders. ....	37
2.2 Desarrollo experimental .....	41
2.2.1 Fotopolimerización de la resina acrílica.....	41
2.2.2 Caracterización por espectroscopía Raman.....	42
2.2.3 Determinación del grado de hinchamiento del poliacrilato en distintos solventes orgánicos. ....	44
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
3.1 Caracterización de la contaminación en la zona del depositado en los sliders. ....	46
3.1.1 Proceso de corte del slider.....	46
3.1.2 Caracterización del material de contaminación.....	48

3.1.3 Detalles de la caracterización de una de las cabezas contaminadas (SLIDER 22F53 1850C).....	55
3.2 Caracterización de la evolución del proceso de curado de la resina M425 utilizando técnica Raman. ....	67
3.2.1 Cálculo del % de conversión.....	71
3.2.2 Determinación del pico característico del seguimiento de la reacción.....	73
3.2.3 Cinética de reacción de fotopolimerización. ....	74
3.3 Caracterización del grado de hinchamiento de la resina M425 en distintos solventes orgánicos y distintas temperaturas. ....	78
3.3.1 Caracterización del solvente óptimo. ....	78
3.3.2 Comparación de seguimiento de reacción utilizando el método espectroscópico y el método de fracción de solubles. ....	87
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>94</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación esquemática del proceso de Harmony.....	7
Figura 2 Tamaños y capacidades de almacenamiento de discos duros actuales.....	8
Figura 3 Figura donde se muestra el robot de aplicación y distribución de adhesivo entre los rows (Planarizado).....	9
Figura 4 Equipo robotizado llamado Blanket expose para el curado automatizado de rows en los dispositivos fixture. ....	11
Figura 5 Fuerzas de cohesión y adhesión de una unión. ....	15
Figura 6 Proceso de curado de los adhesivos que curan por luz UV .....	17
Figura 7 Espectro electro magnético. El diagrama ilustra los tipos de energías y longitudes de onda asociadas que componen el espectro electromagnético.....	19
Figura 8 Representación esquemática del principio de espectroscopía Raman .....	21
Figura 9 Diagrama esquemático de la intensidad y localización de las líneas de Stokes, Antistokes y Rayleigh para el tetracloruro de carbono. ....	22
Figura 10 Esquema que muestra el origen de la dispersión Raman y Rayleigh. <sup>20</sup> .....	23
Figura 11 Estructura esquemática de los acrilatos. ....	30
Figura 12 Representación esquemática de las ligaduras de carbono del los monómeros de acrilato.....	31
Figura 13 Polimerización del metacrilato de metilo para formar el Polimetacrilato de Metilo....	31
Figura 14 Representación esquemática del polimetilmetacrilato en diferentes configuraciones..	32

Figura 15. a) Esquema de los procesos de corte del slider. b) Comparativo del tamaño de un slider contra una aguja.....	47
Figura 16 a) Vista trasera de un slider. b) Vista delantera de un slider.....	48
Figura 17 Primeros indicios de identificación de sliders contaminados (flecha roja) detectado por microscopía óptica a 20 X.....	48
Figura 18 Imagen obtenida vía SEM a 150X.Slider 207460A711.....	49
Figura 19 Imagen obtenida vía SEM a 500X. Slider 207460A711.....	50
Figura 20 Imagen obtenida vía SEM a 2.5KX.Slider 207460A711.....	51
Figura 21 Espectro típico de Raman obtenido de las zonas de contaminación en el deposited-end. ....	52
Figura 22 Microscopía óptica de slider 22F53 1850C a 20X.....	55
Figura 23 Análisis Raman de la zona del depositado en el slider 22F53 1850C. ....	57
Figura 24 A) Posición de análisis entre los conectores. B) Espectro Raman promedio. C) Profundidad de análisis. D) Espectros de cada punto de análisis.....	58
Figura 25 Análisis Raman de zona sobre Conector de oro en slider 22F53 1850C.....	59
Figura 26 A) Posición de análisis sobre el Conector de oro. B) Espectro Raman. C) Profundidad de análisis. D) Ajuste de espectro óptimo generados por el equipo. ....	60
Figura 27 Análisis Raman de zona del sustrato del depositado slider 22F53 1850C. ....	61
Figura 28 A) Posición de análisis sobre entre el Conector de oro. B) Espectro Raman. C) Profundidad de análisis. D) Ajuste de espectro óptimo generados por el equipo. ....	62

Figura 29	Fotografía SEM a 700X en zona del depositado. Mapeo de EDX. ....	63
Figura 30	Espectro EDX 1 slider 22F53 1850C de la zona del conector de oro.....	64
Figura 31	Espectro EDX 2 slider 22F53 1850C de la zona del conector de oro.....	64
Figura 32	Espectro EDX3 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).....	65
Figura 33	Espectro EDX4 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).....	66
Figura 34	Espectro EDX5 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).....	66
Figura 35	Espectros Raman obtenidos a distintos tiempos de exposición a la luz UV.....	68
Figura 36	Medición de área bajo la curva obtenida en la región de $1424-1504\text{ cm}^{-1}$ , del espectro Raman de la resina M425.....	69
Figura 37	Cinética del % de conversión a distintas frecuencias de espectro Raman.....	73
Figura 38	Espectros Raman a distintos tiempos de exposición mostrando la disminución del pico de $1640\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la desaparición del doble enlace C=C del acrilato. ....	74
Figura 39	Espectros Raman de la polimerización 1.....	75
Figura 40	Curva promedio de la cinética de reacción basada en el % de conversión.....	76
Figura 41	Cinética de hinchamiento del polímero en Propil acetato a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	78
Figura 42	Cinética de hinchamiento del polímero en PGMEA a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	79
Figura 43	Cinética de hinchamiento del polímero en Tetrahidrofurano a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	79
Figura 44	Cinética de hinchamiento del polímero en Metil Etil Cetona a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	80
Figura 45	Cinética de hinchamiento del polímero en Acetona a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	80

Figura 46 Cinética de hinchamiento del polímero en 1,4 Dioxan a 25 °C.....	81
Figura 47 Cinética de hinchamiento del polímero en 2-Butanol 25 °C .....	81
Figura 48 Cinética de hinchamiento del polímero en N, N, Dimetilformamida 25 °C.....	82
Figura 49 Cinética de hinchamiento del polímero en Metanol 25 °C .....	82
Figura 50 Cinética de hinchamiento del polímero en N-Metil pirrolidona a 25 °C.....	83
Figura 51 Valores de hinchamiento del polímero expuesto a 12 minutos en luz UV respecto al tiempo en distintos solventes a 25 °C.....	84
Figura 52 Valores de hinchamiento del polímero expuesto a 12 minutos en luz UV respecto al tiempo en distintos solventes a 25 °C.....	85
Figura 53 Gráfico de % Conversión Raman vs % Conversión por fracción de solubles.....	88
Figura 54 Evolución de los cambios implementados en el proceso.....	89

## INDICE DE TABLAS.

Tabla 1	Longitudes de onda, frecuencia y energías para cada zona del espectro Electromagnético.....	18
Tabla 2	Tabla que muestra las principales bandas características de espectros Raman para acrilatos. ....	27
Tabla 3	Composición química aproximada de la resina Acrolyte M425, de acuerdo a las especificaciones del proveedor.....	35
Tabla 4	Tabla de principales propiedades fisicoquímicas de la resina Acrolyte M425, caracterizadas en el laboratorio. ....	36
Tabla 5	Información de seguridad de la resina Acrolyte M425.....	37
Tabla 6	Solventes utilizados para las pruebas de hinchamiento y sus correspondientes valores del parámetro de solubilidad. ....	38
Tabla 7	Principales propiedades fisicoquímicas de los solventes utilizados.....	39
Tabla 8	Estructuras químicas de los solventes usados .....	40
Tabla 9	Resumen de resultados de análisis Raman y SEM efectuados sobre 6 muestras representativas de contaminación.....	53
Tabla 10	Lecturas de áreas bajo la curva de espectros de muestras polimerizadas a diferentes tiempos. ....	70
Tabla 11	Resultados del cálculo de ajuste de áreas de las diferentes bandas de espectros obtenidos. ....	71

Tabla 12 Resultados de % de conversión de distintas frecuencias Raman de resina M425 a diferentes tiempos de exposición en diferentes regiones del espectro. ....	72
Tabla 13 Resumen de datos del % de conversión con respecto al tiempo de curado siguiendo la desaparición de banda característica del doble enlace C=C en 1640 cm. <sup>-1</sup> .....	76
Tabla 14 Tabla de fracción de solubles de las muestras de resina expuestas a solvente NMP.....	87

## RESUMEN

En este trabajo de tesis, se presentan los estudios realizados para identificar y eliminar un problema de contaminación con resina acrílica durante los procesos de manufactura de cabezas magnéticas para discos duros. La experimentación se realizó en la empresa Hitachi Global Storage Technologies Planta Guadalajara. La problemática inició con la recepción de quejas de cliente, las cuales indicaban la presencia de residuos en las cabezas magnéticas antes de entrar a las líneas de manufactura de discos duros. Estos residuos, impactan en los índices de desperdicio de cliente, así como la alta posibilidad de falla del disco duro una vez puesto en operación con la consecuencia de pérdida de información del usuario. En esta investigación se muestra la caracterización de los residuos encontrados con cliente bajo las técnicas de microscopía óptica, Espectroscopia Raman y Microscopía de barrido electrónico SEM/EDX. Como resultado de esta investigación se logró determinar la fuente específica de contaminación ubicada en los procesos de planarización, curado, y limpieza dentro del área de Harmony, que corresponde a la resina M425, cuya remoción incluye la utilización de solventes y procesos mecánicos en los equipos llamados “Infinity cleaner” y “Brush cleaner”. También se realizó un seguimiento a la reacción de polimerización por medio de espectroscopía Raman, basados en la desaparición de picos característicos resultantes de la polimerización de la resina, con el fin de determinar el tiempo óptimo de curado a intensidad de luz constante, este seguimiento de reacción vía Raman fue comparado contra la fracción de solubles remanente de la reacción mostrando un alto grado de correlación, lo que nos confirma que el uso de esta técnica es adecuada para monitorear el proceso de polimerización. Adicionalmente se realizaron estudios del comportamiento de diversos solventes compatibles con el proceso, para determinar la mejor opción en la remoción completa de residuos. Se encontró que el mejor solvente para la remoción de la resina curada bajo las condiciones especificadas para el proceso, es el NMP (N Metil Pirrolidona). Con las caracterizaciones realizadas fue posible determinar los tiempos óptimos de curado los cuales se encuentran entre 9 y 12 minutos y la utilización del solvente adecuado. Los resultados de estos estudios permitieron disminuir el nivel de partes defectivas con cliente hasta en un 4 %, disminuyendo así nuestros niveles de desperdicio y mejorando los niveles de satisfacción de los clientes de Hitachi Global Storage Technologies.

## SUMMARY

Studies to identify and eliminate a contamination problem with acrylate resin during magnetic heads manufacturing process for hard disk drives are presented in this work. The experimentation was performed at the plant of Hitachi Global Storage Technologies in Guadalajara. The problem started with a customer claim, which indicates a residual presence on magnetic heads before inputting them to hard disk drives assembly lines. These residues directly impact to customer scrap rate, as well as a high hard disk drive potential failure once it is operating leading to user information loss. In this work the results of the characterization carried out to identify the origin of the contamination found with customer using optical and scanning electron microscope as well as Raman Spectroscopy are shown and discussed. As a result, the specific source of contamination was located at planarization, curing and cleaning process in the Harmony area and identified to be acrylic M425. The removal of this resin includes solvents and mechanical processes in equipment named "Infinity cleaner" and "Brush cleaner". Additionally, the polymerization process of the acrylic M425 was followed by Raman spectroscopy, based on the correlation of the change of relative intensity of typical peaks as a result of a resin polymerization, with the purpose to find the cured optimal time at a constant light intensity. The results of the polymerization reaction via Raman were compared with those of the remaining soluble fractions of this reaction. The comparison showed a high correlation rate, which confirms that the Raman spectroscopy is appropriate to characterize polymerization process. Finally, other solvents were tested by characterizing their cleaning behavior respective to the M425 resin. It was found that the best solvent to remove cured resins under specific process conditions is NMP (N Metil Pirrolidona). The optimal curing time (in the range between 9 and 12 minutes) as well as the adequate cleaning solvent were successfully determined in this work. All these results worked as a contribution to decrease level the defective parts up to 4 % directly with the customer, leading to lower scrap levels in our production line and improving satisfaction levels of Hitachi Global Storage Technologies customers.

## GLOSARIO DE TERMINOS

**ABS:** Air Bearing System, figura frontal grabada en el slider diseñado de tal manera que permita generar resistencia al aire y que a su vez le permita “volar” por encima del plato del disco duro.

**Bondeo:** Operación de fijación de filas de sliders (rows) en dispositivos metálicos (fixtures) por medio de adhesivos

**Brush cleaner:** Equipo provisto de cepillos y alimentación de solvente para limpieza de sliders.

**Deposited end:** Zona del slider donde se ubican los conectores de oro.

**ESD: (Electro Static Discharge):** Descarga electrostática que puede dañar el material.

**Fixture:** Dispositivo que tiene una función específica.

**Gold pad:** Conector de oro, que tiene la función de hacer el puente electrónico entre los circuitos del slider y los cables de comunicación con del disco duro

**Job:** Grupo de 24 rows unidos al dispositivo metálico por medio de adhesivo.

**Luz UV:** Luz Ultravioleta.

**Nano fabricación.** Proceso de manufactura que nos permite manufacturar dispositivos con dimensiones de  $10E-6$  m o menores.

**NMP:** N-Metil Pirrolidona, solvente.

**Quad:** Arreglo rectangular de “sliders” que se fabrica a partir de la oblea. Se obtienen 14 de una sola oblea de tamaño similar.

**Row.** Hilera de sliders (existen dos configuraciones: con 44 y con 60 sliders).

**Scrap.** Material Defectuoso.

**Slider:** Nombre genérico en la industria del disco duro para la cabeza de lectura y escritura.

**SEM:** Scanning Electron Microscope (Microscopio de escaneo por electrones).

**Yield:** Eficiencia del proceso

**Wafer:** Comúnmente conocido como oblea, arreglo en forma circular que contiene miles de sliders individuales

# INTRODUCCIÓN

En el proceso de fabricación de discos duros en la planta de Hitachi Guadalajara, se utiliza como materia prima la oblea que contiene aproximadamente 18000 sliders, estos a su vez pasan por procesos de corte, pulido, aplicación de capas de carbono, grabado, limpieza y pruebas.

Los principales materiales que componen los sliders son básicamente compuestos basados en AlTiC, óxido de aluminio, circuitos y conectores de oro.

En los procesos de fabricación también son usados como materiales indirectos, mezclas de diamante y aceites como abrasivos de pulido, adhesivos para fijar sliders a dispositivos y solventes para la limpieza después de estos procesos.

Es en esta parte del proceso en donde se ubica el problema abordado en esta investigación.

Una vez cortados los sliders en rows o tiras, estos son adheridos a dispositivos metálicos para continuar con procesos de escarbado realizados en el área de Harmony. Es aquí donde una vez que el slider pasa estos procesos debe ser retirado de los dispositivos. La remoción en un alto porcentaje no fue removida en su totalidad lo que genera un problema de contaminación que se ve reflejado con el cliente final.

El objeto de la presente investigación es determinar por medio de técnicas analíticas, el tipo de contaminación presentada en la zona del depositado en los sliders.

Además como consecuencia de la definición de causa raíz se pretende determinar las condiciones óptimas de curado y la mejor selección de solventes a utilizar en el proceso de remoción de los residuos de los diferentes materiales utilizados como adherentes.

Esta investigación parte de la necesidad de resolver el problema de esta contaminación que fue detectada por el cliente.

Una vez que el disco duro se encuentra en funcionamiento, esta contaminación se desprende y cae en el plato de lectura-escritura, como consecuencia este se raya provocando daños irreparables en los datos previamente grabados por lo que volvería al disco duro inservible.

Un disco dañado con cliente genera una pérdida irreparable de información lo que a su vez genera desconfianza y pérdida de competitividad para toda la organización.

En términos generales, esta investigación parte de un problema real detectado inicialmente en las líneas de producción del cliente en Asia, a partir de esta información se solicitan muestras que son analizadas en microscopía óptica.

Entre las técnicas analíticas disponibles a utilizar como un primer acercamiento a la identificación del problema están: la microscopía óptica con diferentes magnificaciones, desde 10X hasta 50X.

Con esta referencia se analizan vía Raman y SEM determinando la presencia de resina Acrolyte M425 proveniente del proceso de Harmony.

La técnica de espectroscopía Raman es una herramienta muy importante utilizada ampliamente en la planta de Hitachi para la determinación de contaminantes como lo fue en esta investigación y de la misma manera para la caracterización del seguimiento de la reacción de polimerización de adhesivos.

Una vez identificada la contaminación proveniente del cliente, se procede a coleccionar muestras del área involucrada encontrando el mismo patrón y resultados mediante espectroscopía Raman que los encontrados por el cliente.

Una vez identificada la fuente de contaminación se procede a definir planes de eliminación como por ejemplo, la determinación de los mejores tiempos de curado, así como los mejores solventes a utilizar en la remoción del adhesivo excedente, aspectos que serán descritos ampliamente en este trabajo.

En forma general después de un análisis AMEF (Análisis de Modo y Efecto de Falla), se determinan 3 formas principales de generación de falla:

- No curado óptimo de resina Acrolyte M425
- Falta de remoción mecánica de Acrolyte M425
- No utilización de solvente adecuado para remoción de Acrolyte M425.

El no curado óptimo de resina implica un sobrecurado que se manifiesta como residuos que no se pueden remover con los métodos establecidos por su excesiva adherencia al sustrato y en el caso de falta de curado se manifiesta como material viscoso que también dificulta su remoción.

Estas tres formas de falla son el punto de partida del presente trabajo.

De forma general se abordan los siguientes temas:

- Caracterización del curado óptimo de la resina Acrolyte M425 bajo las condiciones de proceso actual, para lo cual se utiliza la técnica de corrimiento de curva de Raman a diferentes tiempos.
- Se caracteriza además los grados de hinchamiento de diferentes solventes disponibles en planta con el fin de determinar el químico más adecuado a las necesidades del proceso y que sea capaz de remover en mayor proporción el Acrolyte M425.

Una vez caracterizados estos factores se procede a implementarlos en línea de producción.

Con este estudio fue posible fijar las condiciones óptimas de tiempo de curado de Resina Acrolyte M425, así como la selección adecuada de solvente.

Por otro lado, a partir de una gama de solventes disponibles en el mercado que no generaran daños como corrosión, daños electrostáticos, etcétera y los cuales satisfacen la condición, de que todas sus propiedades fisicoquímicas cumplen con las normas de seguridad y medio ambiente establecidas en las políticas de la compañía, así como su compatibilidad con el proceso, se determinó la mejor opción en solventes para la remoción de resina residual.

Estos nuevos parámetros y la selección adecuada de los solventes dieron como resultado una drástica disminución de la contaminación encontrada en proceso y prácticamente cero reclamos de cliente por este concepto como lo muestran los gráficos de resultados mostrados más adelante.

Esta mejora en resultado impactó por un lado la disminución de desperdicio interno al momento de inspeccionarlos en nuestras líneas de producción y por otro lado, también se eliminaron las quejas de cliente por este concepto, mejorando los niveles de confianza hacia nuestra organización.

# OBJETIVO

## **Objetivo General:**

Determinación de los parámetros de remoción de la resina acrílica comercial tipo M425 utilizada en el proceso de Harmony dentro de la línea de producción de cabezas magnéticas de lectura-escritura de discos duros, monitoreando su proceso de polimerización por radiación UV con espectroscopía Raman y el efecto de diferentes solventes por medio del parámetro de Hansen.

## **Objetivos particulares:**

1. Caracterización del proceso de polimerización en función al tiempo de exposición a luz UV de una resina acrílica comercial M425 utilizada en el proceso de Harmony por medio de la caracterización por espectroscopía Raman.

a) Fabricación de un molde de relleno para la preparación de las muestras

b) Calibración del sistema de curado. El criterio de análisis que se tomó es sobre la determinación de los picos característicos de la resina sin curar y en función del proceso de curado con UV. Como parámetro de cuantificación será el área bajo la curva de los picos característicos tomando como referencia uno de los picos que no sufre cambios con el proceso de curado.

2. Evaluación de la influencia del grado de polimerización de la resina acrílica sobre las características de remoción del slider. La remoción de la resina será asistida con el uso de diferentes solventes monitoreando su eficiencia por medio del parámetro de Hansen (porcentaje de hinchamiento). Estos resultados se utilizarán para la selección del solvente adecuado a utilizarse en el proceso de remoción de la resina en los sliders procesados en la línea de producción de Harmony.

# CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROCESO DE HARMONY

## 1.1 Descripción general del proceso de Harmony (HY).

Como se describió anteriormente, este proyecto se realizo en el área de manufactura de Harmony Figura 1, donde se reciben los rows que a su vez contienen 44 o 60 sliders, estos rows son agrupados en jobs para continuar con los procesos posteriores.

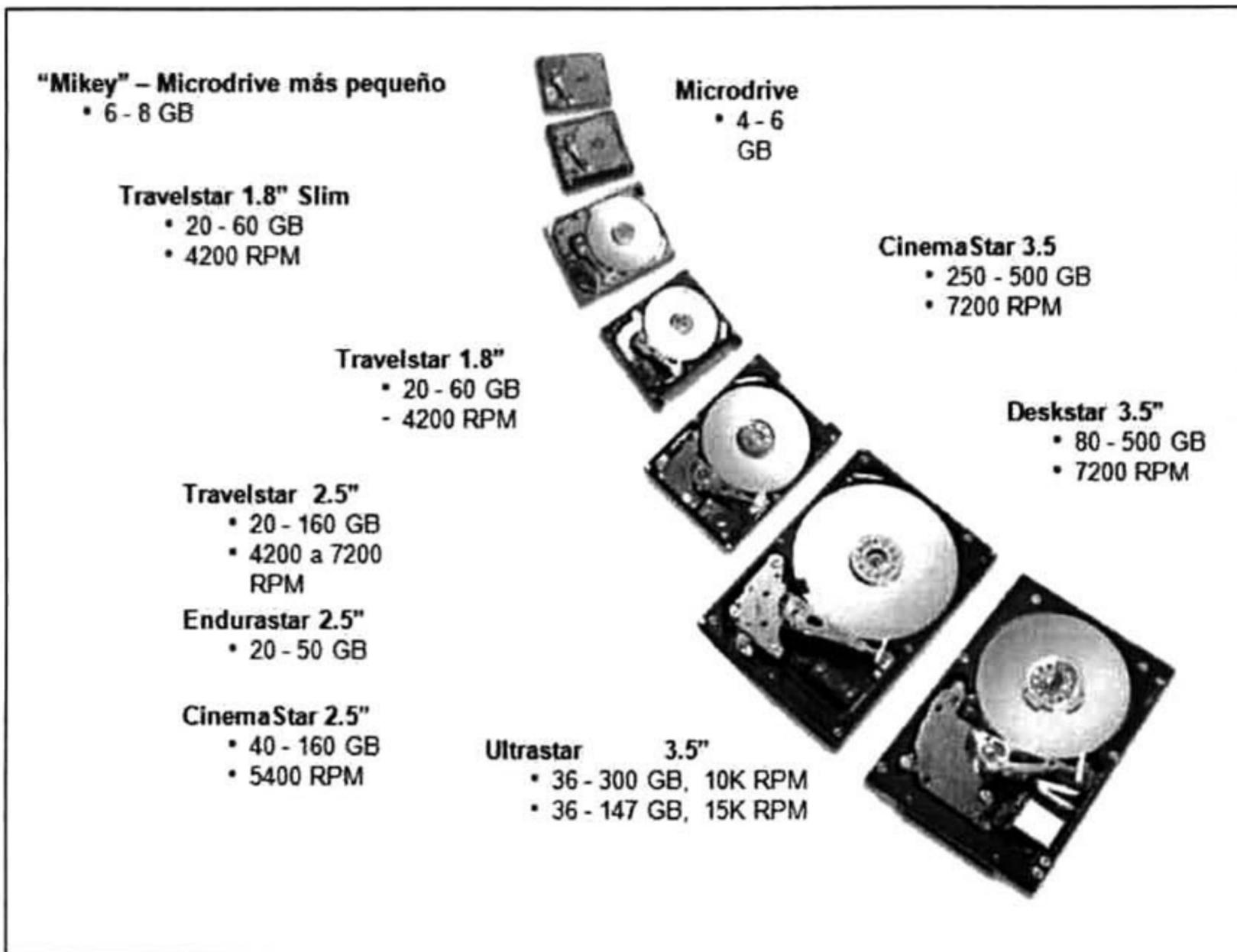
El proceso de formación de un job es denominado bondeo y planarizado, que consiste en montar row por row perfectamente alineados en un carrier metálico, los rows son adheridos por su parte baja por medio de una cinta adhesiva.

Una vez colocados los rows en los carriers, estos pasan por una serie de procesos de limpieza, inspección y aplicación de carbono como protección anti-corrosión, luego pasan al proceso de Planarizado que consiste en rellenar los huecos entre rows con resina acrílica (Acrolyte M425) para evitar cualquier movimiento entre ellos con el fin de evitar desajustes entre rows que provoquen desalineamientos en los procesos de Fotolitografía.

El siguiente diagrama (Figura 1) del proceso de Harmony muestra en forma esquemática, las operaciones principales en el proceso de fabricación del ABS y la ubicación del proceso de aplicación de resina acrílica mostrado como (Aplicación de adhesivo) curado UV y procesos de remoción de resina al final del proceso. Es en esta etapa donde se presenta la contaminación con resina acrílica.



El desarrollo de nuevos productos, como discos duros con mayor capacidad o más pequeños como los mostrados en la Figura 2 exige procesos de manufactura con menores o nulos niveles de residuos inherentes a los procesos.



*Figura 2 Tamaños y capacidades de almacenamiento de discos duros actuales.*

La presencia de contaminaciones en los sensores de lectura y escritura provocan que estas fallen en los procesos siguientes y contribuyan a las estadísticas de desperdicio.

Una consecuencia Adicional es que puede darse la posibilidad de escapes de esta contaminación al proceso de manufactura del disco duro, lo que provocaría fallas importantes pudiendo llegar a la inutilización del dispositivo.

Como se mencionó anteriormente, el caso de estudio del presente trabajo es la caracterización de los mecanismos de contaminación con residuos de resina acrílica que se utiliza en el proceso de Planarizado.

### 1.1.1 Proceso de Planarizado en Harmony

El proceso de Planarizado como se mostró anteriormente, se encuentra ubicado dentro de las operaciones del área de Harmony, la función principal de la planarización es adherir los rows (no grabados) al dispositivo (Fixture) en arreglos de 24 rows, con 44 sliders para el producto pico y 24 rows con 60 sliders para el producto Femto.

Esta operación es efectuada por un robot el cual está provisto por una jeringa y un dosificador de alta precisión como el mostrado en la Figura 3.

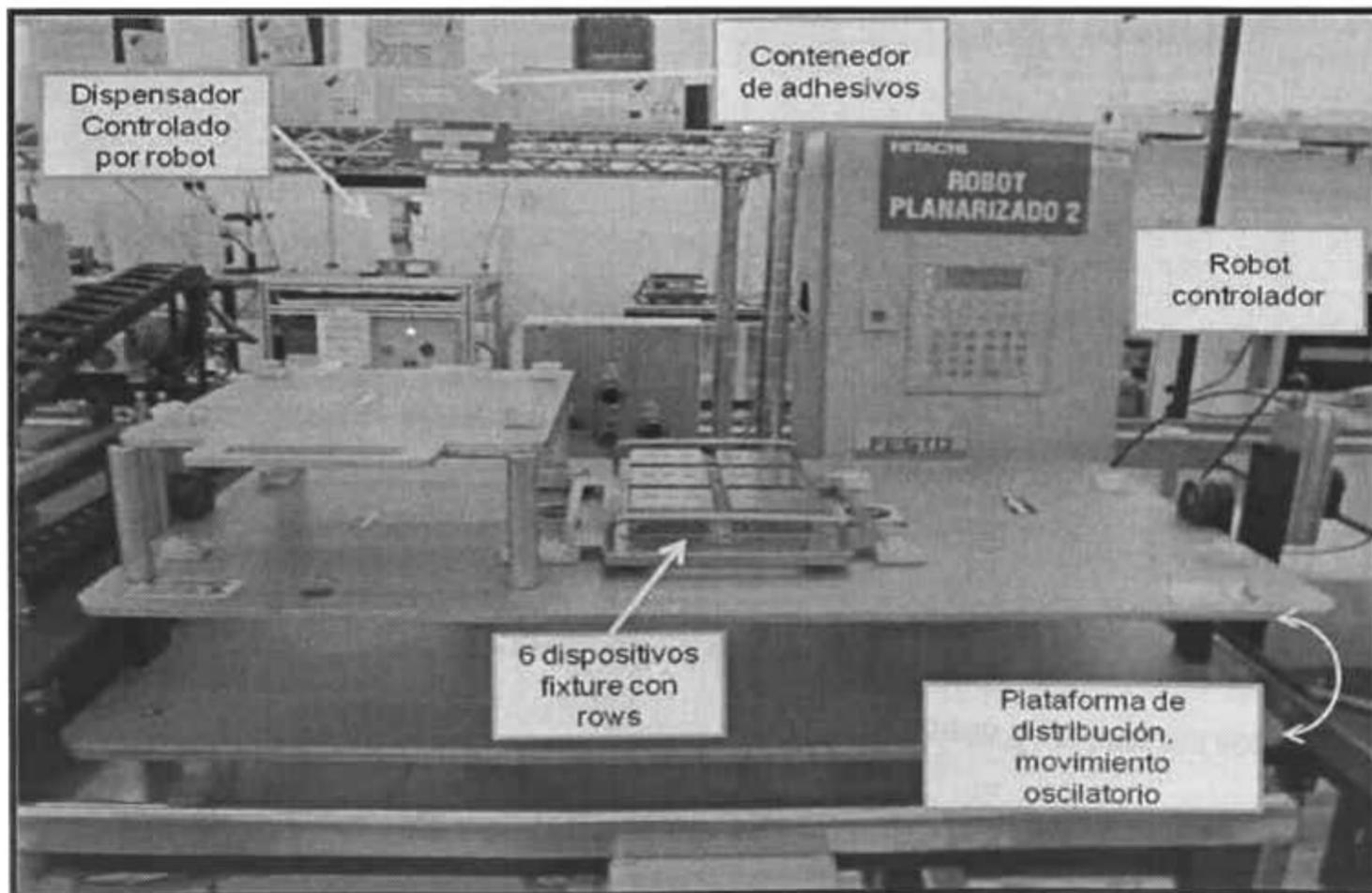


Figura 3 Figura donde se muestra el robot de aplicación y distribución de adhesivo entre los rows (Planarizado).

La razón de este equipo es colocar las cantidades precisas de adhesivo ya caracterizadas con el fin de eliminar las posibilidades de falla o exceso de adhesivo entre los rows.

Por otro lado, la razón del robot es controlar el movimiento de la jeringa de tal manera que la aplicación de adhesivo se hace exactamente entre los rows, recordemos que hablamos de precisiones milimétricas, la aplicación exacta se da cuando el adhesivo es colocado justo entre los rows, es decir, evitando aplicación por encima de los rows.

Finalmente, la plataforma móvil tiene la función de proveer al conjunto de fixtures de un movimiento balanceado de tal manera que, por gravedad, el material adherente es distribuido de manera uniforme a lo largo del espacio entre rows.

### **1.1.2 Proceso de curado en Harmony**

El proceso de curado del adhesivo colocado entre los rows es el siguiente paso después de la planarización.

Para este proceso se utiliza otro robot controlador mostrado en la Figura 4, que consiste principalmente de:

- Cámara de exposición equipada con lámpara de luz UV a 31 mW /cm<sup>2</sup>
- Plataforma automática para montaje de dispositivos (Fixture.)
- Controladores de robot

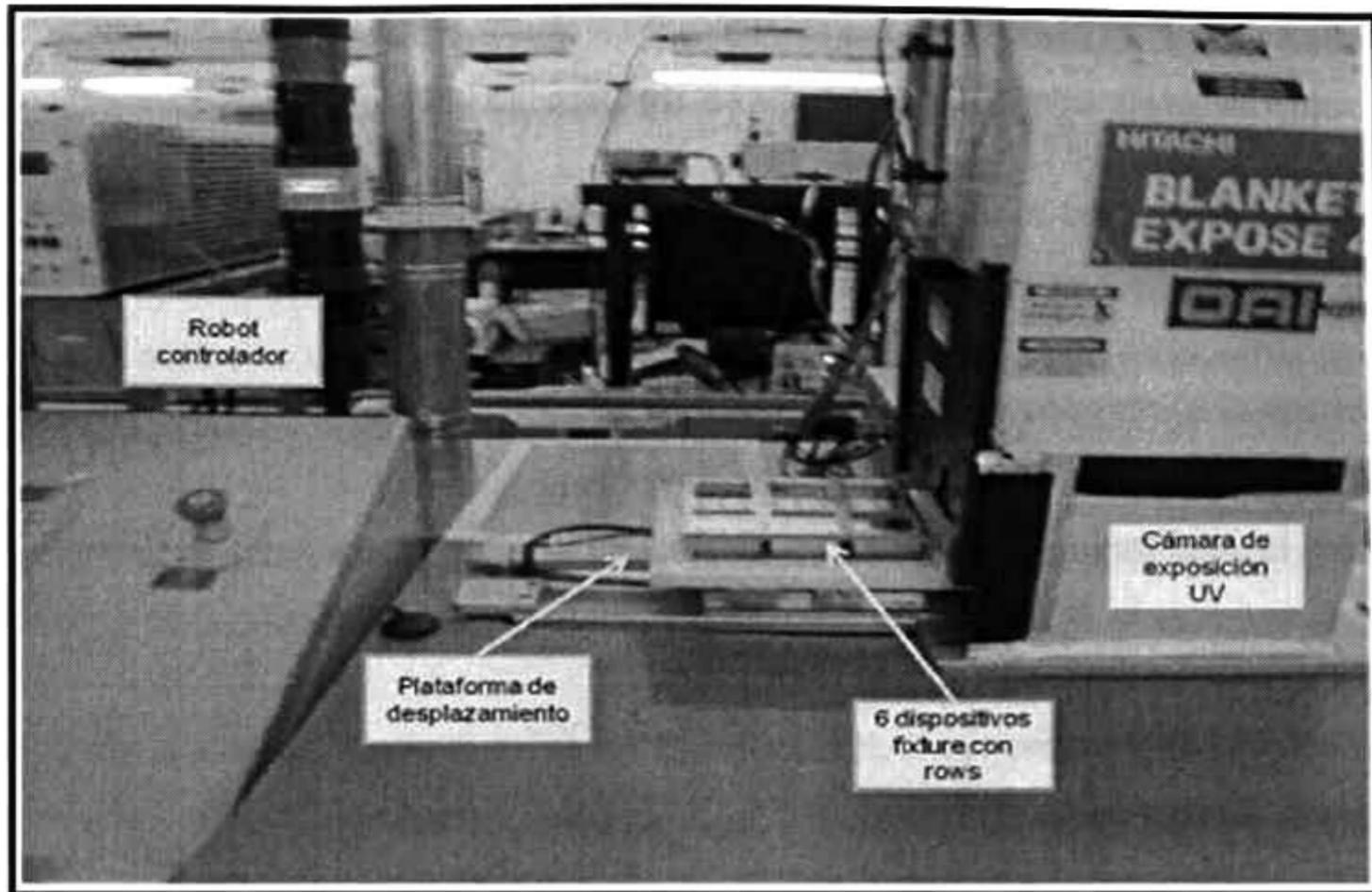


Figura 4 *Equipo robotizado llamado Blanket expose para el curado automatizado de rows en los dispositivos fixture.*

Una serie de 6 dispositivos fixtures previamente planarizados son colocados en la plataforma de desplazamiento automático. (Ver Figura 4)

Una vez montados, el robot los introduce automáticamente a la cámara de exposición.

El robot inicia el conteo de tiempo de acuerdo a la especificación del producto, una vez cumplido el tiempo requerido el robot abre el compartimiento y saca los dispositivos fixtures con el producto curado.

El producto curado es almacenado en condiciones de cuarto limpio, con atmósfera inerte para prevenir problemas de contaminación y/o corrosión.

Cabe señalar que la lámpara de UV es previamente calibrada en intensidad y distancia cada 24 horas, así como un control de tiempo de vida, de tal manera que es predecible alguna posible falla en efectividad de curado en base a análisis predictivo.

## **1.2 Teoría de la adhesión**

No existe una teoría única de la adhesión en la cual todas las interacciones entre adhesivo y adherente sean modelados de una manera exacta, los aspectos generales de la teoría de adhesión que se muestran en este capítulo proveen métodos por los cuales se puede racionalizar las observaciones prácticas. Estos aspectos son generalmente usados para entender la razón por la que los adhesivos se adhieren, porque, y a que tiempos estos fallan. Los modelos de adhesión nos permiten hacer predicciones y también obtener comprensión cualitativa de las fuerzas de unión.

Existen varias teorías de la adhesión que han soportado la prueba del tiempo, cada una es aplicable en ciertas circunstancias, pero ninguna universalmente aplicable. Sin embargo los aspectos generales de esas teorías proporcionan el conocimiento básico de como los adhesivos trabajan en situaciones prácticas.

### **1.2.1 Fuerzas involucradas en la adhesión**

Las fuerzas involucradas para mantener a los adhesivos y secantes en el sustrato o juntos entre sí como una sola masa de material determina la eficacia del sistema. Para entender qué está pasando en un adhesivo o sello, debemos entender primeramente las fuerzas que mantienen a los átomos y moléculas juntos.

Los enlaces fuertes no sólo son resultado de fuerzas de adhesión, otras fuerzas contribuyen a la fortaleza de la unión. Las fuerzas de adhesión mantienen unidos dos materiales en sus superficies. Fuerzas de cohesión mantienen juntas moléculas adyacentes dentro de un material. Los adhesivos o sellantes pueden fallar ya sea por adhesión o cohesión.

Ambas fuerzas de adhesión y cohesión son el resultado de fuerzas existentes entre átomos o moléculas, esas fuerzas son el resultado de diferentes fuerzas de atracción entre moléculas. La fracción positiva de una molécula atrae a la porción negativa de las moléculas adyacentes. A una mayor carga positiva o negativa y a mayor cercanía entre las moléculas, más grandes serán las fuerzas de atracción.

Las fuerzas de adhesión y cohesión pueden ser atribuidas a las interacciones moleculares. Estas también referidas a enlaces primarios o secundarios. Las fuerzas que generalmente operan dentro de 3 grandes grupos:

- Fuerzas de Van Der Waals (Adsorción física).
- Enlace de hidrogeno (Fuerte atracción polar).
- Iónico, Covalente, o enlace coordinado.

Las más importantes fuerzas relativas a la adhesión son las denominadas secundarias o de Van Der Waals, La exacta naturaleza de esas fuerzas y de su influencia es difícil de determinar con exactitud. Sin embargo, un conocimiento general de su origen y características ayudan a entender la razón de falla de las uniones.

### **1.2.2 El concepto de energía de superficie.**

Las fuerzas de retención de un adhesivo a un sustrato o las fuerzas de adhesión para mantener la integridad de un sólido, pueden ser medidos como el trabajo necesario para separar dos superficies más allá del rango de fuerzas para mantenerlas juntas. En un caso, las superficies son las del adhesivo y el sustrato, en otro, las superficies son entre moléculas en la masa de material. Estas fuerzas son dependientes de las fuerzas intermoleculares que existen en el material como tal y sobre el espacio intermolecular, esto también es referido como energía de superficie,  $\gamma$  (que se denota con el símbolo gamma).

La certeza que los líquidos tienen energía de superficie es fácilmente demostrable por el hecho de que una pequeña cantidad de este cuando es suspendido en otro medio, este asume una forma esférica. En ausencia de distorsión gravitacional de la forma (energía asociada a la superficie), el

líquido tiende a su estado de menor energía que el de la esfera. La energía del líquido puro es fácilmente obtenida ya que corresponde a su tensión superficial  $\gamma_{LV}$ .

La tensión superficial y la energía superficial son numéricamente iguales para líquidos, la energía superficial es generalmente dada en unidades mili joules por metro cuadrado ( $\text{mJ/m}^2$ ), mientras tanto tensión superficial es dada en Dinas/cm, o Newtons/metro, la tensión superficial de líquidos orgánicos y la mayoría de los líquidos inorgánicos raramente exceden del valor del agua de 32 Dinas/cm.

La energía superficial de líquidos es rápidamente determinada por la medición de la tensión superficial con los dispositivos aro duNoury o el plato Wilhelmy. Con el aro duNoiury un aro limpio de platino es colocado debajo de la superficie del líquido de prueba, el líquido es lentamente movido hacia abajo hasta que el aro rompe la superficie del líquido. La fuerza medida y grabada, por medio de apropiados factores de conversión, permite calcular la tensión superficial. El plato Wilhelmy es un método similar el cual mide la fuerza de un líquido sobre un plato pasando a través de su superficie.

### **1.2.3 Generalidades de la ingeniería del adhesivo**

Desde que se empezó a utilizar la unión adhesiva como método de unión industrial junto a la soldadura, el remachado, etc., se han realizado muchos trabajos de investigación, desarrollo e ingeniería a fin de evaluar los parámetros más importantes para lograr una unión perfecta.

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, sean éstos del mismo o de diferente material. El mecanismo de unión depende de:

- La fuerza de unión del adhesivo al sustrato, llamada adhesión; y
- La fuerza interna del adhesivo, llamada cohesión

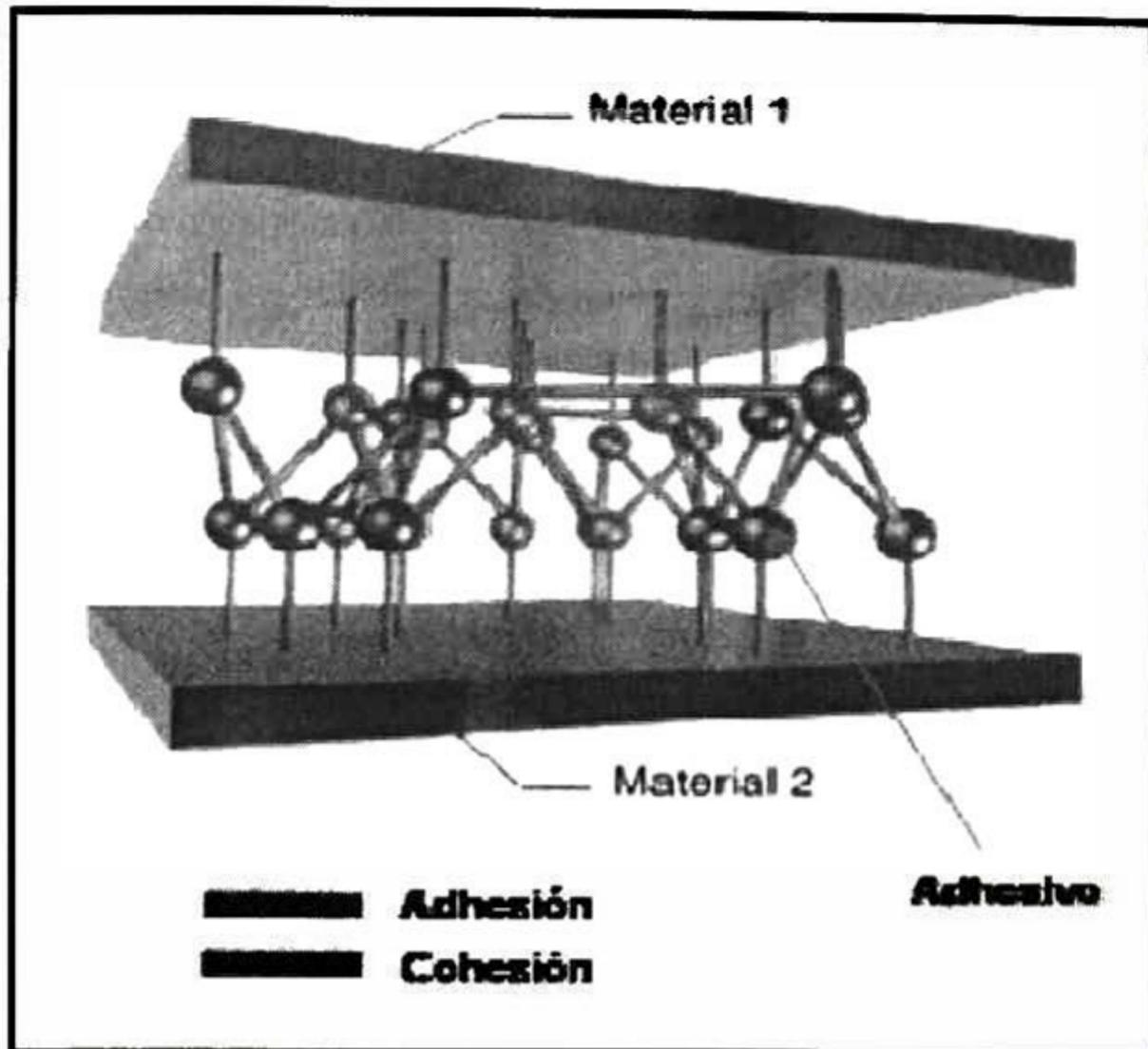


Figura 5 Fuerzas de cohesión y adhesión de una unión.

#### 1.2.4 Adhesión

Adhesión, es la fuerza de unión en las superficies de contacto de dos materiales, las fuerzas físicas de atracción y adsorción, que se han descrito como «fuerzas de Van Der Waals» revisten la mayor importancia en la unión. El rango de estas fuerzas intermoleculares es considerablemente más bajo si el material adhesivo no está en contacto íntimo con las zonas a unir, debido a la rugosidad superficial relativa de las superficies tratadas mecánicamente, este es el motivo por el que el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial y mojar toda la superficie. Por ello, la resistencia de la fuerza adhesiva depende tanto del grado de mojado de la superficie (para lograr el máximo intercambio molecular) como de las propiedades adhesivas de la misma. Para una determinada tensión superficial del adhesivo, el mojado depende de la energía superficial del sustrato y de la viscosidad del adhesivo. El mojado también puede verse reducido si existen contaminantes superficiales.

### **1.2.5 Cohesión**

Es la fuerza predominante entre las moléculas de un adhesivo y que mantiene al material unido.

Estas fuerzas incluyen:

- Fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas de Van Der Waals)
- Enlaces entre las moléculas de polímero entre sí

De acuerdo con la regla de que una cadena es tan fuerte como su eslabón más débil, las fuerzas de adhesión y cohesión que actúan en una unión deberían ser aproximadamente iguales.

### **1.3 Los mecanismos de curado de los adhesivos**

La mayoría de los adhesivos son polímeros reactivos, pasan de estado líquido a sólido a través de diversas reacciones químicas de polimerización. La compañía ha desarrollado numerosos adhesivos con propiedades especiales de curado adecuadas para situaciones especiales. Es posible clasificar los adhesivos en los siguientes grupos, según sus propiedades de curado:

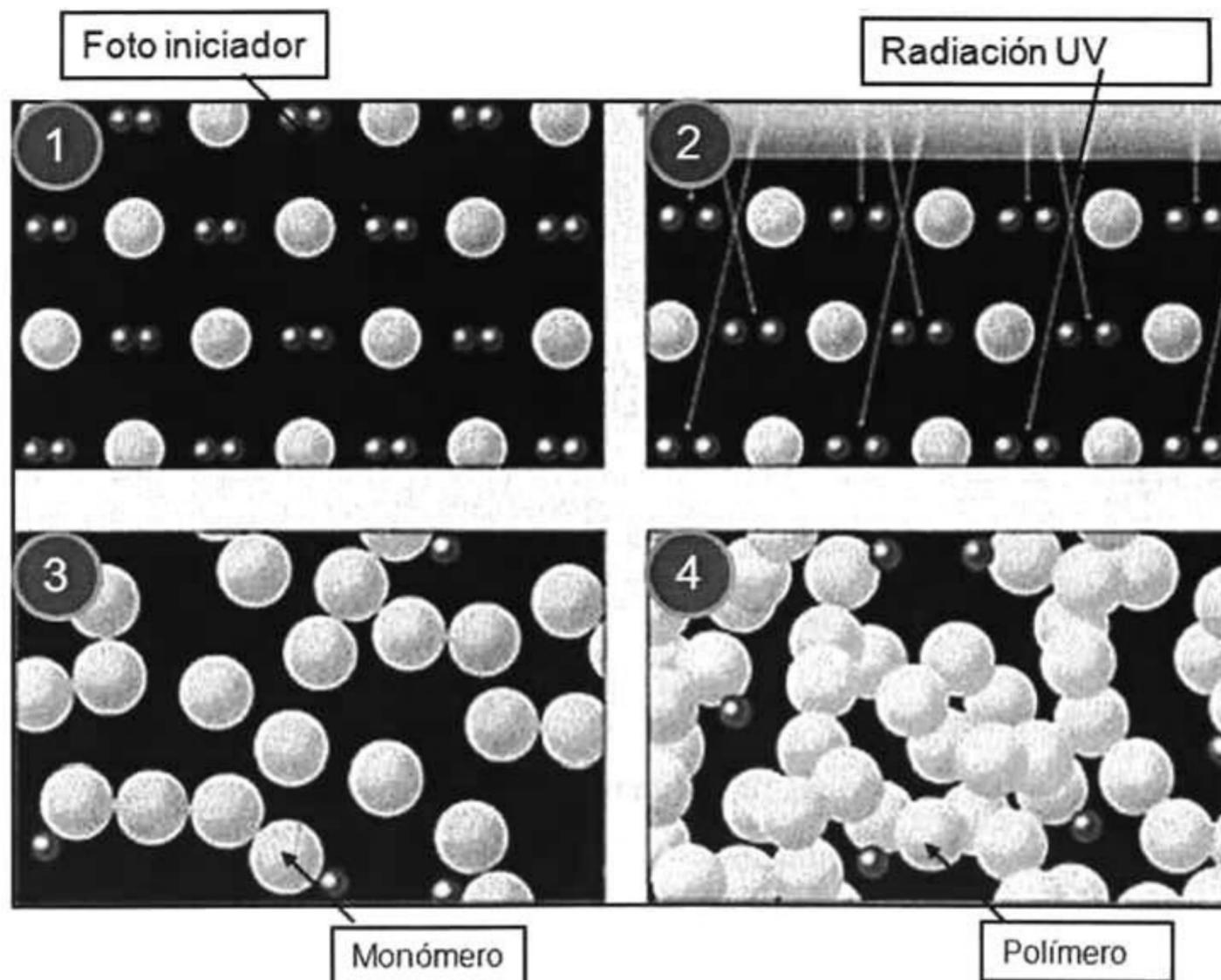
- Reacción anaeróbica
- Exposición a la luz ultravioleta (UV) (también como opción de curado secundario)
- Reacción aniónica (cianoacrilatos)
- Sistema de activación (acrílicos modificados)
- Curado por humedad (siliconas, poliuretanos)
- Curado térmico (epoxis)

#### **1.3.1 Teoría de la polimerización vía UV**

El tiempo de curado de estos adhesivos depende de la intensidad y de la longitud de onda de la luz UV utilizada. Por este motivo, la polimerización iniciada por luz UV siempre requiere una coordinación exacta entre el producto y la fuente de radiación UV. (Ver Figura 6). La radiación UV disocia a los foto iniciadores, los radicales libres así formados inician a su vez la polimerización.

Las necesidades del proceso de curado por UV suelen dividirse en tres tipos:

- Curado en profundidad por radiación UV
- Curado superficial por radiación UV
- Sistemas de curado secundario



*Figura 6 Proceso de curado de los adhesivos que curan por luz UV*

La Figura 6 nos presenta el proceso de curado de adhesivos que son fotosensibles a la luz UV. En estado líquido (1), los monómeros y los fotoiniciadores coexisten sin reaccionar entre sí. Cuando se los expone a la luz UV (2), los fotoiniciadores se convierten en radicales libres. Los radicales libres inician la formación de cadenas oligómeras (3). Cadenas poliméricas reticuladas en estado curado (4).

### 1.3.2 Espectro Electromagnético.

El Espectro Electromagnético es un conjunto de ondas que van desde las ondas con mayor longitud como "Las ondas de radio" hasta los que tienen menor longitud como los "Los rayos Gamma." Es importante notar que las ondas con mayor longitud de onda tienen menor frecuencia y viceversa. Las características propias de cada tipo de onda no sólo son su longitud de onda, sino también su frecuencia y energía.

*Tabla 1 Longitudes de onda, frecuencia y energías para cada zona del espectro Electromagnético.*

		Longitud de onda	Frecuencia	Energía
Radio	Muy Baja Frecuencia	> 10 km	< 30 KHz	< 1.99 e-29 J
	Onda Larga	< 10 km	> 30 KHz	> 1.99 e-29 J
	Onda media	< 650 m	> 650 KHz	> 4.31 e-28 J
	Onda corta	< 180 m	> 1.7 Mhz	> 1.13 e-27 J
	Muy alta frecuencia	< 10 m	> 30 Mhz	> 2.05 e-26 J
	Ultra alta frecuencia	< 1 m	> 300 Mhz	> 1.99 e-25 J
<b>Microondas</b>		< 30 cm	> 1.0 Ghz	> 1.99 e-24 J
<b>Infrarrojo</b>	Lejano / submilimétrico	< 1 mm	> 300 Ghz	> 199 e-24 J
	Medio	< 50 um	> 6.0 Thz	> 3.98 e-21 J
	Cercano	< 2.5 um	> 120 Thz	> 79.5 e-21 J
<b>Luz Visible</b>		< 780 nm	> 384 Thz	> 255 e-21 J
<b>Ultravioleta</b>	Cercano	< 380 nm	> 789 Thz	> 523 e-21 J
	Extremo	< 200 nm	> 1.5 Phz	> 993 e-21 J
<b>Rayo X</b>		< 10 nm	> 30.0 Phz	> 19.9 e-18 J
<b>Rayos Gamma</b>		< 10 pm	> 30.0 Ehz	> 19.9 e-15 J

Podemos observar en la Tabla 1 la distribución de longitudes de onda, frecuencias y energía de cada una de las zonas del espectro electromagnético.

Cabe destacar la zona de espectro de luz visible de aproximadamente 380 a 780 nm.

Para efectos de esta investigación es importante también señalar la zona de luz UV que se encuentra aproximadamente entre los 10 y 380 nm.

Este dato es importante debido a que el adhesivo a utilizar es fotosensible en la zona de UV.

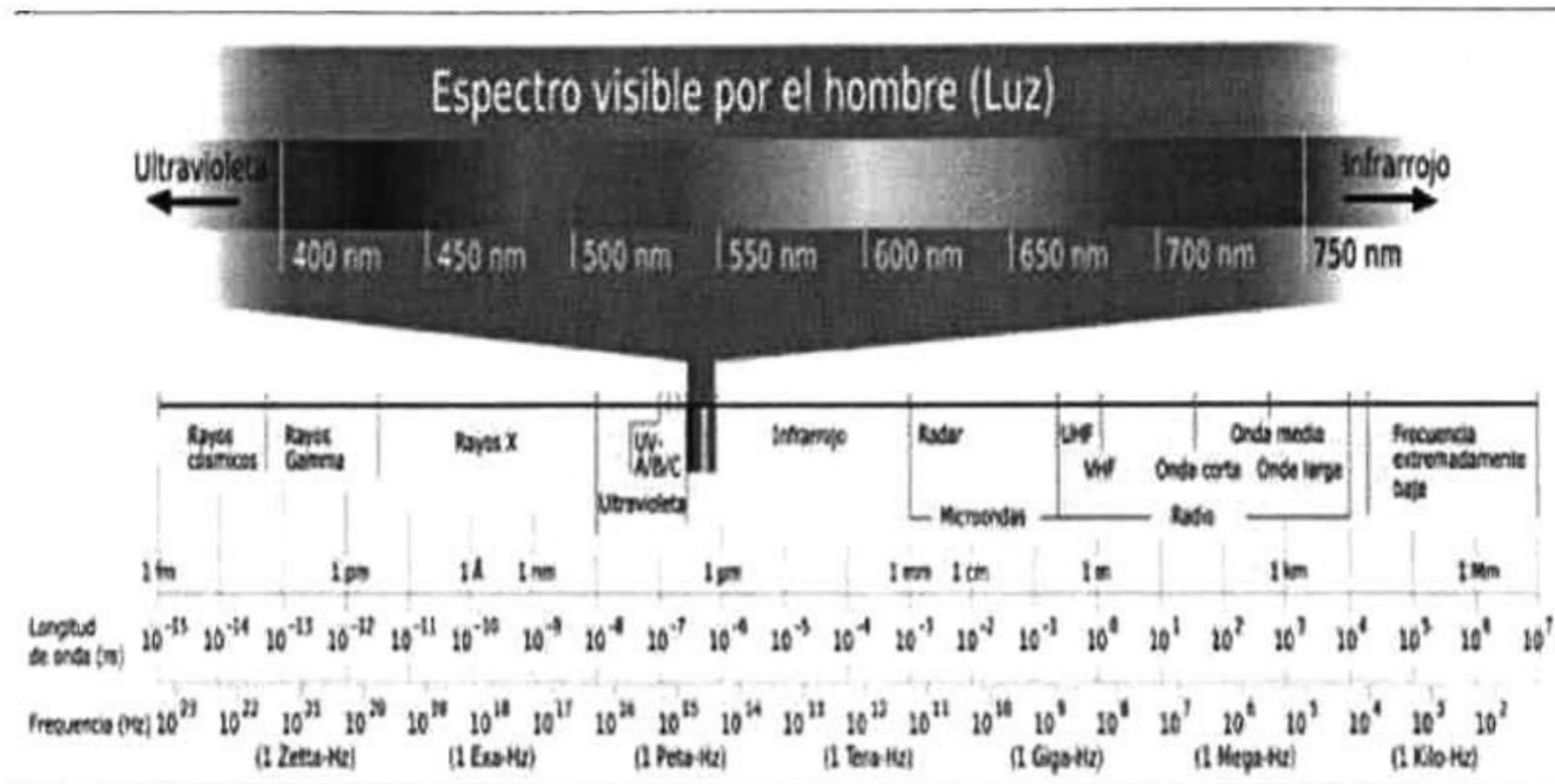


Figura 7 Espectro electro magnético. El diagrama ilustra los tipos de energías y longitudes de onda asociadas que componen el espectro electromagnético.

### Curado en profundidad

Los sistemas ultravioleta que emiten luz de alta intensidad en la banda de longitudes de onda de 300 a 400 nm (longitudes de onda UV más largas, rayos UVA) son mejores para conseguir una mayor profundidad de curado.

### Curado superficial

El curado superficial es especialmente importante cuando se rellena o se une con adhesivos UV, si se utilizan sistemas de lámparas UV inadecuados, la superficie puede quedar pegajosa. Para evitarlo, la fuente de radiación UV debe producir una alta intensidad en la banda de longitudes

de ondas por debajo de los 280 nm (rayos UV), esto es efectivo para evitar la reacción no deseable de la superficie del adhesivo con el oxígeno atmosférico, que inhibiría el curado del producto en la superficie.

#### **1.4 Espectroscopía Raman**

En 1928 el físico hindú C.V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Este descubrimiento se encuentra documentado en las referencias bibliográficas.<sup>19</sup> Por otra parte el fenómeno ha sido objeto de diversos artículos científicos y al menos una docena de monografías.

La teoría de la dispersión Raman, que en la actualidad se conoce perfectamente, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Esto permite que para una especie dada, el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo, con frecuencia suelen parecerse mucho, sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas sino complementarias.

Hasta antes de 1986, el desarrollo de ésta técnica fue un poco lento y relegado a aplicaciones muy especializadas, pero a partir del advenimiento de las computadoras pequeñas, láser de infrarrojos cercanos, la introducción de las transformadas de Fourier a los espectros Raman, y a detectores de silicio altamente sensibles, se logró superar las dificultades técnicas que se tenía para obtener espectros Raman de forma rápida, sencilla y con una señal lo suficientemente clara y fuerte para ser distinguida y procesada<sup>20</sup>

Los espectros Raman ( Figura 8) se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente de láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el

espectro de la radiación dispersada en cierto ángulo (por lo regular a 90°) con un espectrómetro adecuado. En general las intensidades de las líneas Raman son el 0.001 por ciento de la intensidad de la fuente y en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo.

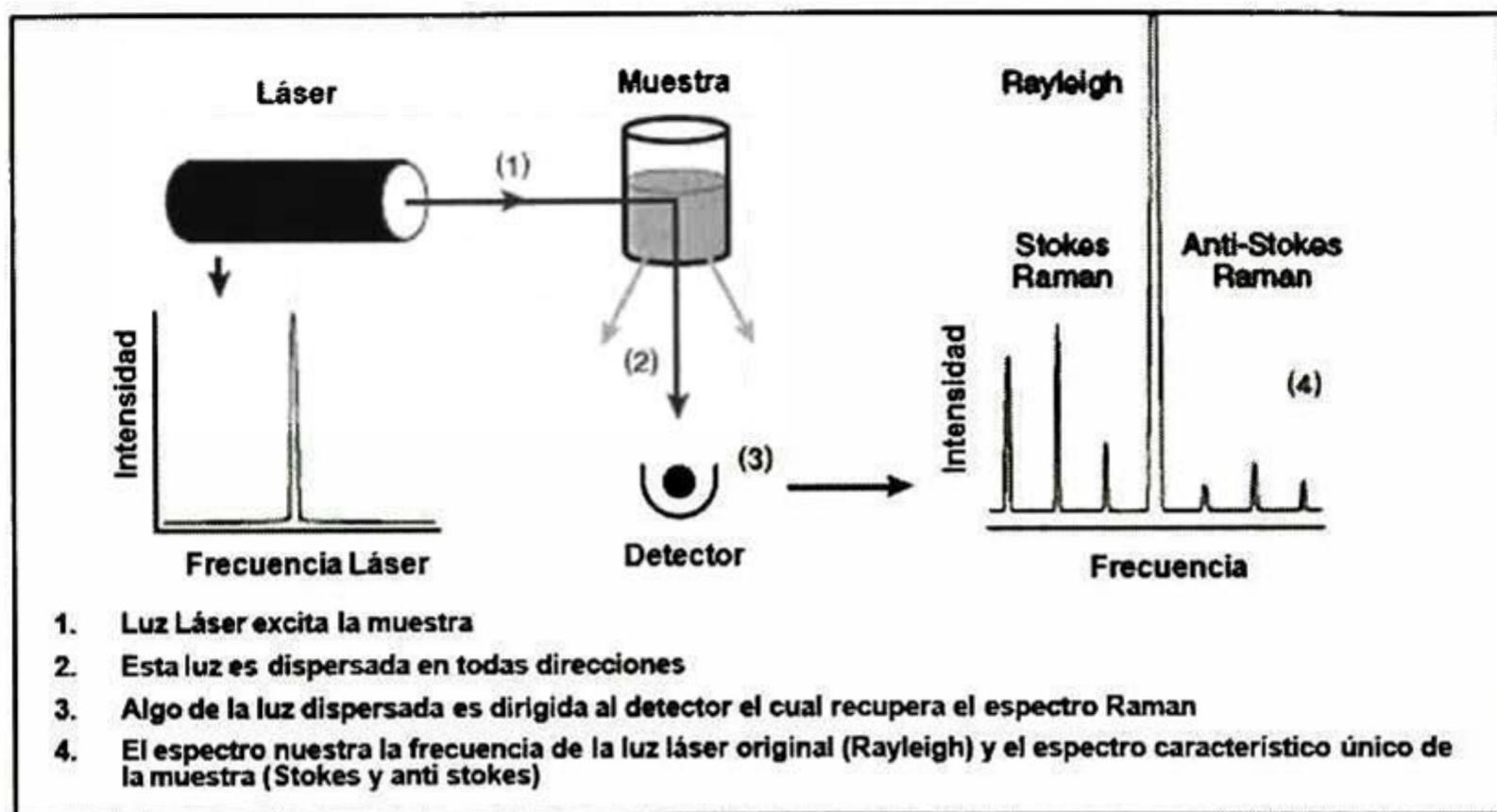


Figura 8 Representación esquemática del principio de espectroscopía Raman

#### 1.4.1 Los espectros Raman<sup>21</sup>

La Figura 9 representa un esquema de un espectro Raman, obtenida al irradiar una muestra de tetra cloruro de carbono con un intenso haz de un láser de argón de longitud de onda 488.0 ( $20.492 \text{ cm}^{-1}$ ).

La radiación emitida es de tres tipos: Dispersión Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh. Esta última, cuya longitud de onda coincide con la fuente de excitación, es significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos.

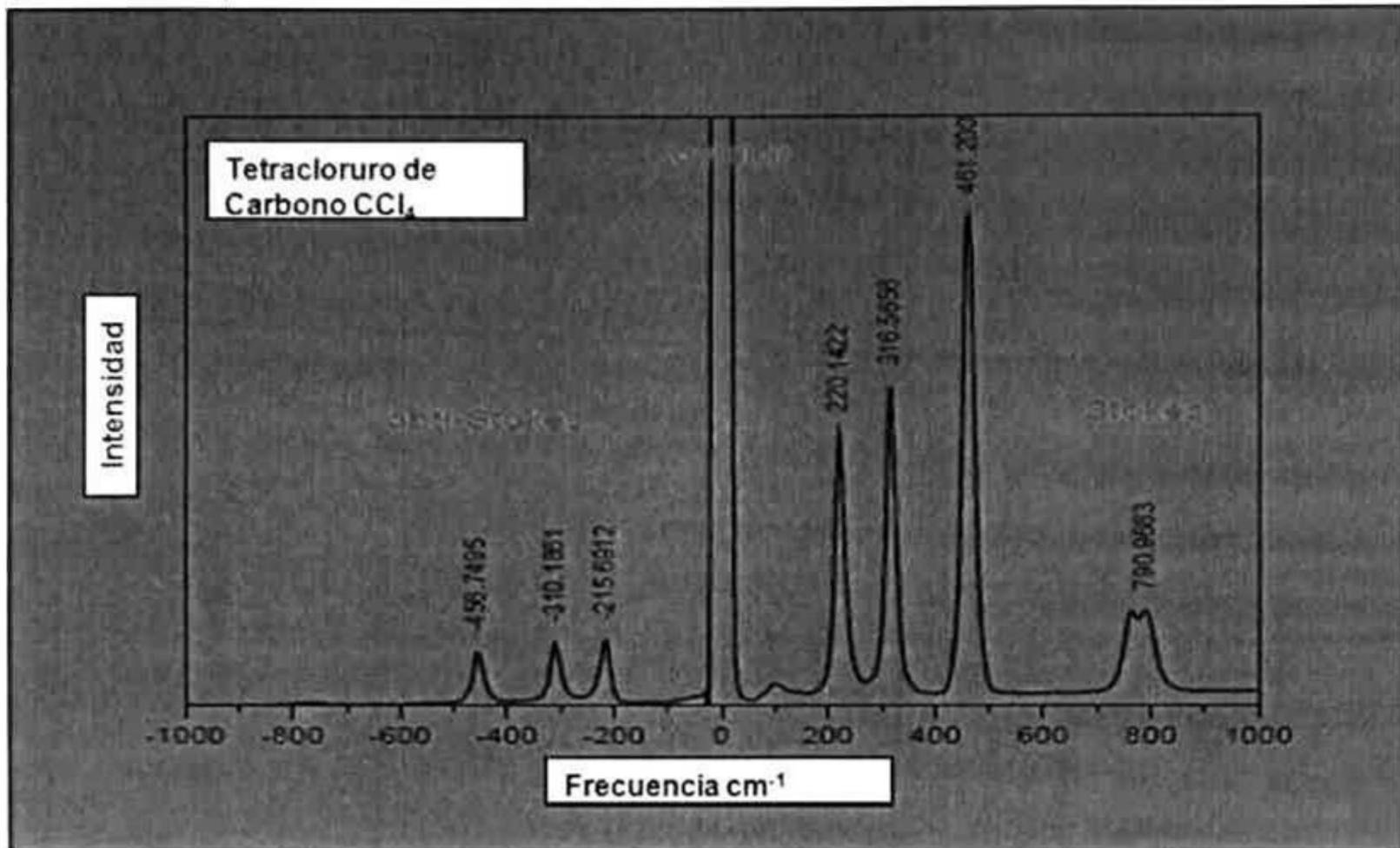


Figura 9 Diagrama esquemático de la intensidad y localización de las líneas de Stokes, Antistokes y Rayleigh para el tetracloruro de carbono.

Como es usual, en los espectros Raman, en la abscisa de la gráfica se representa el desplazamiento del número de onda  $\Delta\nu$ , que se define como la diferencia, en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), entre la radiación observada y la de la fuente. Obsérvese que hay tres picos Raman a cada lado del pico Rayleigh, y que el modelo de desplazamiento es idéntico en ambos lados. Es decir, las líneas *Stokes* se encuentran a unos números de onda inferiores al del pico *Rayleigh* en 215, 310, y 456  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los picos *anti-Stokes* aparecen a números de onda superiores al de la fuente en 220, 316, y 461  $\text{cm}^{-1}$ . Es bastante conocido que las líneas *anti-Stokes* sean apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas *Stokes*. Por esta razón sólo se suelen utilizar la parte *Stokes* del espectro.

Es importante apreciar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. De este modo se deben observar los mismos desplazamientos para el tetra cloruro de carbono sin importar el tipo de láser usado.

### 1.4.2 Mecanismo de dispersión Raman<sup>21</sup>

En la espectroscopía Raman, la excitación espectral se realiza, de ordinario, con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción. El diagrama de niveles de energía proporciona una visión cualitativa del origen de la dispersión Raman y Rayleigh.

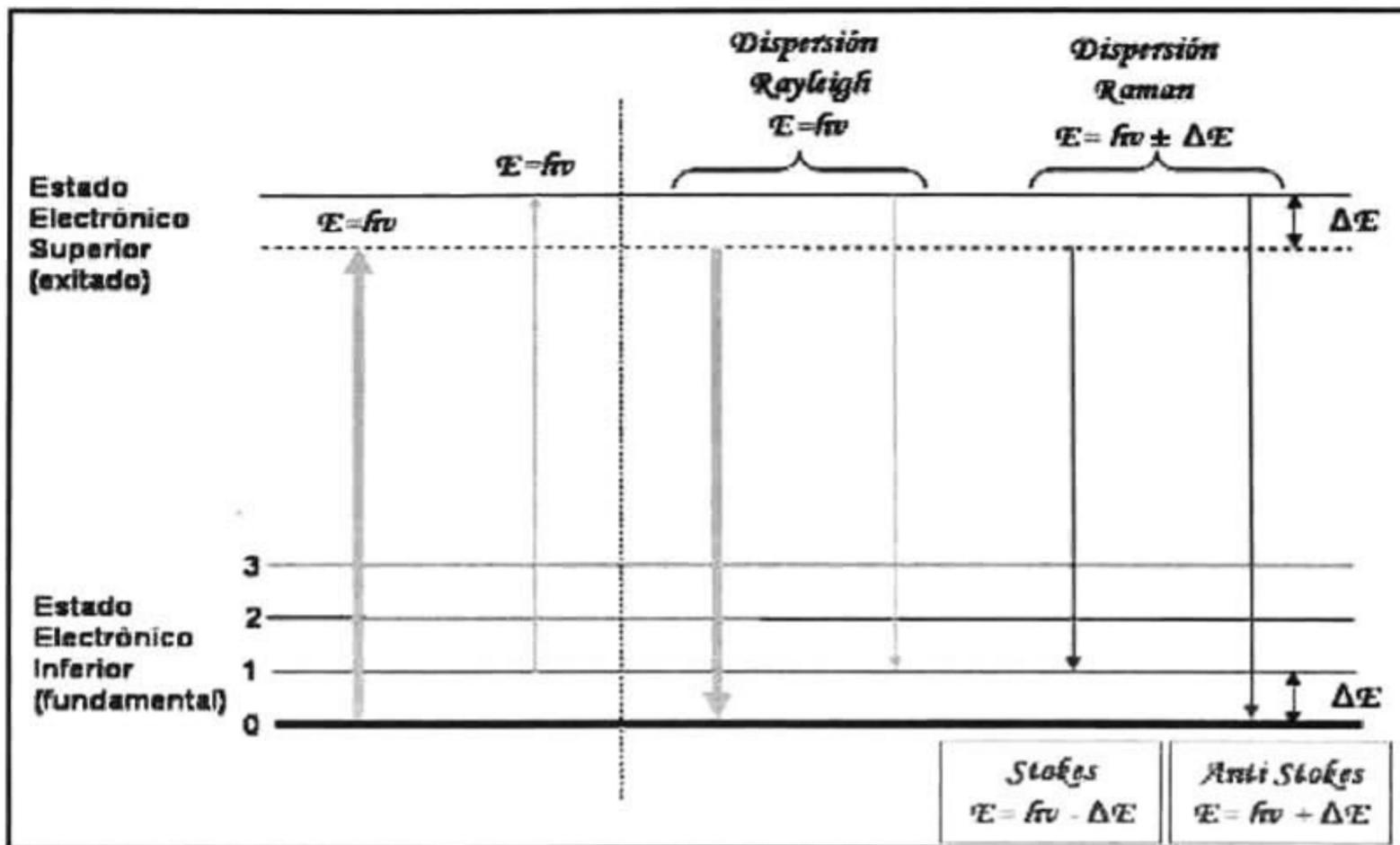


Figura 10 Esquema que muestra el origen de la dispersión Raman y Rayleigh.<sup>20</sup>

En la Figura 10 la flecha verde gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón  $h\nu$ . Es importante apreciar que el proceso indicado no está cuantizado; y por tanto, en función de la frecuencia de la radiación de la fuente, la energía de la molécula puede tomar cualquiera de los infinitos valores o estados virtuales entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado que se muestra en la parte superior del diagrama. La segunda flecha, más fina, muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel vibracional del estado electrónico fundamental. A temperatura ambiente, la fracción de moléculas que se encuentran en este estado es pequeña. De este modo, como se indica por la anchura de las flechas, la probabilidad de que ocurra este proceso es

mucho menor. Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión *Rayleigh*. De nuevo, el cambio más probable se indica por una flecha más gruesa. Obsérvese que en la dispersión *Rayleigh* no se pierde energía. Como consecuencia, las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula se dice que son elásticas.

Por último, en la parte derecha se representan los cambios de energía que producen la emisión *Stokes* y la *anti-Stokes*. Las dos difieren de la radiación *Rayleigh* en la frecuencia correspondiente a  $\pm \Delta E$  la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental. Obsérvese que si el enlace fuera activo en el infrarrojo, la energía de su absorción sería también  $\Delta E$ . Por tanto, el desplazamiento de la frecuencia Raman y la frecuencia del pico de absorción en el infrarrojo tienen la misma magnitud.

Obsérvese también que las poblaciones relativas de los dos estados de energía superiores son tales que, la emisión *Stokes* está mucho más favorecida que la *anti-stokes*. Además, es mucho más probable que ocurra la dispersión *Rayleigh* que la dispersión Raman, debido a que el fenómeno más probable es la transferencia de energía a moléculas en el estado fundamental.

Una de las características principales de la revolución tecnológica ocurrida en los últimos 15 a 25 años, tiene relación con la necesidad de identificación y cuantificación de partículas de materiales a nivel "micro" y en un futuro no muy lejano esta necesidad será a nivel "nano". Esto ha ocasionado el desarrollo de gran variedad de equipos nuevos que satisfacen esta demanda. Una de las técnicas que más éxito ha tenido en este campo, es la que acopla el microscopio óptico y la espectroscopía molecular. Hay, por supuesto, diferentes espectroscopías moleculares y por supuesto diferentes campos de aplicación. Hay básicamente cuatro importantes micro espectroscopías moleculares: infrarroja, Raman, visible y fluorescencia. Al igual que es en la macro espectroscopía, la visible y la fluorescencia tienen bajos límites de detección. De las cuatro técnicas expuestas, la de infrarrojo y Raman son las que más atención han recibido por parte de los investigadores ya que están más interesados en identificar que en cuantificar.

Los primeros intentos por acoplar un microscopio a un espectrofotómetro de infrarrojo datan del año de 1949 en la universidad de Oxford, en el Reino Unido, pero el acoplamiento de un

espectrómetro Raman a un microscopio fue reportado hasta el año de 1975 por dos grupos distintos, uno en Francia<sup>23</sup> y otro en Estados Unidos de Norteamérica.<sup>24</sup> Desde entonces ha crecido considerablemente el número de publicaciones en revistas científicas y literatura especializada relacionados con esta nueva disciplina, pero a decir verdad, todavía no existe mucha información al respecto, por lo que ésta técnica se encuentra aún en desarrollo comparada con la información disponible para la espectroscopía de infrarrojo.

Los métodos micro espectroscópicos han tenido una aceptación muy buena por parte de la comunidad científica de muy diversos campos, tales como: la química general, química analítica, bioquímica, química de los polímeros, geoquímica y arte y arqueología<sup>25</sup>.

#### **1.4.3 Aplicación de la espectroscopía Raman en la Química de los polímeros.**

Actualmente se tienen en el mercado materiales plásticos fabricados mediante mezclas complejas de polímeros, que a nivel macroscópico se observan como materiales homogéneos, pero a nivel microscópico son materiales heterogéneos susceptibles de poder ser analizados e identificados por separado mediante técnicas micro espectroscópicas. Por eso en caso de falla en alguna de las propiedades del material polimérico, es muy difícil saber cuál de los componentes se degradó o sufrió alguna alteración química mediante técnicas macroscópicas, pero mediante la micro espectroscopía, es posible saber cuál de los componentes se degradó o se alteró químicamente.

Otro ejemplo lo podemos ver en la industria de los semiconductores, donde se realizan recubrimientos de capas delgadas de poliamidas, sobre los componentes electrónicos para lograr una forma de aislamiento, si durante el proceso se tiene alguna partícula sólida de algún polímero del tamaño de 10 micras depositada sobre la superficie a recubrir, esto puede causar serios problemas en los procesos posteriores. Mediante la ayuda de la micro espectroscopía Raman, es posible identificar el tipo de material presente y determinar el origen de dicha partícula corrigiendo así la falla en el proceso.

Una de las aplicaciones más utilizada de esta técnica la tenemos en el estudio del grado de cristalinidad en los polímeros, esta propiedad es de vital importancia en la manufactura de

componentes industriales de alta resistencia, ya que las propiedades mecánicas de un polímero varían respecto al grado de cristalinidad del mismo. Otra aplicación importante de esta técnica es la caracterización de películas laminadas de polímeros. Estos plásticos con películas multicapas son comunes en la industria del empaque y también es muy común la necesidad de identificación de las diferentes capas del polímero,<sup>26</sup> ya que en caso de falla en las propiedades fisicoquímicas de la envoltura, es necesario determinar cuál de las capas no está funcionando adecuadamente.

Actualmente la micro espectroscopía Raman puede obtener espectros de partículas de alrededor de 1 micra de diámetro y con muy poca o nada preparación de la muestra, lo que permite el análisis de muestras de tal tamaño que antes no se podían analizar mediante la espectroscopía IR además se pueden analizar sin ningún tratamiento previo, tal vienen del lugar donde fueron tomadas permitiendo obtener un análisis más puro, rápido y sin manipular la muestra.

En general la micro espectroscopía Raman en conjunto con la micro espectroscopía de infrarrojo son una herramienta muy poderosa para la identificación de partículas microscópicas provenientes de muy diversas fuentes u orígenes.<sup>27, 28</sup>

#### **1.4.4 Bandas características en espectros Raman en polímeros**

Para el caso de los acrilatos<sup>1</sup>, que presentan un doble enlace en su estructura Figura 12 la intensidad IR de la banda de estiramiento C=C es usualmente media-fuerte en su mejor caso, y en algunos casos como los etilenos sustituidos trans-di, tri o tetra alquil puede ser muy débil o ausente. En algunos sistemas conjugados, la banda del enlace C=C puede caer cerca de las bandas de los aromáticos debajo de  $1620\text{ cm}^{-1}$ . También la banda del estiramiento C=O es muy fuerte en IR y algunas veces cae en la región de la banda del enlace C=C. En general, la banda del estiramiento del enlace C=C es mejor apreciada en los espectros Raman debido a que tienen una intensidad fuerte debido a su carácter altamente polarizable. En contraste, en Raman, la banda del estiramiento C=O tiene una intensidad débil.

Tabla 2 Tabla que muestra las principales bandas características de espectros Raman para acrilatos.

<b>TIPO DE ENLACE</b>	<b>FRECUENCIA <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>TIPO DE VIBRACIÓN</b>
<b>H<sub>2</sub>C=CHR</b>	<b>3075 - 3090</b>	<b>C=C Tensión</b>
<b>H<sub>2</sub>C=CHR</b>	<b>1638 - 1650</b>	<b>CH<sub>2</sub> Tensión anti simétrica</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>2872-2962</b>	<b>Tensión simétrica y anti simétrica</b>
<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>2853-2926</b>	<b>Tensión simétrica y anti simétrica</b>
<b>C=O</b>	<b>1725-1750</b>	<b>Tensión (R-CO-OR)</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>1430-1470</b>	<b>Flexión simétrica</b>
<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>1465</b>	<b>Flexión tipo tijera</b>
<b>C-O-C</b>	<b>830-890</b>	<b>Tensión simétrica</b>
<b>C-N</b>	<b>820-870</b>	<b>Tensión simétrica</b>
<b>RC(=O)NR<sub>2</sub></b>	<b>700-750</b>	<b>C-N Tensión</b>
<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>719-1422</b>	<b>Flexión tipo Roca</b>
<b>-C(=O)NR<sub>2</sub></b>	<b>590-620</b>	<b>O=C-N Deformación</b>

En la Tabla 2 se describen las frecuencias típicas de longitudes de onda características para los diferentes tipos de enlace de uso frecuente, adicional a esto se relacionan con el tipo de vibración que genera el tipo de enlace.

Podemos observar en el renglón 2, que para el caso de la molécula H<sub>2</sub>C=CHR la frecuencia de desdoblamiento de enlaces dobles de C=C en enlaces sencillos -CH<sub>2</sub> se presenta en el rango de longitud de onda de 1638 a 1650  $\text{cm}^{-1}$

Este dato es muy importante, debido a que es la base de seguimiento de la reacción de polimerización de la resina M425 en estudio.

#### 1.4.5 Caracterización de curado vía espectroscopía Raman.

##### El estudio cinético mediante métodos espectroscópicos.

La cinética y el mecanismo de diversas reacciones pueden seguirse con espectroscopía Raman<sup>32</sup>, dependiendo del polímero y del mecanismo de reacción.

Por medio del estudio de las bandas de absorción, puede seguirse la aparición o desaparición de grupos funcionales a lo largo del tiempo en una reacción determinada.

Un ejemplo de esto es la polimerización del 2-ciano propeno. El estudio cinético de curado de poli (dimetilsiloxano) con silanos polifuncionales, se siguió usando IR programado en temperatura. Durante la formación de la red de silicona, desaparecen enlaces Si-H y enlaces vinilo  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Este último es débil y hay muchos otros picos que interfieren en la misma región, pero el primero es adecuado para seguir la cinética del proceso, apareciendo en  $2134 \text{ cm}^{-1}$ . Como referencia interna se utilizó el pico ancho e intenso que aparece a  $1970 \text{ cm}^{-1}$  el cual no se modifica durante la reacción.

La espectroscopía Raman al igual que la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier es una herramienta sumamente utilizada para la caracterización de los polímeros.

Estas técnicas pueden ser usadas para el análisis de los grupos funcionales que se consumen en una reacción.

El análisis cuantitativo se realiza por medio de la determinación del área de absorción de un pico asociado a un grupo funcional involucrado en la reacción. La conversión de los grupos funcionales puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$X(t) = 1 - \frac{A \text{ banda seleccionada } (t)}{A \text{ banda seleccionada } (0)} \quad \text{Ecuación 1.}$$

En la Ecuación 1,  $A_{\text{banda seleccionada (t)}}$  es la absorbancia a un tiempo  $t$  y  $A_{\text{banda seleccionada (0)}}$  es la absorbancia a tiempo cero.

A partir de los datos de conversión en función del tiempo obtenidos de la ecuación anterior y con un modelo cinético fenomenológico adecuado se puede obtener el orden global, la constante de velocidad específica, la energía de activación y el parámetro de Arrhenius de la reacción de curado.

Es de gran importancia conocer la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción de curado de un polímero, ya que estas reacciones pueden ser muy exotérmicas y este tipo de materiales se puede degradar con facilidad, por lo que es de gran trascendencia conocer las condiciones adecuadas para el procesamiento de estos materiales. La velocidad de reacción es proporcional a la constante de velocidad de reacción, que a su vez depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la Ecuación 2,  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $Ea$ , es la energía de activación y  $R$  es la constante universal de los gases. Esta ecuación se puede linearizar como:

$$\ln(k) = \frac{-Ea}{RT} + \ln(A) \quad \text{Ecuación 3}$$

De acuerdo a la Ecuación 3, obteniendo valores de  $k$  en función de la temperatura de curado se puede calcular la energía de activación  $Ea$  y el parámetro de Arrhenius  $A$  para la reacción.

## 1.5 Adhesivo utilizado en proceso resina M425, Ficha técnica.

Las resinas acrílicas son polímeros termoplásticos o copolímeros del ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de esos ácidos o acrilonitrilo.

Los monómeros son líquidos incoloros que polimerizan rápidamente en presencia de luz, calor o catalizadores como peróxido de benzoilo, estos materiales deben ser almacenados con presencia de inhibidores para evitar polimerización explosiva y espontánea.

Las resinas acrílicas varían de duras, sólidos quebradizos a fibrosos, estructuras elastoméricas a líquidos viscosos, dependiendo del monómero usado y del método de polimerización. Una propiedad distintiva de las resinas acrílicas en forma de hojas moldeadas o barras extruidas es la habilidad de transmitir la luz.

### 1.5.1 Acrilatos

En la Figura 11 se describe la estructura molecular de los acrilatos. Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de polímeros vinílicos. Los poliácridatos derivan obviamente de monómeros acrilatos. Los monómeros de acrilato (Figura 12) son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo.

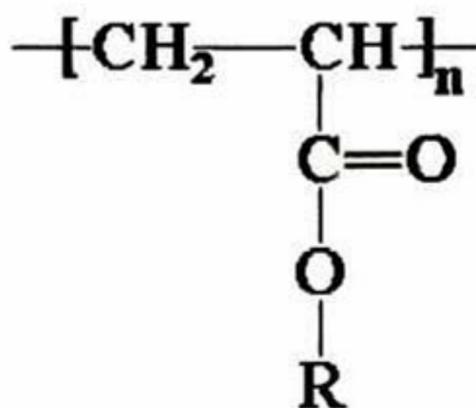


Figura 11 Estructura esquemática de los acrilatos.

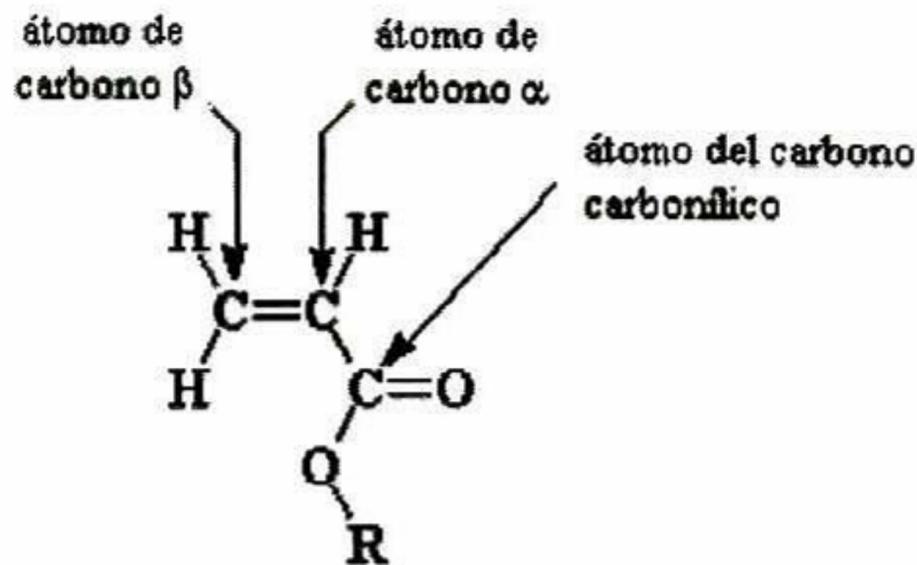


Figura 12 Representación esquemática de las ligaduras de carbono de los monómeros de acrilato.

Algunos acrilatos poseen un grupo metilo extra enlazado al carbono alfa, y se denominan metacrilatos. Uno de los polímeros metacrílicos más comunes es el poli (metacrilato de metilo).

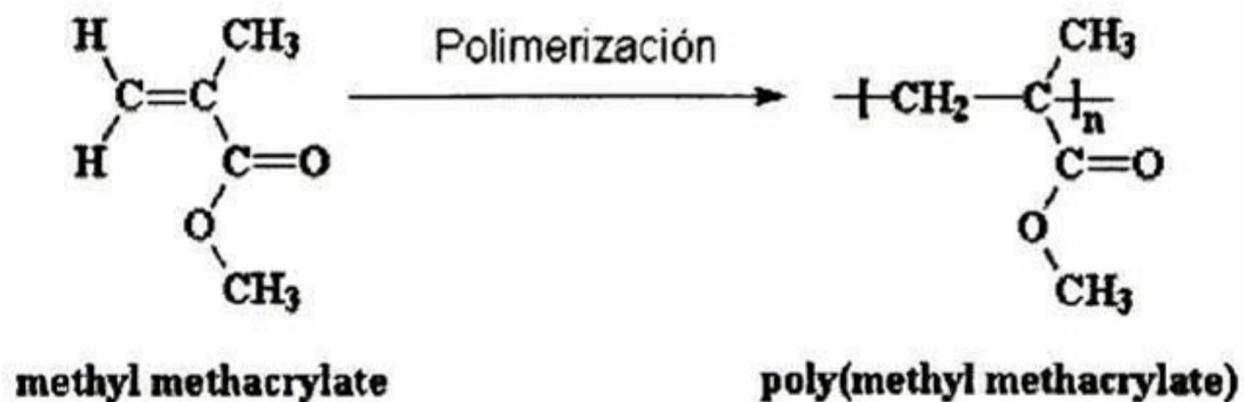
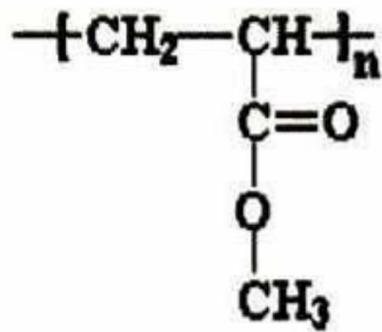


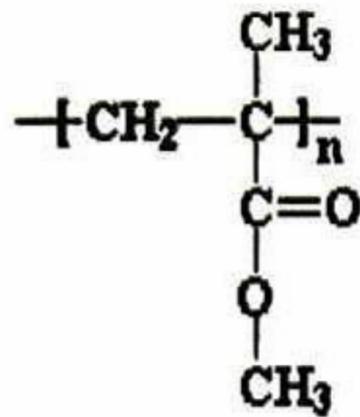
Figura 13 Polimerización del metacrilato de metilo para formar el Polimetacrilato de Metilo

### Acrilato y Metacrilato

Podríamos resistirnos a creer que este pequeño grupo metilo causará una gran diferencia en el comportamiento y las propiedades del polímero, pero es así. El poli (acrilato de metilo) es un caucho blanco a temperatura ambiente, pero el poli (metacrilato de metilo) es un plástico duro, resistente y transparente.



**Este es el poli(metil acrilato). Es blando y similar al caucho.**



**Este es el poli(metil metacrilato). Es un plástico rígido.**

*Figura 14 Representación esquemática del polimetilmetacrilato en diferentes configuraciones.*

Según se desprende, la flexibilidad o rigidez de un polímero a una dada temperatura están determinadas por lo que llamamos la *movilidad de cadena*, es decir, cuán eficientemente las cadenas del polímero se deslizan entre sí. Cuanto más puedan moverse, más flexible será el polímero.

La ausencia de los grupos metilo permite que sus cadenas se deslicen ampliamente unas sobre otras. Si las cadenas pueden hacer esto, toda la masa del polímero podrá fluir más fácilmente.

## **1.6 Proceso de remoción de adhesivo en Harmony**

Para poder entender el mecanismo de remoción de adhesivos es necesario recurrir a la teoría de los disolventes.

### **1.6.1 Solubilidad de Polímeros**

El fenómeno de disolución de los polímeros se diferencia de las moléculas pequeñas por un cierto número de características específicas. Así, cuando se coloca un cristal de pequeñas moléculas en un disolvente, disminuye el cristal progresivamente a consecuencia de una desaparición de las moléculas situadas en la superficie. En cambio los polímeros, en presencia de un disolvente, sufre al principio un fenómeno de hinchamiento, esto es, el líquido penetra en la masa sólida y separa las macromoléculas. Si el polímero tiene una estructura lineal, las cadenas son independientes las unas de las otras y el hinchamiento puede aumentar con la proporción del líquido hasta que la dispersión del polímero en el disolvente sea completa. Cuando los polímeros son tridimensionales, es decir, forman una red, el disolvente sólo provoca hinchamiento.

Otra diferencia entre compuestos de pequeñas moléculas y polímeros, es que los primeros, pueden saturar una solución. Así para un sistema dado disolvente-sólido de pequeñas moléculas, existe, a una temperatura determinada, una concentración límite de la solución llamada concentración de saturación, arriba de la cual el sólido agregado ya no se disuelve. Debajo de esta concentración de saturación, el sistema consiste de una fase única, la fase solución. Cuando se alcanza la saturación, coexisten dos fases: la del sólido en exceso y la de la solución saturada. Además, la cantidad disuelta en un volumen determinado de disolvente, a una temperatura dada, es independiente de la cantidad de la fase sólida en exceso (ley de Gay Lussac).

En el caso de los polímeros, frecuentemente, cuando crece la masa sólida en contacto con un volumen determinado de disolvente, las macromoléculas se reparten en una fase hinchada y una fase solución cuyas cantidades varían según las proporciones polímero-líquido a una temperatura dada. No se observa un fenómeno análogo al de saturación, la cantidad de polímero disuelta es generalmente función de la masa de la fase no dispersa (Ley de Ostwald).

La ausencia de saturación en los compuestos poliméricos fue atribuido a su polidispersidad, de hecho, con un sistema monodisperso, como es el caso de ciertas proteínas corpusculares cristalizadas, se vuelve a encontrar la Ley de Gay Lussac. En el caso de un compuesto polidisperso, la solubilidad de las macromoléculas disminuye con su peso molecular y la solución puede ser saturada en macromoléculas de masas elevadas.

De manera general, los fenómenos de solubilidad dependen esencialmente, por una parte de las interacciones entre moléculas del cuerpo a disolver y las del disolvente y por otra parte, de las interacciones que mantienen la cohesión molecular del sólido a disolver. Si las primeras superan a las últimas, las moléculas del soluto tenderán a rodearse de moléculas de disolvente y el compuesto será soluble. La naturaleza y la integridad de las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto son esencialmente las mismas si se trata de un cuerpo con pequeñas moléculas o de un polímero y dependen de los grupos funcionales que contengan la cadena macromolecular de un polímero y dependen de los grupos funcionales que contengan la cadena macromolecular y la molécula de disolvente.

La cohesión molecular de un polímero y su solubilidad, dependen de la intensidad de las interacciones individuales y de la posibilidad que tienen estas interacciones de actuar con el máximo de eficiencia en la macromolecular. Por ello, intervienen la simetría del polímero, o su ordenamiento más o menos regular y la rigidez de los enlaces covalente, Hay que hacer notar que los polímeros muy simétricos son generalmente más difíciles de disolver que los de débil simetría.

Como estas consideraciones de simetría y flexibilidad de las cadenas poliméricas intervienen en la cristalinidad de los polímeros, es normal que la cristalinidad está relacionada. La temperatura favorece, generalmente la solubilidad de los compuestos poliméricos.

Con respecto a las reacciones de puenteo, es decir, la creación de enlaces covalentes transversales entre polímeros lineales, provoca una disminución rápida de la solubilidad. Cuando el número de puentes aumenta, los compuestos tridimensionales se hacen totalmente insolubles.

## CAPITULO 2. MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

#### 2.1.1 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de la resina acrílica

El polímero a estudiar es una mezcla definida de componentes de más de 5 monómeros y todos ellos acrilatos, tomamos los de mayor abundancia en la mezcla para ejemplificar el sistema reaccionante y la posible estructura tridimensional obtenida. Esta mezcla de monómeros junto con el iniciador no sufrirá variaciones a lo largo de este estudio.

*Tabla 3 Composición química aproximada de la resina Acrolyte M425, de acuerdo a las especificaciones del proveedor.*

COMPOSICIÓN APROXIMADA *	
Componente	% Peso
Monómero Ester Acrilato	5-10 %
Acido Acrílico	5-10 %
N-N dimetil Acrilamida	5-10 %
Tripropilen glycol diacrilato	5-10 %
Acrilato de Isobornil	25- 50 %
Curcuming Dye(colorante)	0.001%
Oligomeros uretano acrilatos	N/D
Fotoiniciadores	N/D
Hidroxi- 2- metil-1-fenil-1-propano	N/D
* Composición química exacta es propiedad intelectual del proveedor.	

En la Tabla 3 podemos observar la composición química aproximada de la resina Acrolyte M425 proporcionada por el proveedor, cabe señalar que los valores de porcentajes son aproximados ya que la propiedad intelectual de la resina es del proveedor. Como se puede observar de la tabla anterior, cuatro de los principales componentes se encuentran entre 5 y 10% y el componente de mayor concentración es el acrilato de Isobornil el cual se encuentra entre 25 y 50%.

*Tabla 4 Tabla de principales propiedades fisicoquímicas de la resina Acrolyte M425, caracterizadas en el laboratorio.*

<b>PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS</b>	
Presentación:	Botella de 1Lt
Apariencia:	Líquido libre de sólidos.
Color :	Ámbar.
Olor:	Acrílico
Temperatura:	23.5°C - 25.5°C
Punto de Ebullición	> 205 °C
Flash point	> 58 °C.
Presión Vapor	< 0.01 mmHg
Solubilidad en Agua	Insoluble
Viscosidad (Viscosímetro @ 24°C):	350 – 450 Cps (Brookfield)
Rango de Viscosidad (Capilar @ 25.0°C):	265 - 395 Cps
Gravedad Específica:	1.030 - 1.050 g/cc
Claridad:	Pasa / No Pasa
Profundidad de Curado: (20 sec. cure and 0.125 in air gap @1500 mW exposición)	0.091 - 0.121
Pruebas funcionales	NO Contaminación en Slider.

La Tabla 4 muestra las principales propiedades fisicoquímicas de la resina M425 a estudiar. La caracterización se realizó en los laboratorios de la compañía.

Tabla 5 Información de seguridad de la resina Acrolyte M425.

INFORMACIÓN DE SEGURIDAD	
Toxicidad	2
Flamabilidad	1
Reactividad	1
Material	Corrosivo

El sistema químico en estudio contiene dobles enlaces en ambos reactantes, que son susceptibles de ser polimerizados de forma rápida con la presencia de luz ultravioleta y de un iniciador mediante un mecanismo de radicales libres.

### 2.1.2 Solventes utilizados en proceso de fabricación de Sliders.

Para la remoción de los residuos de adhesivos u otras contaminaciones, derivadas del los procesos de fabricación del slider en el proceso que nos ocupa, se utilizaron las sustancias químicas que se muestran en la Tabla 6

Estas sustancias son las que de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas mostradas en la Tabla 7 y su disponibilidad, fueron seleccionadas para realizar los estudios comparativos en la presente investigación.

*Tabla 6 Solventes utilizados para las pruebas de hinchamiento y sus correspondientes valores del parámetro de solubilidad.*

SOLVENTE	FAMILIA QUIMICA	PARAMETRO DE SOLUBILIDAD $\delta$
Propil Acetato	Ester	8.8
Propylenglicol Metil Eter Acetato	Ester	8.9
Tetrahidrofurano	Ester	9.1
Metil Etil Cetona	Cetona	9.3
Acetona	Cetona	9.9
1,4 Dioxan	Eter	10
2 Butanol	Alcohol	10.8
N Metilpirrolidona	Amina	11.3
Alcohol Isopropilico	Alcohol	11.5
N,N Dimetilformamida	Amina	12.1
Metanol	Alcohol	14.5

En la Tabla 6 podemos observar el listado de solventes más comúnmente utilizados en los procesos de fabricación de cabezas magnéticas.

De entre estos podemos destacar los mayormente usados como N-Metil Pirrolidona (NMP), Alcohol Isopropilico (IPA) y Metanol, los cuales podemos observar tienen altos valores de parámetro de solubilidad, esta característica favorece a la dispersión en la mezcla de solventes y por consecuencia presenta una mejor remoción de contaminación.

Tabla 7 Principales propiedades fisicoquímicas de los solventes utilizados.

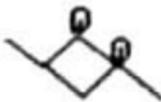
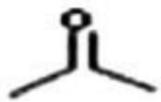
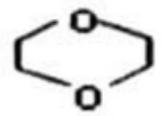
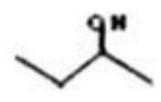
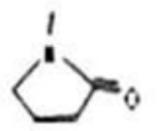
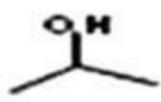
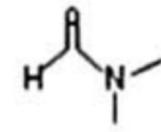
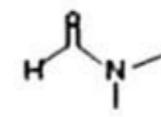
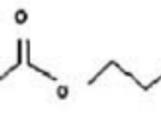
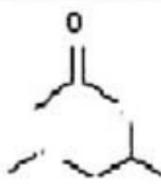
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS SOLVENTES ESTUDIADOS								
	Familia Química	Temperatura de Ebullición (°C)	Temperatura Flash (°C)	Temperatura Auto ignición (°C)	Densidad 25°C (gr/cm <sup>3</sup> )	Gravedad Especifica	Presión Vapor (mmHg)	Parámetro Solubilidad (Hildebrands)
PROPIL ACETATO	Ester	101.60	13.00	450.00	0.89	0.99	33.70	8.80
PROPILEN GLICOL METIL ETER ACETATO (PGMEA)	Ester	146.00	42.00	400.00	0.97	0.97	3.80	8.90
TETRAHIDRO FURANO	Eter	65.95	-14.00	321.00	0.89	0.89	162.00	9.10
METIL ETIL CETONA	Cetona	79.00	-9.00	404.00	0.80	0.80	95.30	9.30
ACETONA	Cetona	56.07	-17.00	465.00	0.79	0.78	231.00	9.90
1,4 DIOXAN	Eter	101.30	12.00	180.00	1.03	1.03	38.10	10.00
METANOL	Alcohol	99.50	23.00	405.00	0.81	0.80	18.30	10.80
N-METIL PIRROLIDONA (NMP)	Amina	202.00	92.00	269.00	0.82	1.03	0.34	11.30
ALCOHOL ISOPROPILICO (IPA)	Alcohol	82.20	11.00	399.00	0.79	0.79	45.40	11.50
N,N DIMETIL FORMAMIDA	Amina	153.00	58.00	455.00	0.95	0.95	2.70	12.10
2-BUTANOL	Alcohol	64.55	11.00	385.00	0.71	0.79	127.00	14.49

En la Tabla 7 podemos observar las principales propiedades fisicoquímicas relacionadas con los fenómenos estudiados en este trabajo.

Características generales relevantes de los solventes utilizados:

- Purezas arriba del 95%, químicamente estables y de bajo costo.
- Que cumplan con normas de seguridad y apropiados al proceso de manufactura.

Tabla 8 Estructuras químicas de los solventes usados

Solvente	Familia Química	Estructura Química
Metil Etil cetona	Cetona	
Acetona	Cetona	
1,4 Dioxan	Éter	
2-Butanol	Alcohol	
N-Metilpirrolidona	Amina	
Alcohol isopropílico	Alcohol	
N,N-Dimetilformamida	Amina	
Metanol	Alcohol	
Propil acetato	Ester	
Propilen glicol metil éter acetato PGMEA	Ester	

## **2.2 Desarrollo experimental**

Para la realización de la presente investigación, se llevo a cabo una amplia revisión bibliográfica relacionada con el tema.<sup>32,34</sup> En particular se encontró que el porcentaje de conversión de una reacción de polimerización puede ser evaluada por espectrometría Raman, analizando el cambio en intensidad de una banda característica del sistema reaccionante en función del tiempo.

### **2.2.1 Fotopolimerización de la resina acrílica**

Con el fin de poder caracterizar el proceso de curado, se hace necesario crear muestras del material a estudiar en cuestión, que sirva como referencia a diversos tiempos de curado.

Estos muestras también serán sometidos a tratamientos con diferentes solventes, tiempos y temperaturas de inmersión.

Este proceso se llevó a cabo en diferentes pasos:

Tomando como base un portamuestras de metal, se le coloca cinta adhesiva de doble cara en toda la superficie; se eliminan los sobrantes de las orillas; se calienta ligeramente el portamuestras en una plancha metálica para activar el adhesivo que está hacia arriba; se coloca adhesivo transparente por la parte no adhesiva sobre el porta-muestras y se presiona para asegurar una buena adhesión entre ambas cintas adhesivas. Posteriormente se delimita toda el área del porta-muestras con las hileras de cabezas censoras (rows) de tal manera que se logre un molde delimitado con estas piezas.

Una vez preparado el molde se procede a colocarlo sobre la balanza analítica marca Mettler-Toledo y se tara; se toma como base el agregar aproximadamente 0.70 gr. de la resina sobre el porta-muestras; posteriormente se expande la resina sobre toda la superficie y se deja reposar en una mesa de granito para extender uniformemente la resina sobre la superficie del molde.

La exposición a luz UV se realiza en el equipo de curado UV (Blanket Expose), utilizado también en el curado de la resina en el proceso de planarización en el área de Harmony.

La intensidad de la lámpara utilizada es de  $31 \text{ mW/cm}^2$  y está determinada por las especificaciones de ingeniería de producto, este equipo es fundamental en la realización de esta experimentación.

Para preparar las muestras a la exposición con la lámpara de luz UV a  $31 \text{ mW/cm}^2$ , previamente se calibra la intensidad de la lámpara de luz ultravioleta mediante un radiómetro de luz UV. Se selecciona el tiempo de exposición en minutos en el controlador y se introduce el portamuestras en el compartimiento del equipo de exposición, se activa el botón de inicio del ciclo, al terminar se abre el compartimiento y se procede a guardar la muestra en una caja limpia.

Una vez terminadas las exposiciones en luz UV se procede a obtener una pastilla de 5 milímetros de diámetro de todas las muestras polimerizadas mediante un sacabocado.

### **2.2.2 Caracterización por espectroscopía Raman**

El funcionamiento del equipo requiere que se agregue nitrógeno líquido al recipiente de enfriamiento del detector de silicio, posteriormente se calibra el equipo usando un estándar de silicio.

Se ajustan las siguientes condiciones del equipo: Seleccionar el láser de 632.817 nm, utilizar el objetivo de 50X, el tiempo de exposición es de 10 seg., el número de repeticiones son 10, el rango de lectura será de 300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente se colocan las pastillas previamente curadas, bajo el microscopio sobre una superficie reflejante (papel aluminio). Se enfoca la muestra a analizar utilizando el lente de 50 X, y se acciona el modo de análisis.

#### **Obtención del espectro Raman.**

#### **Determinación del seguimiento de la reacción de fotopolimerización.**

El seguimiento de la reacción de polimerización se basa en la desaparición de picos característicos de los componentes acrílicos de la resina.

Para ello se hace necesario seleccionar un pico fijo llamado de referencia y un pico que desaparezca llamado de seguimiento de la reacción.

Esta selección de picos está basada en los datos mostrados en la Tabla 2.

Para el caso de los componentes acrílicos su grupo característico es el H<sub>2</sub>C=CHR, para este caso en específico tomaremos la frecuencia de desdoblamiento de los enlaces dobles C=C en enlaces sencillos -CH<sub>2</sub>, y este cambio es reflejado en la desaparición del pico en el rango de 1638 a 1650 cm<sup>-1</sup>.

Es decir se espera que a mayor tiempo de exposición a la luz UV se observe una desaparición de pico en espectro Raman en esa frecuencia descrita.

El seguimiento se hizo determinando las áreas bajo las curvas para cada tiempo de exposición.

En suma, se obtuvieron los resultados las lecturas de las áreas bajo la curva de los principales picos del espectro de la resina acrílica.

Una vez obtenidas estas áreas bajo la curva se realizó un ajuste mediante un cociente entre la banda de referencia y la banda a analizar:

$$\text{Ajuste de Área} = \frac{A_{\text{seleccionada}}}{A_{\text{Referencia}}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Partiendo de esta ecuación podemos calcular el porcentaje de conversión como sigue:

$$\% \text{ Conversión} = \left( 1 - \frac{A_{\text{Ajustada tiempo}(t)}}{A_{\text{Ajustada inicial}(0)}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

### **2.2.3 Determinación del grado de hinchamiento del poliacrilato en distintos solventes orgánicos.**

#### **Definición de los solventes a probar**

Actualmente no se conoce el parámetro de solubilidad del polímero en estudio y sabemos que se puede obtener de forma práctica al encontrar el solvente que mayor hinchamiento provoque al polímero, el valor del parámetro de solubilidad del solvente será el del polímero. Por tal razón es necesario hacer las pruebas de hinchamiento con diversos solventes disponibles y aptos para el proceso según lo revisado anteriormente y mostrados en la Tabla 6.

Estos solventes fueron seleccionados en base al parámetro de solubilidad del polimetacrilato de metilo<sup>2,3,4</sup>, que es de 9.5. Adicional a esto se tomaron solventes con mayor y menor parámetro de solubilidad que el indicado para el polimetacrilato de metilo, para realizar un barrido de diversos valores de solubilidad.

Los solventes usados más comúnmente en el actual proceso de manufactura de cabezas magnéticas son: el N-Metil pirrolidona, el Propilenglicol, Metil éter acetato y el Alcohol isopropílico y fueron incluidos en las pruebas realizadas.

#### **Preparación de muestras para realizar el hinchamiento en solventes.**

De las muestras de polímero obtenidas en la sección de caracterización de polimerización vía Raman, se preparan más pastillas de aproximadamente 5 mm. de diámetro y 0.5 mm. de espesor. Se obtienen lecturas de estas medidas mediante un vernier digital, para posteriormente pesar cada pastilla en una balanza analítica marca Mettler-Toledo, luego se adicionan 20 mililitros de un solvente determinado en un recipiente de vidrio y se coloca una pastilla del polímero dentro del frasco. Se deja reposando en un baño maría a 25 °C. Después de un tiempo predeterminado, se retira el recipiente de vidrio y se retira la muestra de polímero del solvente, se elimina el exceso de líquido y se pesa la pastilla hinchada en la balanza analítica. La muestra se regresa de nuevo al recipiente de vidrio y se agregan otros 20 ml. de solvente, se vuelve a

colocar el recipiente en baño maría y se esperara el siguiente lapso de tiempo para repetir la operación.

### **Cálculo del grado de hinchamiento.**

La forma para calcular el grado de hinchamiento de un polímero en un solvente en un tiempo (t) es la siguiente:

$$\text{Grado de Hinchamiento} = \frac{W(t) - W(0)}{W(0)} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde w (t) es el peso del polímero hinchado en el tiempo t y w (0) es el peso inicial del polímero en gramos. De esta manera se registraron los valores de hinchamiento a distintos tiempos.

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se presentan en este capítulo se han dividido en cuatro partes:

1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de la contaminación en el depositado de sliders.
2. Caracterización por espectroscopía Raman de niveles de curado de la resina M425.
3. Determinación del grado de reacción de polimerización y selección del solvente adecuado.
4. Análisis del impacto en las medidas tomadas a partir del presente estudio sobre el índice de rechazo de sliders por contaminación.

### **3.1 Caracterización de la contaminación en la zona del depositado en los sliders.**

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización del slider en la zona del depositado que es donde se localiza el elemento funcional del slider. Para la caracterización, fue necesaria la preparación del slider. Una representación esquemática del slider se muestra en la Figura 15. En esta figura se observan esquemáticamente los procedimientos de corte de la oblea en rows y posteriormente en sliders que se llevan a cabo en la planta de Guadalajara.

#### **3.1.1 Proceso de corte del slider.**

La materia prima de partida se denomina Oblea (Wafer), misma que es cortada para obtener las partes llamadas rows. Los rows son cortados en unidades denominadas sliders, que son el objeto de estudio de esta investigación.

En el slider la zona denominada “*depositado*”, es sobre la que se enfoca el presente estudio.

Esa zona contiene los componentes llamados conectores de oro, y es donde estos cumplen con la función de conexión eléctrica entre los circuitos de lectura-escritura del slider y las interfaces de comunicación con el resto de la computadora.

Es en la zona de los conectores de oro donde se han detectado los eventos de contaminación.

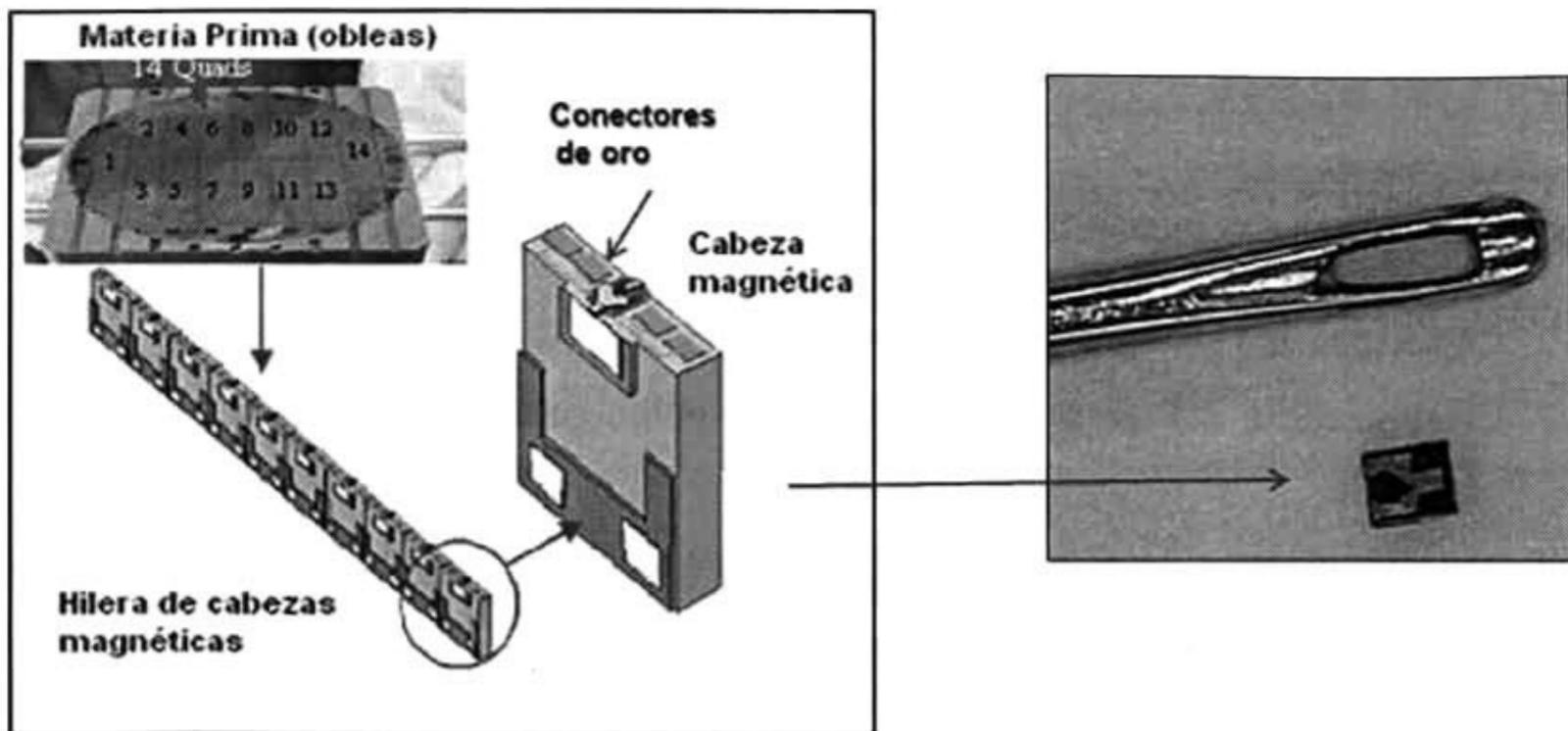


Figura 15. a) Esquema de los procesos de corte del slider. b) Comparativo del tamaño de un slider contra una aguja

En la Figura 16 se observan dos vistas principales del slider.

En la vista delantera a) se presentan las principales áreas del slider como: CDS Conectores, ABS, Serial end, Sensor, etc. En la vista delantera b) se observa por su parte, principalmente el sensor, la bobina y los conectores de oro incrustados en el área denominada depositado que, como se ha mencionado es el área principal de estudio de esta investigación.

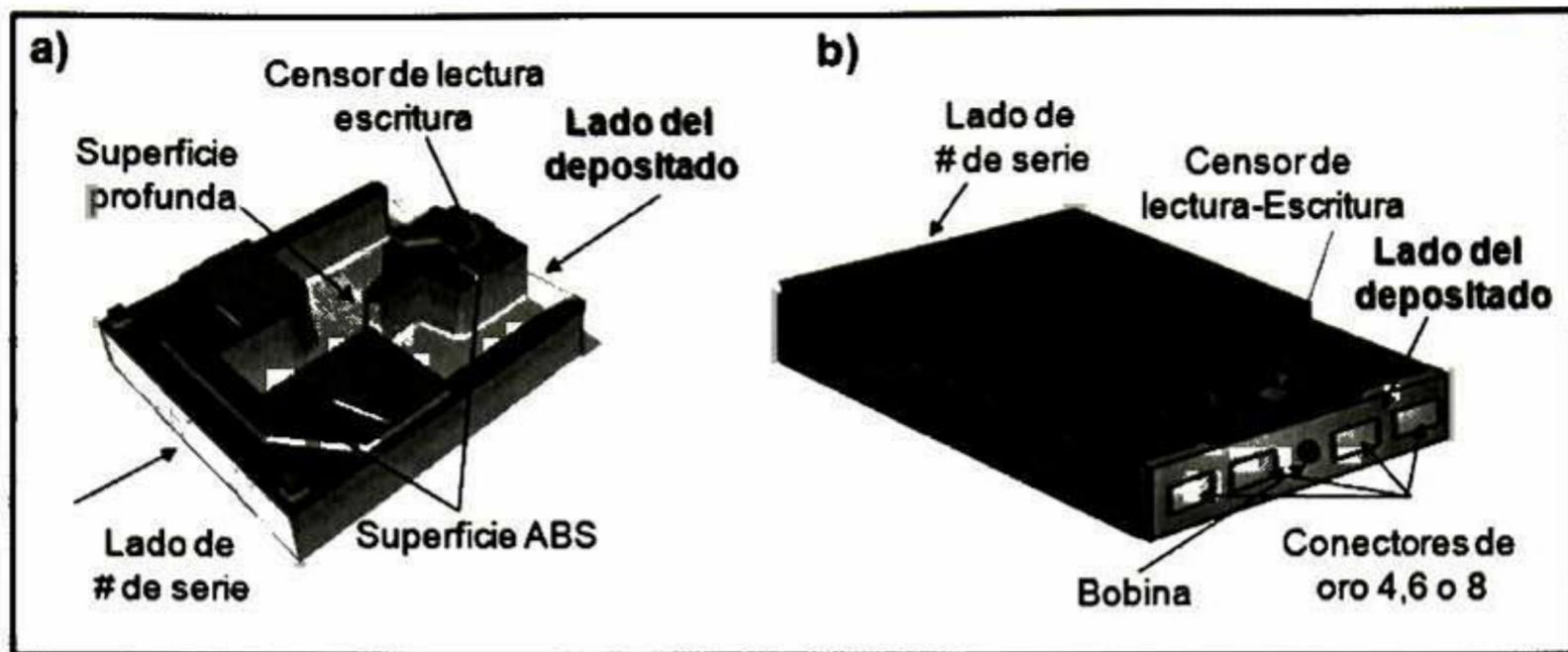


Figura 16 a) Vista trasera de un slider. b) Vista delantera de un slider

### 3.1.2 Caracterización del material de contaminación

Los primeros indicios de contaminación se identificaron en la línea por medio de los análisis de calidad por microscopía óptica con un microscopio Olympus 5X61M. Una fotografía óptica característica se presenta en la Figura 17 obtenida a 20 aumentos. Aparentemente, la contaminación se presenta preferentemente en la parte del slider cercana a los contactos de oro.

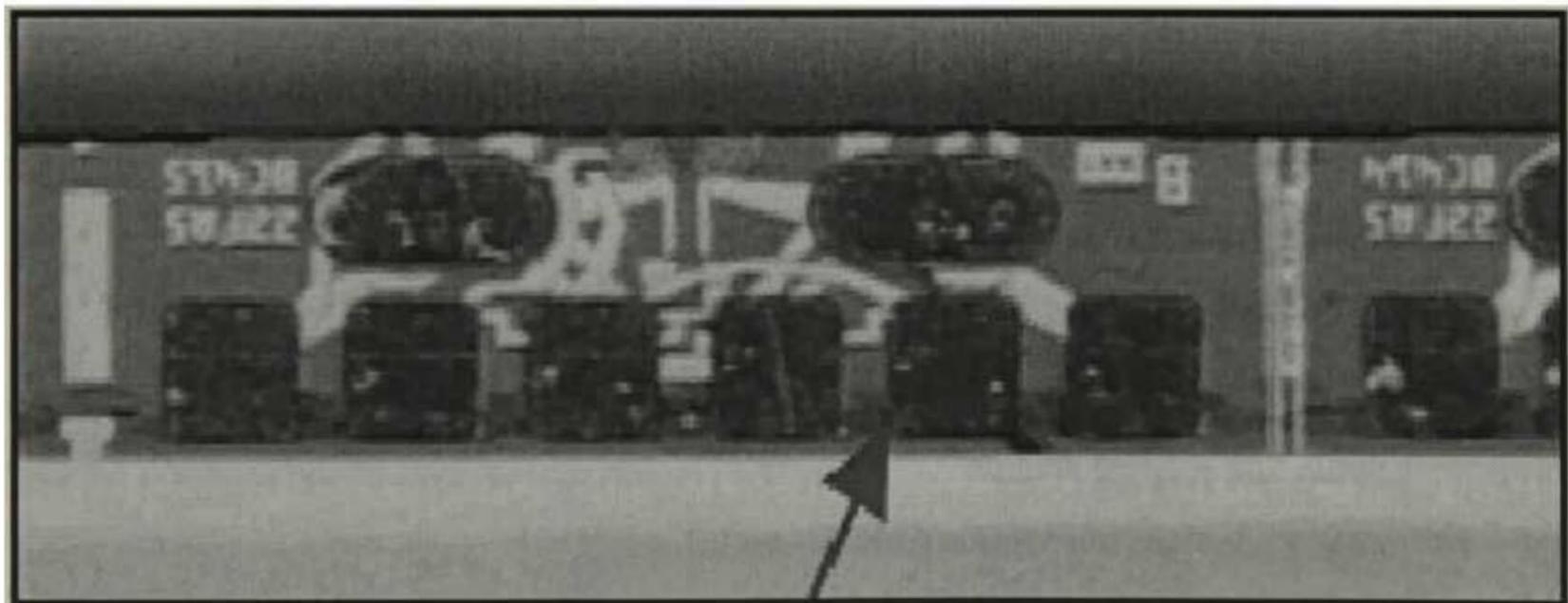
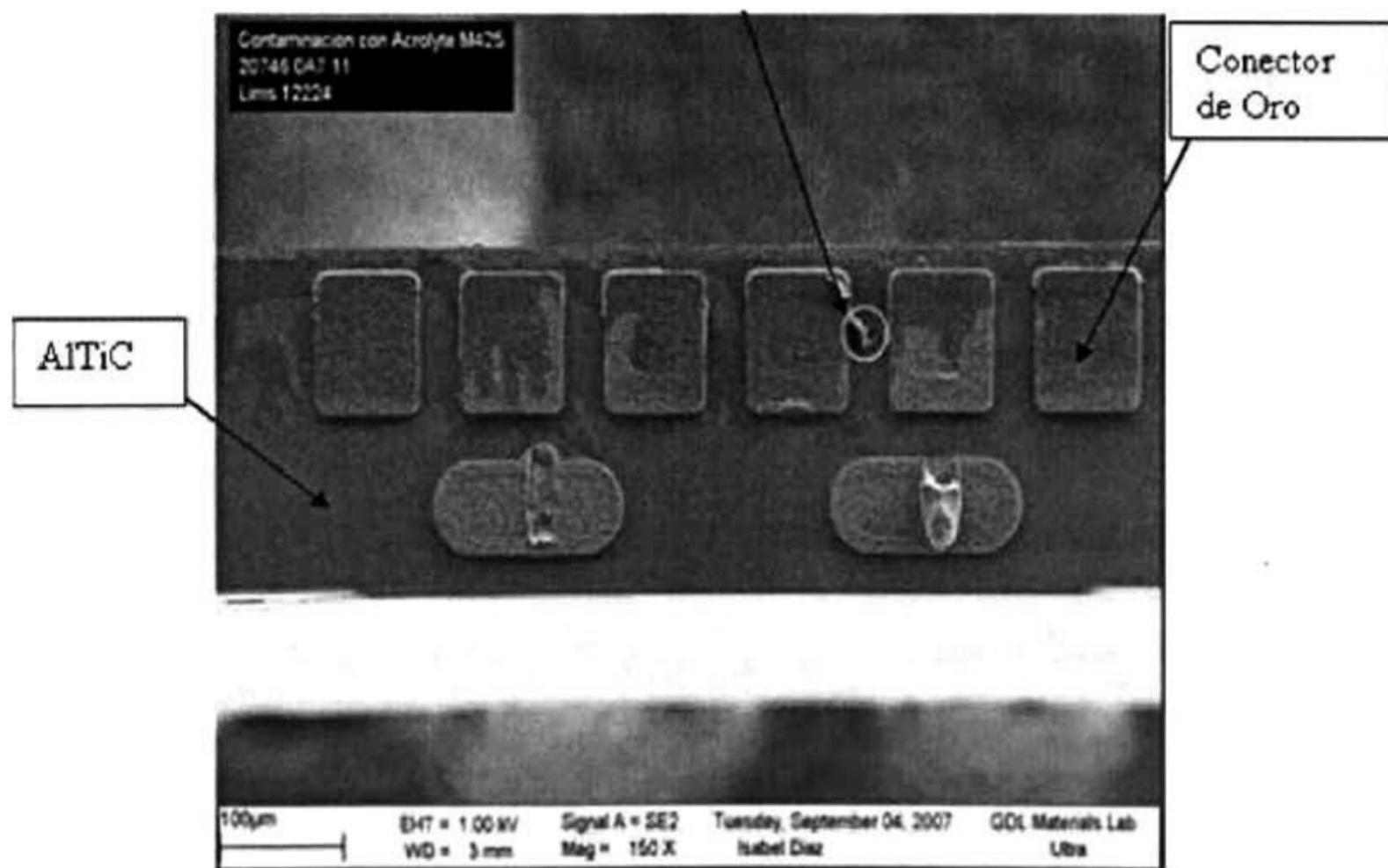


Figura 17 Primeros indicios de identificación de sliders contaminados (flecha roja) detectado por microscopía óptica a 20 X.

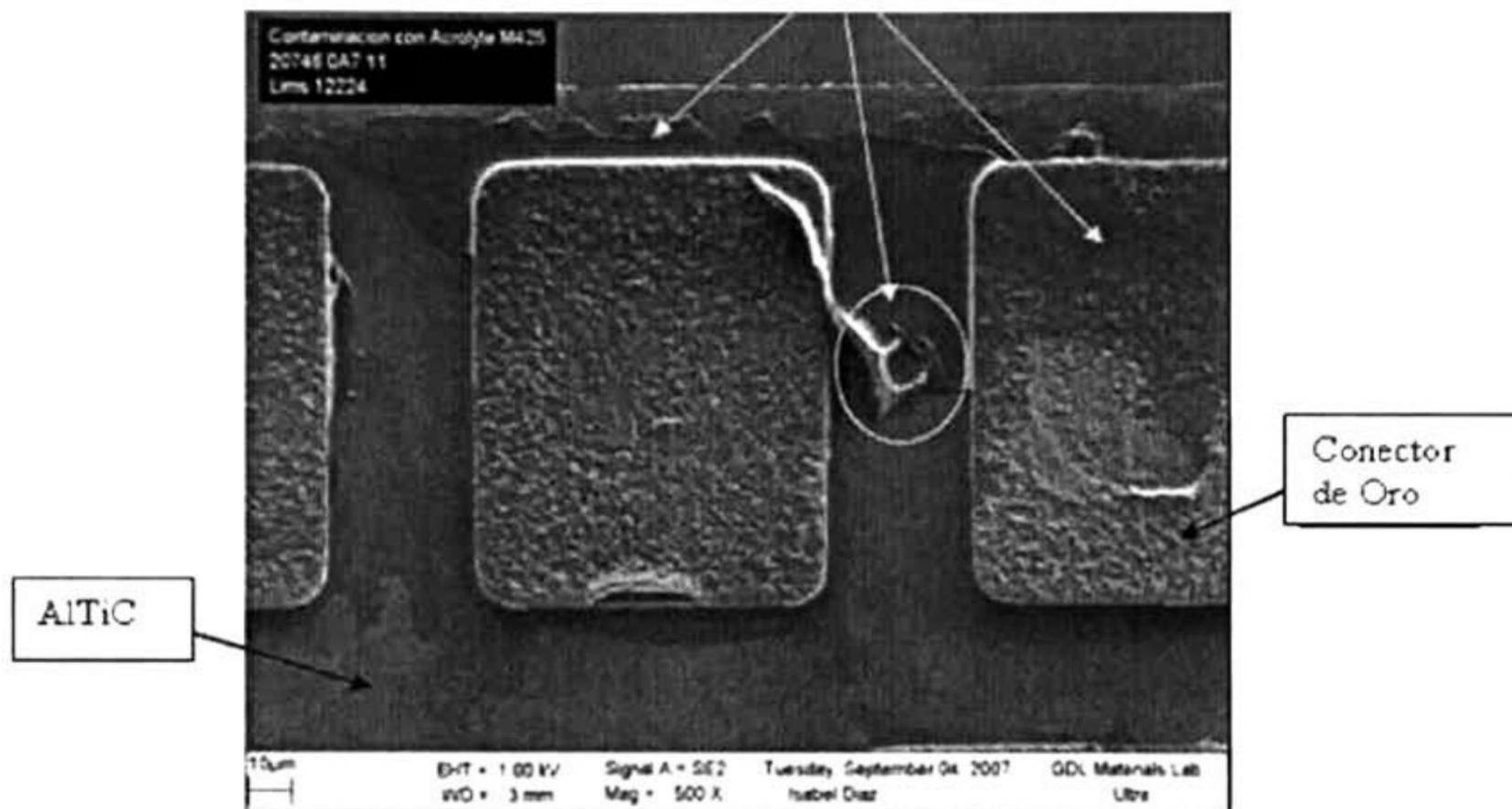
En la Figura 18 se presenta una micrografía, obtenida por microscopía electrónica de barrido utilizando un detector de electrones secundarios obtenida a 150 aumentos de las zonas del depositado. En esa imagen se observa claramente la contaminación en la zona entre los conectores de oro a través de las variaciones de contraste sobre la superficie del sustrato de AlTiC. Sin embargo, estas imágenes también muestran contaminación en la superficie de los conectores de oro. Este resultado es importante, ya que la naturaleza del problema no sólo se limita a problemas estéticos, sino también a problemas de operación de los sliders, ya que la contaminación sobre los contactos de oro puede afectar las mediciones de los parámetros de control de los sliders durante el pulido. Para confirmar el origen de la contaminación, tanto en el sustrato de AlTiC como en los conectores de oro se utilizará espectroscopía micro-Raman.



*Figura 18 Imagen obtenida vía SEM a 150X.Slider 207460A711*

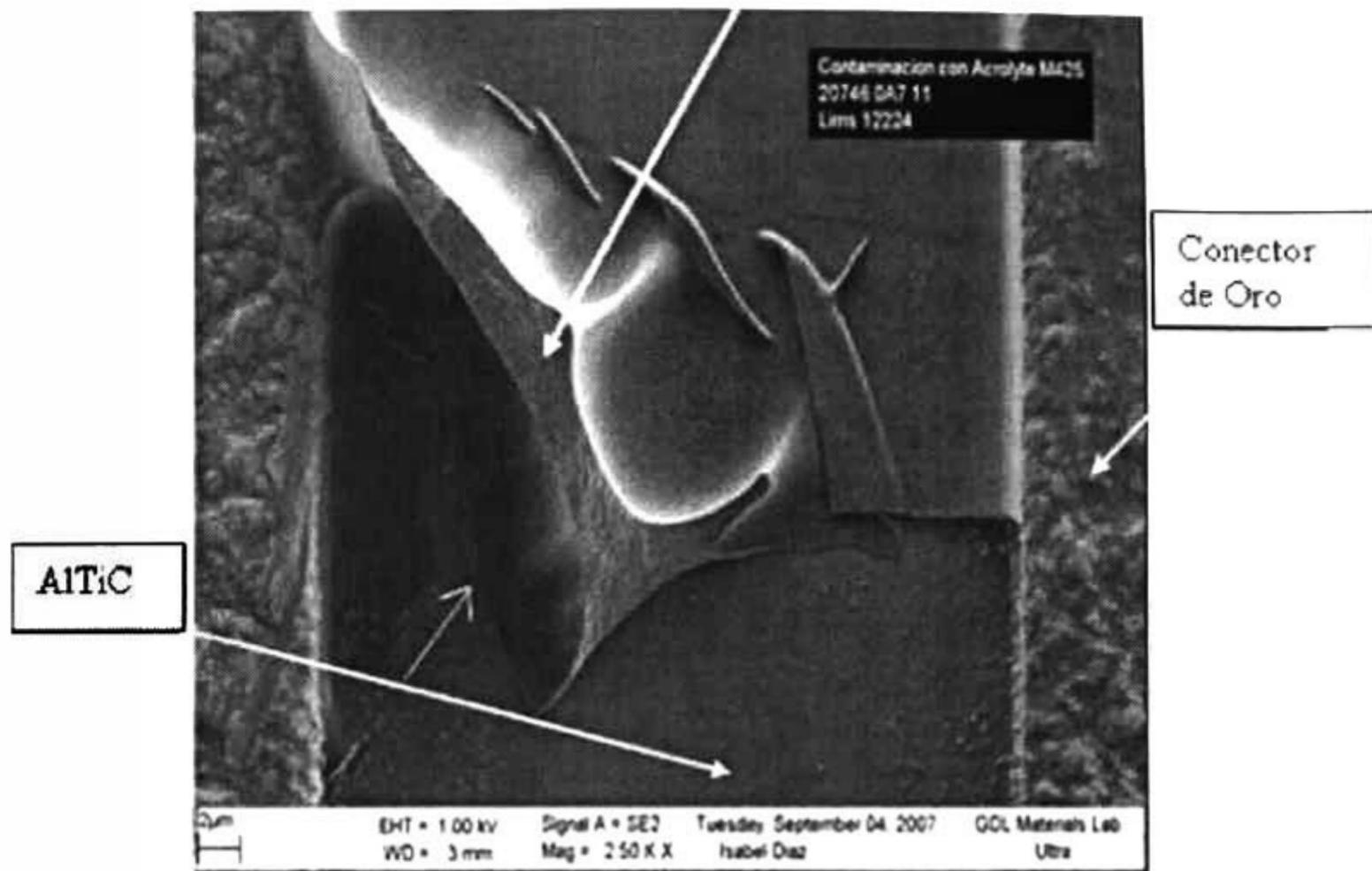
La Figura 19 muestra una micrografía de una zona del mismo slider obtenida a 500 aumentos para el análisis de las características del contaminante. Nuevamente, los detalles cuadrados con esquinas redondeadas, corresponden a los contactos de oro del slider, la contaminación se presenta preferentemente entre los contactos de oro. En esta micrografía se puede observar

también la morfología de la contaminación que es del tipo “escama” o “cascarilla”, con muy baja adhesión, ya que presenta desprendimientos. Este detalle permite identificar la posible naturaleza polimérica de esa contaminación, debido a los esfuerzos residuales inherentes a “recubrimientos” (por su relación de aspecto) durante el proceso de curado. El origen exacto del tipo de contaminación no puede ser concluido a partir de estos resultados aislados de microscopía.



*Figura 19 Imagen obtenida vía SEM a 500X. Slider 207460A711*

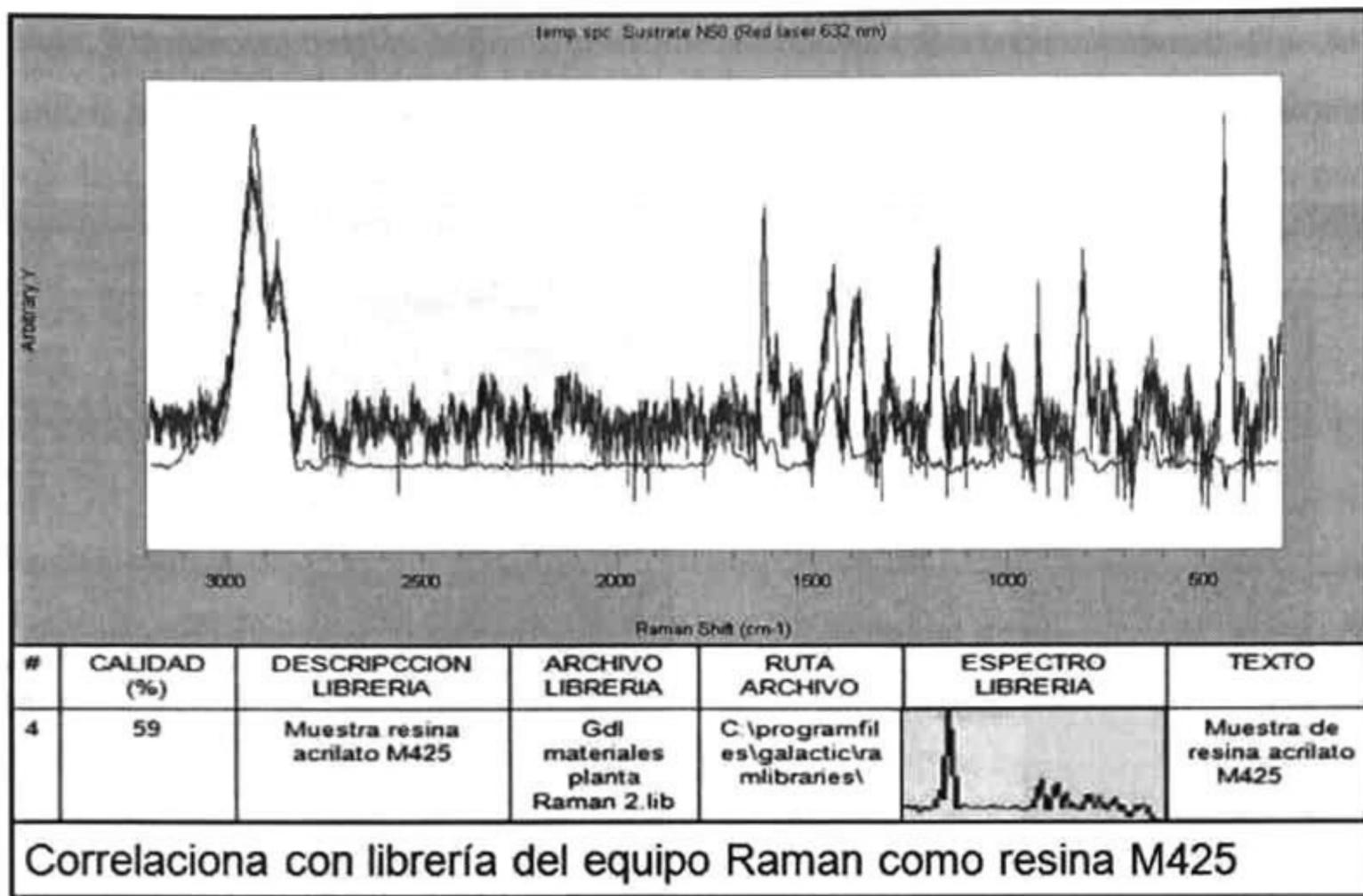
La Figura 20 muestra una micrografía obtenida con mayores aumentos (2500) enfocada en el punto de contaminación con morfología de “cascarilla”. Con esta imagen se vuelve a comprobar la naturaleza de la película depositada en la superficie, que muestra ciertas corrugaciones. Sobre detalles similares de contaminación se realizaron análisis de espectroscopía micro-Raman utilizando un laser rojo de 632 nm de longitud de onda.



*Figura 20 Imagen obtenida vía SEM a 2.5KX.Slider 207460A711*

En el espectro Raman de la Figura 21 muestra el rango de espectro de 500 a 3000 como un primer acercamiento, en este se identificaron diversos picos característicos en los rangos de 1400 a 1700. La comparación de esos espectros con la base de datos del espectrómetro Raman mostró claramente la naturaleza del material de contaminación que es un acrílico Acrolyte M425.

De acuerdo a la literatura de referencia mostrada en la Tabla 2 el pico característico que corresponde al estiramiento del grupo  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$  proviene principalmente del grupo  $\text{C}=\text{C}$  presente en la resina acrílica se presenta aproximadamente en  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Para la identificación de este pico y el seguimiento de desaparición de picos característicos por la polimerización, los análisis de Raman que se realizaron posteriormente se enfocaron en los rangos de 1400 a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .



*Figura 21 Espectro típico de Raman obtenido de las zonas de contaminación en el deposited-end.*

El mismo análisis se llevó a cabo en una serie de sliders representativos identificados como OC415, OC417, 05A14, 05A1C, 05A1B y 1850C.

Con estos análisis preliminares, se puede notar que inicialmente de acuerdo a microscopía óptica la contaminación con Acrolyte M425 sólo fue detectada entre los conectores de oro. El análisis de microscopía electrónica de barrido indica que también existe contaminación por arriba de los conectores de oro, lo que nos lleva a un replanteamiento de la estrategia de caracterización.

Particularmente se optó por analizar con mayor profundidad tanto conectores de oro, como el sustrato, bajo ambas técnicas Raman y SEM con el fin de conocer todas las posiciones donde se localiza ésta y enfocar los esfuerzos de remoción en las áreas adecuadas. El resumen de resultados se muestra en la Tabla 9 y serán descritos a detalle en la siguiente sección.

Tabla 9 Resumen de resultados de análisis Raman y SEM efectuados sobre 6 muestras representativas de contaminación.

#	SLIDER	MICROSCOPI OPTICO 10X	ANALISIS RAMAN			ANALISIS SEM / EDX		
			DEPOSITED END	GOLD PAD	SUSTRATO DEPOSITED END	REFERENCIA EDX	GOLD PAD	SUSTRATO DEPOSITED END
1	ZFA5 OC415		Presente no detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Al,Au Gold pad 2. C.O,Au Gold pad +Organic 3. C.O,Au Gold pad	4. C.O Organic 5. C.O,Al,Au Slider material 6. C.O,Al,Au, Si Slider material
2	ZFA5 OC417		Presente no detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Au Organic + Gold pad 2. C.O,Au Organic + Gold pad 3. C,Au Gold pad 4. C.O,Au Gold pad	5. C.O Organic 6. C.O,Al,Au, Si Slider material 7. C.O,Al,Au
3	ZFA5 95A14		Presente no detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Au Organic +GOLD pad 2. C.O,Au Gold pad	3. C.O,Al Organic 4. C.O,Al Slider material
4	ZFA5 95A1C		Presente no detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Au Organic + Gold pad 2. C.O,Au Organic + Gold pad 3. C.O,Au Gold pad	4. C.O,Al,Au Slider material 5. C.O,Al,Au, Si organic 6. C.O,Al,Au,Au Slider material 7. C.O,Al,Au Slider material
5	ZFA5 95A1B		Presente no detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Au Gold pad 2. C.O,Au Organic + Gold pad 3. C.O,Au Gold pad	4. C.O Organic 5. C.O Organic 6. C.O,Al Slider material 7. C.O,Al,Au Slider material
6	ZFA5 1850C		Presente detectada	Detectada	Detectada		1. C.O,Au Organic 2. C.O,Au Gold pad	3. C.O,Al, Si Slider material 4. C.O,Al, Si Organic 5. C.O,Al Slider material

La Tabla 9 muestra en la columna 2, los números de serie de los sliders representativos colectados. En esta misma tabla, la columna 3 muestra las microfotografías de microscopía óptica a 20X indicando la posición donde se detectan los residuos de contaminación, podemos ver que sólo se observa entre los conectores de oro. Además se indica la posición donde se realizarán los análisis de Raman y SEM.

Por su parte, las columnas 4,5 y 6 muestran los resultados del análisis Raman. La columna 4 corresponde a la zonas medias del depositado, en esta podemos observar que, aunque en microscopía óptica se observan residuos de contaminación en los sliders 1 a 5, no fue posible obtener el espectro en la zona, debido a que la señal a Raman fue muy débil básicamente debido al poco espesor de la contaminación. En el slider número 6, con el número de serie 22F53 1850C se obtuvo una buena señal del espectro Raman, por lo que se tomó como referencia para análisis más detallado.

La columna 5 nos indica que en la zona de arriba del conector de oro, en todos los casos, la contaminación fue observada y además fue posible obtener un espectro de Raman correspondiente a Acrolyte M425.

La columna 6 indica que en la zona del sustrato entre los conectores de oro, en todos los casos, fue posible observar contaminación y además fue posible obtener un espectro de Raman correspondiente a Acrolyte M425. Las columnas 7 a 9 se muestran los resultados del análisis SEM para estos sliders.

En la columna 7 se muestra una serie de micrografías obtenidas a 700 aumentos por microscopía electrónica de barrido, en donde se incluyen además puntos específicos de análisis que más adelante serán discutidos a detalle.

Por su parte la columna 8 describe cada uno de los puntos obtenidos por microanálisis químico en el microscopio electrónico y el tipo de material encontrado para la zona del conector de oro.

Finalmente la columna 9 nos indica en análisis de SEM/EDX pero de las zonas entre los conectores de oro denominadas sustrato.

A continuación se presenta la serie completa de análisis de uno de los dispositivos contaminados (slider representativo) y su respectiva descripción.

### 3.1.3 Detalles de la caracterización de una de las cabezas contaminadas (SLIDER 22F53 1850C)

La caracterización se detecta primordialmente con microscopía óptica a 20X como se muestra en la Figura 22.

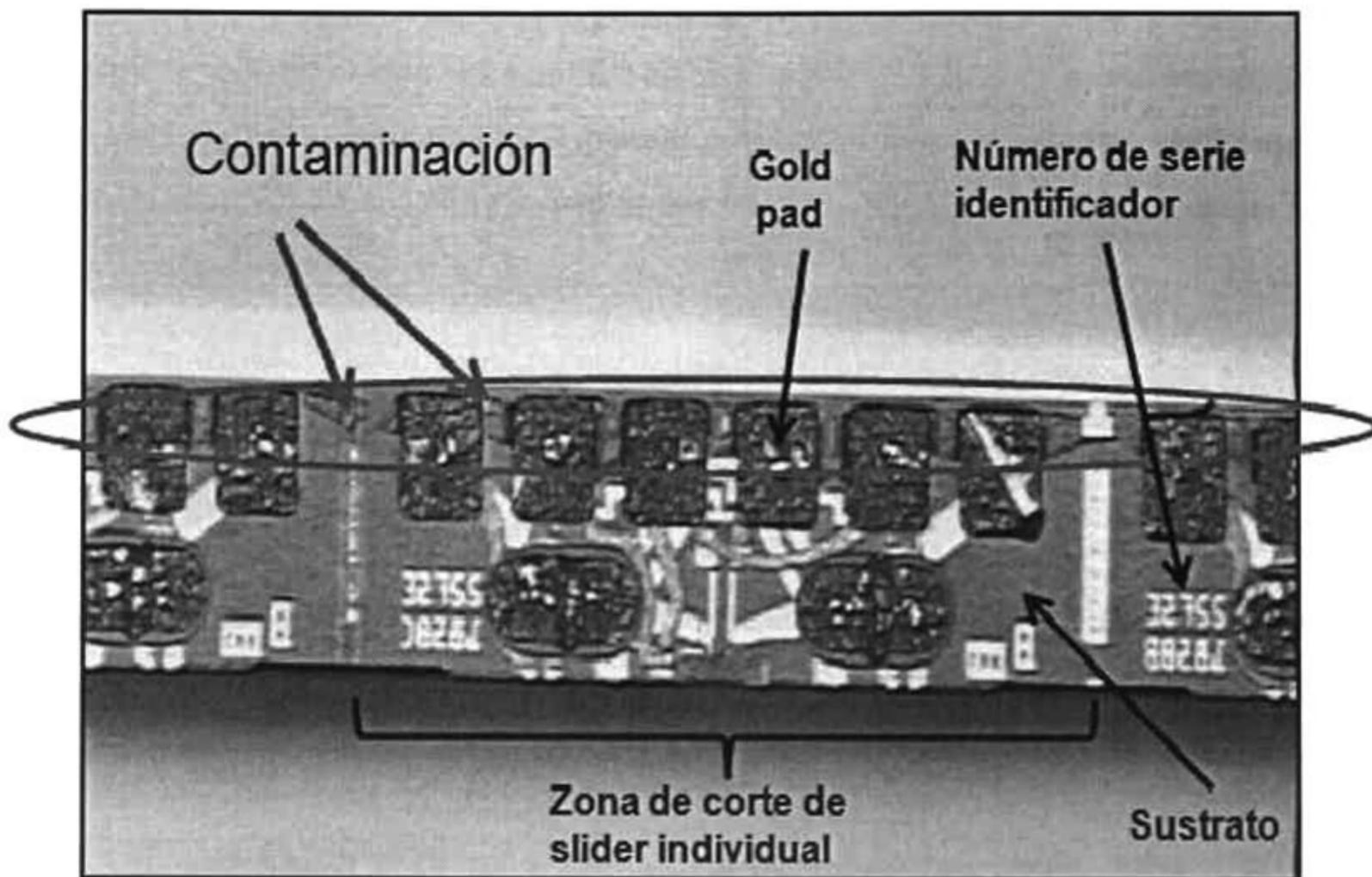


Figura 22 Microscopía óptica de slider 22F53 1850C a 20X

En esta figura se puede observar cada uno de los componentes del lado del depositado, la contaminación es señalada con la elipse roja y se ubica principalmente en la parte alta de los conectores de oro. Esta imagen es observada por los inspectores finales de la línea de producción de Harmony y el criterio es de rechazo. La flecha roja indica el lugar aproximado donde se localizó la contaminación con cliente. Esa zona es identificada vía microscopía óptica

y será el punto de partida donde se profundizará el análisis vía Raman y microanálisis químico en el microscopio electrónico de barrido descritos más adelante.

Como se mencionó anteriormente, la resina Acrolyte M425 se utiliza en la etapa del procesamiento de sliders en el proceso de Harmony como adhesivo para fijar los rows al carrier con el fin de que no se mueva durante los procesos de fotografía, escarbado, etc.

Las consecuencias de la contaminación de los sliders son las siguientes:

1.- Durante el procesamiento del Slider. Se presenta una baja conductividad al momento de conectar el slider por medio de los conectores de oro, ya que estos se encuentran parcialmente cubiertos con una película de adhesivo, como se pudo observar en las tres figuras anteriores, esto tiene como consecuencia que en servicio, se obtenga una pobre señal electrónica con la consecuencia de baja calidad de comportamiento del disco duro en uso.

2.- Directamente en el comportamiento del disco en servicio. Este tipo de contaminaciones con el paso del tiempo y en uso del disco duro en servicio se desprenden debido a las temperaturas y vibraciones normales de trabajo del dispositivo. Una vez desprendidas estas partículas dañan la superficie de lectura-escritura haciendo inservible el disco duro, con las consecuencias de baja calidad del producto.

Las causas que se pueden establecer hasta el momento a este problema de contaminación son:

1.- Mala remoción de adhesivo en los procesos fisicoquímicos

2.- Mal curado de la resina utilizada

Por lo tanto se determinó que la caracterización de la evolución del proceso de curado de la resina Acrolyte M425, utilizando la técnica Raman, es relevante en el entendimiento del proceso de contaminación de sliders.

Se realizó un análisis Raman de la zona del depositado con el resultado mostrado en la Figura 23.

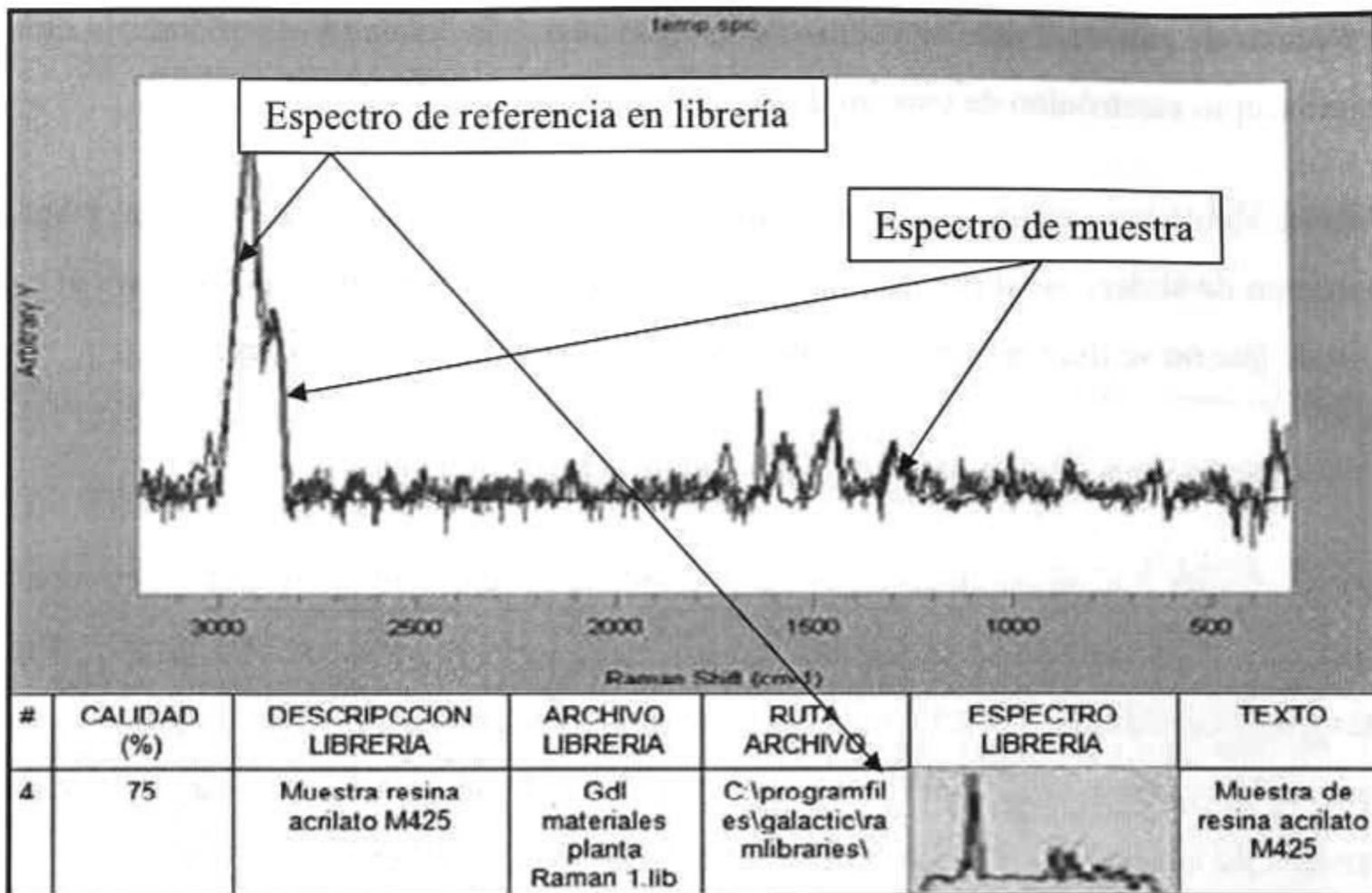


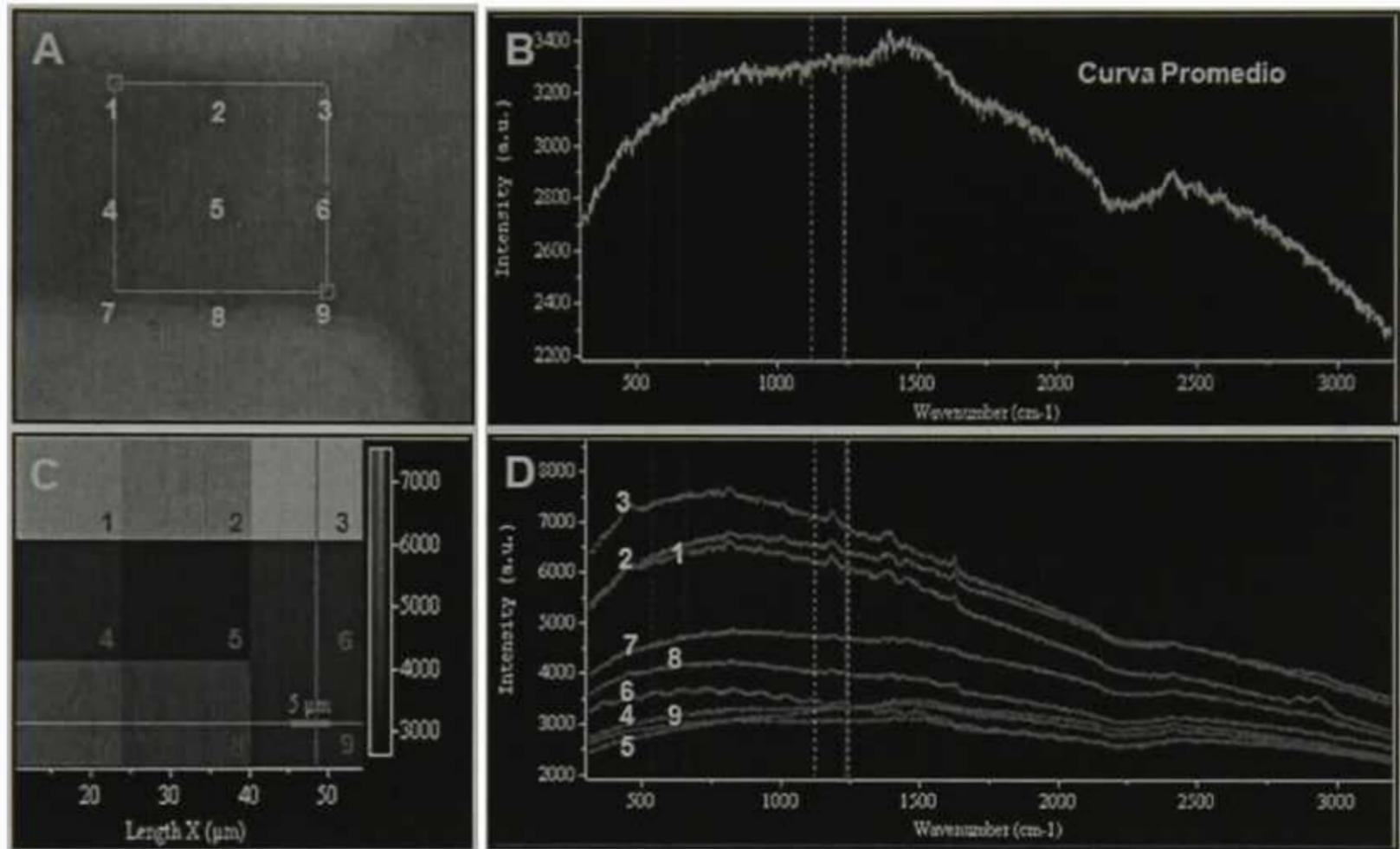
Figura 23 Análisis Raman de la zona del depositado en el slider 22F53 1850C.

La Figura 23 muestra el espectro Raman para el slider 22F53 1850C en la zona del depositado en el área entre los conectores de oro, es evidente la presencia de Resina M425 aún después de los procesos de lavado. En esa figura se presentan 2 gráficas, una de ellas representativa del espectro que más correlación tiene con la muestra analizada. Este espectro es obtenido de la librería del procesador del equipo Raman. Las librerías fueron definidas previamente a lo largo del tiempo de uso del equipo Raman mediante una colección de muestras de los diferentes químicos de los diferentes procesos de fabricación de sliders, así como de cada materia prima que arriba a los almacenes de la compañía.

Para el Acrolyte M425 la librería fue previamente elaborada con material de reciente ingreso de proveedor así como de muestras de esta resina tomadas del proceso de planarizado en Harmony. Este procedimiento permite asegurar que los materiales estudiados forman parte de materiales previamente caracterizados.

En el caso de esta figura, el pico principal se presenta a aproximadamente  $1400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la resina en estudio así como el resto de picos complementarios detectados por el software del equipo confirman el resultado.

Estos resultados obtenidos, que son comparables con los datos obtenidos de la biblioteca del equipo, nos demuestran la presencia de resina Acrolyte M425 en la zona ya descrita.



*Figura 24 A) Posición de análisis entre los conectores. B) Espectro Raman promedio. C) Profundidad de análisis. D) Espectros de cada punto de análisis.*

Referente a la Figura 24 podemos describir lo siguiente:

La sección A muestra la zona a donde el haz de laser fue dirigido, para este caso se refiere a la zona media comprendida entre los conectores de oro.

En esta sección se muestran 9 puntos identificados con los dígitos del 1 al 9, los cuales representan las zonas escaneadas dentro del cuadrado señalado. Este análisis se realizó con el fin de analizar la reproducibilidad de los resultados en diferentes puntos.

La sección B de la misma figura muestra el espectro promedio y que finalmente es enviado al procesador como espectro final. Las unidades de medida del gráfico son: Longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}$  en el eje de las abscisas, contra la intensidad de señal. Adicionalmente se observa el pico característico de resina M425 a los aproximadamente  $1440 \text{ cm}^{-1}$  perceptible aún con baja intensidad.

La sección C muestra el perfil de profundidades de los residuos de la resina en el eje de las abscisas contra la intensidad de la señal. La intensidad de la señal está caracterizada de tal manera que a mayor coloración azul tendiendo a blanco se presenta una mejor señal. Por el contrario una tonalidad oscura tendiendo a negro manifestará una intensidad muy baja o nula.

Estos resultados evidencian diferencias en los residuos encontrados en cuanto a espesores. En otros sliders se encontraron zonas de contaminación con muy bajo espesor que aunque fueron detectados vía SEM no fue posible detectarlos vía Raman por la falta de espesor en la zona.

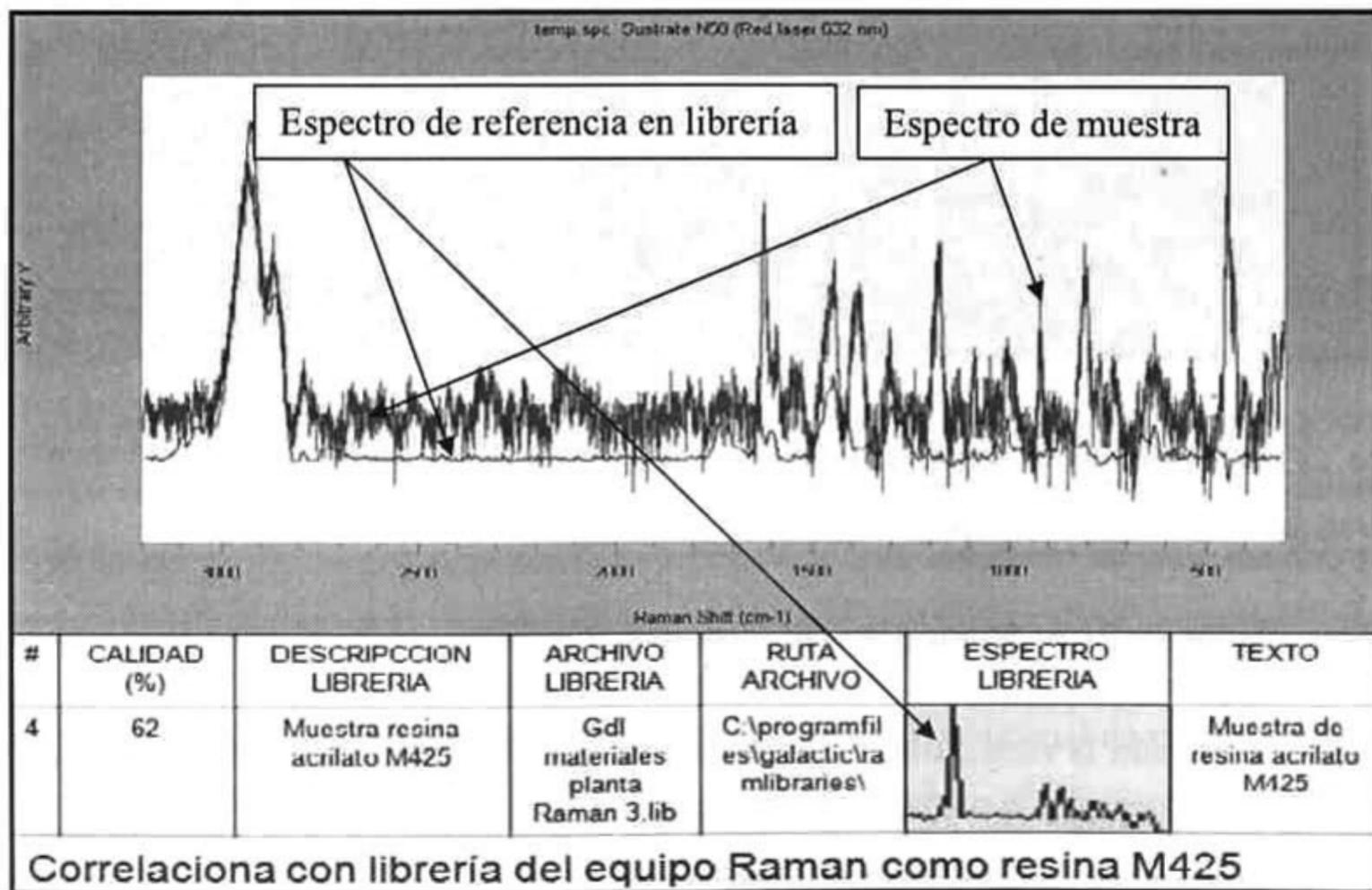


Figura 25 Análisis Raman de zona sobre Conector de oro en slider 22F53 1850C.

La Figura 25 nos muestra el análisis Raman de la zona del conector de oro, y es evidente la presencia de Resina M425 en la zona superior del conector (Figura 26).

Sólo para el caso de este slider a diferencia de los otros tomados como muestras, la cantidad de contaminación fue tan grande que fue posible detectarlo bajo esta técnica.

Este análisis, elimina la primera sospecha de que la contaminación sólo se presentaba entre los conectores de oro, en la zona del sustrato.

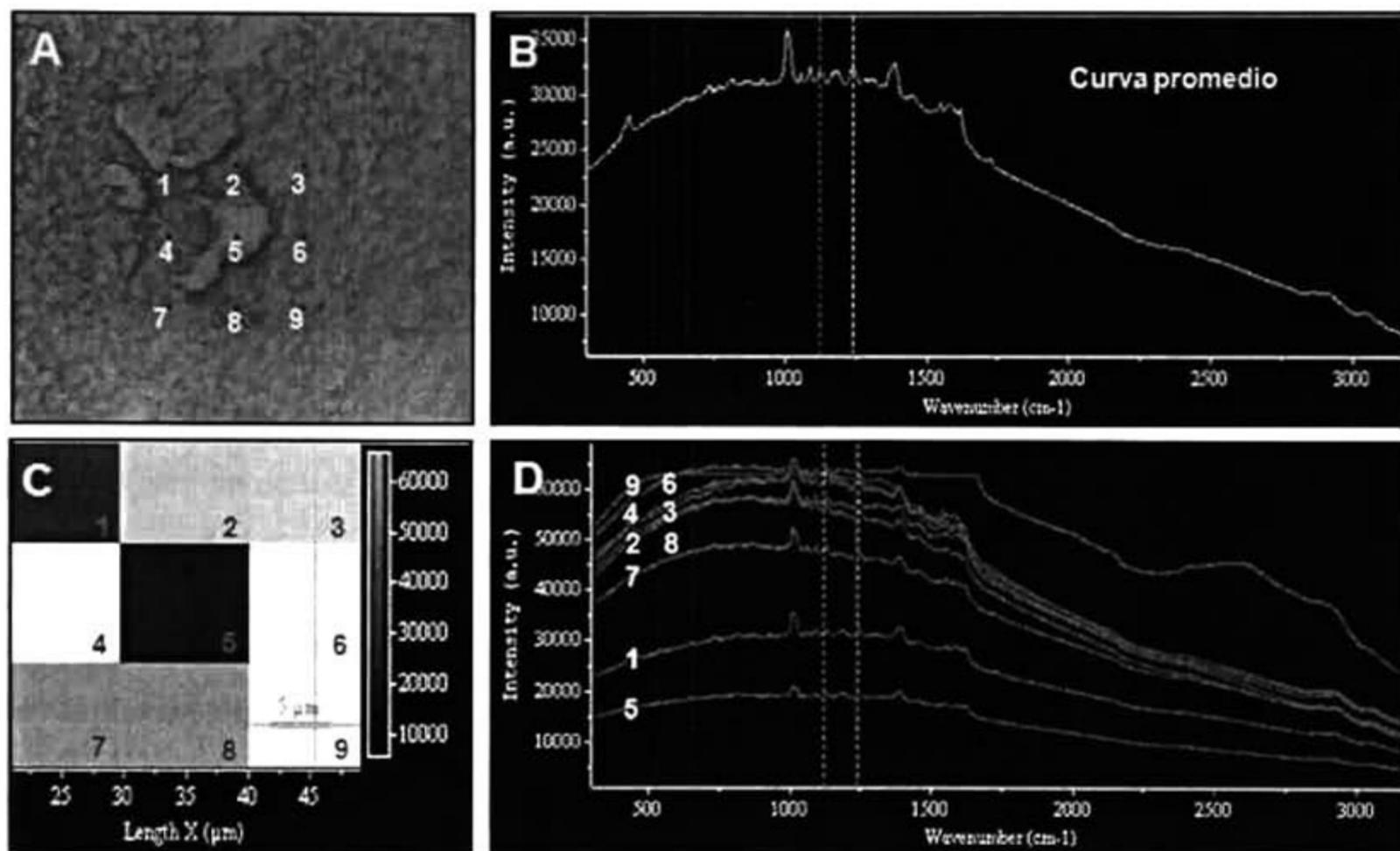


Figura 26 A) Posición de análisis sobre el Conector de oro. B) Espectro Raman. C) Profundidad de análisis. D) Ajuste de espectro óptimo generados por el equipo.

La Figura 26 nos muestra la ubicación exacta de los puntos donde el laser del Raman es direccionado, en este caso podemos observar que es justo arriba del conector.

Este resultado es importante para el proyecto, porque permitieron dirigir los esfuerzos de remoción de la contaminación a enfocarse también a esta zona, que puede afectar el funcionamiento de discos duros.

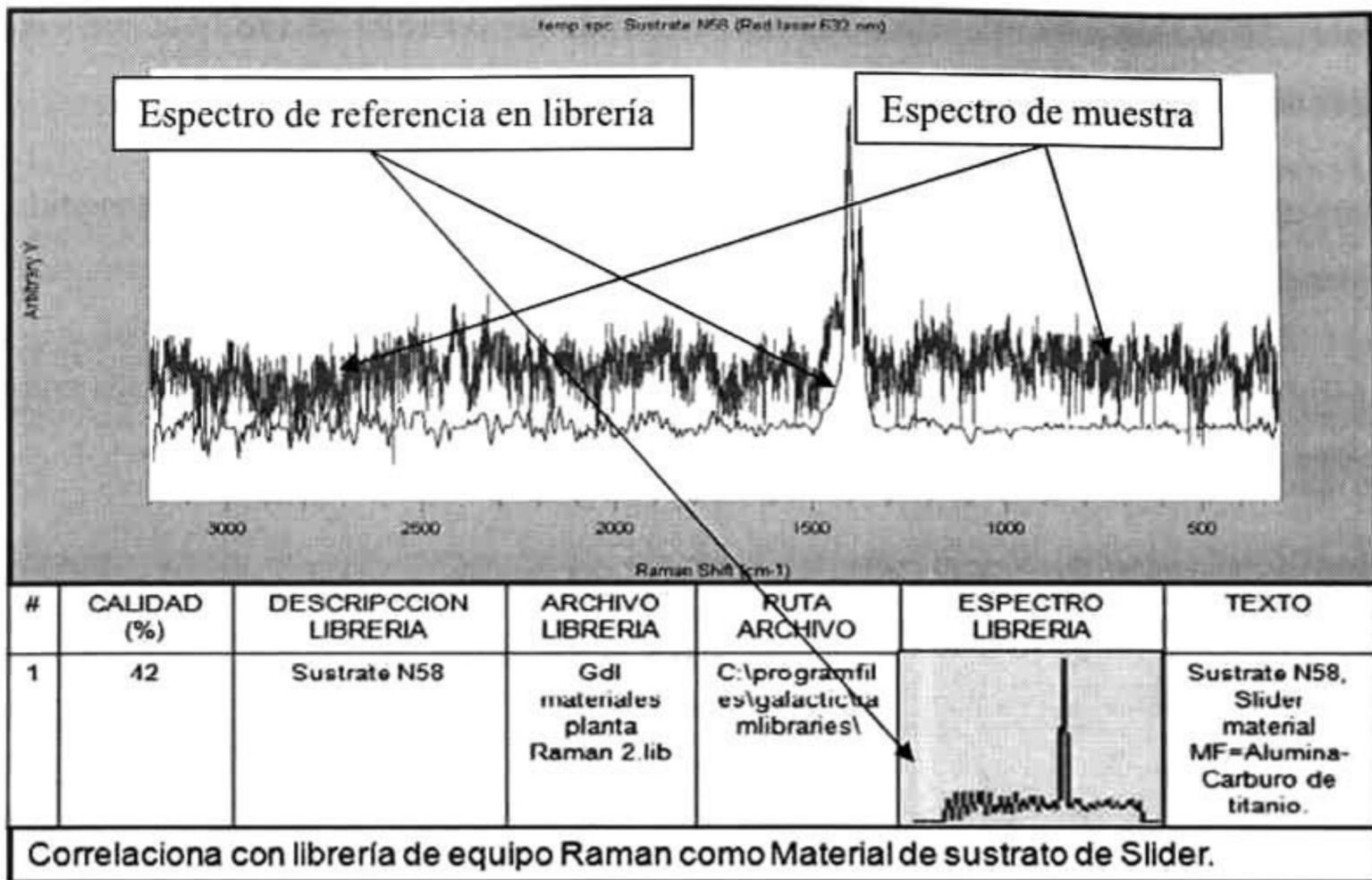


Figura 27 Análisis Raman de zona del sustrato del depositado slider 22F53 1850C.

Sin embargo, la Figura 27 muestra que en la zona inferior del conector de oro, para esta muestra no fue posible encontrar rastros de resina M425. Este hecho también concuerda con el análisis de microscopía SEM que será mostrado posteriormente.

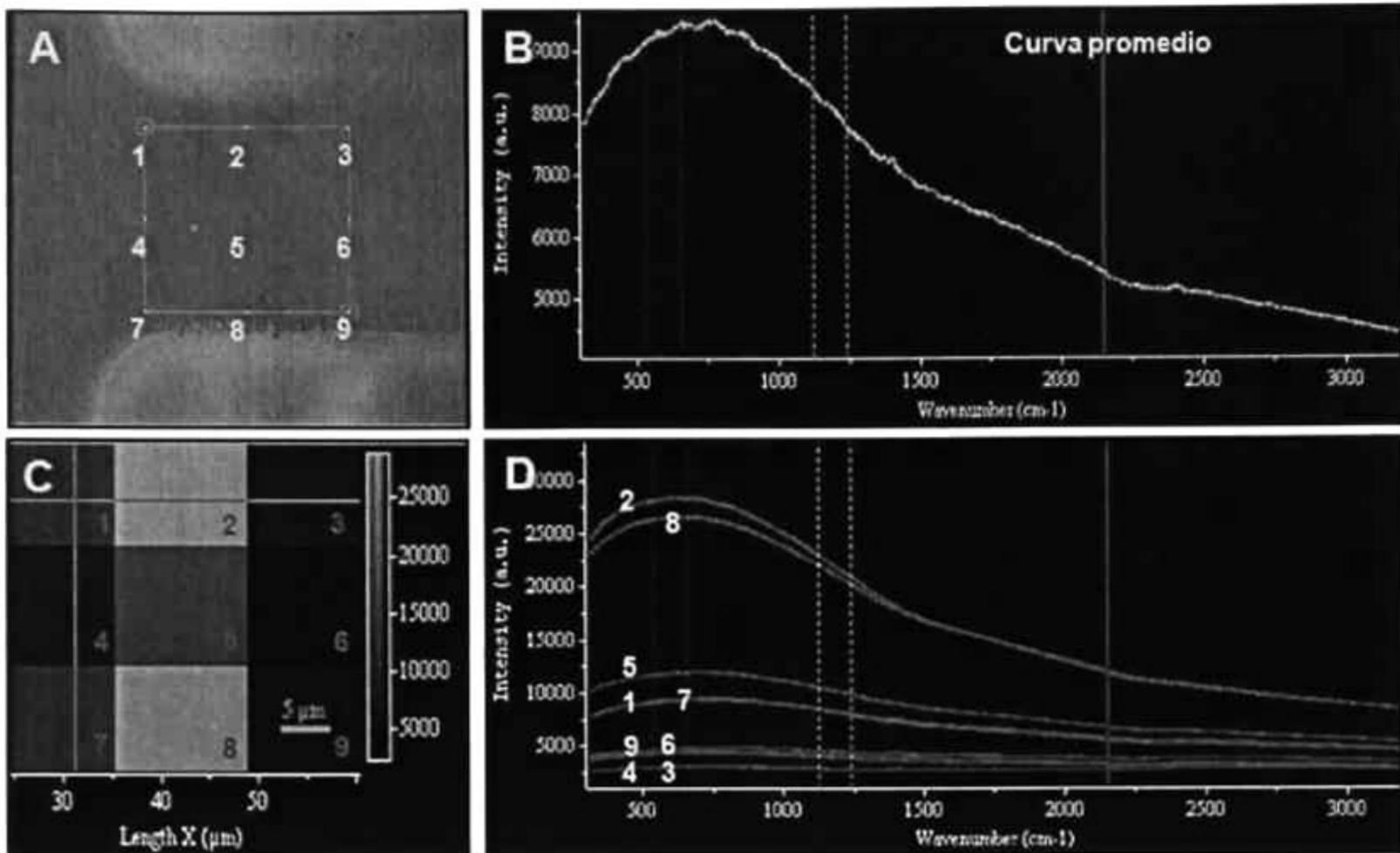
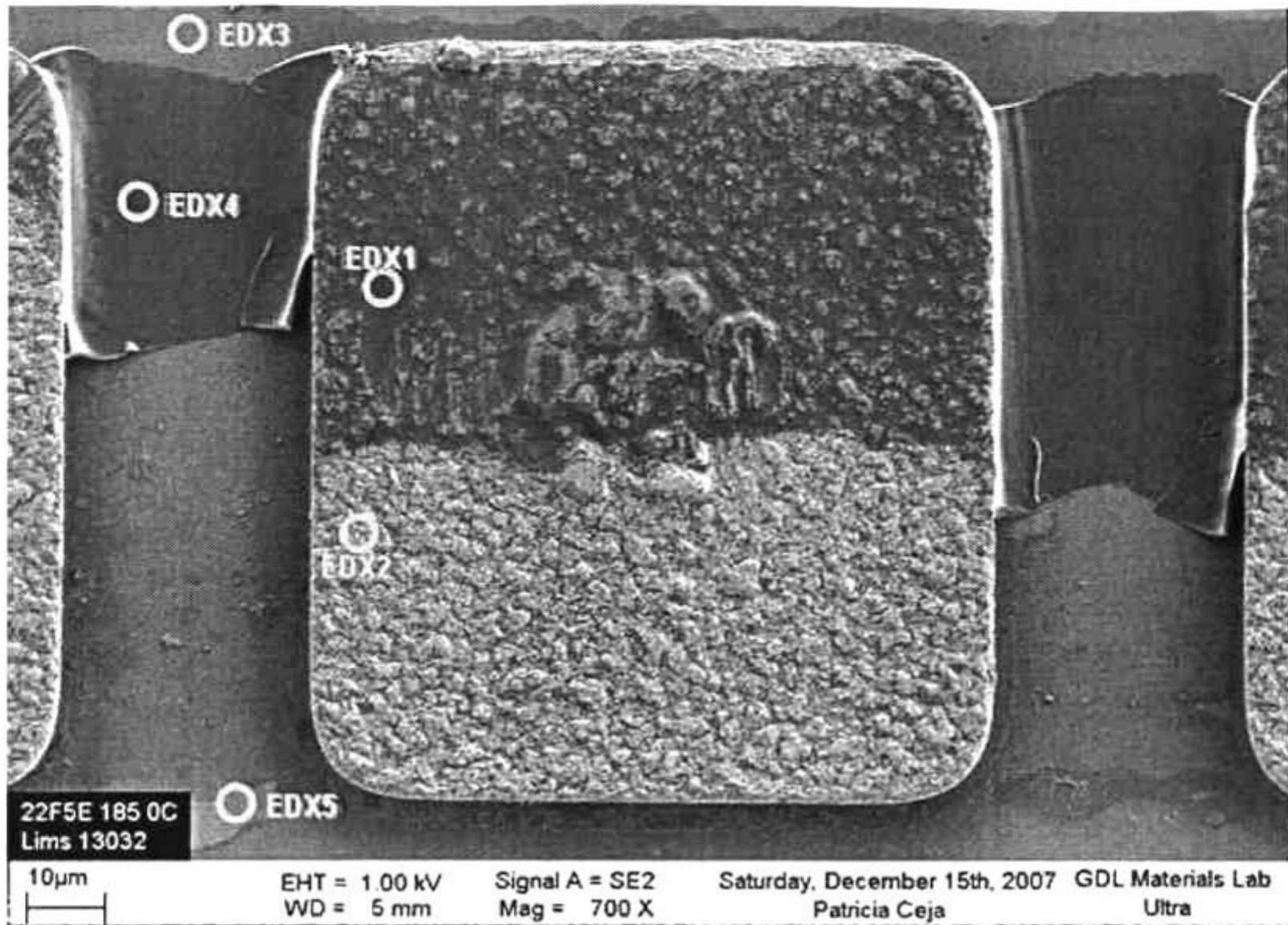


Figura 28 A) Posición de análisis sobre entre el Conector de oro. B) Espectro Raman. C) Profundidad de análisis. D) Ajuste de espectro óptimo generados por el equipo.

De la misma manera la Figura 28, muestra la posición exacta de la toma de análisis, justo entre los conectores en la zona baja de los mismos con dirección contraria a la bobina.

Para corroborar la información generada por los espectros Raman se procedió (como lo muestra la Tabla 9) a realizar análisis SEM / EDX del slider de referencia 22F53 1850C encontrándose los resultados mostrados en las figuras siguientes.



*Figura 29 Fotografía SEM a 700X en zona del depositado. Mapeo de EDX.*

En la Figura 29 se muestran las zonas en donde se llevó a cabo el análisis de composición química por espectroscopía de energía dispersiva en este slider de referencia. Esta figura fue realizada a 700X de magnificación mostrando claramente las zonas que se encuentran contaminadas y que serán estudiadas adelante.

Específicamente para este slider se analizaron cinco zonas de interés:

- EDX1 Zona superior de conector de oro aparentemente contaminada.
- EDX2 Zona inferior de conector de oro aparentemente no contaminada.
- EDX3 Zona superior del sustrato.
- EDX4 Zona media del sustrato entre conectores de oro.
- EDX5 Zona inferior del sustrato.

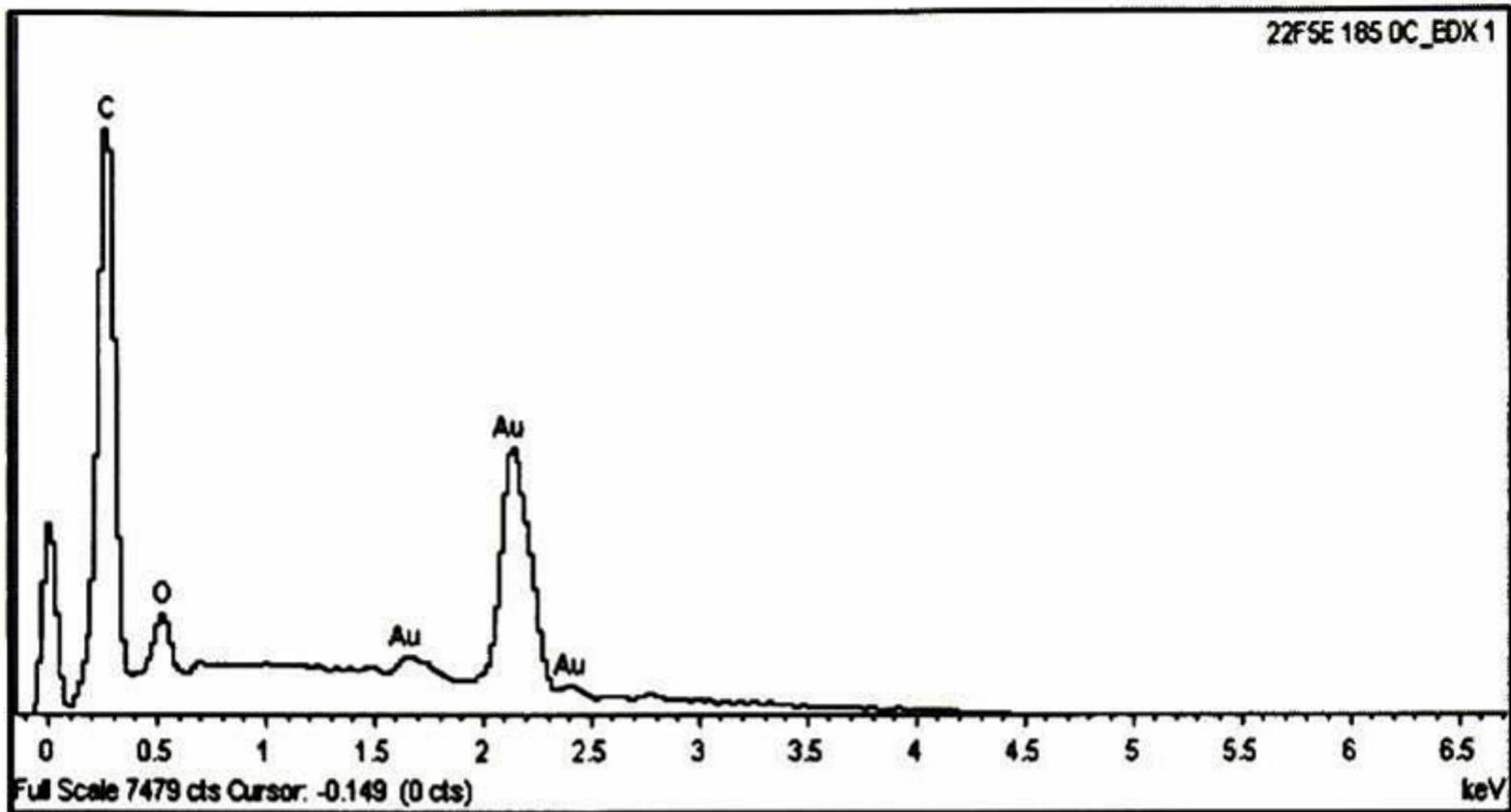


Figura 30 Espectro EDX 1 slider 22F53 1850C de la zona del conector de oro.

En la Figura 30 claramente observamos picos característicos de Carbono y Oxígeno debidos a la alta influencia de materia orgánica correspondiente a contaminación con adhesivo. Se observa también altos contenidos de Oro correspondientes a los conectores de oro.

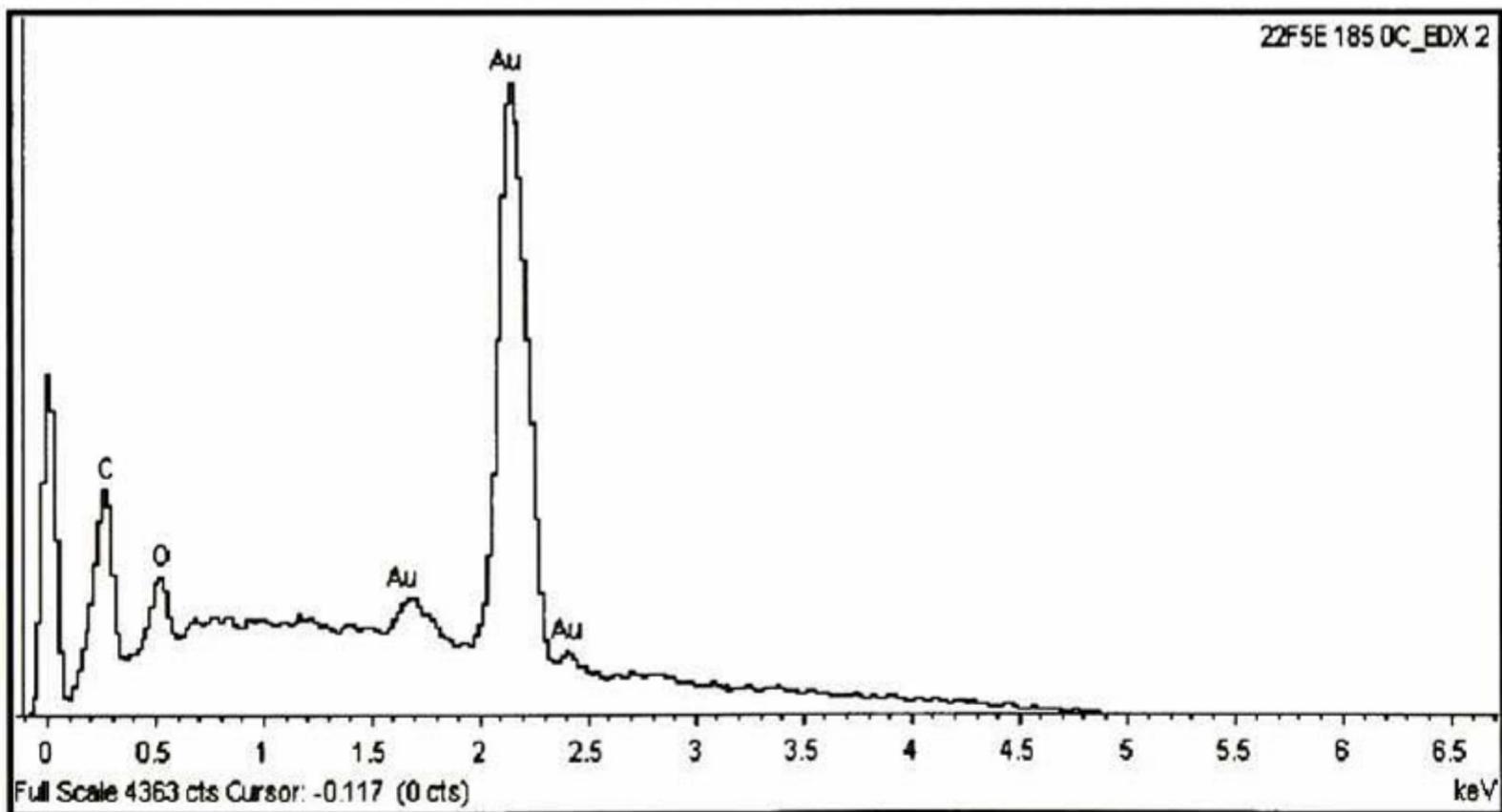
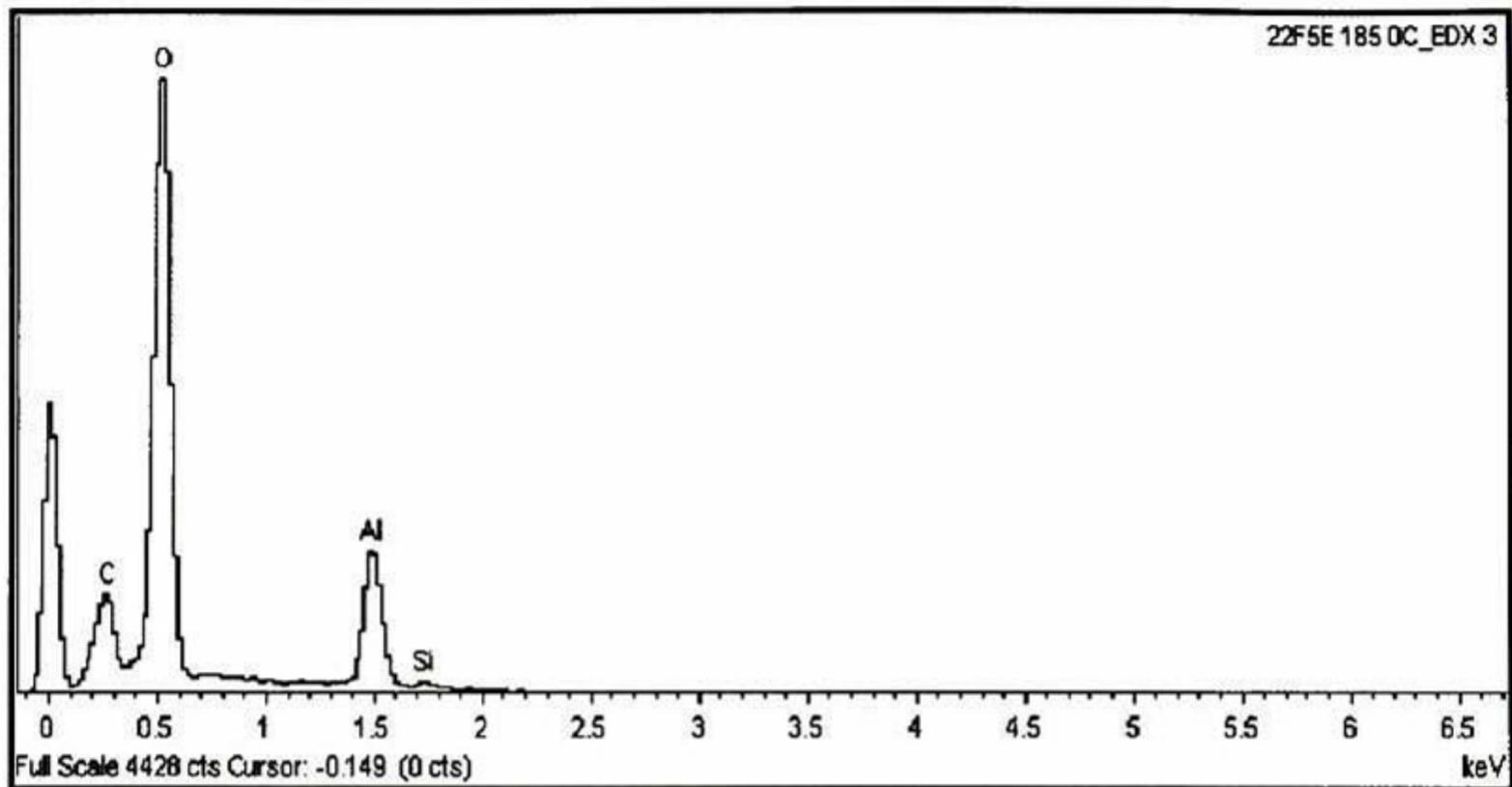


Figura 31 Espectro EDX 2 slider 22F53 1850C de la zona del conector de oro.

La Figura 31 muestra el pico de carbono de menor intensidad con respecto al espectro de la figura anterior lo que demuestra la poca o nula existencia de sustancias orgánicas referentes a adhesivo en la zona.



*Figura 32 Espectro EDX3 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).*

La Figura 32 tomada de la zona alta del depositado, muestra claramente alta composición de Oxígeno, Aluminio y Silicio que representan composiciones características del sustrato formados por óxidos de aluminio y silicio.

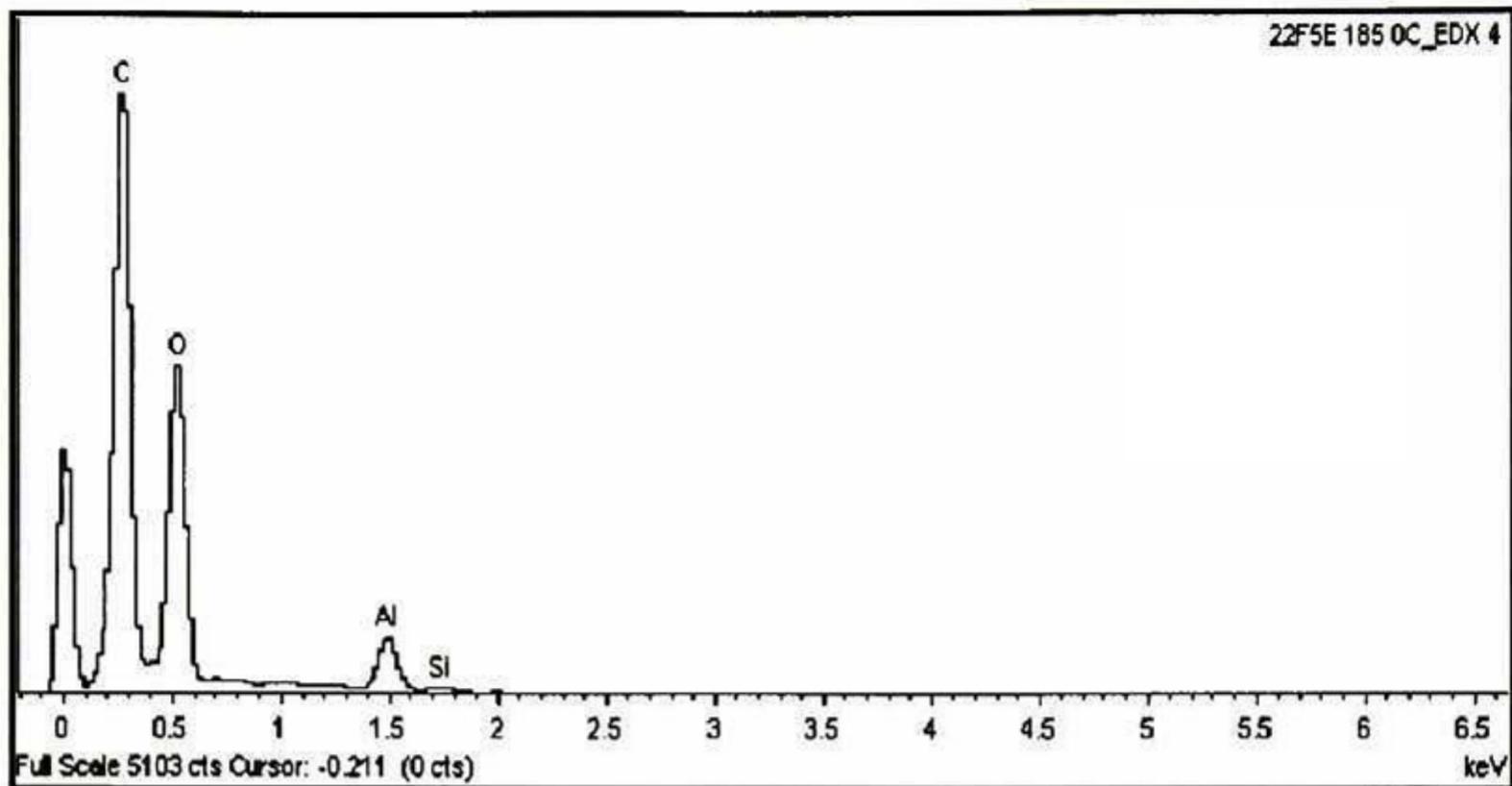


Figura 33 Espectro EDX4 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).

Al igual que la Figura 30, en la Figura 33 se observa que la zona del depositado en el área media entre los conectores de oro y de acuerdo a la fotografía SEM muestra altas concentraciones de Carbono y Oxígeno correspondientes a material orgánico del adhesivo.

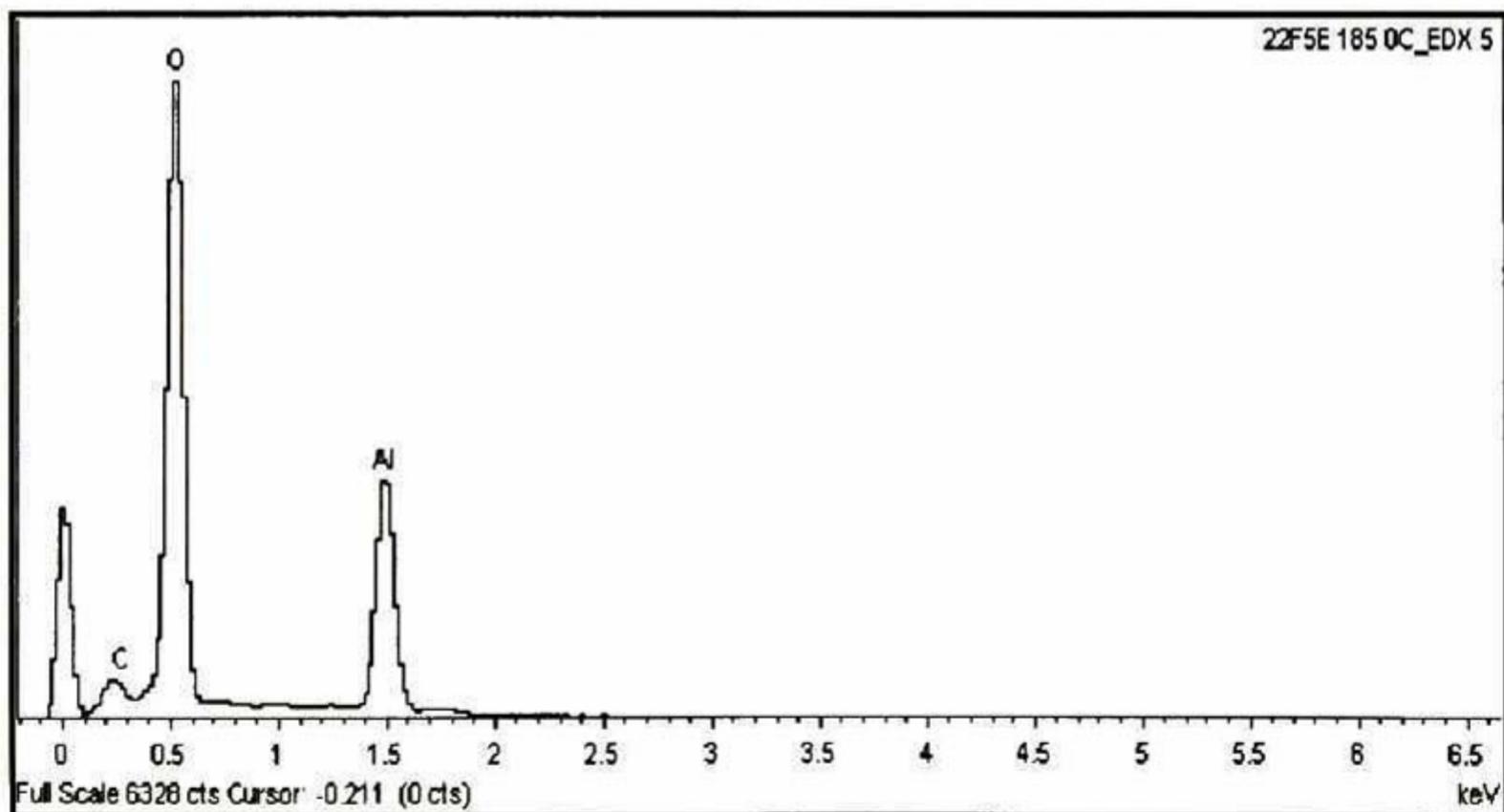


Figura 34 Espectro EDX5 slider 22F53 1850C de la zona del depositado (sustrato).

Finalmente la Figura 34, muestra altas concentraciones de Oxígeno y Aluminio correspondientes al material que forma el sustrato del slider.

### **3.2 Caracterización de la evolución del proceso de curado de la resina M425 utilizando técnica Raman.**

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización por espectroscopía Raman obtenidos para la resina M425. Primeramente se realiza un análisis de la reacción de la resina siguiendo la desaparición de la banda característica de los dobles enlaces carbono-carbono en  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente se ilustra el efecto de la radiación ultravioleta a diferentes tiempos de exposición y a diferentes niveles de intensidad. Luego es analizado el hinchamiento del polímero entrecruzado en diferentes solventes a distintas temperaturas, lo que nos proporciona una mejor comprensión del sistema polimérico y su interacción con los solventes seleccionados. Todo ello enfocado en lograr la optimización de la remoción del polímero hinchado en el proceso de fabricación de cabezas magneto resistivas.

Como se describió en la sección experimental, se realizó un estudio de caracterización de los niveles de fotopolimerización (curado) mediante luz ultravioleta de la resina acrílica comercial M425 utilizada en el proceso de planarización en el proceso de Harmony. El objetivo es, determinar el punto óptimo respecto a las variables de tiempo y potencia de los equipos Blanket expose (descrito con anterioridad) utilizados para este propósito. Una vez caracterizadas estas variables se realiza también la caracterización de la capacidad de remoción de esta misma resina para ser utilizada en los procesos de Debondeo (Infinity) y Limpieza mecánica (Cleaner brush) utilizando diferentes solventes orgánicos y condiciones de operación, de tal manera que se disminuya los residuos de la resina que en los procesos siguientes son no deseados.

Los primeros resultados de curvas Raman se muestran en la Figura 35.

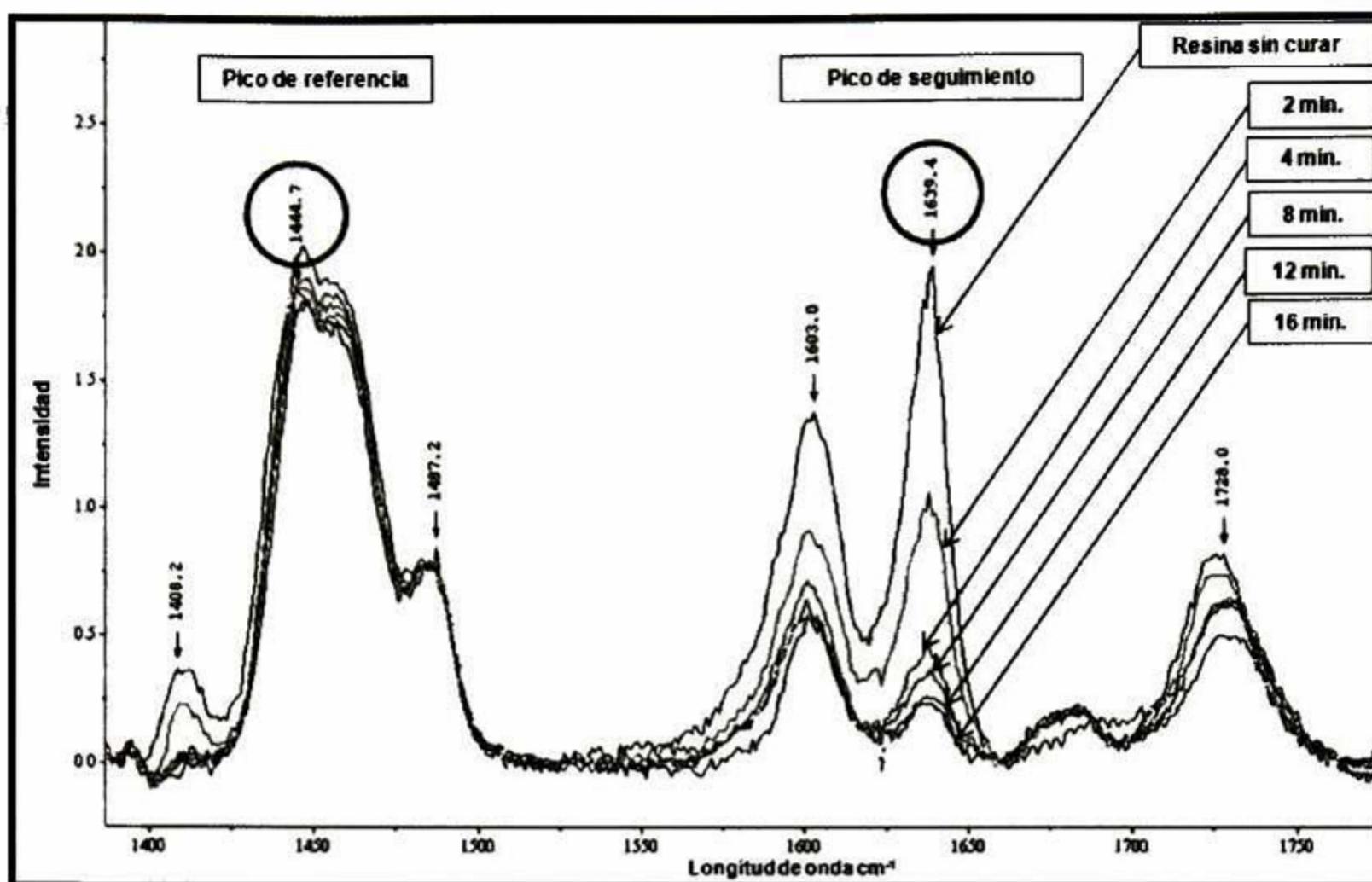


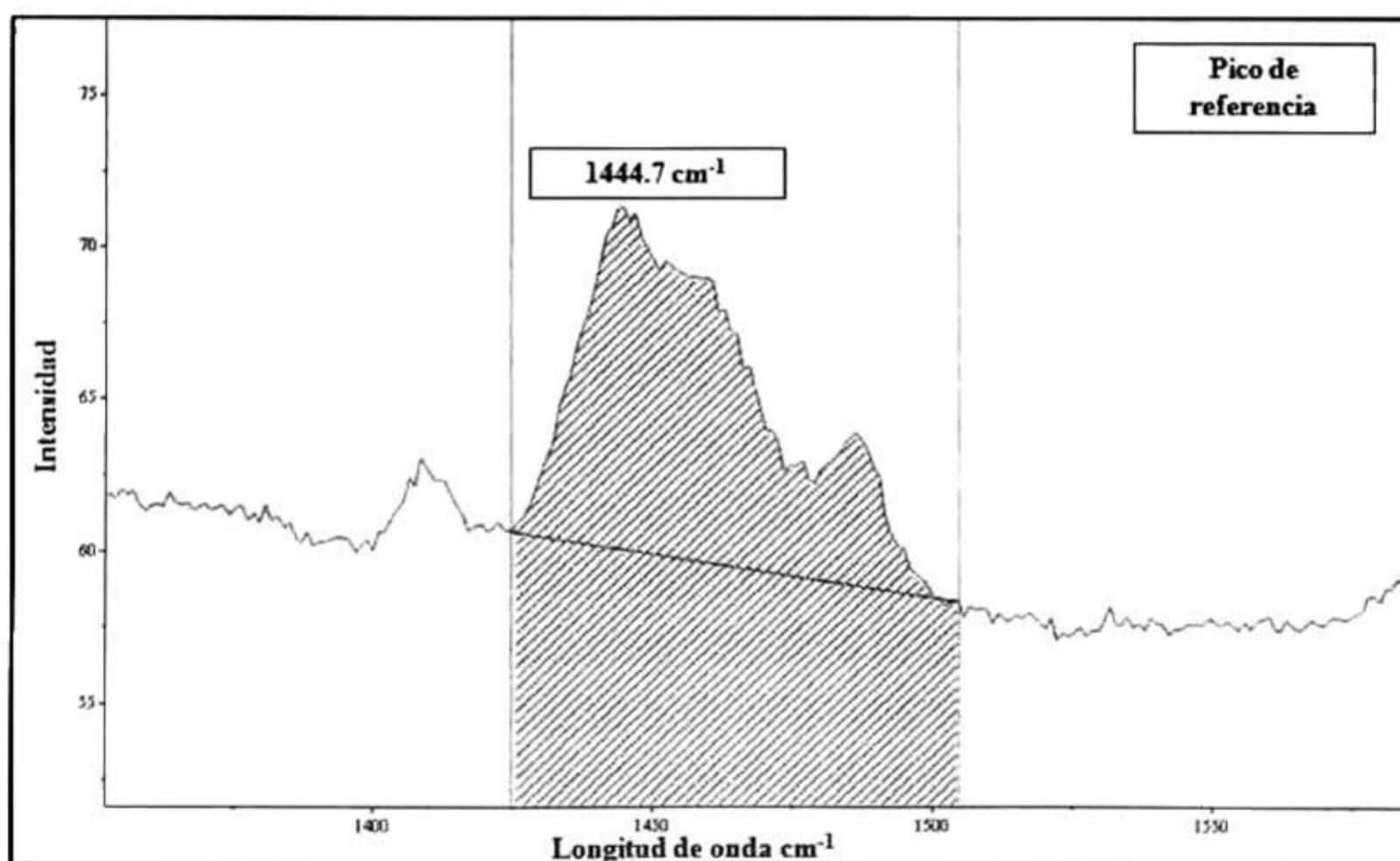
Figura 35 Espectros Raman obtenidos a distintos tiempos de exposición a la luz UV.

Nuevamente, en la Figura 35 se pueden observar los resultados del análisis Raman de cada una de las muestras iniciando por la muestra sin polimerizar, es decir a tiempo cero, siguiendo por los 2, 4, 8, 12 y 16 minutos de exposición a la luz ultravioleta. La gráfica está dimensionada de la siguiente manera: Intensidad en el eje de las ordenadas contra Longitud de onda en el eje de las abscisas. Se ha sustraído la línea base de las curvas originales de cada análisis para tener un mejor punto de comparación entre espectros. Se observa por un lado que el área bajo la curva del pico  $1447\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde según la Tabla 2 a la flexión simétrica del radical metilo  $-\text{CH}_3$  permanece constante. Por otro lado, podemos observar tres picos muy importantes en la zona de  $1600\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$  los cuales muestran una importante disminución de intensidad debida a la desaparición de sus grupos funcionales característicos.

De manera especial podemos destacar la desaparición del pico característico en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  característico del grupo  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$  del grupo presente en la resina acrílica. Esta información corresponde con la bibliografía consultada y mostrada en la Tabla 2. Esta información nos da la pauta para el siguiente paso que es la determinación de pico de referencia y pico de seguimiento.

### Determinación del pico de referencia

Una vez determinado los espectros completos se procede a calcular el área bajo la curva del pico más estable.



*Figura 36 Medición de área bajo la curva obtenida en la región de  $1424\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$ , del espectro Raman de la resina M425.*

La Figura 36 muestra de forma esquemática cómo el software del espectrómetro Raman mide y calcula el área bajo la curva de picos seleccionados.

Se obtienen los resultados las lecturas de las áreas bajo la curva de los principales picos del espectro de la resina acrílica.

*Tabla 10 Lecturas de áreas bajo la curva de espectros de muestras polimerizadas a diferentes tiempos.*

LECTURAS DE AREAS BAJO LA CURVA DE PICOS DE ESPECTRO													
Tiempo Exposición (Min)	603 a 673 cm <sup>-1</sup>	826 a 877 cm <sup>-1</sup>	1288 a 1339 cm <sup>-1</sup>	1394 a 1425 cm <sup>-1</sup>	1424 a 1504 cm <sup>-1</sup>	1537 a 1665 cm <sup>-1</sup>	1616 a 1659 cm <sup>-1</sup>	1696 a 1767 cm <sup>-1</sup>	2682 a 2769 cm <sup>-1</sup>	2771 a 2821 cm <sup>-1</sup>	2826 a 3022 cm <sup>-1</sup>	3021 a 3054 cm <sup>-1</sup>	3092 a 3122 cm <sup>-1</sup>
0	224	155	644	99	619	700	335	321	119	125	8670	158	75
1	349	169	607	20	646	666	231	201	87	117	9315	37	25
2	471	186	498	6	676	415	129	186	111	101	9878	12	13
4	487	184	460	0	686	230	53	173	113	78	9664	0	7
8	482	187	429	0	670	190	30	162	93	76	9777	0	3
12	444	181	499	0	721	137	24	173	113	92	9908	0	0
16	430	161	422	0	673	138	24	137	84	96	9801	0	0

La Tabla 10 muestra los resultados de cálculo de áreas bajo la curva de las muestras previamente polimerizadas. En la primera columna se menciona el tiempo de exposición a luz UV y en las columnas siguientes las diferentes áreas bajo la curva de los diferentes rangos de longitudes de onda. Se destacan las 2 zonas más importantes para nuestro estudio, la región 1424-1504 cm<sup>-1</sup> que corresponde al pico estable que se usará como banda de referencia y la región 1616-1659 cm<sup>-1</sup> que corresponde a el pico que va desapareciendo conforme la reacción de polimerización se lleva a cabo.

### 3.2.1 Cálculo del % de conversión.

En base a lo anterior se realiza un ajuste de áreas mediante un cociente entre la banda a analizar y la banda de referencia, utilizando la Ecuación 4 obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 11.

*Tabla 11 Resultados del cálculo de ajuste de áreas de las diferentes bandas de espectros obtenidos.*

AJUSTE DE AREAS													
Tiempo Exposición (Min)	603 a 673 cm <sup>-1</sup>	826 a 877 cm <sup>-1</sup>	1288 a 1339 cm <sup>-1</sup>	1394 a 1425 cm <sup>-1</sup>	1424 a 1504 cm <sup>-1</sup>	1537 a 1665 cm <sup>-1</sup>	1616 a 1659 cm <sup>-1</sup>	1696 a 1767 cm <sup>-1</sup>	2682 a 2769 cm <sup>-1</sup>	2771 a 2821 cm <sup>-1</sup>	2826 a 3022 cm <sup>-1</sup>	3021 a 3054 cm <sup>-1</sup>	3092 a 3122 cm <sup>-1</sup>
0	0.362	0.250	1.040	0.160	1.000	1.131	0.541	0.519	0.192	0.202	14.006	0.255	0.121
1	0.540	0.262	0.940	0.031	1.000	1.031	0.358	0.311	0.135	0.181	14.420	0.057	0.039
2	0.697	0.275	0.737	0.009	1.000	0.614	0.191	0.275	0.164	0.149	14.612	0.018	0.019
4	0.710	0.268	0.671	0.000	1.000	0.335	0.077	0.252	0.165	0.114	14.087	0.000	0.010
8	0.719	0.279	0.640	0.000	1.000	0.284	0.045	0.242	0.139	0.113	14.593	0.000	0.004
12	0.616	0.251	0.692	0.000	1.000	0.190	0.033	0.240	0.157	0.128	13.742	0.000	0.000
16	0.639	0.239	0.627	0.000	1.000	0.205	0.036	0.204	0.125	0.143	14.563	0.000	0.000

La Tabla 11 muestra los resultados del ajuste de áreas para cada una de los rangos de frecuencias de los espectros obtenidos. De estos resultados se destacan las bandas de referencia que muestran resultados de 1.0 y por otro lado la variación de la banda a analizar.

Para el cálculo del porcentaje de conversión se utilizaron los datos de la Tabla 11 y se sustituyeron en la Ecuación 5 con lo que se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 12.

*Tabla 12 Resultados de % de conversión de distintas frecuencias Raman de resina M425 a diferentes tiempos de exposición en diferentes regiones del espectro.*

Tiempo Exposición (Min)	603 a 673 $\text{cm}^{-1}$	826 a 877 $\text{cm}^{-1}$	1288 a 1339 $\text{cm}^{-1}$	1394 a 1425 $\text{cm}^{-1}$	1424 a 1504 $\text{cm}^{-1}$	1537 a 1665 $\text{cm}^{-1}$	1616 a 1659 $\text{cm}^{-1}$	1696 a 1767 $\text{cm}^{-1}$	2682 a 2769 $\text{cm}^{-1}$	2771 a 2821 $\text{cm}^{-1}$	2826 a 3022 $\text{cm}^{-1}$	3021 a 3054 $\text{cm}^{-1}$	3092 a 3122 $\text{cm}^{-1}$
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	-49.3	-4.5	9.7	80.6	0.0	8.8	33.9	40.0	29.9	10.3	-2.9	77.6	68.1
2	-92.5	-9.9	29.2	94.5	0.0	45.7	64.7	46.9	14.6	26.0	-4.3	93.0	84.1
4	-96.2	-7.1	35.5	100.0	0.0	70.4	85.7	51.4	14.3	43.7	-0.6	100.0	91.6
8	-98.8	-11.5	38.5	100.0	0.0	74.9	91.7	53.4	27.8	43.8	-4.2	100.0	96.3
12	-70.2	-0.3	33.5	100.0	0.0	83.2	93.8	53.7	18.5	36.8	1.9	100.0	100.0
16	-76.6	4.5	39.7	100.0	0.0	81.9	93.4	60.7	35.1	29.4	-4.0	100.0	100.0

Como es de esperarse basados en que la región  $1424\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$  es tomada como pico de referencia, se espera nulo porcentaje de conversión, mientras que en la región  $1616\text{-}1659\text{ cm}^{-1}$  observamos porcentajes de conversión que van de 0 a 93.4%.

Con los datos de % de conversión de la Tabla 12 se presenta la siguiente grafica:

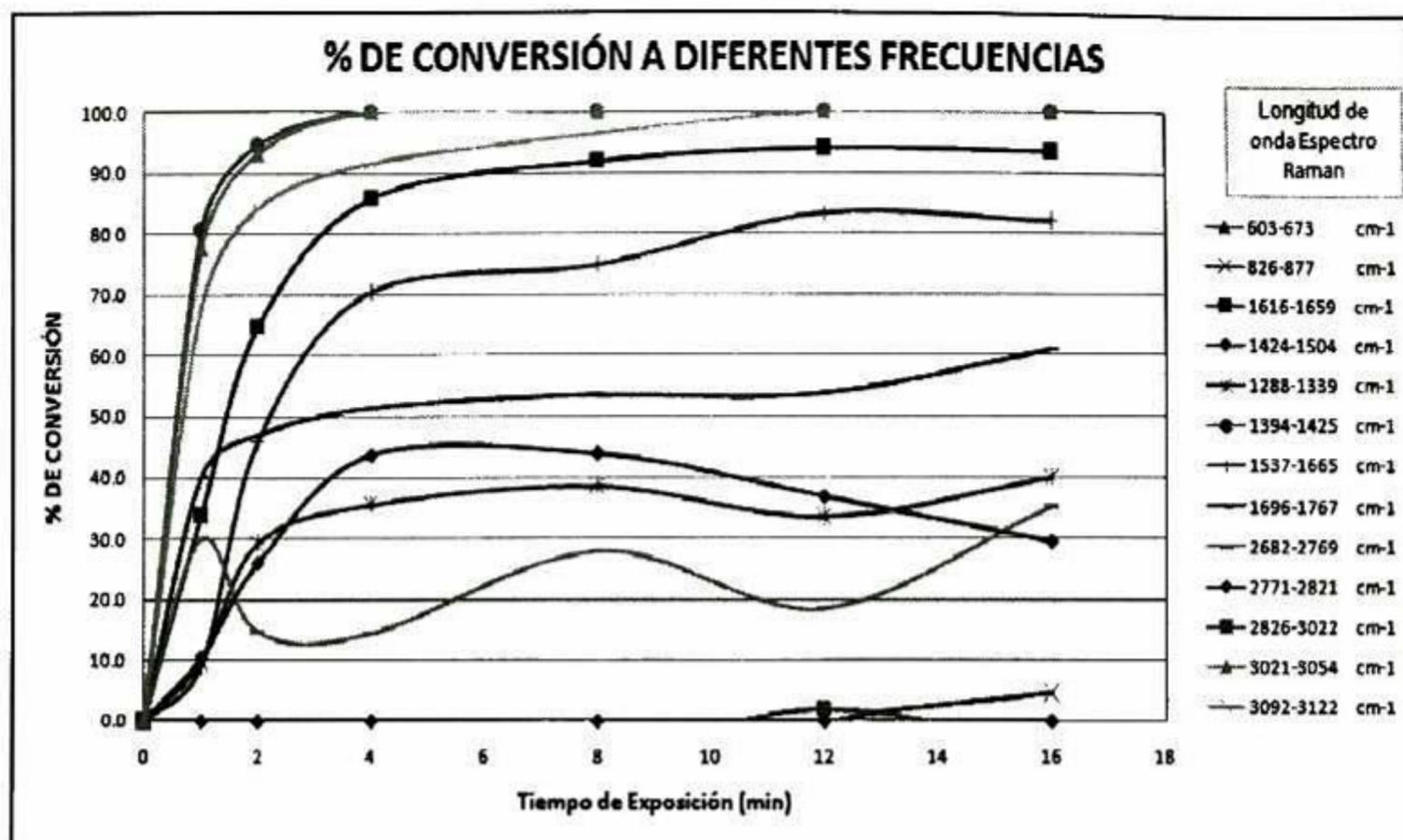


Figura 37 Cinética del % de conversión a distintas frecuencias de espectro Raman.

### 3.2.2 Determinación del pico característico del seguimiento de la reacción.

Del análisis de la Figura 37, se pudo corroborar que la curva seleccionada a  $1616-1659\text{cm}^{-1}$  como parámetro de seguimiento del proceso de curado tiene una muy buena correlación, dato que será confirmado también en la sección de fracción de solubles residuales de conversión, es la que mejor correlación presenta. Sabemos de antemano que durante la polimerización de esta resina se están destruyendo enlaces dobles y formando enlaces sencillos y este pico característico del estiramiento del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  para los acrilatos se encuentra en la zona de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , por lo que se confirma como la correcta selección para dar seguimiento a la reacción de fotopolimerización.

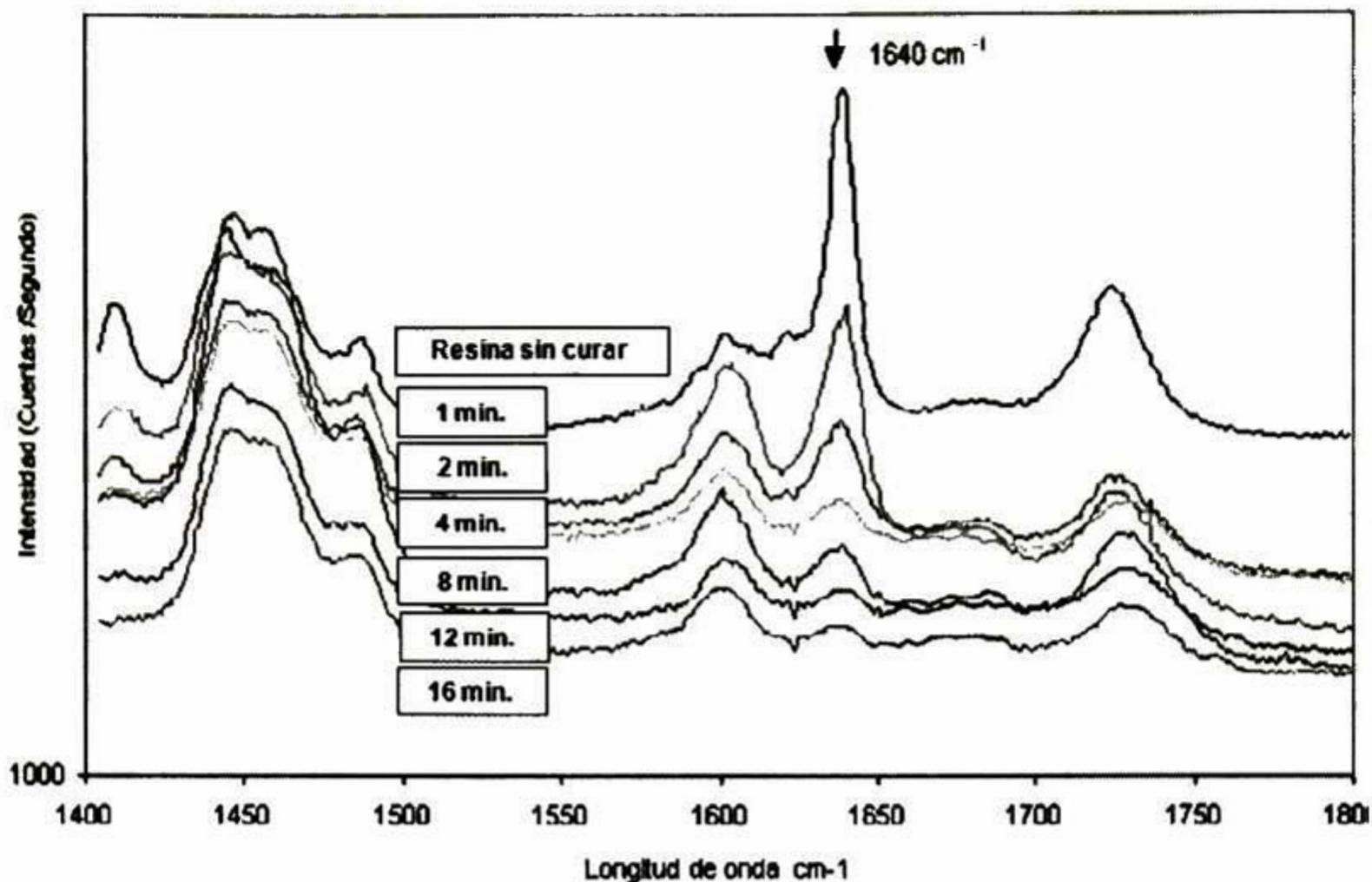


Figura 38 Espectros Raman a distintos tiempos de exposición mostrando la disminución del pico de  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la desaparición del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  del acrilato.

### 3.2.3 Cinética de reacción de fotopolimerización.

La reacción de polimerización de la resina estudiada es compleja desde el punto de vista químico, ya que la mezcla inicial sin reaccionar consta de cinco monómeros acrílicos diferentes y aunque no existe variación en su composición inicial. Los grupos funcionales que intervienen en la reacción en todos los casos son los dobles enlaces carbono-carbono de los acrilatos. Por esta razón, fue posible identificar y establecer claramente los grupos principales que intervienen en la formación de la red polimérica. Las siguientes figuras muestran los resultados de los espectros obtenidos mediante esta técnica espectroscópica como una función del tiempo de exposición. Estos tiempos se variaron desde 1, 2, 4, 8, 12, y 16 minutos con una radiación de  $31\text{ mW/cm}^2$  usando una lámpara de UV de plasma Hg-Xe.

Para efectos de verificación de este estudio se efectuaron 10 análisis de análisis Raman por cada espécimen en función del tiempo de polimerización, Este experimento se realizó con el fin de tener una muestra representativa del efecto buscado.

De estos espectros es posible observar que en la zona de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , existe una disminución marcada de los picos obtenidos en los espectros en la polimerización de la resina y que corresponde al pico característico de los dobles enlaces carbono-carbono.

A continuación se muestran una serie de gráficas representativas de los espectros obtenidos.

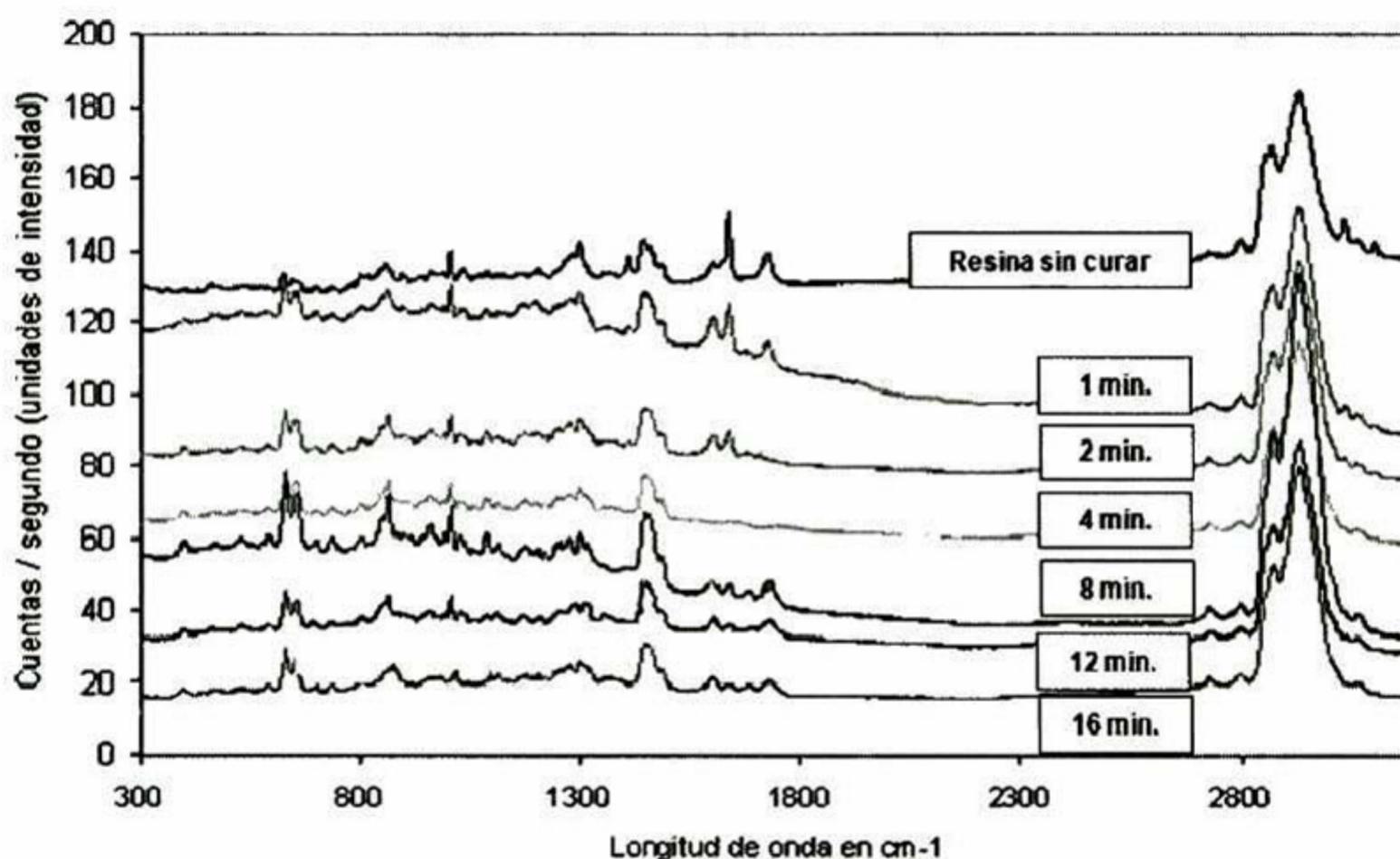


Figura 39 Espectros Raman de la polimerización 1.

El concentrado de datos de los porcentajes de conversión obtenidos del total de espectros analizados en 10 replicas, se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13 Resumen de datos del % de conversión con respecto al tiempo de curado siguiendo la desaparición de banda característica del doble enlace C=C en 1640  $\text{cm}^{-1}$

TIEMPO	% DE CONVERSION																				
	Pol.1		Pol.2		Pol.3		Pol.4		Pol.5		Pol.6		Pol.7		Pol.8		Pol.9		Pol.10		PROM.
	Min	Dato 1	Dato 2																		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1	27	27	85	81	80	79	34	31	74	71	74	71	75	69	75	69	63	67	64	67	64.2
2	79	79	80	87	88	86	65	64	82	77	82	77	87	84	87	84	80	79	79	81	80.4
4	78	78	91	92	92	91	86	85	85	82	85	82	72	74	72	74	72	73	86	90	82.0
8	88	88	89	89	88	83	92	88	93	91	93	91	96	92	96	92	94	94	92	93	91.2
12	94	94	90	91	91	89	94	92	93	91	93	91	98	93	98	93	93	92	93	93	92.9
16	93	93	94	98	98	94	93	92	91	89	91	89	96	92	96	90	96	93	94	93	93.3

La Tabla 13 muestra el concentrado de conversión en términos de porcentaje para cada una de las polimerizaciones y sus promedios a los diferentes tiempos del experimento. Los datos obtenidos son graficados y mostrados en la Figura 40.

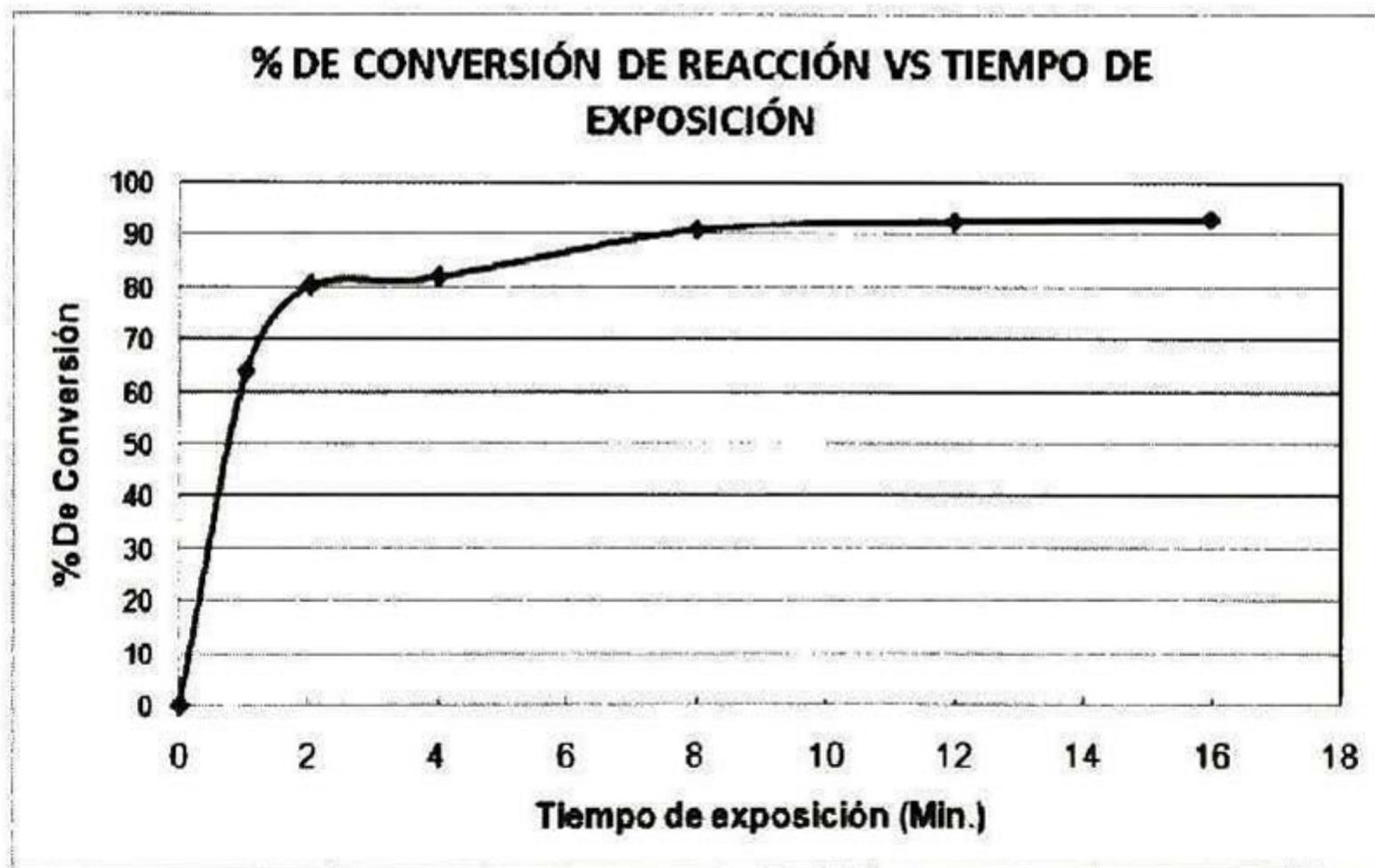


Figura 40 Curva promedio de la cinética de reacción basada en el % de conversión.

Con esta ilustración podemos observar la curva promedio de la cinética de reacción del polímero, siguiendo la desaparición del doble enlace de C=C en la región de  $1640\text{ cm}^{-1}$  del espectro Raman, lo que nos indica que la conversión de monómero a polímero es congruente.

Además, se observa que la polimerización de la resina llega al 80% de conversión en un lapso de 2 minutos, en el cual se presenta en forma de material sólido flexible, lo que demuestra una rápida polimerización.

Podemos observar además que a partir de los 4 minutos obtenemos valores de 80% de conversión y finalmente, existe variación poco significativa a partir de los 8 minutos, presentándose valores arriba del 90% de conversión y el material físicamente se encuentra como un sólido rígido de poca flexibilidad.

De acuerdo a esta información, el máximo porcentaje promedio de conversión alcanza el 93% de conversión, lo cual implica una fracción de resina aproximada del 7% que no fue polimerizada.

Esta fracción de resina no polimerizada será luego estudiada de forma más extensa en las próximas secciones, así como la comparación entre la cinética de la reacción seguida por espectroscopía Raman contra la cinética de reacción seguida mediante la fracción de resina no polimerizada remanente.

### 3.3 Caracterización del grado de hinchamiento de la resina M425 en distintos solventes orgánicos y distintas temperaturas.

#### 3.3.1 Caracterización del solvente óptimo.

Utilizando una parte de las muestras de la sección 2.2.3, se procedió a someter muestras polimerizadas a 4, 8 y 12 minutos en diferentes solventes a 25°C los tiempos de inmersión y medición van desde los 0 minutos hasta los 400 minutos, esto con el fin de asegurar la estabilidad del hinchamiento en cada solvente. Este experimento se realiza con el fin de determinar el solvente óptimo para propósitos de optimización de proceso.

Las muestras con tiempos de curado seleccionados, fueron determinados de esa manera con el fin, de asegurar que las muestras estuvieran en la última etapa de curado, lo que nos asegura una correcta medición de hinchamiento sin interferencia de material no curado.

El grado de hinchamiento para cada gráfica es calculado utilizando la ecuación 6.

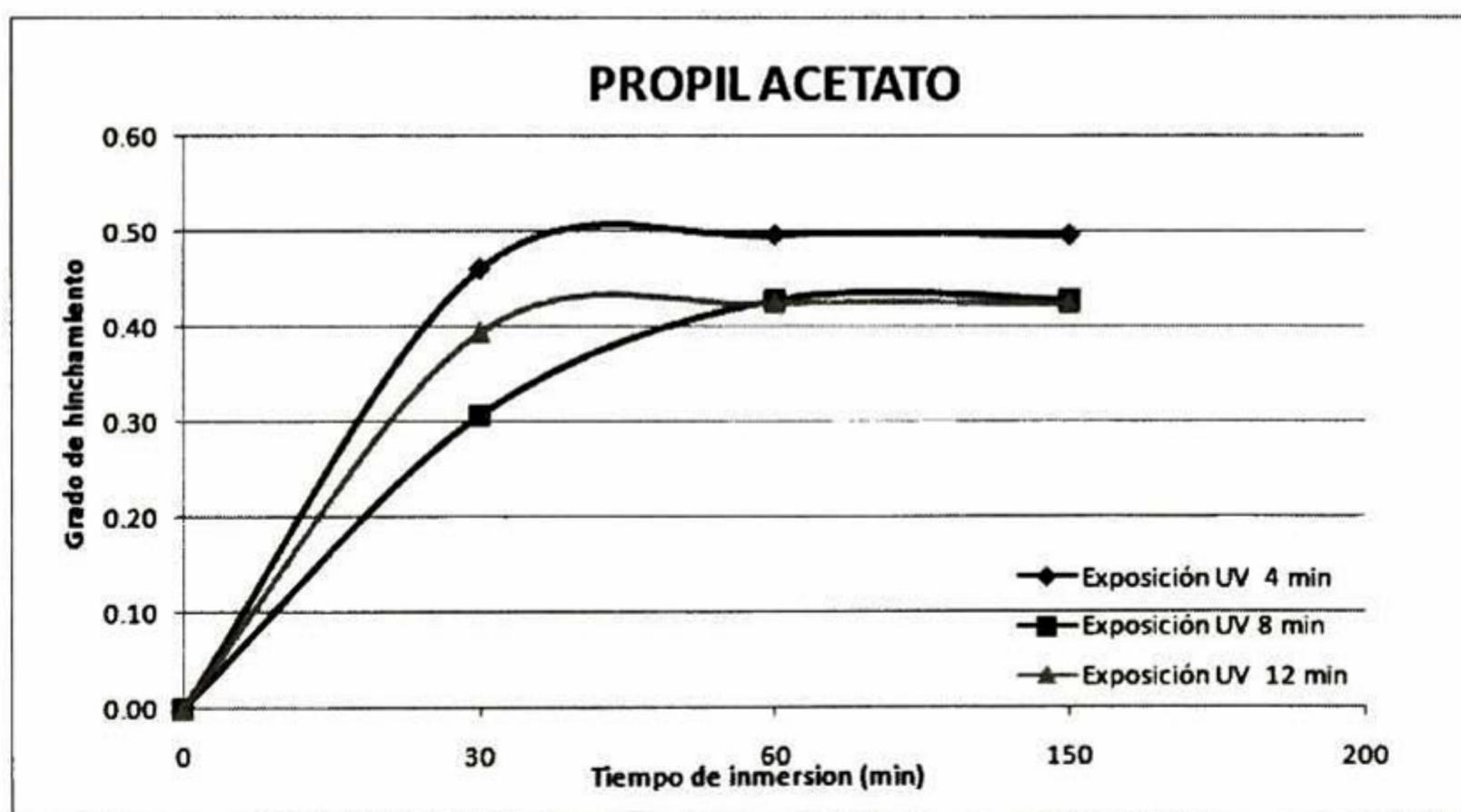


Figura 41 Cinética de hinchamiento del polímero en Propil acetato a 25 °C

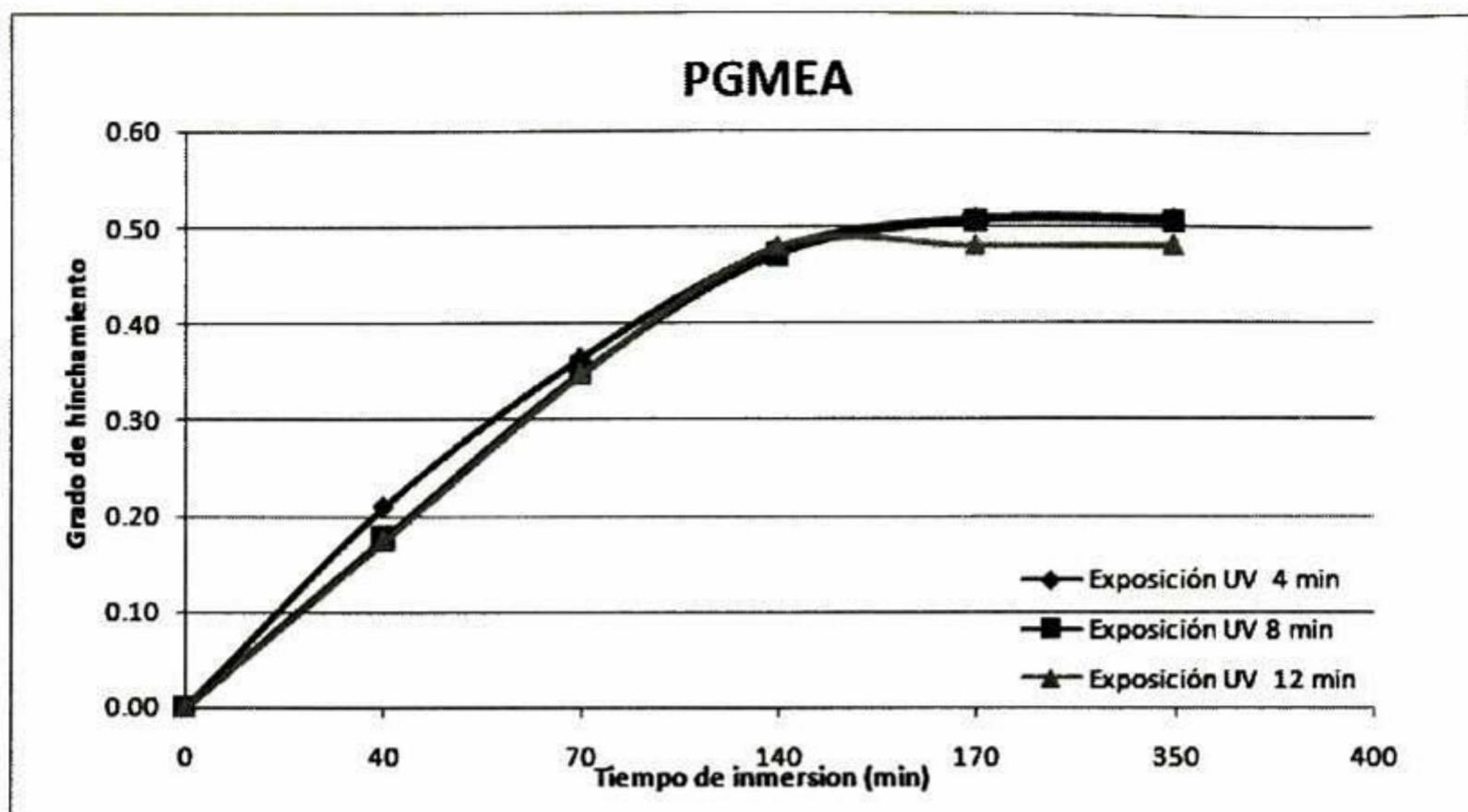


Figura 42 Cinética de hinchamiento del polímero en PGMEA a 25 °C

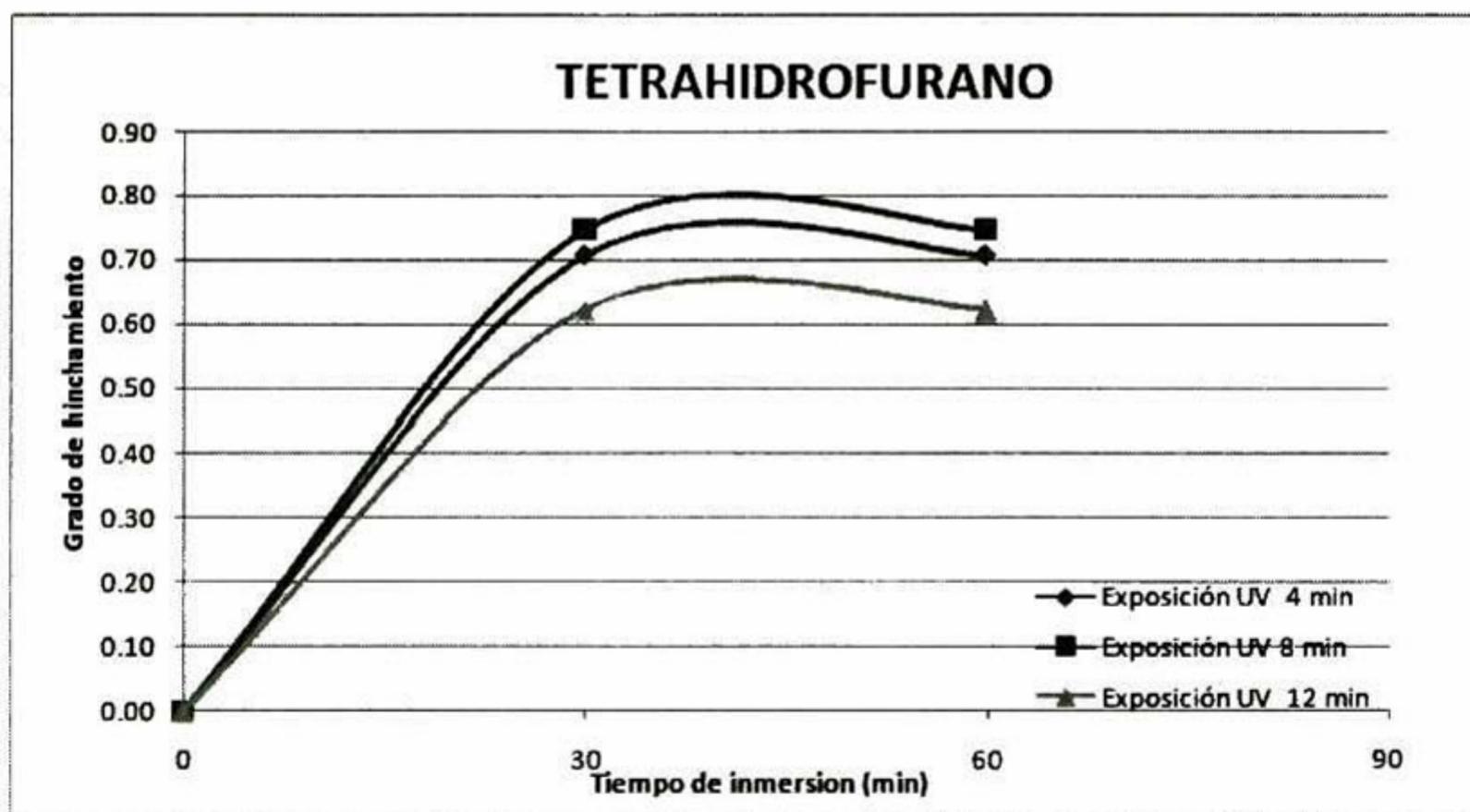


Figura 43 Cinética de hinchamiento del polímero en Tetrahidrofurano a 25 °C

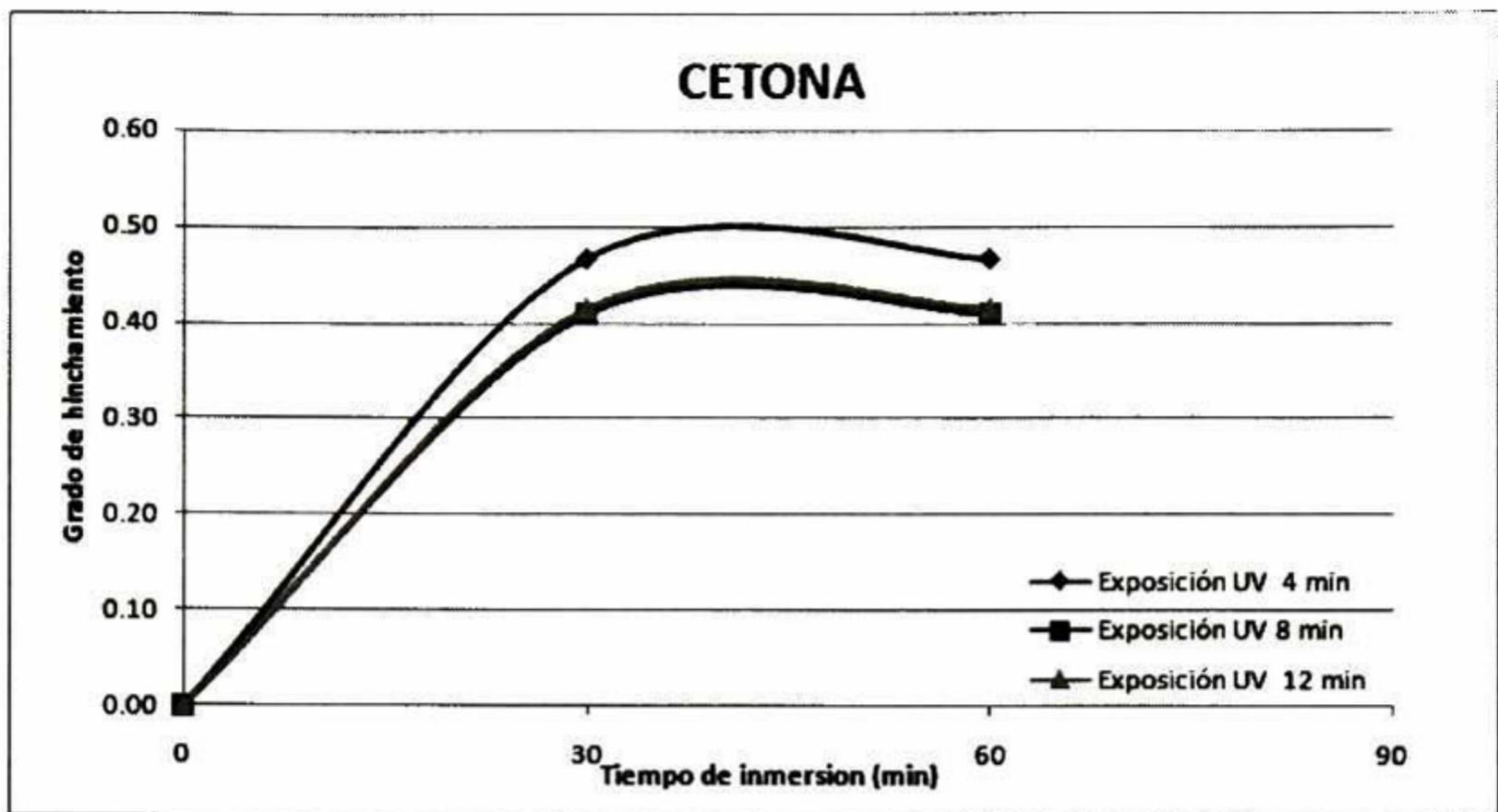


Figura 44 Cinética de hinchamiento del polímero en Metil Etil Cetona a 25 °C

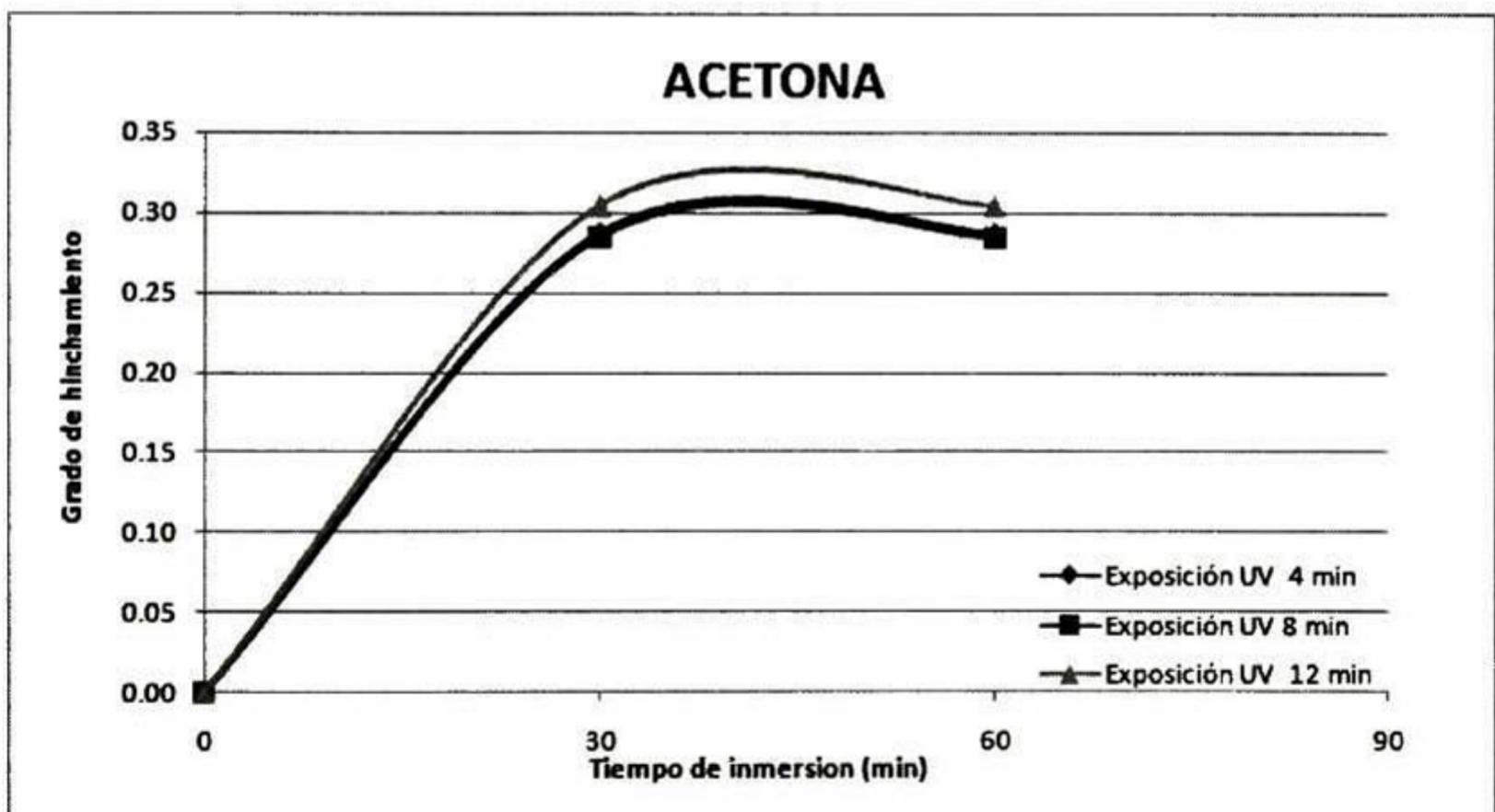


Figura 45 Cinética de hinchamiento del polímero en Acetona a 25 °C

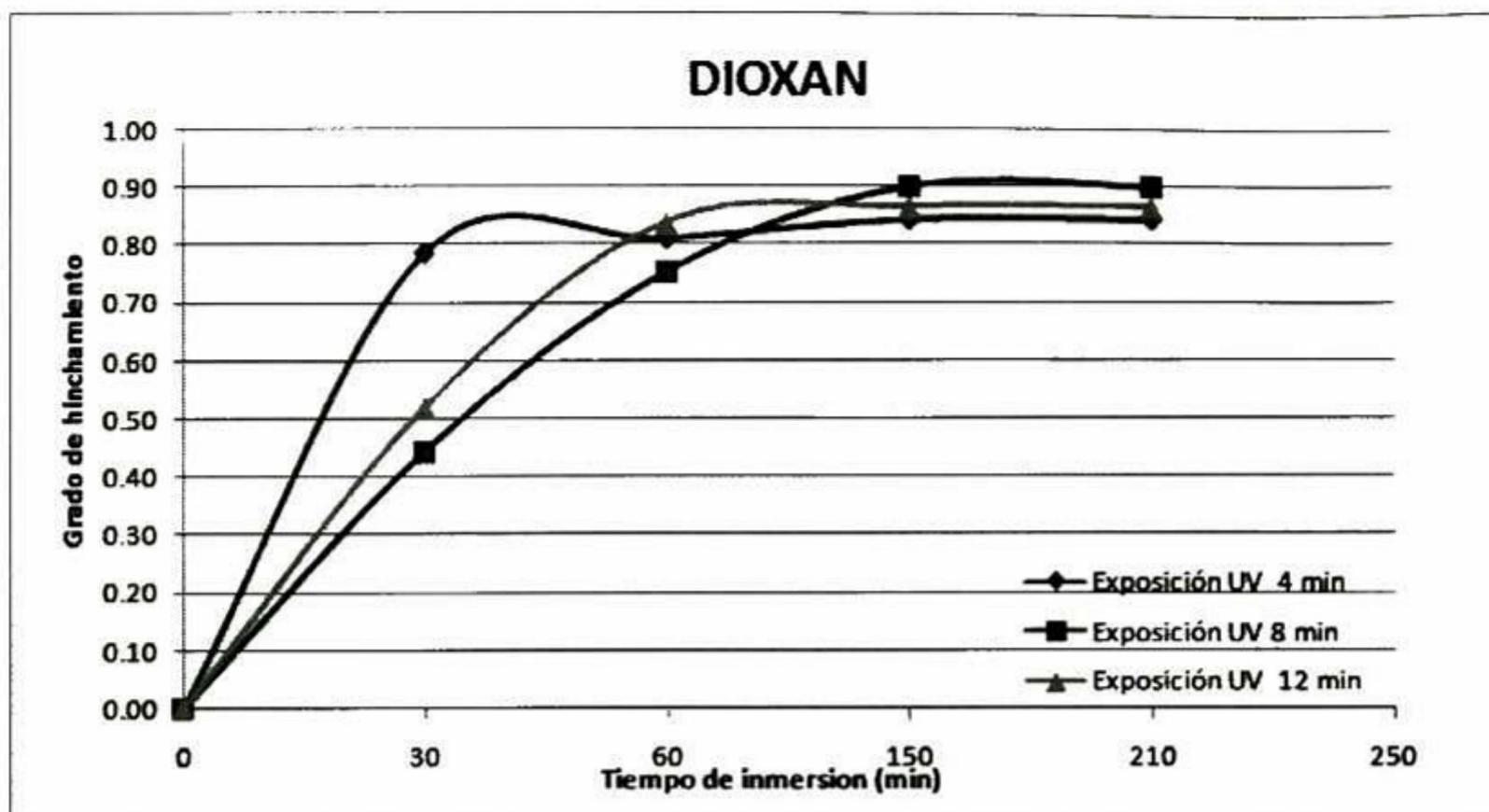


Figura 46 Cinética de hinchamiento del polímero en 1,4 Dioxan a 25 °C

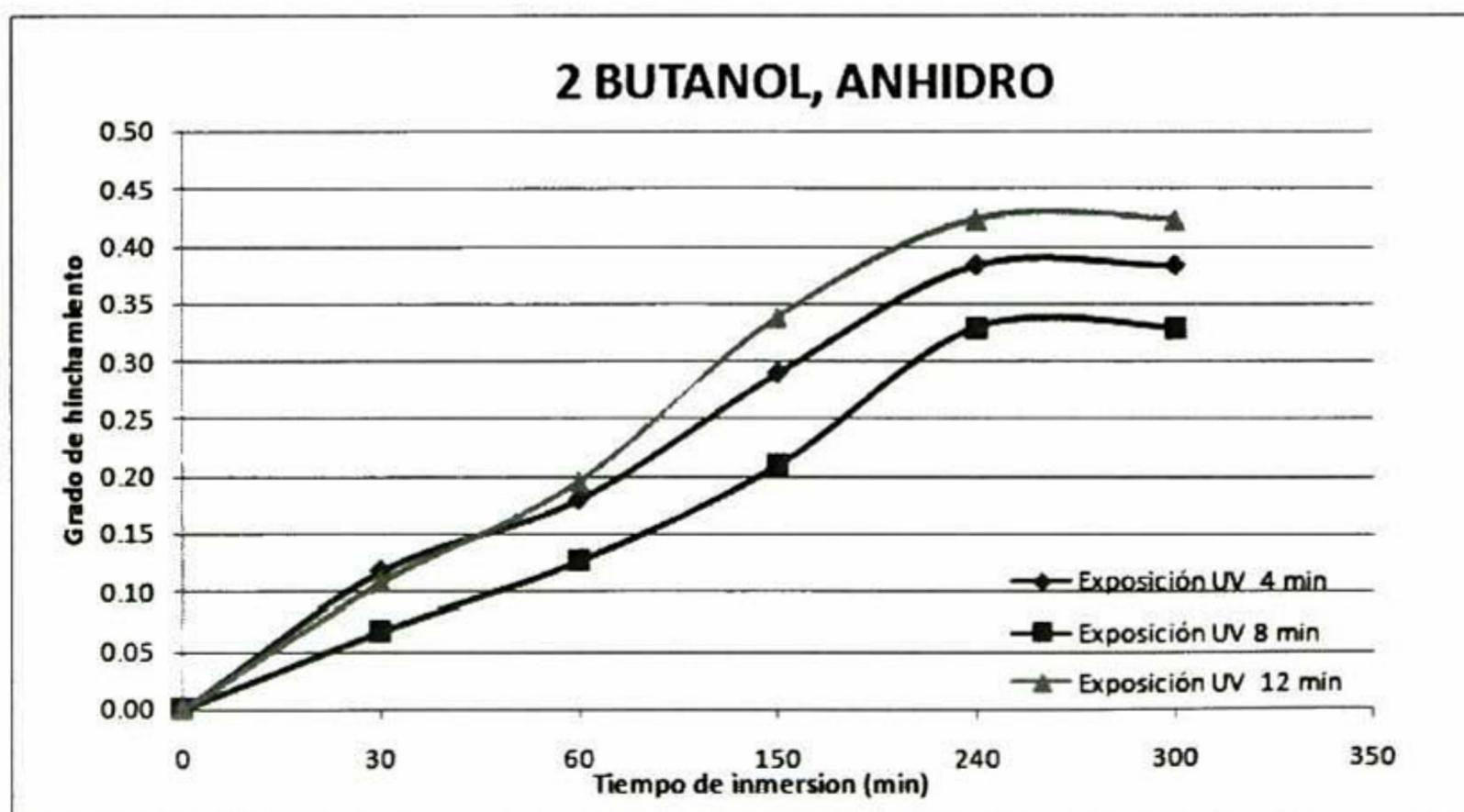


Figura 47 Cinética de hinchamiento del polímero en 2-Butanol 25 °C

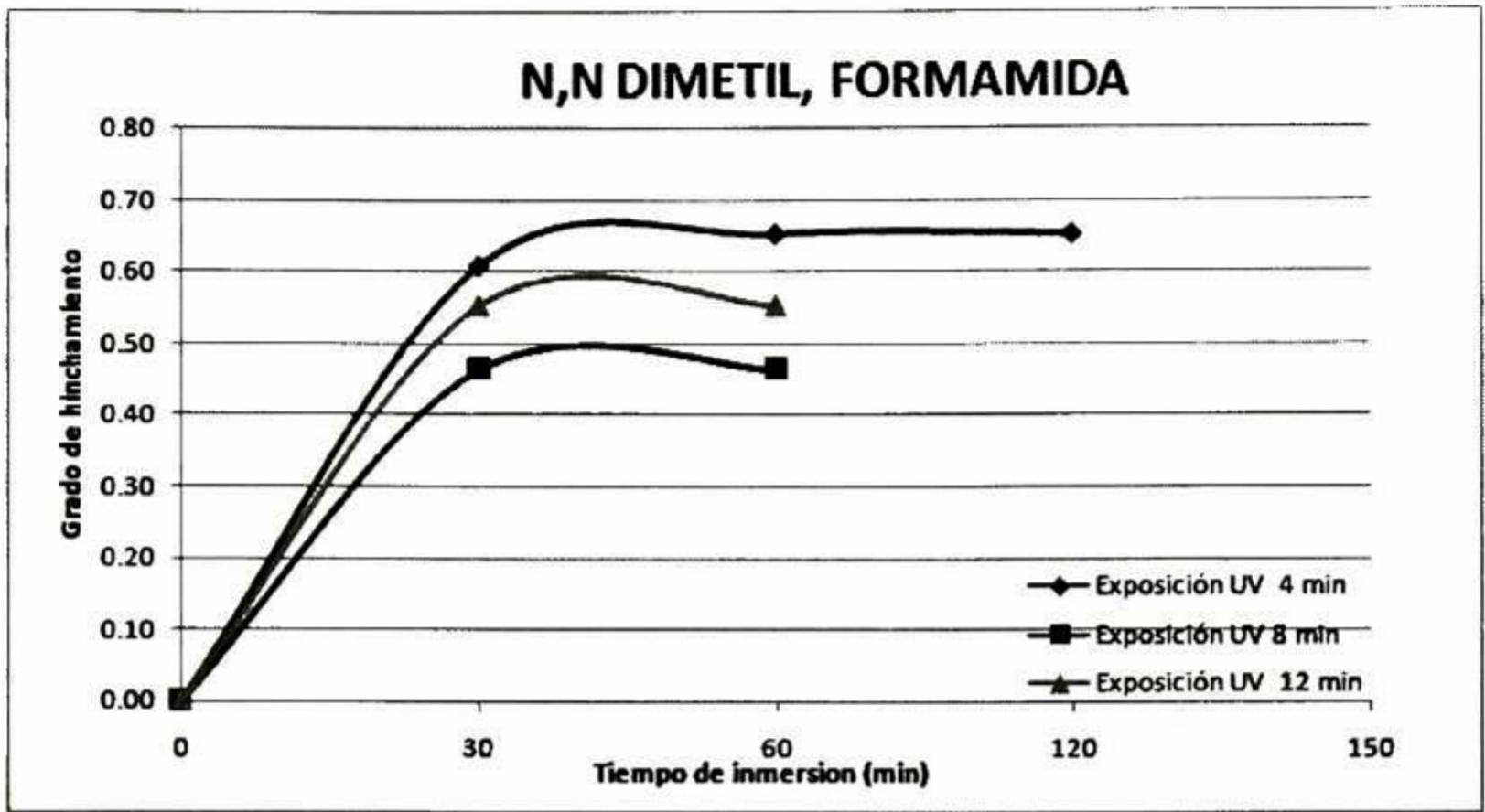


Figura 48 Cinética de hinchamiento del polímero en N, N, Dimetilformamida 25 °C

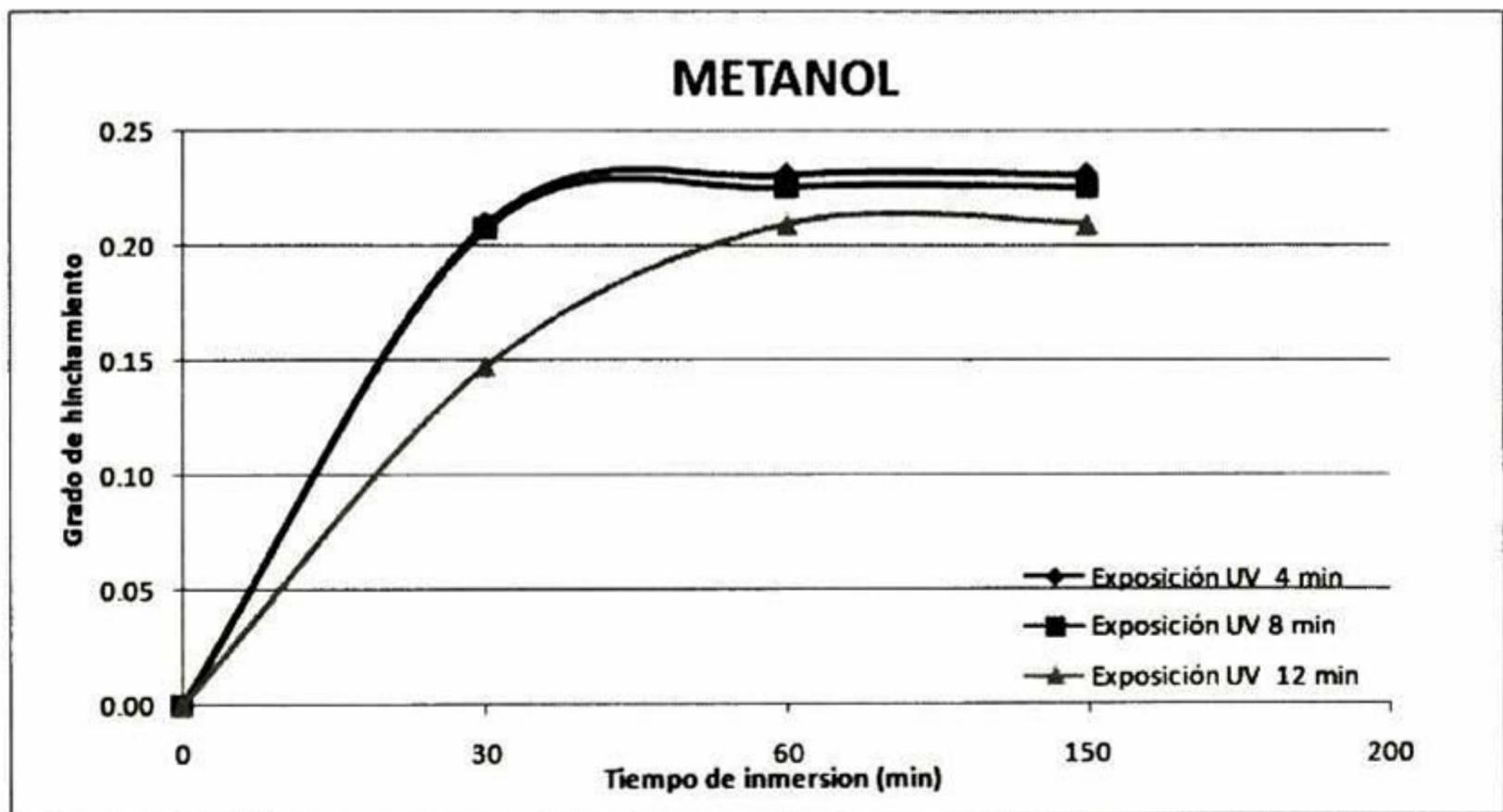


Figura 49 Cinética de hinchamiento del polímero en Metanol 25 °C

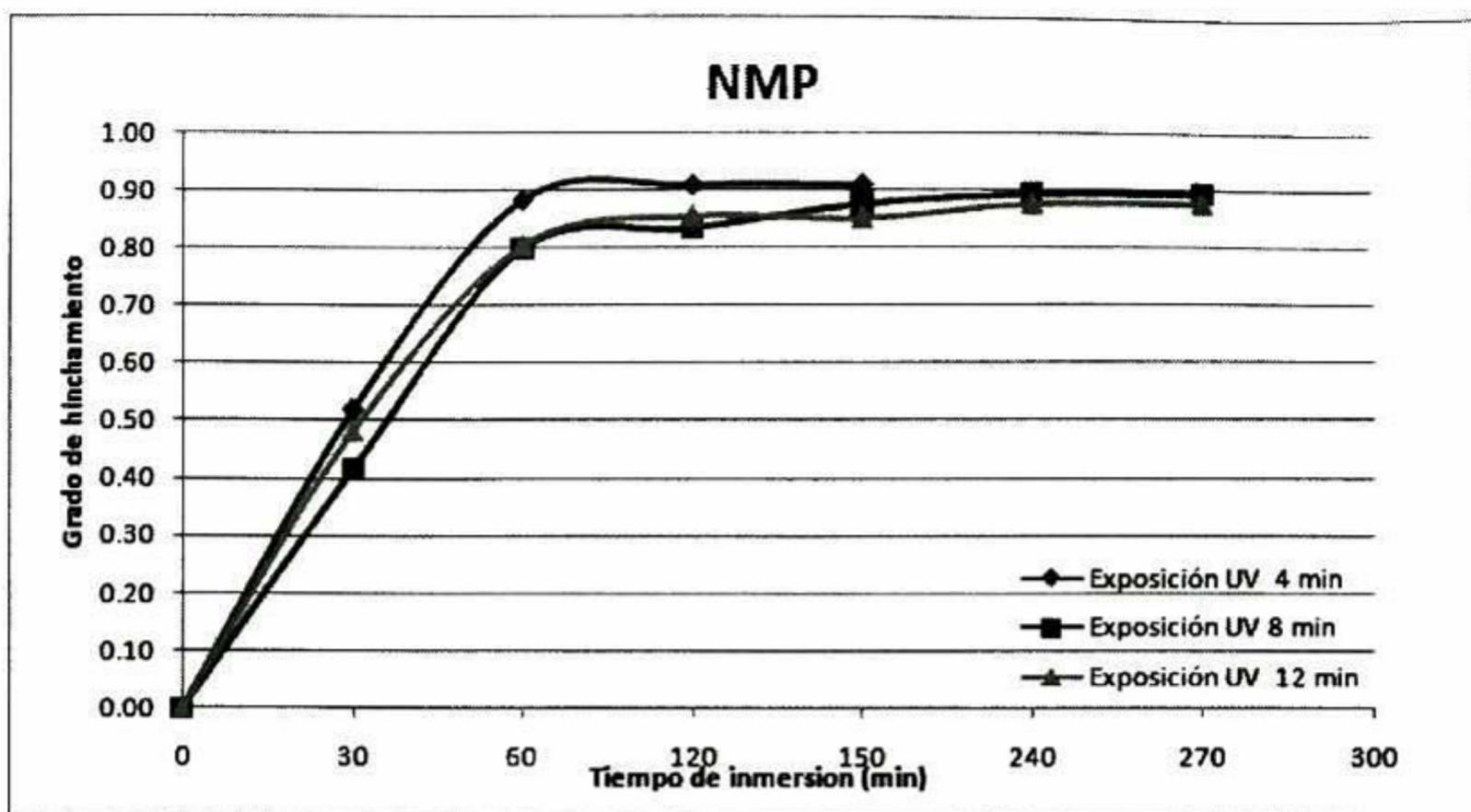


Figura 50 Cinética de hinchamiento del polímero en N-Metil pirrolidona a 25 °C.

De todas estas gráficas presentadas podemos concluir de manera general que:

De los solventes estudiados, seis de ellos muestran una mayor velocidad de absorción y por consecuencia, una mayor velocidad de hinchamiento cuando se somete a 4 minutos de exposición. Este resultado es el esperado, ya que a 4 minutos de exposición, podemos encontrar todavía cantidades significativas de resina sin polimerizar, esto hace que mas moléculas de solvente se incorporen a la matriz del polímero.

Por el contrario para exposiciones a 8 y 12 minutos y de acuerdo a la teoría, la velocidad de hinchamiento se hace más lenta. Esto se debe a que se ha disminuido la probabilidad de encontrar espacios no polimerizados por la larga exposición a la luz UV

Por otro lado, el tiempo de exposición a la luz ultravioleta después de los 4 minutos, no afecta de manera significativa la capacidad de hinchamiento del polímero. Los incrementos observados entre el polímero expuesto a 4 minutos y el de 12 minutos no superan el 10 % de diferencia.

Además, tomando como referencia que arriba de 8 minutos tenemos un buen nivel de curado, se realizó el mismo experimento a pero a los 12 minutos de exposición, esto con el fin de asegurar la polimerización. Este experimento se realizó a 25°C y 50°C con el fin de ver la variación de velocidad de hinchamiento pero con respecto al cambio de temperatura.

Las graficas resultantes se muestran a continuación.

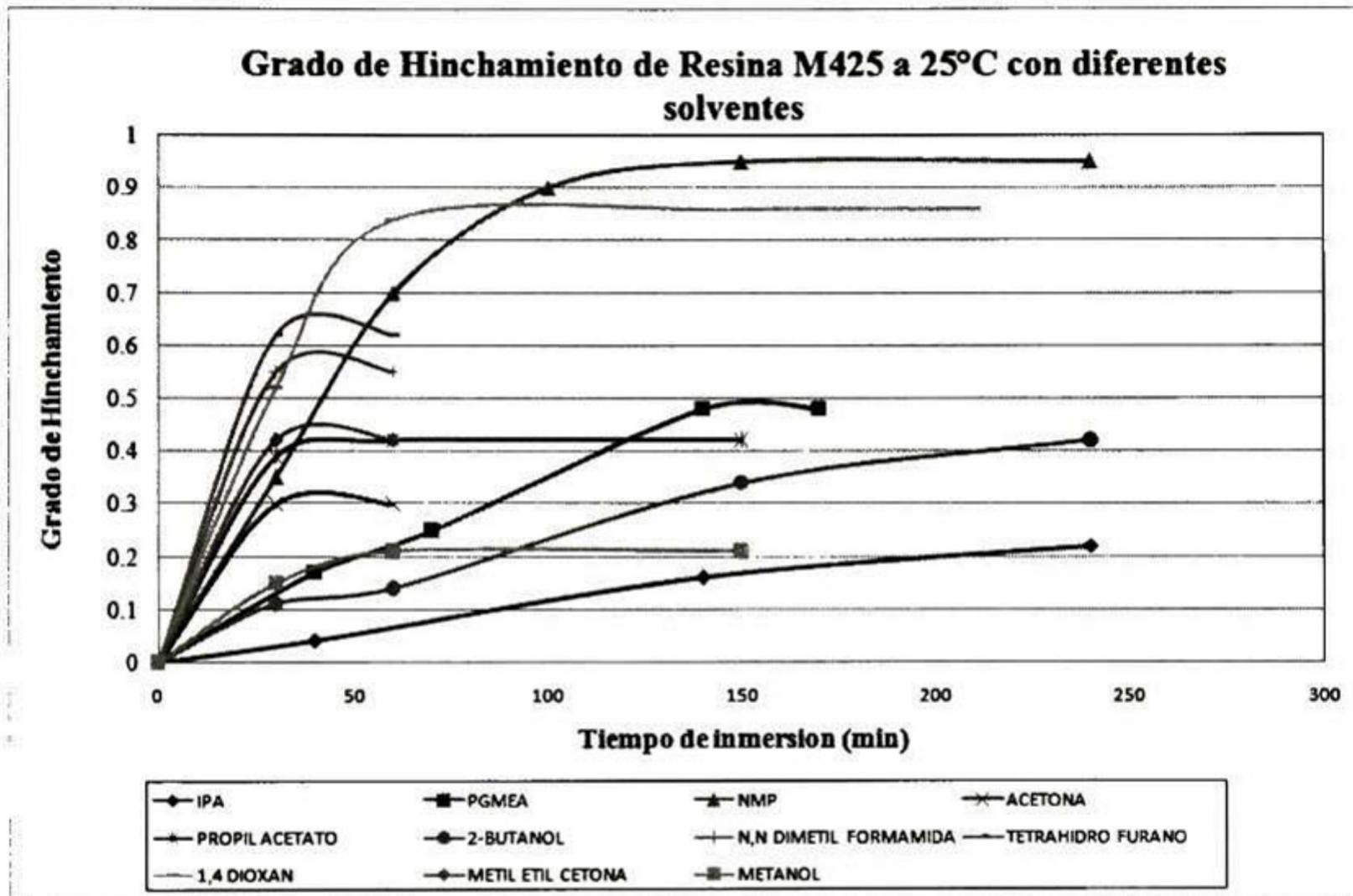


Figura 51 Valores de hinchamiento del polímero expuesto a 12 minutos en luz UV respecto al tiempo en distintos solventes a 25 °C.

La gráfica mostrada en la Figura 51 demuestra que el mejor solvente para el polímero obtenido es el N-Metil Pirrolidona. Este solvente hincha aproximadamente el doble de su volumen a las muestras de polímero.

Esta gráfica nos muestra además que hay solventes como el IPA, Butanol, PGMEA comúnmente utilizados en la industria electrónica no son óptimos para este tipo de proceso,

contrario a lo que comúnmente se ha creído. Aunque no se descarta su uso para la limpieza de otro tipo de contaminantes no necesariamente Acrilatos curados.

Otro solvente con buena capacidad de hinchamiento es el 1,4 Dioxan. Los alcoholes son muy pobres al momento de hinchar el polímero, incluyendo el PGMEA. También la acetona no es muy buen solvente para el polímero ya que los niveles de hinchamiento son no mayores a 30 %.

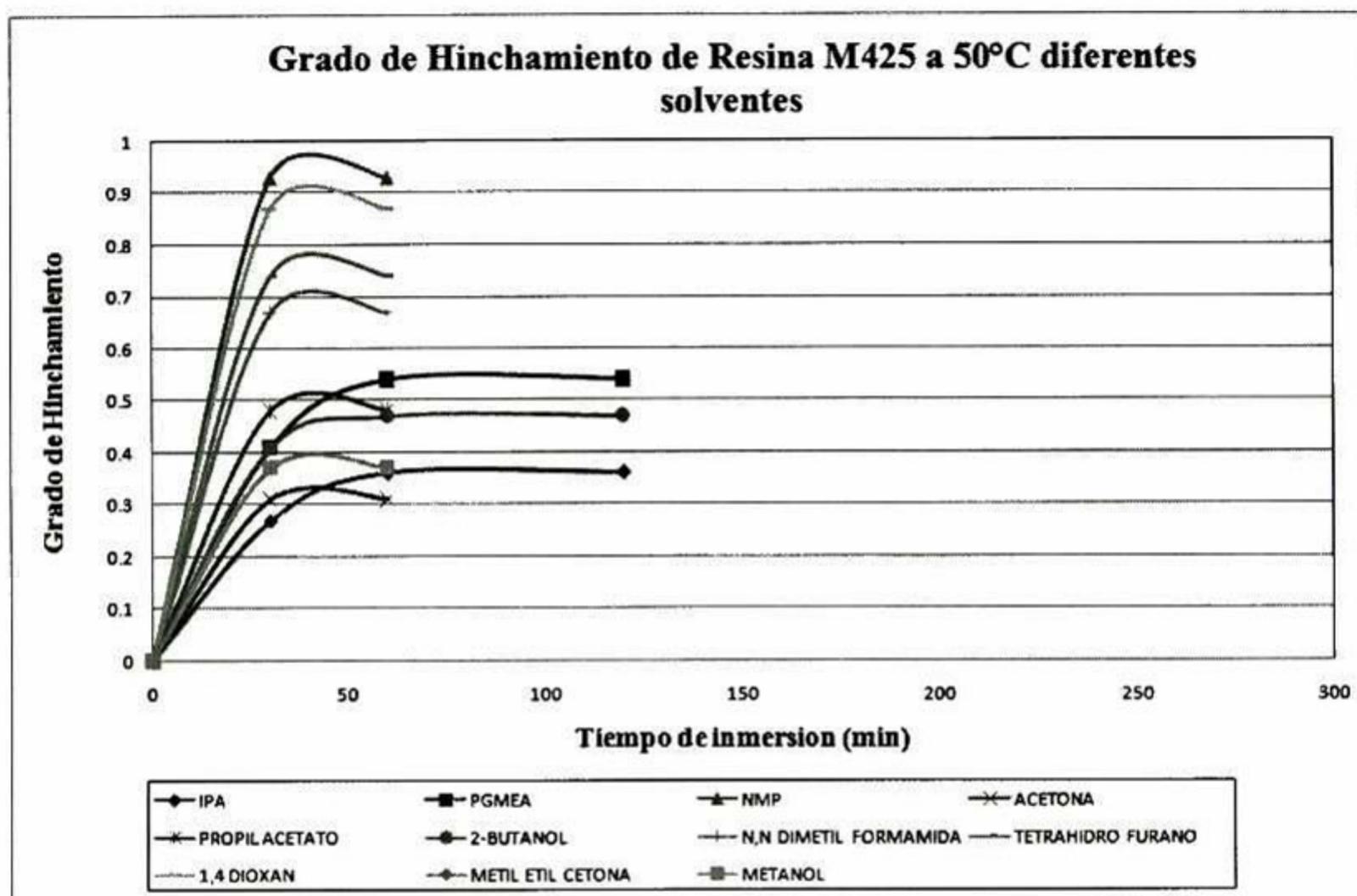


Figura 52 Valores de hinchamiento del polímero expuesto a 12 minutos en luz UV respecto al tiempo en distintos solventes a 25 °C.

El grado de hinchamiento obtenido con los diferentes solventes a 50 °C se muestra en la gráfica de la Figura 52. Como se puede observar, el comportamiento cambia muy poco respecto al que se obtuvo a 25 °C en el aspecto del solvente que mas grado de hinchamiento presenta, pero sí se ve una gran diferencia en cuanto a la cinética de hinchamiento (tiempo en que el polímero alcanza sus valores máximos una vez que es inmerso en el solvente).

Además se puede observar que el incremento en la temperatura acelera la propiedad de hinchamiento, por lo que esta propiedad será tomada para mejorar el proceso actual incrementando la temperatura.

Finalmente podemos afirmar que el NMP en estas nuevas condiciones también es el mejor solvente para este proceso.

Esta confirmación experimental, nos permitió proponer el cambio en el uso de los solventes para los procesos de remoción de resina curada, esto al final del proceso de Harmony.

Tomando en cuenta esta confirmación, se procedió a comparar el seguimiento de la reacción de polimerización de resina, basados en la obtención de espectros Raman, contra el seguimiento de la reacción, medido con la fracción de solubles no polimerizados a diferentes tiempos de curado.

Este estudio es abordado en la siguiente sección.

### 3.3.2 Comparación de seguimiento de reacción utilizando el método espectroscópico y el método de fracción de solubles.

Utilizando parte de los especímenes polimerizados a diferentes tiempos (0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 minutos) y utilizando la metodología para medición de grado de hinchamiento de la sección 2.2.3, pero ahora utilizando como solvente sólo el NMP, se procede a medir la cantidad de solubles residuales después de cada polimerización.

Los resultados de este estudio se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 14 Tabla de fracción de solubles de las muestras de resina expuestas a solvente NMP.

TABLA DE FRACCION DE SOLUBLES DEL POLIMERO						
Exposición (Min)	Peso inicial (grs.)	Peso máximo con solvente (grs.)	Peso seco (grs.)	Peso solubles (grs.)	Peso seco / Peso inicial (%)	Peso solubles / Peso inicial (%)
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0%	0.0%
1	11.0	18.7	7.5	3.5	68.1%	31.9%
2	13.1	24.1	10.2	2.9	77.9%	22.1%
4	14.2	28.0	11.2	3.0	78.9%	21.1%
8	10.5	19.4	9.3	1.2	88.9%	11.1%
12	16.6	30.5	15.0	1.5	90.8%	9.2%
16	14.8	28.1	13.4	1.4	90.5%	9.5%

La columna marcada como (Peso seco / Peso inicial (%)) nos muestra el % de material que es polimerizado a un tiempo de exposición definido, es decir, el solvente hinchará y removerá el material no polimerizado.

En contrapartida la columna marcada como (Peso solubles / Peso inicial (%)) nos indica el % de material removido por el solvente de la mezcla inicial.

Una vez calculados estos valores podemos compararlos como se muestra en la Figura 53.

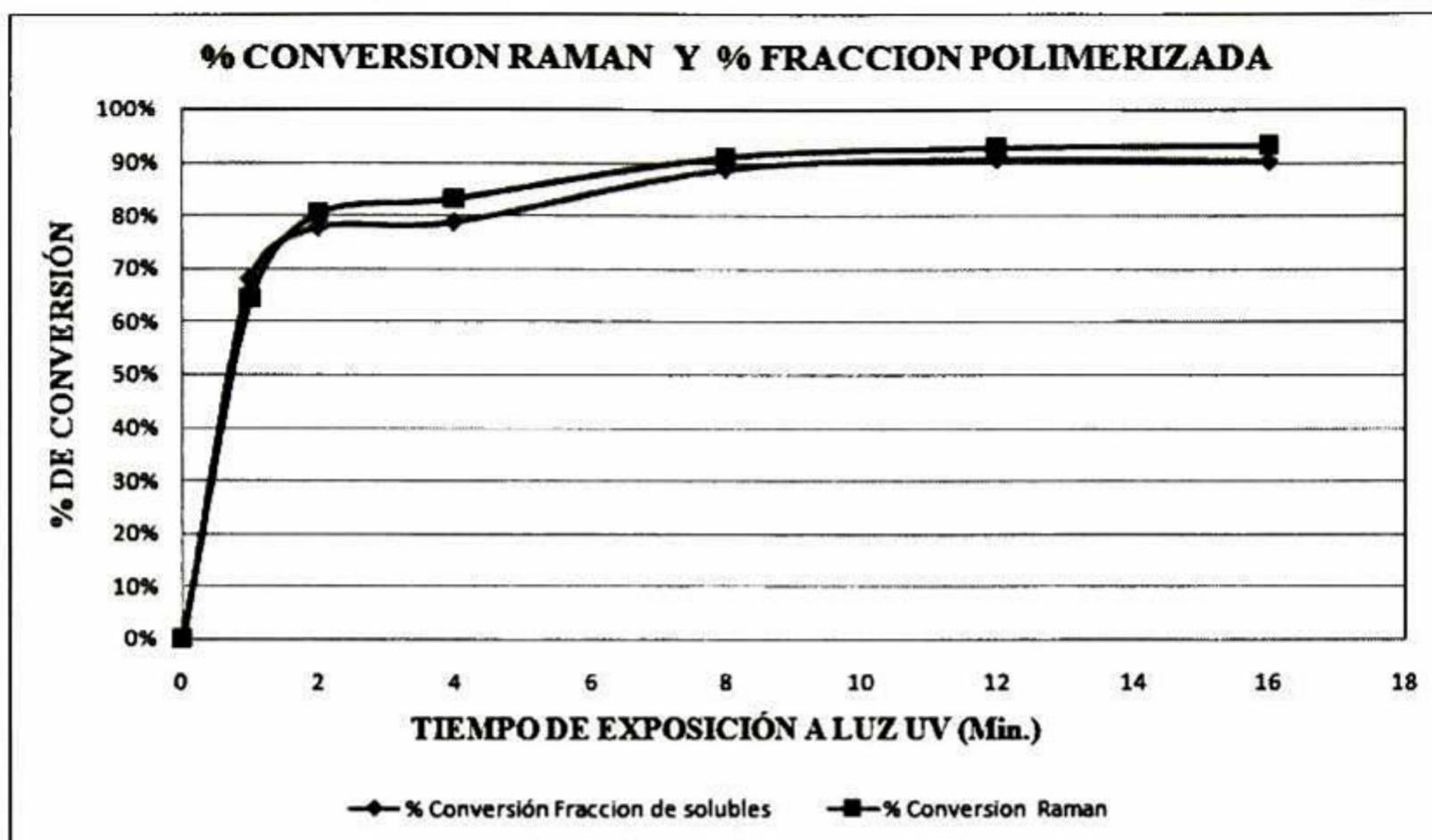


Figura 53 Gráfico de % Conversión Raman vs % Conversión por fracción de solubles.

La Figura 53, muestra las curvas del % de conversión tanto por el seguimiento de la desaparición del pico característico vía espectroscopía Raman mostrados en la Figura 40, comparada contra el % de conversión calculado por el método de fracción de solubles.

Es evidente la correlación que existe entre ambos métodos e indica que la cantidad de fracción de soluble del polímero, concuerda con la cantidad de dobles enlaces C=C presentes en un tiempo determinado.

Esta observación nos lleva a confirmar que el grupo funcional reaccionante en el sistema es el doble enlace del Acrilato, que se desdobra para formar enlaces sencillos C-C y así formar la red polimérica.

Finalmente, los resultados de pérdida de eficiencia (pérdida de yield) antes y después de la implementación del químico NMP en el equipo "Infinity Cleaner" son mostrados en la Figura 54.



Figura 54 Evolución de los cambios implementados en el proceso.

En esta grafica se presentan los resultados de inspección de cabezas magnéticas realizada por el cliente. Esta inspección es realizada a la entrada de sus materias primas en su planta.

El criterio inspeccionado es la contaminación por el lado del depositado, es decir el problema descrito con anterioridad en este trabajo de tesis. Podemos observar que los valores promedio de rechazo se encontraban por el orden del 4.5 promedio en los meses Enero 2006 a Mayo del 2007.

Como resultado de la investigación, se implementó la estandarización de tiempo de curado en un rango de 9 a 12 minutos así como la introducción de NMP como solvente en el proceso de remoción química en Junio del 2006. Se puede observar una disminución paulatina de los niveles de contaminación encontrados por el cliente hasta llegar a niveles aproximados de 0.01% en los primeros meses del 2007.

Es decir se logró una reducción aproximada del 4% que en términos económicos resulta en un ahorro anual del orden de los 600 mil dólares.

Este resultado sumado a las actividades de control de proceso, lograron una disminución importante en la pérdida de eficiencia y por tanto en la disminución de desperdicio (scrap) que como consecuencia redundó en ganancia para la compañía.

Adicional a esto y no menos importante, se logró una mejora en los índices de satisfacción del cliente.

## CAPITULO 4. CONCLUSIONES

La espectroscopía Raman fue utilizada exitosamente para el seguimiento de reacciones de polimerización donde se involucren rompimiento de enlaces C=C en la reacción. En el presente trabajo se obtuvieron datos congruentes con otros trabajos encontrados en la literatura, expuestos oportunamente a lo largo de esta investigación. Además, la investigación de los parámetros de Hansen ayudó a determinar y confirmar, que el uso del solvente NMP es el más apropiado para nuestro producto en calidad, costo, disponibilidad química y aspectos de seguridad.

Utilizando las condiciones actuales de intensidad de iluminación de las lámparas de luz UV ( $31 \text{ mW/cm}^2$ ), a partir de los 8 minutos de exposición a la luz ultravioleta, se logra una conversión de alrededor del 90 %, por lo que no es necesario la prolongación de la exposición hasta 12 o 16 minutos, lo que redundaría en una mejora en el tiempo de ciclo del proceso de polimerización.

También es posible reducir el nivel de intensidad a  $28 \text{ mW/cm}^2$  por 12 minutos y se obtendrá el mismo porcentaje de conversión que a  $31 \text{ mW/cm}^2$ , esto traería beneficio en la prolongación de la vida útil de las lámparas de mercurio.

Respecto a los datos obtenidos en las corridas de hinchamiento en distintos solventes quedó demostrada la eficacia del solvente N-Metil Pirrolidona respecto a los demás solventes estudiados.

También se concluyó, que reduciendo el tiempo de exposición a la luz ultravioleta se incrementa la capacidad de hinchamiento entre un 1 a 10 %. El valor óptimo del parámetro de solubilidad para el hinchamiento del polímero estudiado se ubica alrededor del 10%.

En un futuro se puede continuar con este estudio y proponer la modificación de la cantidad de iniciador en la fórmula del polímero, para lograr reducir el % de polímero que no reacciona y que se desperdicia. Así mismo, se pretenderá dilucidar y proponer el mecanismo de la reacción para comprender más a fondo la parte química y energética de la reacción.

### **Aplicaciones prácticas en el proceso de Harmony.**

Con este estudio fue posible determinar los tiempos óptimos de fotopolimerización, así como la determinación del mejor solvente y condiciones de tiempo y temperatura para el proceso de Harmony.

Es decir, mediante estos resultados nos damos cuenta del avance de la reacción respecto al tiempo y que desde los 8 minutos de irradiación del polímero en el Blanket expose, este llega prácticamente al máximo grado de polimerización, por lo que se podría reducir el tiempo de exposición optimizando así el tiempo de ciclo de esta operación.

Observamos también el efecto de la intensidad de las lámparas en el % de conversión de la resina a polímero y muestra que podemos usar potencias de las lámparas de UV de 28 mW en lugar de 31 mW, ya que en ambos casos se obtienen los mismos porcentajes de conversión del polímero, esto beneficiaría en el incremento de la vida útil de éstas lámparas.

Los gráficos realizados nos indican que la resina M425, una vez polimerizada no se disuelve con ningún solvente de los usados para este estudio y nos da una idea del comportamiento que tendrá un solvente en contacto con el poliacrilato, también confirma que el NMP es el mejor solvente para hinchar al polímero y que el PGMEA, la acetona y el IPA no ayudan en mucho. Esto se puede usar en el diseño de los sistemas de limpieza de los dispositivos fixtures en contacto con acrilato.

La gráfica de la Figura 51 es similar a la Figura 52 y nos indica que a altas temperaturas (50°C) el hinchamiento del polímero es más rápido, pero no mayor que a 25 °C. Esta gráfica sirve para poder estimar el tiempo de duración de un dispositivo fixture con acrilato, en la lavadora con NMP u otro solvente.

Utilizando estos análisis y parámetros óptimos se logró una reducción de pérdida de eficiencia de aproximadamente 4%

Como puntos pendientes para continuar con esta investigación se mencionan los siguientes: Se recomienda buscar otro polímero que cumpla con los requerimientos del proceso pero que sea soluble en solventes orgánicos, para eliminar el debondeo térmico y la operación mecánica de esta etapa del proceso.

También basado en los parámetros de Hansen, se debe buscar un mejor solvente o mezcla de ellos para el sistema, de tal manera que se logren hinchamientos mayores, que los conseguidos actualmente y que faciliten la remoción del polímero en el actual proceso, de forma más rápida y eficiente.

Esta investigación, se pretende sirva como base para futuros desarrollos en el área de Harmony, o en cualquier proceso de limpieza del área de FAB donde se involucre la eliminación de polímeros adheridos a los rows o sliders.

## BIBLIOGRAFIA

1. **Lin-Vien, Colthup, Fateley, Grasselli.**, The Handbook of Infrared and Raman Characteristic frequencies of Organic Molecules., Academic Press. 1991.
2. **Rodríguez Ferdinand.**, Principios de sistemas de polímeros., Manual moderno, 2° ed. 1984.
3. **Keaton, J.E.**, Vibrational Spectroscopy. 7 (1994) 2001-229.
4. **Salamote, Joseph C.**, Concise Polymeric Materials Encyclopedia., CRC Press. 1999.
5. **Jansen A, Johan. F.G.**, Macromolecules. 36 , 2003.
6. **Hiemenz, P.C.**, Polymer Chemistry, Marcel Dekker Inc. 1984.
7. **Brandrep, J. y Immergut, E.H.**, Polymer Handbook, Wiley& Sons, New York 1975.
8. **Paul, D.R., Newman, S.**, Polymer Blends, Academic Press. Inc. New York, 1978.
9. **González Núñez, Rubén.**, Tesis: Estudio de solubilidades de Redes Poliméricas., MC. 1988. UDG.
10. **Koenhen, D.M. and C.A. Smolders**, Journal Applied Polymer Science, 19, 1975.
11. **Chen S.A.**, J. Appl. Polym.Sci. , 15, (1971), 1247.
12. **Erman, B. y Flory, P.J.**, Macromolecules, 19, (1986), 2342.
13. **Miller-Chou B.A., J.L. Koenig.**, Prog. Polym. Sci., 28, 2003.
14. **Korsmeyer,R.W. , Lusting,S.R. y Peppas, N.A.**, J. Polym. Sci., 24, (1986), 395.
15. **Korsmeyer, R.W., Meerwall, E.V y Peppas, N.A.**, J. Polym. Sci., 24, (1986), 409.
16. **Lusting, S.R. y Peppas, N.A.**, J. Polym. Sci., 33, (1987), 533.
17. **Vrentas, J.S. y dudda, J.L.**, Encyclop. Polym. Sci. Eng., 5, (1986), 36.
18. **Crank, J.M.**, The Mathematics of Diffusion., Clarendon, University Press, Oxford (1975).
19. **Krishnan, R.S and R.K. Shankar.**, J. Raman Spectrosc., 10, (1981).
20. **McCreery, Richard L.**, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley Interscience, 2000.
21. **Skoog, Holler, Nieman.**, "principios de análisis instrumental" 5°ed.Mc Graw Hill., 2001.
22. **Barer, R., A.R.H. Cole and H.W. Thompson.**, Nature, 163 (1949), 198.
23. **Delhaye, M. and Dhamelinourt, P.**, J. Raman Spectroscopy., 3, (1975), 33.
24. **Rosasco, G, J., E.S. Etz and W.A., Cassatt**, Appl. Spectrosc., 29 (1975), 396.

25. **J.L , Alicia., D , Ornela. J.H.C, Robin, J., David, J.** Raman Spectroscopy., 35, 2004.
26. **Keaton, J.E.,** J. Vibrational Spectroscopy., 7 (1994) 2001-229.
27. **Mittal, K.L.,** Particles on Surface 2., Plenium Publishing Co. 1989.
28. **Keaton, E. , and Anthony S.B.,** Appl. Spectroscopy., 42, (1988), 2.
29. **Orozco Guareño Eulogio.,** Tesis: Nuevos desarrollos en el curado de resinas epóxicas con aminas. 1993. UDG.
30. **Nuñez Salinas Mario.,** Tesis: Estudio de Espectroscopía De Infrarrojo por Transformadas de Fourier de la copolimerización de la archilamida y N-N Metilenbisacrilamida en una microestructura fluida., 1998 UDG.
31. **Tai Y.Lee, Todd M. Roper, E.Jonsson.,** Macromolecules., 37, 2004.
32. **Santos , Juliana C.,MortonM.Reis,** Ind.Eng. Chem. Res, 43, 2004.
33. **R.M, Aurora., N.L Francisco. B.M Pilar.,** Tecnología Farmacéutica., VI Congreso SEFIG y 3º Jornadas TF. Universidad de Alcalá .Madrid. 2003
34. **D.O.Hummel.,** Atlas of polymer and plastics analysis, VCH Publishers 2º ed. 2, 1988.
35. **Lon J. Mathias, Bianca S.S., Matthieu A., Jean-Francois M.** Macromolecules., 37, 2004.
36. **Oihana E., Maider A., Marlon M.R. José M.A. and José R.L.,** Ind. Eng.Chem.Res. 44, 2005.
37. **Kenji O. Jir-Shyr C. Christopher K.O.,** Chem. Mater., 10, 1998.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. JUAN MANUEL FLORES ALCÁNTAR TITULADA: "ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN RESIDUAL POR RESINA ACRÍLICA EN LA MANUFACTURA DE CABEZAS MAGNÉTICAS PARA DISCOS DUROS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 26 DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DE 2008.



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006900