



Técnica de escritura directa con láser para la realización de sistemas de microfluídica

Damarys Serrano Velasquez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



U

UNIVERSITAT DE BARCELONA

B

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA
Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

Técnica de escritura directa con láser para la realización de sistemas de microfluídica

Damarys Serrano Velasquez

Memoria para optar al grado de Doctor

Barcelona, 2012



U

UNIVERSITAT DE BARCELONA

B

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA
Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

Técnica de escritura directa con láser para la realización de sistemas de microfluídica

Damarys Serrano Velasquez

Programa de doctorado: Física

Período: 2008 – 2011

Director: Juan Marcos Fernández Pradas

Memoria para optar al grado de Doctor

Barcelona, 2012

El presente trabajo se ha realizado en el Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universitat de Barcelona, como parte de los proyectos de investigación financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. Estos proyectos están enmarcados en el área del desarrollo de técnicas de escritura directa con láser para aplicaciones biomédicas y fabricación de microsistemas de análisis total.



*Este trabajo lo dedico:
A mi Dios, mis padres, mis hermanos, mis sobrinos
mi familia, mis amigos ♥ y al Profesor Pedro Cova*

AGRADECIMIENTO

Primeramente quiero agradecer a mi institución académica, la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, porque me brindó la oportunidad de ser parte de ella. Me siento feliz de formar parte de esta institución, la cual me abrió sus puertas y me dio la oportunidad de definir nuevos conceptos de vida, que más que alimentar mi espíritu científico, han enriquecido mi esencia humana.

A los Profesores José Luis Morenza y Pere Serra por darme un voto de confianza al permitir que formara parte del grupo de procesamiento con láser y aplicaciones biomédicas del Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universidad de Barcelona. Gracias por todos los conocimientos compartidos.

Al Profesor Juan Marcos Fernández Pradas, porque más que mi tutor, con su inteligencia y sensibilidad humana, me estimuló para completar mis estudios doctorales. De ahora en adelante, Juan Marcos, tendrá un reconocimiento especial en todos mis futuros logros académicos. Con mucho cariño, le ofrezco mi amistad, mi mayor respeto y admiración.

Al Profesor Arturo Lousa, muchas gracias, porque de un modo muy especial me ofreció su apoyo y cariño, haciéndome sentir como en casa.

A Mónica Colina, aunque ya forma parte del grupo de amigos a los que les dedico este trabajo, le agradezco de manera muy especial, porque de una manera incondicional me abrió las puertas de su corazón, brindándome su hospitalidad, amistad, haciendo más grata mi estadía fuera de mi tierra natal. Ella es un ejemplo vivo, de que existe esa familia especial, la cual se basa en los afectos, amistad y que va más allá de los lazos de sangre y los compromisos sociales.

Gracias a mis compañeros de estudios, profesores, personal de apoyo técnico y administrativo del Departamento de Física Aplicada y Óptica, por brindarme de manera incondicional su cariño y amistad, hasta el punto que varios de ellos se han convertido en grandes e inolvidables amigos.

En fin, agradecida de la vida porque me ha dado la oportunidad de compartir con seres muy valiosos, los cuales, cada uno desde su esencia entraron en mi corazón, llenándolo de bendiciones. En los momentos más difíciles estuvieron ahí y me ayudaron a levantarme y seguir con uno de mis más anhelados sueños, el cual en este momento lo estoy materializando con la presentación de mi trabajo doctoral.

Eternamente agradecida, Damarys Serrano....

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. MICROFLUÍDICA, FUNDAMENTOS Y APLICACIONES	5
1.1. Microfluídica	6
1.1.1. Fuerzas en fluidos a escala micrométrica	6
1.1.2. Fuerzas sobre biopartículas	9
1.1.3. Sistemas de microfluídica	10
1.2. Técnicas de fabricación de sistemas de microfluídica	12
1.2.1. Técnicas de microfabricación que hacen uso de técnicas de réplica	14
1.2.2. Escritura directa	21
1.3. Foturan®, vidrio fotoestructurable	28
1.3.1. Proceso de transformación del Foturan	32
1.3.2. Mecanismos de fotorreacción en el Foturan con radiación láser ..	36
II. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	41
2.1. Sistemas experimentales para la irradiación láser	42
2.1.1. Sistemas ópticos	42
2.1.2. Dispositivos y elementos ópticos	43
2.2. Procedimientos experimentales para la irradiación láser en el Foturan	51
2.2.1. Microcanales verticales	52
2.2.2. Microcanales horizontales	52
2.2.3. Microdepósitos	53
2.3. Tratamiento térmico	54
2.4. Ataque químico	55
2.5. Técnicas de caracterización	55
III. PROCESO DE FOTORREACCIÓN DEL VIDRIO FOTURAN CON LOS LÁSERES DE <i>nsUV</i> Y <i>fsIR</i>	59
3.1. Efecto de un haz láser de perfil gaussiano en la superficie del Foturan	60

3.2.	Proceso de fotorreacción del Foturan con radiación láser	63
3.2.1.	Dosis crítica	64
3.2.2.	Efecto acumulativo de la radiación láser	66
3.3.	Proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de <i>nsUV</i>	69
3.4.	Proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de <i>fsIR</i>	74
IV.	MICROESTRUCTURAS EN 3D FABRICADAS EN VIDRIO FOTURAN	81
4.1.	Microcanales verticales	82
4.1.1.	Análisis cualitativo	82
4.1.2.	Análisis cuantitativo	91
4.2.	Microcanales horizontales	103
4.2.1.	Análisis cualitativo	104
4.2.2.	Análisis cuantitativo	106
4.3.	Microdepósitos	112
V.	FABRICACIÓN DE UN SISTEMA EN 3D PARA APLICACIONES EN EL CAMPO DE LA MICROFLUÍDICA	119
5.1.	Diseño del sistema	120
5.2.	Fabricación del sistema en 3D	120
5.2.1.	Irradiación láser	120
5.2.2.	Tratamiento térmico	123
5.2.3.	Ataque químico	123
5.3.	Características del sistema	125
5.4.	Funcionamiento del sistema en 3D	128
5.5.	Aplicaciones del sistema en 3D.....	130
	CONCLUSIONES	139
	REFERENCIAS	143
	PUBLICACIONES	153

INTRODUCCIÓN

Los microsistemas de análisis total (μ -TAS) o mejor conocidos como *lab-on-a-chip*, son sistemas de microfluídica que concentran sobre un sólo substrato las funcionalidades de un laboratorio de análisis, incorporando en él una red de canales, de depósitos, de válvulas, de bombas y de microsensores. Las principales ventajas de estos microsistemas son su alta sensibilidad y velocidad de análisis usando poca cantidad de muestra y reactivos; además que permiten la automatización y estandarización de medidas de valores con errores mínimos, ya que con estos dispositivos se controlan las posibles fuentes de error humano.

La comercialización de los *lab-on-a-chip* principalmente está limitada porque sus beneficios no se pueden ofrecer a bajo costo. La fotolitografía, la impresión de contacto, el laminado, entre otras, son técnicas que convencionalmente se utilizan en la fabricación de sistemas de microfluídica. El modo de fabricación con estas técnicas consiste en la transferencia o impresión de motivos a partir del uso de máscaras o moldes de muy alta definición, los cuales posteriormente son apilados haciendo uso de procesos complicados de alineación. Por otro lado, estas técnicas tienen restricciones en cuanto al tipo de material que se utiliza. Tradicionalmente se ha utilizado el vidrio, debido a que éste proporciona una alta transparencia, baja fluorescencia, buena estabilidad con la temperatura y resistencia química [1]; así como una amplia gama de polímeros, los cuales cuentan con propiedades químicas y físicas que se ajustan a los requerimientos de los sistemas de microfluídica [2,3].

Existe otro grupo de técnicas agrupadas en el término escritura directa, con las que se pueden obtener motivos, sin el requerimiento de máscaras o moldes. A partir de ellas, se puede lograr una mayor variedad de motivos, con una más amplia gama de materiales, en comparación con las técnicas tradicionales de fabricación de sistemas de microfluídica.

Por todo lo antes expuesto, es por lo que actualmente se están centrando los esfuerzos para utilizar las técnicas de escritura directa con el fin de disminuir los costos de fabricación y mejorar los beneficios de los ya existentes sistemas de microfluídica.

Una técnica que se ha utilizado para la fabricación de los *lab-on-a-chip* es la escritura directa con láser (LDW). Con esta técnica se ha logrado fabricar sistemas de microfluídica en 2D y 3D. En el caso particular de los sistemas en 3D, el modo tradicional de fabricación se basa en la superposición de sistemas bidimensionales

obtenidos por el efecto del haz de un láser en la superficie de un material (LDW-2D). Este modo de fabricación se hace lento e introduce problemas de alineación en el sistema final en 3D. Es por ello que se ofrece una nueva modalidad de la escritura directa con láser para el desarrollo de sistemas de microfluídica en 3D, la LDW-3D. Con esta técnica se pueden obtener directamente motivos 3D focalizando el haz láser en el interior de un material, el cual debe ser transparente a la radiación que emite dicho láser. En el caso particular de los vidrios, a parte de las propiedades ya antes mencionadas, éstos deben contar con propiedades que permitan llevar a cabo el proceso de fabricación empleando la técnica LDW. Existe una clase de vidrio que reúne todas estas cualidades y pertenece a la familia de los vidrios cerámicos conocidos con el nombre de vidrios fotoestructurables (PSGCs por sus siglas en inglés, *Photostructurable Glass Ceramics*) [4].

“*The Aerospace Corporation*” [5], desarrolló un proceso de fabricación de sistemas de microfluídica que aprovecha los beneficios de la LDW-3D y de los PSGCs. Este proceso se basa en el efecto de la modificación estructural de ciertos materiales con radiación láser y se desarrolla en tres etapas: se inicia haciendo incidir un haz láser sobre el vidrio PSGC, luego éste es sometido a un tratamiento térmico y finalmente a un ataque químico con HF. El vidrio PSGC utilizado por ellos es conocido con el nombre comercial de Foturan® presentado por la Schott Glaswerke. La literatura ha reportado numerosos ensayos de fabricación de elementos y prototipos de sistemas de microfluídica, utilizando como herramientas láseres de nanosegundos [5, 6] y de femtosegundos [7-16].

Con el fin de contribuir al desarrollo de la escritura directa con láser en el campo de la microfluídica, la presente investigación tiene como principal objetivo, obtener un dispositivo prototipo de microfluídica para verificar la viabilidad de la aplicación de la técnica LDW-3D para la fabricación de este tipo de sistemas.

La memoria del trabajo está dividida en 5 capítulos:

En el capítulo I se presenta gran parte de los soportes teóricos de esta investigación, tales como los fundamentos físicos y tecnológicos de la microfluídica; así como las propiedades, características y aplicaciones del vidrio PSGC Foturan.

En el capítulo II se muestra la metodología experimental llevada a cabo en esta investigación. Se inicia con la descripción de los sistemas experimentales utilizados en cada una de las etapas para la fabricación de microestructuras en 3D con la técnica LDW-3D en Foturan, y se finaliza con la presentación de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los resultados.

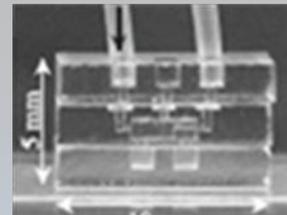
El capítulo III es de carácter teórico-práctico. En primer lugar, se presenta la descripción del efecto de un haz láser de perfil gaussiano sobre la superficie de muestras de Foturan, así como los modelos físicos que permiten determinar los parámetros involucrados en el proceso de fotorreacción de este tipo de radiación en el Foturan. En segundo lugar, se muestra parte de los resultados de esta investigación, específicamente, los valores de los parámetros que definen el proceso de fotorreacción de las radiaciones de un láser de nanosegundos con $\lambda = 355 \text{ nm}$ (*nsUV*) y de femtosegundos con $\lambda = 1027 \text{ nm}$ (*fsIR*) en muestras de Foturan.

En el capítulo IV se describe el proceso de fabricación de microestructuras en Foturan con la técnica LDW-3D, utilizando como herramienta los láseres de *nsUV* y *fsIR*. Se caracteriza y analiza cada una de estas microestructuras con el propósito de definir los parámetros tecnológicos para la fabricación de un sistema en 3D con posibles aplicaciones en el campo de la microfluídica.

Por último, para dar cumplimiento al principal objetivo de esta investigación, en el capítulo V se presenta el diseño y el proceso de fabricación de un sistema en 3D en Foturan con la técnica LDW-3D, utilizando como herramienta el láser de *fsIR*, y finalmente, se hace un estudio comparativo para definir las posibles aplicaciones del sistema en el campo de la microfluídica.

CAPÍTULO I

MICROFLUÍDICA, FUNDAMENTOS Y APLICACIONES



Este primer capítulo tiene como objetivo presentar algunos de los fundamentos físicos y soporte tecnológico de la microfluídica, así como también las propiedades, características y aplicaciones del vidrio fotoestructurable Foturan, por ser éste la base para la fabricación de un sistema con aplicaciones en el campo de la microfluídica, utilizando la técnica de escritura directa con láser en 3D.

1.1. Microfluídica

Se puede decir que ya para el año 1846 se realizaban investigaciones en el área de la microfluídica sin tener conocimiento de dicho concepto. Tal fue el caso del trabajo publicado por Poiseuille basado en el comportamiento de flujos por tubos capilares con diámetros entre 15 y 600 μm [17]. De ahí en adelante son muchas las investigaciones que se han desarrollado en este campo.

Debido a la particularidad de la microfluídica, algunos autores, entre ellos Whitesides [2], la consideran como un novedoso campo interdisciplinario científico-tecnológico, ya que según su visión, la microfluídica además de considerar principios físicos de la mecánica de fluidos y la electrostática para estudiar el comportamiento de pequeños volúmenes de líquidos ($10^{-9} - 10^{-18}$ l) que circulan por redes de microcanales de 10 a 100 μm de diámetro, aprovecha los beneficios que ofrecen la ingeniería de los microsistemas y la biotecnología para el desarrollo de sistemas de microfluídica. Otros autores, considerando la evolución acelerada de estos sistemas, proponen a la microfluídica como una tecnología emergente [18,19]. Más allá de decidir cuál de las visiones es válida, es importante mencionar que la evolución de la microfluídica ha estado fuertemente influenciada por el crecimiento acelerado de la tecnología, más que por los fundamentos físicos que la soportan, ya que éstos siguen siendo los mismos que le dieron su origen.

A continuación se presentan algunos de los fundamentos físicos y el soporte tecnológico de la microfluídica, específicamente las técnicas que hasta ahora se han utilizado para la fabricación de sistemas de microfluídica y algunas otras que están en proceso de desarrollo para tal fin.

1.1.1. Fuerzas en fluidos a escala micrométrica

Los sistemas de microfluídica aprovechan las ventajas que ofrece el uso y control de flujos a escala micrométrica, donde los fenómenos físicos difieren de aquellos que ocurren en la escala macroscópica. A medida que disminuyen las dimensiones de un microcanal, la relación superficie/volumen crece considerablemente, por lo que la viscosidad, tensión superficial y las fuerzas electrostáticas, comienzan a ejercer mucha influencia en el flujo, haciéndose despreciables los efectos de las fuerzas de la gravedad e inercial.

La mecánica de fluidos define varios números adimensionales que están asociados con las fuerzas que predominan en los flujos a escala micrométrica. Estos números pueden predecir la presencia o no de ciertos fenómenos en los fluidos. Particularmente para flujos que circulan por canales con diámetros del orden de los

micrómetros tienen relevancia el número de Reynolds (Re), el de capilaridad (Ca) y el de Péclét (Pe) [20-23]:

✓ **Número de Reynolds:** este número relaciona las fuerzas de inercia y de viscosidad, y se expresa como:

$$Re = \frac{\text{Inercia}}{\text{Viscosidad}} = \frac{v_s \rho d_h}{\mu}$$

Donde v_s es la velocidad característica del flujo, ρ la densidad del fluido, μ es la viscosidad dinámica del fluido y d_h es el diámetro hidráulico, el cual es dado por la relación:

$$d_h = 4 \frac{A}{P}$$

Donde A es el área de la sección transversal y P es el perímetro mojado. Para el caso de un canal de sección transversal circular, el diámetro hidráulico es considerado igual a su diámetro (d).

El número de Reynolds predice el carácter turbulento o laminar de un flujo. Para un valor de $Re > 2\,000$, el flujo será turbulento, en cambio para valores de $Re < 2\,000$, éste será laminar. En un sistema de microcanales, los valores del número de Reynolds son menores que 100 y en muchos casos menores que la unidad, por lo que los líquidos que fluyen por estos microcanales lo hacen de un modo laminar.

La figura 1.1 muestra de manera cualitativa la distribución de velocidades de un flujo tanto turbulento (izquierda) como laminar (derecha) en el interior de un microcanal. En el caso turbulento, la dirección del movimiento es impredecible, teniendo un carácter caótico. En cambio, el flujo laminar se caracteriza porque éste se mueve ordenadamente en capas cilíndricas dentro del microcanal, manteniendo un perfil de velocidad parabólico.



Figura 1.1. Dibujo esquemático del comportamiento de un flujo turbulento (izquierda) y flujo laminar (derecha) en el interior de un microcanal.

✓ **El número de capilaridad:** este número se obtiene de la relación entre la fuerza viscosa y la tensión superficial (γ) que actúa en la interficie entre un líquido y un gas, o entre dos líquidos que no se pueden mezclar y viene dado por la expresión:

$$Ca = \frac{\text{Viscosidad}}{\text{Tensión superficial}} = \frac{\mu v_s}{\gamma}$$

La figura 1.2 muestra el dibujo de un filamento líquido en el interior de un dispositivo “*flow focusing*” [23]. El valor del número de capilaridad predice si el filamento líquido se mantiene estable o se disgrega (formación de gotas) dentro del dispositivo. A medida que el filamento se extiende y llega a una sección angosta del dispositivo, el valor del número de capilaridad decrece y cuando alcanza valores críticos entre 0,1 y 0,01; la fuerza de tensión superficial rompe el filamento líquido, provocando la formación de gotas.

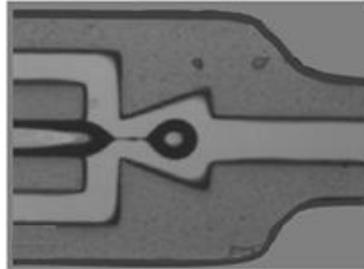


Figura 1.2. Dibujo esquemático de un filamento líquido en un dispositivo “*flow focusing*” [23].

✓ **El número de Péclet:** este número caracteriza las relaciones entre el movimiento convectivo y de difusión para fluidos que contienen más de una especie, y viene dado por la expresión:

$$Pe = \frac{\text{Convección}}{\text{Difusión}} = \frac{v_s l}{D}$$

Donde l es el largo del microcanal y D el coeficiente de difusión.

La figura 1.3 muestra un dibujo esquemático de un micromezclador en forma de T [20]. En este tipo de sistema, a partir del valor del número de Péclet se predice la cantidad de material que se puede llegar a mezclar.

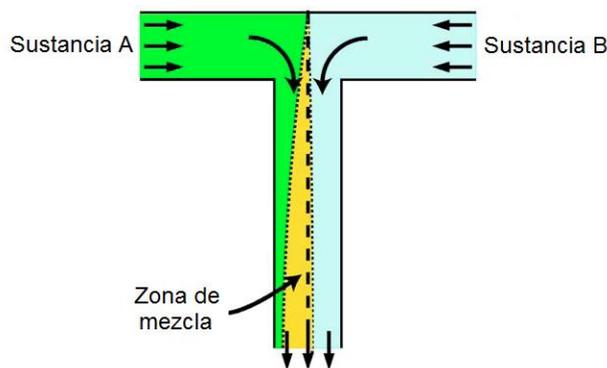


Figura 1.3. Dibujo esquemático del proceso de mezcla entre dos sustancias en un micromezclador en forma de T [20].

Para valores de $Pe > 1$, es poco probable la mezcla entre sustancias, ya que el tiempo de recorrido de éstas en el micromezclador es demasiado corto en comparación con el tiempo característico de la mezcla. En la práctica, por lo general

$v_s = 0,1 \text{ cm/s} - 1 \text{ cm/s}$ y $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, donde los valores más pequeños de ambos parámetros, corresponden a macromoléculas, como las proteínas. En este caso en particular, los valores del número de Péclet son mayores que 1. Sin embargo, existe una relación lineal entre el número de Péclet y la longitud de los microcanales (l), que permite que en la práctica se pueda controlar la cantidad de material que se desea mezclar, variando la longitud de los microcanales $\left(Pe_l = \frac{v_s l^2}{D} \right)$ [24].

1.1.2. Fuerzas sobre biopartículas

Cuando un flujo a escala micrométrica arrastra biopartículas (esporas, células, bacterias, virus, micropartículas, etc.), la velocidad que adquieren estas partículas depende de la resistencia que ofrece la viscosidad del fluido. Bajo esta condición, se puede controlar la velocidad de la biopartícula, bien sea cambiando la velocidad relativa del flujo o aplicando una fuerza externa al sistema flujo-biopartícula.

La diferencia de presión es uno de los mecanismos que más se utiliza para controlar el movimiento de un fluido a lo largo de un microcanal, como las microbombas de jeringa, utilizadas para generar flujos con un perfil de velocidad parabólico.

La aplicación de un campo eléctrico externo es otra forma que se utiliza para controlar el movimiento de los fluidos, como es el caso de la electroforesis. Ésta es una técnica con la que se separan las diferentes biopartículas cargadas presentes en una disolución, basándose en la relación masa/carga de las mismas. Para tal fin se aplica una diferencia de potencial DC entre los extremos del microcanal, el cual crea un flujo electroosmótico (se caracteriza porque es el mismo dentro de todo el microcanal, por lo que afecta de igual manera a todas las biopartículas) y provoca que las biopartículas cargadas se muevan hacia un extremo u otro del microcanal (movilidad electroforética) y que se vayan separando entre sí. Una variante de la electroforesis es la dielectroforesis [19], donde la separación es provocada por los efectos de polarización de un campo eléctrico no uniforme. La magnitud y dirección de la fuerza inducida por el campo eléctrico dependen de las propiedades dieléctricas de las biopartículas y el medio. Particularmente, en los sistemas de microfluídica, la dielectroforesis se logra a partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre electrodos colocados a lo largo de la pared de un microcanal.

La figura 1.4 muestra un esquema del proceso de separación por dielectroforesis, donde unas micropartículas se mueven en la dirección del campo eléctrico aplicado y otras en dirección contraria.

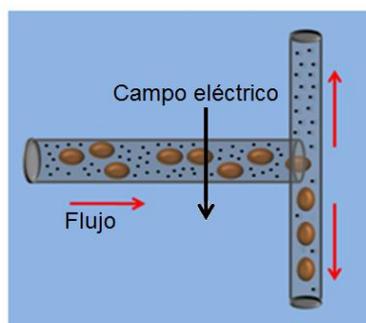


Figura 1.4. Dibujo esquemático de la separación entre partículas aplicando perpendicularmente un campo eléctrico a un flujo. Unas partículas se mueven en la dirección del campo y otras en dirección contraria.

La aplicación de campos eléctricos externos alternos o continuos en los sistemas de microfluídica, pueden producir un calentamiento causando efectos negativos y positivos en su funcionamiento [19]. Por ejemplo, cuando se aplica un campo eléctrico DC en microsistemas donde están involucrados procesos de electroósmosis, el campo puede provocar la deformación del perfil de velocidad electroosmótico del flujo. Este inconveniente da lugar a la disminución de la eficiencia de separación en electroforesis capilar y a la destrucción de partículas biológicas en sistemas de microanálisis de muestras. Sin embargo, en el caso de aplicar un campo eléctrico alterno, el calor generado puede ser utilizado para crear un flujo electrotérmico que favorezca el proceso de mezcla en micromezcladores.

1.1.3. Sistemas de microfluídica

En la década de los 70, el auge del silicio y su aplicación en la miniaturización de equipos convencionales de control y bombeo de flujo ofreció un gran aporte a la microfluídica. Una de las primeras aplicaciones de la tecnología de la microfluídica fue en el área de análisis molecular, específicamente en métodos microanalíticos con cromatógrafos de gases. Los primeros ensayos de miniaturización de estos sistemas se llevaron a cabo en la universidad de Stanford en el año 1979 [25].

En los años 80, la tecnología fotolitográfica y su aplicación en la fabricación de Sistemas Microelectromecánicos (MEMs, por sus siglas en inglés, *Micro Electro Mechanical Systems*) juega un rol muy importante en el campo de la microfluídica. Esta tecnología permitió extender la funcionalidad de los MEMs con la elaboración de microsistemas más complejos, combinando los elementos electromecánicos ya existentes con elementos de microfluídica, ópticos y biológicos. Los mayores avances alcanzados por la microfluídica en esta época fueron en el área de la biología molecular, específicamente en los procesos de secuenciación de ADN [2].

Ya en la década de los 90, se presenta un nuevo reto para la microfluídica; la fabricación de dispositivos capaces de detectar contaminación química y/o biológica. Estos microsistemas se emplearían como medio de defensa ante la amenaza de las armas químicas y biológicas generada después de la guerra fría [2].

Desde entonces, con el paso de los años, a los sistemas de microfluídica se les fueron añadiendo inteligencia y capacidad de control. La inteligencia avanza a la vez que los elementos electrónicos existentes en cada época, y el control, mejora con la presencia de dispositivos capaces de regular el paso de flujos dependiendo de las funciones del microsistema. Esta evolución dio origen a los actualmente conocidos microsistemas de análisis total (μ -TAS) o mejor conocidos "*lab-on-a-chip*" (laboratorio en un chip). Éstos son sistemas inteligentes miniaturizados que agrupan funciones sensoras, de proceso y/o actuación. La figura 1.5 muestra un dibujo esquemático del funcionamiento de un sistema *lab-on-a-chip* comparándolo con los procedimientos tradicionales llevados a cabo en un laboratorio de análisis de muestra.



Figura 1.5. Dibujo esquemático del funcionamiento de un sistema *lab-on-a-chip*.

Con los *lab-on-a-chip* se espera sustituir los tubos de ensayos y las pipetas por un dispositivo capaz de integrar funciones eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas, químicas y biológicas en un solo chip o en un módulo híbrido multichip, permitiendo a los científicos (bio)analíticos obtener resultados más rápidos, con más calidad y utilizando menos cantidad de muestra. Por lo general los *lab-on-a-chip* tienen una función específica, como por ejemplo, el análisis de muestras de células vivas. Sin embargo, muy recientemente se están desarrollando unos microsistemas conocidos con el nombre de "*hospital on-a-chip*", que a diferencia de los *lab-on-a-chip*, con ellos se pretende controlar múltiples funciones, como es el caso de realizar análisis de

muestras así como suministrar dosis de medicamentos. Estos dispositivos se están desarrollando con el soporte del proyecto “*Integrated enzyme-logic systems for “sense and treat” injured soldiers*” de la *Office of Naval Research*.

Como se ha podido apreciar, los sistemas de microfluídica obedeciendo las necesidades del hombre, han sobrepasado sus intereses iniciales, llegando a contribuir en el avance en áreas como la química, biología, biomedicina, biodefensa y microelectrónica, entre otras. La figura 1.6 muestra algunos de estos sistemas de microfluídica: sistema para análisis de células vivas (Fig. 1.6a), sistema de detección rápida de agentes biológicos patógenos (Fig. 1.6b) y parte del sistema sensor de un “*hospital on-a-chip*” (Fig. 1.6c).

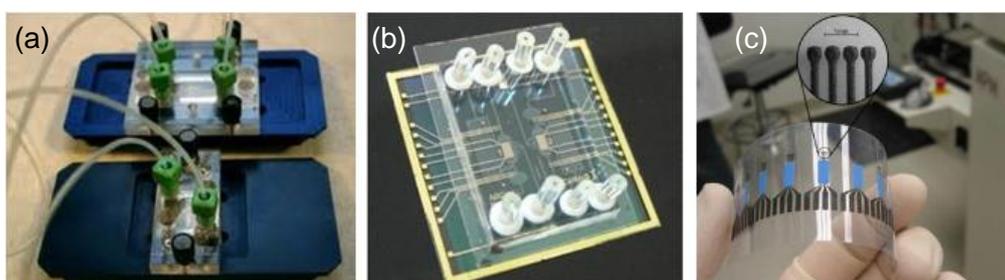


Figura 1.6. Imágenes de algunos sistemas de microfluídica: (a) detector de células vivas, (b) detector de agentes biológicos patógenos y (c) parte del sistema sensor de un “*hospital on-a-chip*”.

1.2. Técnicas de fabricación de sistemas de microfluídica

A partir de la tecnología de miniaturización basada en el silicio se desarrollaron los primeros sistemas de microfluídica. Sin embargo, el hecho que el silicio es un material poco versátil, que exige una elevada inversión tanto en infraestructura como en coste, impulsó la investigación hacia el área de nuevos materiales, y a su vez, al inmediato desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de microsistemas.

La industria microelectrónica adoptó el término MST (*Micro Systems Technology*) para describir las tecnologías de miniaturización de sistemas basados en silicio, pero luego algunas compañías americanas emplearon el término MEMs para definir estas tecnologías. Algunos autores, entre ellos Brinksmeier [26], en sus propuestas de clasificación de las técnicas de microfabricación, consideran que los MEMs no están en un mismo nivel de clasificación que los MST, sino que son considerados como un subgrupo de éstos, tal como se aprecia en la figura 1.7. Brinksmeier hace una primera distinción entre las técnicas según su origen: técnicas MST y las de Micro Ingeniería (*Micro Engineering Technologies*, MET). Las técnicas MST agrupan los métodos de fabricación de sistemas MEMs y sistemas Micro Opto Electro Mecánicos (MOEMS, *Micro Opto Electro Mechanical Systems*) y las MET reúnen todos aquellos procesos utilizados para la fabricación de componentes, moldes

y superficies microestructuradas de elevada precisión, como por ejemplo el micromecanizado mecánico.

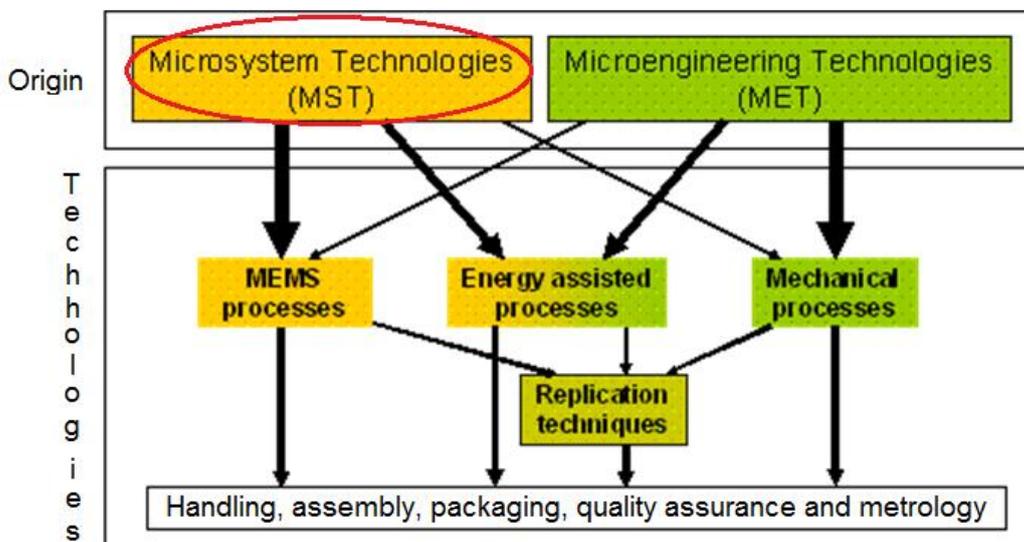


Figura 1.7. Clasificación de las técnicas de microfabricación según Brinksmeier [26].

A su vez, Brinksmeier propone cuatro grupos que reúnen técnicas de fabricación, independientemente de su origen: (1) **Procesos de sistemas micro electromecánicos MEMs** (litografía, micromecanizado de silicio), (2) **Procesos asistidos por energía** (haz láser, de iones, de electrones y electroerosión), (3) **Procesos mecánicos** (mecanizado con diamante, microfresado y microrectificado) y (4) **Técnicas de réplica** (estampado, inyección, moldeado); además un **quinto grupo** que reúne la metrología, el ensamblado y la manipulación del microsistema, el cual, es común para cualquier técnica de microfabricación.

Considerando la propuesta de clasificación de Brinksmeier y que los sistemas de microfluídica son parte de la tecnología de los MST, a continuación se presenta una propuesta de clasificación de las técnicas de fabricación de sistemas de microfluídica considerando: (a) tanto aquellas técnicas que hasta ahora se han utilizado para la fabricación de sistemas de microfluídica como aquellas que están en vía de desarrollo para tal finalidad y (b) se considera el término “escritura directa” para hacer una distinción entre las técnicas que no requieren el uso de técnicas de réplica con aquellas que sí requieren de éstas. La figura 1.8 muestra un esquema de la propuesta de la clasificación de las técnicas utilizadas para fabricación de sistemas de microfluídica.

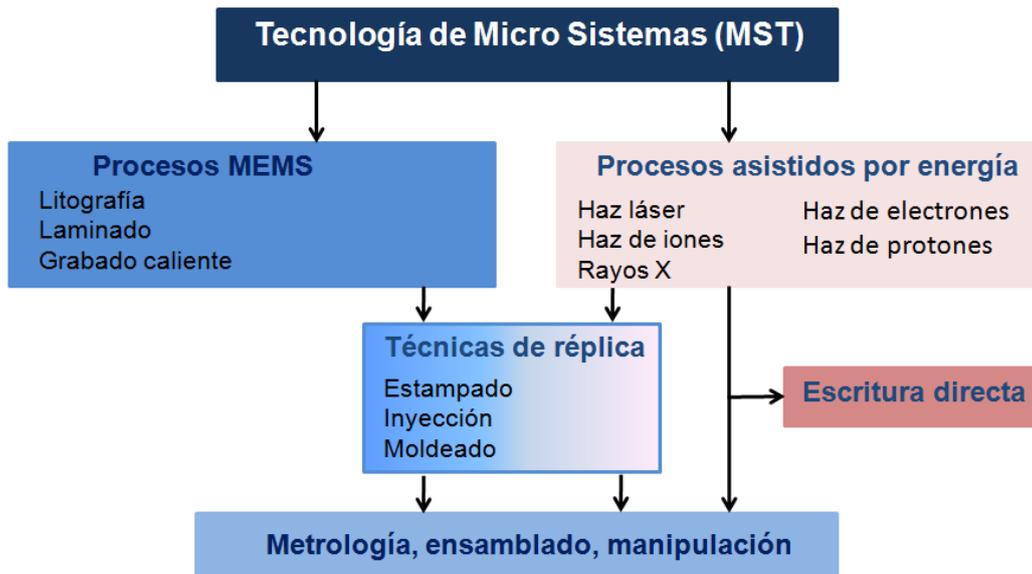


Figura 1.8. Propuesta de clasificación de las técnicas de fabricación de sistemas de microfluídica.

A continuación se describen algunas técnicas de microfabricación con aplicaciones en el campo de la microfluídica.

1.2.1. Técnicas de microfabricación que hacen uso de técnicas de réplica

✓ Fotolitografía

La fotolitografía conocida también como litografía óptica es la técnica más utilizada en la tecnología de microsistemas. Ésta se basa en la transferencia de un patrón desde una fotomáscara (retícula) a la superficie de un sustrato (silicio, vidrio, plástico y metales). La figura 1.9 muestra la descripción del proceso de fabricación con la fotolitografía. El proceso se inicia depositando una capa de metal conductor de varios nanómetros de grosor sobre un sustrato (Fig. 1.9a). Se aplica sobre la capa metálica una capa de fotoresina y luego se somete a un calentamiento ligero, esto con la finalidad de fijar la resina al sustrato (Fig. 1.9b). Seguidamente se interpone una placa (fotomáscara) entre el sustrato con la resina y una fuente de luz (generalmente UV) (Fig. 1.9c). La fotomáscara debe tener áreas opacas y transparentes con el patrón que se desea imprimir, con el fin que sólo algunas partes de la fotoresina queden expuestas a la luz, y ésta quede grabada en la fotoresina (Fig. 1.9d). Se aplica un ataque químico para eliminar las partes de la capa metálica que no están cubiertas por la máscara de fotoresina (Fig. 1.9e). Por último, se eliminan los restos de la fotoresina, utilizando ácido nítrico u otro ácido (Fig. 1.9f).

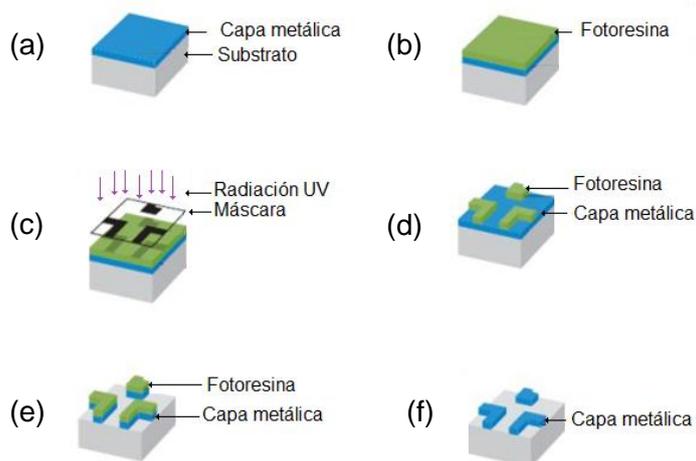


Figura 1.9. Dibujo esquemático del proceso de fabricación con la fotolitografía: (a) depósito de la capa metálica, (b) depósito de la capa de fotoresina, (c) colocación de la máscara, (d) grabado de la máscara en la fotoresina, (e) grabado de la máscara en el metal y (f) limpieza de la fotoresina sobrante.

Dependiendo de la fuente de luz utilizada en la fotolitografía, varían las dimensiones de las microestructuras. La tabla 1.1 muestra los tipos de fotolitografía indicando la fuente de luz utilizada, así como las resoluciones que se pueden alcanzar a partir de cada una de ellas [27].

Característica de la técnica		λ (nm)	Resol. (nm)
Lámpara de mercurio	Línea G	400	436
	Línea I	300	365
Láser	KrF	248	180
	ArF	193	100
	F ₂	157	70
Litografía de inmersión	(Generalmente Láser ArF)	193	35
Litografía ultravioleta extremo (EUV)		13	45

Tabla 1.1. Tipos de fotolitografía según la fuente de luz utilizada [27].

Con la aplicación de la técnica de fotolitografía se han logrado fabricar microestructuras en 2D. En el caso de querer fabricar estructuras en 3D, es necesaria la complementación con otras técnicas, como por ejemplo el laminado.

El laminado es una técnica de sellado que tiene una tradición bastante larga en el desarrollo de circuitos impresos. Esta técnica de sellado consiste en colocar sobre una capa o estructura una película adhesiva de PET (Polietileno Tereftalato) de un grosor de 30 μm y cubierta con una capa de adhesivo fundido (5 -10 μm), aplicando presión con un rodillo caliente. En principio, es una técnica bastante simple, sin embargo hay que seleccionar adecuadamente los parámetros de laminación para

tener un sellado completo. La figura 1.10 muestra un microcanal fabricado con un material polimérico conocido con el nombre de SU-8, combinando las técnicas de fotolitografía y laminado [28].

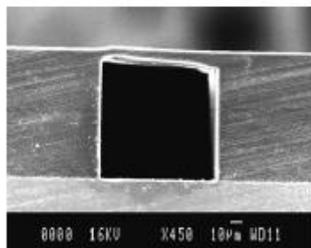


Figura 1.10. Imagen de microscopía electrónica de un microcanal fabricado con SU-8 utilizando la combinación de la técnica de fotolitografía y laminación [28].

Con la finalidad de mantener la litografía como técnica vanguardista para la fabricación de moldes y grabados, se han desarrollado otras técnicas de litografía que superan las resoluciones ofrecidas por la litografía tradicional. Estas técnicas se agrupan en el término conocido como nanolitografía. Dentro de este grupo se encuentran la litografía por rayos X, haz de electrones, de iones y protones. Estas tres últimas técnicas tienen la particularidad que son consideradas por algunos autores como técnicas de escritura directa, ya que no sólo se utilizan para la fabricación de moldes litográficos sino que permiten fabricar en forma directa grabados en 2D y 3D en la superficie de sustratos sin el requerimiento de máscaras.

La figura 1.11 muestra un dibujo de la distribución de energía de un haz de protones (2 MeV), de iones (50 keV), de electrones (50 keV) y rayos X en polimetilmetacrilato (PMMA). La imagen correspondiente al haz de protones se obtuvo por un programa de simulación “*Stopping and Range of Ions in Matter*” (SRIM) y el haz de electrones, con un programa conocido con el nombre de CASINO [29].

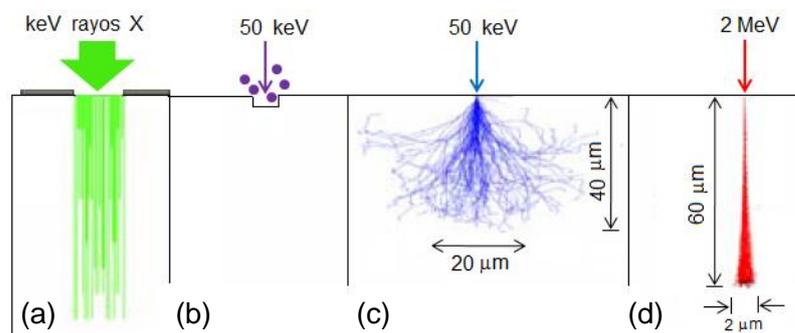


Figura 1.11. Dibujo esquemático de la distribución de energía en un material polimérico PMMA de: (a) rayos X; (b) haz de iones; (c) haz de electrones (programa CASINO) y (d) haz de protones (programa SRIM) [29].

En esta figura se puede apreciar cómo interactúan las diferentes fuentes de energía en el material polimérico. El haz de iones logra actuar de manera controlada en la superficie del material, por lo que no requiere del uso de máscaras a diferencia

de trabajar con los rayos X, que sí requieren de éstas. El efecto del haz de electrones, es superficial, ya que entra al material con un alto nivel de energía pero se va dispersando a medida que penetra en éste. Debido a las propiedades de los electrones y a la posibilidad de enfocar el haz electrónico en un pequeño diámetro para barrer un área específica, con éste tipo de haz tampoco se necesita de máscaras durante el grabado sobre un material. El haz de protones tiene la propiedad de entrar al material con un nivel bajo de energía y ésta va aumentando a medida que profundiza en el material. En este caso, la dispersión del haz es muy poca en comparación con el comportamiento del haz de electrones. Esta característica del haz de protones provoca fuertes modificaciones en el interior del material, lo que permite su aplicación para la fabricación de microestructuras en 3D [29-31].

A pesar que con las técnicas de nanolitografía se pueden obtener resoluciones de unos pocos nanómetros, su aplicación para la producción en masa aún requiere de mucho esfuerzo. Por ejemplo, no son tecnologías de bajo costo, son poco adecuadas para modelar superficies no planas, sólo son directamente aplicables a un conjunto limitado de materiales, y a la vez requieren del complemento de otras técnicas.

La tabla 1.2 muestra un resumen de las características de las litografías por rayos X, haz de electrones, de iones y de protones.

Característica	Rayos X (X-Ray)	Haz de Electrones (Electron Beam)	Haz de Iones (Ion Beam)	Haz de protones (Proton Beam)
Proceso	Se utilizan máscaras	Escritura directa	Escritura directa	Escritura directa
Aplicaciones	Moldes	Moldes Grabado directo	Moldes Grabado directo Depósito de material.	Moldes Microestructuras en 2D y 3D.
Material	Polímeros	Polímeros	Polímeros Metales	Polímeros Semiconductores Vidrios

Tabla1.2. Algunas técnicas nanolitográficas empleadas para la fabricación de moldes y grabados con dimensiones inferiores a los 70 nm.

✓ **LIGA**

La LIGA por sus siglas en alemán *Lithographie-Galvanoformung-Abformung*, es una técnica con la que se pueden obtener estructuras o moldes de 1mm de espesor. El proceso se desarrolla en varias etapas: primero se obtiene un molde de fotoresina de PMMA (espesor de 100 µm a 3 mm) utilizando por lo general litografía de rayos X. Luego se realiza un proceso de galvanizado para rellenar el molde con un metal, hasta obtener un bloque metálico. El bloque se separa mecánicamente del molde y mediante un proceso de mecanizado por descarga eléctrica (electroerosión) se llega a su forma

definitiva. Después de un proceso de iluminación se eliminan los restos de la fotoresina. Con el molde metálico se pueden llegar a fabricar piezas por estampado o inyección.

Unas variantes de la técnica tradicional LIGA, son la UV-LIGA y la IB-LIGA, donde básicamente la diferencia está en la fuente utilizada en el proceso litográfico. En estos casos, se logran obtener moldes con dimensiones inferiores a 100 μm . La figura 1.12 muestra una imagen de microscopía electrónica de una serie de microcanales obtenidos por la técnica UV-LIGA [32].

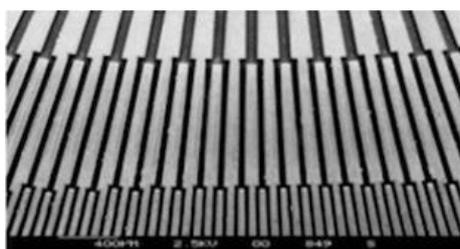


Figura 1.12. Imágenes de microscopía electrónica de una serie de microcanales fabricados por la técnica LIGA [32].

✓ **Litografía suave**

La litografía suave (*Soft Lithography*) es una técnica no fotolitográfica, que reúne una serie de métodos para fabricar o replicar microestructuras a partir de sellos, moldes y fotomáscaras. Entre los métodos que más se han utilizado en el campo de la microfluídica están el “*Contact Printing*” y el “*Capillary Molding*” [33]. La tabla 1.3 muestra un resumen de ambos métodos.

Características	<i>Contact Printing</i>	<i>Capillary Molding</i>
Moldes	Molde suave PDMS (Polidimetilsiloxona) PDMS fuerte (h-PDMS)	PDMS Molde rígido y flexible (PUA)
Resolución (nm)	~ 500 ~ 50 (h-PDMS)	~ 50 (PUA)
Aplicaciones	Fabricación de canales Grabado directo de moléculas biológicas	Fabricación de canales Fabricación de micro/nano estructuras en 2D.
Proceso	<p>Material disuelto en un solvente</p> <p>Molde PDMS</p> <p>Material</p> <p>Secado del solvente</p> <p>Sustrato</p> <p>Contacto del molde con el sustrato</p> <p>Separar el molde del sustrato</p>	<p>Molde PUA o PDMS</p> <p>Sustrato</p> <p>Recubrimiento con material polimérico</p> <p>Contacto del molde con el sustrato</p> <p>Tratamiento térmico o radiación UV</p> <p>Separar el molde del sustrato</p>

Tabla 1.3. Métodos de litografía suave para la fabricación de micro/nano estructura.

La figura 1.13 muestra una imagen de un sistema integrado de microcanales (cada microcanal tiene un ancho de 600 μm , profundidad de 50 μm y de largo 15 mm) fabricado por el método *capillary molding* [34].

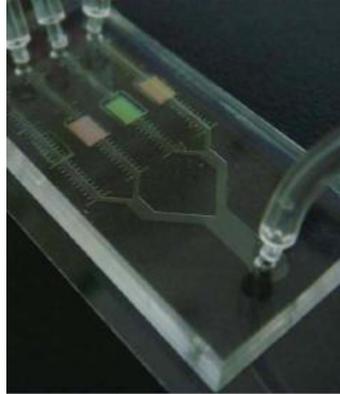


Figura 1.13. Imagen de un sistema integrado de canales fabricados por el método *capillary molding* [34].

✓ **Litografía holográfica**

La litografía holográfica (*Holographic Lithography*, HL) es una técnica que consiste en obtener un patrón tridimensional, formado por nanoestructuras periódicas, logradas al hacer incidir sobre una fotoresina o un material monocristalinos (diamante o silicio), cuatro haces coherentes que surgen de la división de un haz láser. Inicialmente el proceso de recombinación de los haces sobre la fotoresina se realizaba mediante un complejo sistema de espejos, el cual generaba complicaciones en la técnica HL. En la actualidad este inconveniente se ha solventado con la sustitución del sistema de espejos por un prisma, desarrollado por primera vez por Wu et al. [35].

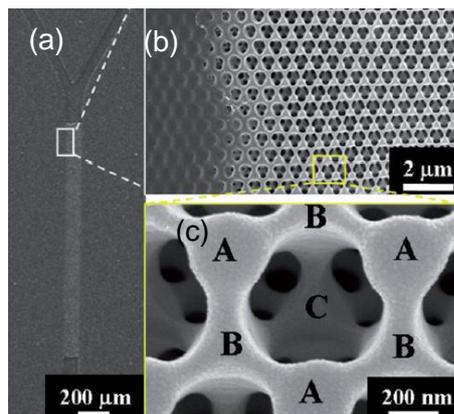


Figura 1.14. Imagen de microscopía electrónica de: (a) microcanal en forma de Y con una unidad de mezcla, (b y c) aspecto de los poros [36].

La figura 1.14 muestra una imagen de microscopía electrónica de un microcanal en forma de Y con una unidad de mezcla fabricado con la técnica HL [36]. En esta figura se puede apreciar la periodicidad de una nanoestructura, que en conjunto, conforman la unidad de mezcla en el microcanal en forma de Y.

✓ Grabado caliente y estampado

El grabado caliente (*hot embossing*), consiste en estampar un sello sobre un material polimérico. Este proceso se realiza a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea del polímero. Por lo general, el material plástico se coloca sobre un sustrato rígido; luego se aplica una presión entre el sello y el sustrato ($\sim 500 \text{ N/cm}^2$), y finalmente se retira el sello quedando grabado el diseño sobre el polímero. El estampado (*Imprinting*) es una técnica que se basa en el mismo proceso del grabado caliente, con la diferencia que sólo el polímero es sometido a temperaturas cercanas a su temperatura de transición vítrea. Es por ello que con esta técnica se aplican presiones mayores en comparación con aquellas utilizadas en el grabado caliente. Gracias al avance de las técnicas litográficas, se han logrado obtener moldes que permiten reproducir por estampado estructuras con dimensiones del orden de los nanómetros. En este caso, la técnica se conoce con el nombre de nanoestampado (*nanoimprinting*).

La figura 1.15 muestra imágenes de microscopía electrónica de estructuras con aplicaciones en sistemas de microfluídica, fabricadas con la técnica de grabado caliente (Fig. 1.15a) [37] y nanoestampado (Fig. 1.15b) [37].

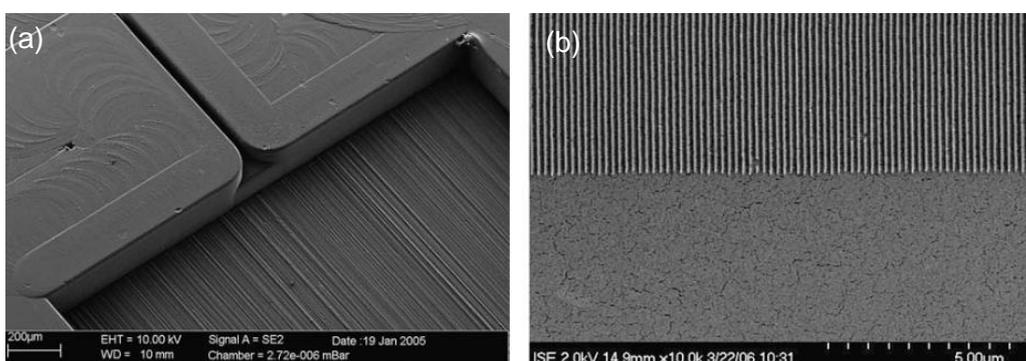


Figura 1.15. Imagen de microscopía electrónica de: (a) estructura de microfluídica fabricada con la técnica de grabado caliente [37], (b) nanoestructura fabricada con la técnica de nanoestampado [37].

✓ Moldeado por inyección

El moldeado por inyección (*injection molding*), consiste en inyectar sobre un molde un material polimérico fundido (originalmente en forma granular), aplicando una presión del orden de 60 a 100 MPa. Posteriormente el molde es enfriado hasta que se desprende la estructura ya elaborada. Dependiendo del tipo de polímero, este proceso se realiza a temperaturas de fusión entre los 200 y 350 °C. La figura 1.16 muestra una imagen de microscopía electrónica de una estructura de microfluídica fabricada por la técnica de moldeado por inyección [37].

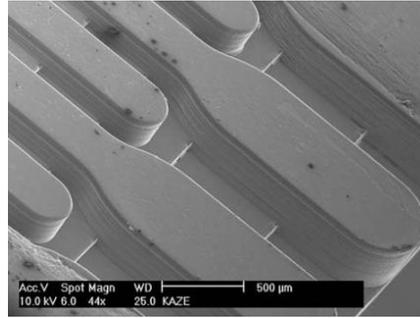


Figura 1.16. Imagen de microscopía electrónica de una estructura de microfluídica fabricada por la técnica de moldeado por inyección [37].

✓ **Laminado por capas**

Con el laminado por capas se pueden fabricar microsistemas en 3D. Esta técnica consiste en transferir diferentes patrones a varias láminas de material, bien sean cerámicas o polímeros. Luego éstas son unidas entre sí por adhesión, bien sea por presión o térmica, entre otras. Se utilizan las técnicas de fotolitografía y el láser para transferir a las láminas los diferentes patrones.

La técnica de laminado a base de materiales cerámicos, se le conoce con el nombre de *Low Temperature Cofired Ceramic*, LTCC [21]. Con la LTCC se pueden fabricar microestructuras con dimensiones entre 10 y 100 μm . Por lo general este tipo de microestructuras son rígidas y no son transparentes al visible ni al UV, por lo que sus aplicaciones son limitadas. La *Polymer Laminate Technology*, PLT es el nombre comercial con el que se conoce la técnica de laminado con materiales poliméricos [38]. En este caso, el patrón es grabado en las capas poliméricas realizando cortes con un láser. La figura 1.17 muestra la imagen de una tarjeta de cultivo de células fabricada por la técnica PLT utilizada en el nanosatellite GeneSAT, perteneciente a un programa espacial de la NASA.

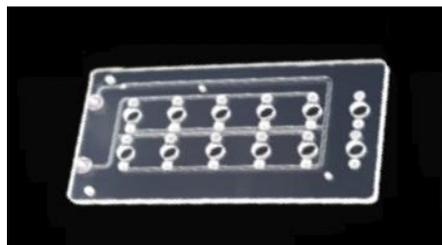


Figura 1.17. Vista superior de una tarjeta de cultivo de células fabricada por la técnica PLT, perteneciente al programa espacial de la NASA, GeneSAT.

1.2.2. Escritura directa

✓ **Técnica de escritura con tinta**

La técnica de escritura con tinta es un término, que a su vez, reúne una serie de técnicas con las que se ha logrado fabricar estructuras capa a capa en 2D y 3D. La tabla 1.4 muestra un resumen de algunas de estas técnicas, indicando el tipo de material empleado, las dimensiones y resolución de las estructuras [39].

Técnica	Material	Dimensiones	Resolución
Robotic Deposition	Gel coloidal de nanopartículas Solución de polímero viscoso.	2D y 3D	< 1 μm hasta 200 μm de diámetro.
Three Dimensional Printing	Polímeros, metales y cerámicas en polvo.	2D y 3D	(170 x 45) μm
Fused Deposition	Polímero termoplástico fundido.	2D y 3D	100 μm de diámetro.
Dip –pen nanolithography	Material biológico Polímeros y cerámicas diluidos	2D y 3D	< 30 nm
Scanning Probe contact Printing	Fluido diluido	2D	< 500 nm
Micro Penwriting	Fluido coloidal	2D	25 μm de diámetro
Ink-jet Printing	Fluido diluido	2D	(20 x 100) μm

Tabla 1.4. Algunas técnicas de escritura con tinta [39].

La figura 1.18 muestra algunos ejemplos de la aplicación de la técnica de escritura con tinta. En ella se aprecia una estructura tridimensional fabricada con la técnica *robotic deposition* (Fig. 1.18a) [39] y un arreglo de microcanales fabricados con la técnica *ink-jet printing* (Fig. 1.18b) [40].

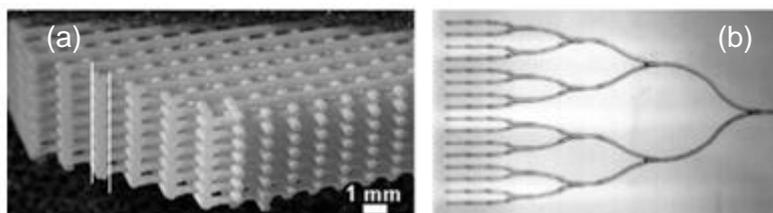


Figura 1.18. (a) Arreglo tridimensional fabricado con la técnica *robotic deposition* [39], (b) arreglo de microcanales fabricados con la técnica *ink-jet printing* [40].

✓ **Escritura directa con láser (*laser direct writing, LDW*)**

El término de escritura directa con láser agrupa una serie de técnicas con las que se pueden obtener motivos en 2D y 3D, a partir de la focalización de un haz láser sobre un determinado material. Este proceso puede dar origen a la eliminación por ablación, modificación estructural del material, así como la transferencia de pequeñas cantidades de material desde un sustrato a una muestra. Con la LDW se pueden obtener complejas microestructuras en 3D. En la actualidad, como herramienta de escritura directa con láser se utilizan láseres de excímero y de estado sólido tales como el Nd:YAG con pulsos de nanosegundos, así como láseres de femtosegundos. Entre los materiales que son trabajados con el láser se encuentran los vidrios, las cerámicas, metales, semiconductores y polímeros.

A continuación se describen algunas de las técnicas de LDW consideradas para la fabricación de sistemas de microfluídica: estereolitografía, polimerización por doble fotón, depósito químico en fase vapor asistido por láser, transferencia inducida por láser y ablación por láser.

- **Estereolitografía:**

La estereolitografía (*stereolithography*, SLA), es una técnica que utiliza resinas líquidas fotopoliméricas que se solidifican cuando son expuestas a una luz UV. Un equipo de SLA consta básicamente de un láser UV, un recipiente con la resina líquida y un sistema elevador. El haz láser traza cada sección de la estructura sobre la superficie de la resina, materializando capa a capa la información ofrecida por un modelo computerizado. La geometría 2D de cada corte o capa dirige el movimiento de dos espejos galvanométricos (x, y) que direccionan el haz láser sobre la superficie de trabajo. Cuando una capa se termina, mecánicamente se hunde en la resina, permitiendo que quede cubierta por la nueva capa líquida. Una vez terminado el proceso, la estructura es sometida a un post-curado en una cámara UV. La manipulación de las resinas se debe realizar con mucha precaución debido a la toxicidad de las mismas.

Con la técnica SLA se ha logrado obtener microestructuras en 3D con resoluciones del orden de $1\mu\text{m}$. La figura 1.19 muestra unas imágenes de microscopía electrónica de unos microcanales (Fig. 1.19a) y un microtubo (Fig. 1.19b), ambos fabricados por la técnica SLA [41].

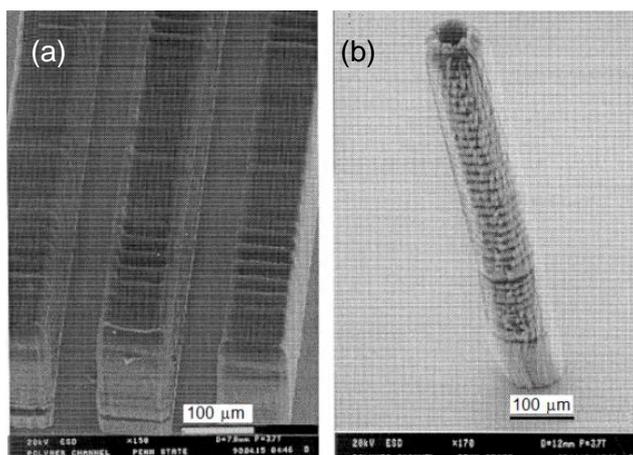


Figura 1.19. Imágenes de microscopía electrónica de: (a) microcanales y (b) microtubos, fabricados capa a capa por la técnica de SLA [41].

- **Polimerización con doble fotón:**

La polimerización con doble fotón (*Two-Photon Polymerization*, TPP), es una atractiva técnica para la fabricación de microestructuras en 3D con resoluciones del

orden de los 120 nm [42]. El principio de esta técnica es algo similar al de la técnica de estereolitografía. La principal diferencia entre ambas está en que la técnica de estereolitografía utiliza un láser de UV y la TPP un láser de femtosegundos en el IR. La figura 1.20 muestra un dibujo esquemático del efecto de la radiación de un haz laser UV y de IR en un material fotopolimérico.

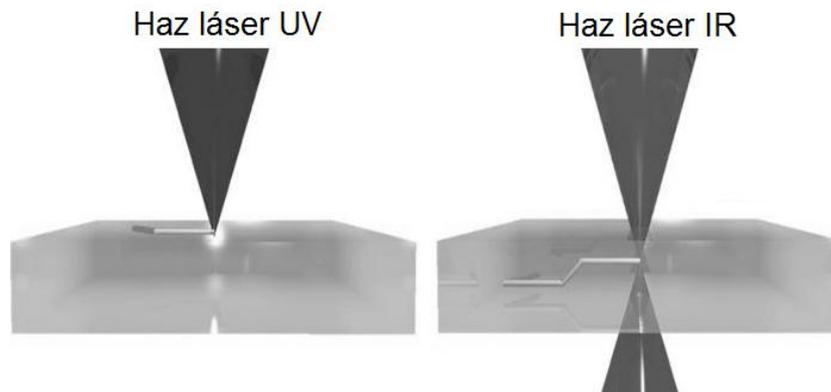


Figura 1.20. Dibujo esquemático del efecto de la radiación de un haz laser UV y de IR en un material fotopolimérico.

La radiación del láser UV induce la fotopolimerización a través de la absorción de un fotón en la superficie del material, por lo que las estructuras en 3D se obtienen por un proceso capa a capa, como se explicó en el apartado anterior. Dado que los materiales fotopoliméricos son generalmente transparentes en el infrarrojo, se puede iniciar la polimerización en el interior del material por la absorción de dos fotones, lo que permite la fabricación directa de microestructuras en 3D utilizando la técnica TPP. Las principales ventajas de la absorción de dos fotones son; la alta resolución espacial de las estructuras que se desean fabricar y la capacidad para excitar selectivamente las moléculas del material. La figura 1.21 muestra una imagen de microscopía óptica de un arreglo de microcanales fabricados en SU-8 utilizando la técnica TPP con un láser de femtosegundos con una $\lambda = 790 \text{ nm}$ [43].

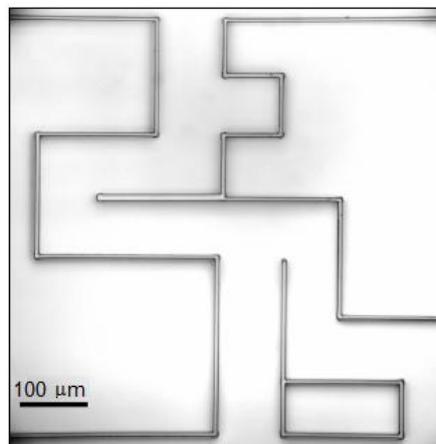


Figura 1.21. Arreglo de microcanales fabricados con la técnica de TPP [43].

- **Depósito químico en fase vapor asistido por láser:**

Por su nombre en inglés esta técnica se reconoce como “*Laser Chemical Vapor Deposition, LCVD*”. Es una técnica basada en el depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*), que permite el depósito de un material sólido sobre un sustrato mediante la inducción de reacciones químicas a través del uso de un haz láser. El material depositado generalmente posee alta pureza, baja porosidad y alto grado de cristalinidad. Estos atributos son el resultado de un crecimiento controlado átomo a átomo. Dependiendo del mecanismo de inicio de las reacciones químicas, la LCVD se divide en dos categorías: fotolítica y pirólítica. La LCVD por pirólisis ofrece una mayor resolución que la LCVD fotolítica, es por ello que es la más utilizada para la fabricación de estructuras complejas tanto en 2D como en 3D.

La LCVD por pirólisis se basa en un proceso térmico que utiliza el haz láser para calentar la superficie del sustrato, hasta llevarlo a una temperatura óptima para el crecimiento del material sólido. Este proceso permite un excelente control de la resolución espacial (aproximadamente $5\ \mu\text{m}$), ya que las reacciones químicas están restringidas a la zona calentada por el spot del láser. Generalmente se utilizan láseres de CO_2 , de iones de argón y Nd:YAG. Adicionalmente, la elección de una longitud de onda del haz láser no restringe los tipos de materiales que se deseen depositar.

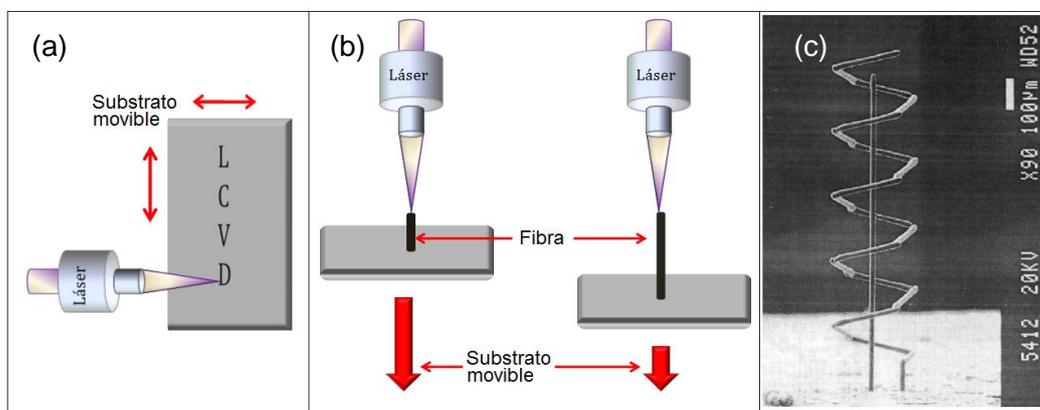


Figura 1.22. Proceso de fabricación de microestructuras con la técnica LCVD por pirólisis: (a) grabados en 2D, (b) fabricación de microestructuras en 3D y (c) Microantena fabricada por la técnica LCVD [44].

La figura 1.22 muestra el proceso de fabricación de microestructuras en 2D y 3D, utilizando la LCVD por pirólisis [44]. Las de 2D se obtienen depositando sobre un sustrato un patrón de líneas finas, moviendo el sustrato perpendicularmente al eje del haz láser (Fig. 1.22a). En cambio para la fabricación de microestructuras en 3D (crecimiento de fibras), se mueve el sustrato paralelamente al eje del haz con una velocidad igual a la tasa de depósito de la fibra (Fig. 1.22b). Por su parte, la figura

1.22c muestra un ejemplo de aplicación de la técnica LCVD por pirólisis; una microantena de 5 microespiras alrededor de un eje central [44].

- **Transferencia inducida por láser:**

La transferencia inducida por láser (*Laser Induced Forward Transfer*, LIFT), es una técnica de escritura directa con láser utilizada para la realización de motivos micrométricos en 2D o simples estructuras en 3D (grosos que oscilan entre los nanómetros hasta alcanzar unos pocos micrómetros), sobre diferentes tipos de sustratos. La LIFT fue desarrollada por Bohandy et al. [45], y consiste en transferir un material (blanco) predepositado en forma de película delgada sobre un soporte plano transparente a la radiación láser. Sus primeros ensayos consistieron en transferir líneas conductoras de Cu sobre sustratos de silicio a partir de una capa de 410 nm de espesor. Para las transferencias, utilizaron un láser de excímero de ArF (193 nm de longitud de onda) y trabajaron bajo condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar). Posteriormente esta técnica se utilizó para compuestos superconductores, así como otros tipos de materiales conductores y semiconductores. Chrisey et al., utilizaron esta técnica para transferir pastas compuestas de BaTiO₃ [46]. En este caso, la LIFT fue denominada *Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation – Direct Write* (MAPLE-DW). El origen del nombre deriva de la técnica MAPLE, variante del depósito por ablación láser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) para el depósito de materiales orgánicos. Por su parte, Colina [47], demostró la viabilidad de la LIFT para la impresión de materiales biomoleculares (estado líquido) sin dañar su funcionalidad, en la elaboración de microsistemas para la detección de DNA.

En el campo de la microfluídica, la LIFT ha tenido su participación en la posibilidad de fabricar líneas conductoras, que pueden ser utilizadas para arreglar daños en elementos de microfluídica, así como la fabricación de electrodos para el control del flujo electroosmótico en sistemas de microfluídica. La figura 1.23 muestra una imagen de una línea conductora fabricada con la técnica LIFT a partir del efecto de un láser de femtosegundos con una $\lambda = 800$ nm sobre una película de Au [48].

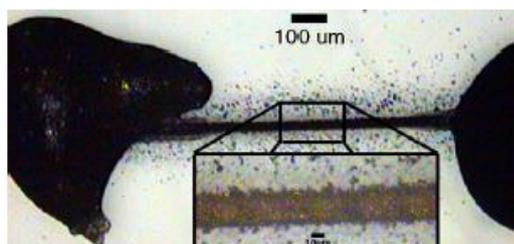


Figura 1.23. Imagen de una línea conductora fabricada por la técnica LIFT a partir de una película de Au [48].

- **Ablación por láser:**

La ablación por láser es la técnica de escritura directa con láser más simple que ha sido utilizada para la fabricación de elementos de microfluídica en 2D. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz láser en la superficie de un material con una energía suficiente que permita ablacionar la zona expuesta a la radiación. En sus inicios, esta técnica se utilizaba para grabar con alta precisión las conexiones entre los dispositivos contenidos en las tarjetas de circuitos electrónicos. Con el avance tecnológico, esta técnica se ha vuelto competitiva en el campo de la fabricación de microsistemas. Como herramientas básicas de esta técnica están los láseres de excímero, de nanosegundos en el rango UV y de femtosegundos en el rango IR.

La figura 1.24 muestra unas imágenes de canales múltiples fabricados sobre un sustrato de silicio irradiando con un láser de una $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (Fig. 1.24a) [49], microcanales fabricados sobre una película de LiNbO_3 utilizando un láser excímero de una $\lambda = 248 \text{ nm}$ (Fig. 1.24b) [50] y microdepósito fabricado con un láser de una $\lambda = 800 \text{ nm}$ sobre vidrio de borosilicato (Fig. 1.24c) [51].

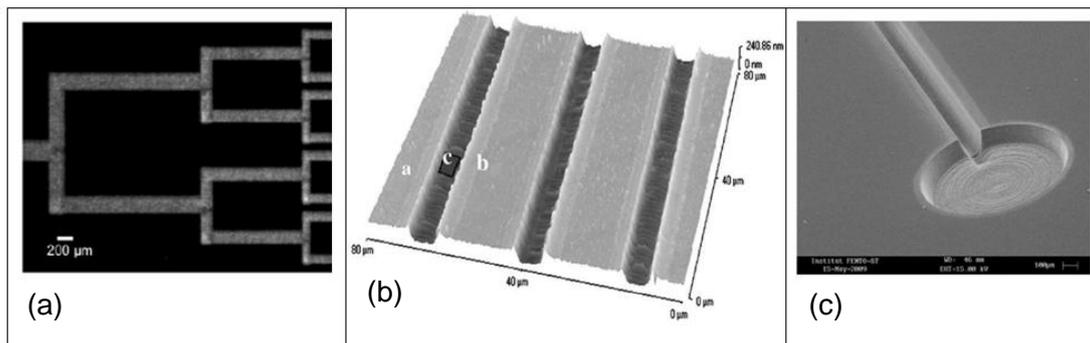


Figura 1.24. Microestructuras fabricadas por ablación láser: (a) canales múltiples fabricados sobre un sustrato de silicio [49], (b) microcanales fabricados sobre una película de LiNbO_3 [50] y (c) microdepósito fabricado sobre un vidrio de borosilicato [51].

La profundidad de ablación depende de la interacción de la materia con el tipo de radiación emitida por el láser. Estas profundidades son de unas pocas micras, por lo que generalmente con esta técnica se obtienen grabados en la superficie del material, así como microestructuras en 2D. En el caso que se deseen fabricar estructuras con mayor profundidad, se requiere de la incidencia de más de un pulso láser en el material. Sin embargo, este incremento del número de pulsos tiene la desventaja, que en muchos casos provoca efectos no deseados en los materiales, tales como alteración de su composición química, rugosidad, falta de definición de la microestructura, entre otros. En la actualidad estos efectos se han minimizado con el uso de láseres de femtosegundos.

El modo convencional para obtener microestructuras en 3D con la ablación láser consiste en la realización de sistemas en 2D que posteriormente se apilan los unos sobre los otros hasta lograr el motivo en 3D (Un ejemplo la técnica *Polymer Laminate Technology*). Ahora bien, este modo de fabricación en 3D se hace lento y presenta serios problemas de alineamiento entre las capas apiladas. Ante estos inconvenientes se ofrece la alternativa de una nueva modalidad de escritura directa, la escritura directa con láser en 3D (LDW-3D), con la cual se pueden obtener directamente diseños tridimensionales focalizando el láser en el interior de un material, el cual debe ser transparente a la radiación que emite el láser. Por la descripción de esta técnica se puede comparar con la técnica de la polimerización con doble fotón. Sin embargo la escritura directa con láser en 3D, va mucho más allá, ya que introduce nuevos materiales y no necesariamente el proceso de interacción con la materia es por el efecto de dos fotones.

“*The Aerospace Corporation* desarrolló un proceso de fabricación de sistemas de microfluídica que aprovecha los beneficios de la LDW-3D, y se basa en el efecto de la modificación estructural de ciertos materiales con la radiación láser. El proceso se inicia haciendo incidir un haz láser sobre el vidrio cerámico, luego el vidrio es sometido a un tratamiento térmico y finalmente a un ataque químico con HF [5, 6]. El material utilizado por ellos es un tipo de vidrio fotoestructurable de la familia de los vidrios cerámicos, conocido con el nombre comercial de Foturan®.

1.3. Foturan®, vidrio fotoestructurable

El vidrio es un material que se puede considerar como un líquido con alta viscosidad, el cual ha perdido su capacidad de fluir, o bien, un material sólido amorfo con características estructurales de un líquido muy viscoso. Bajo estas características los vidrios se encuentran en un estado metaestable, lo que les permite pasar de un estado no cristalino (fase amorfa) a uno cristalino, siempre y cuando esté expuesto a variaciones de temperatura que así lo permitan. Cuando un material sufre una perturbación térmica, su estructura se modifica para promover la redistribución de la energía térmica ganada o perdida en el cambio de temperatura, es por ello que ocurren cambios en las propiedades físicas del material. Este paso del estado amorfo a cristalino en un vidrio se conoce con el nombre de cristalización o ceramización.

En los vidrios conocidos con el nombre de vidrios cerámicos (*Glass Ceramic*, GC), la cristalización es un proceso que tiende a ser controlado. Esta clase de vidrio, a partir de un apropiado tratamiento térmico, puede pasar de un estado no cristalino a un deseado estado cristalino (cerámica). Para que la cristalización sea un proceso

controlado, se añaden elementos a la matriz del vidrio que actúan como agentes nucleadores.

La figura 1.25 muestra un esquema del proceso de cristalización para un vidrio cerámico. A partir del agente nucleador se inicia la etapa de nucleación y luego se continúa con la etapa de cristalización, con la formación de cristales alrededor de los núcleos. Las etapas de nucleación y cristalización se dan de un modo prácticamente continuo, por lo que se considera como un solo proceso [52-54].

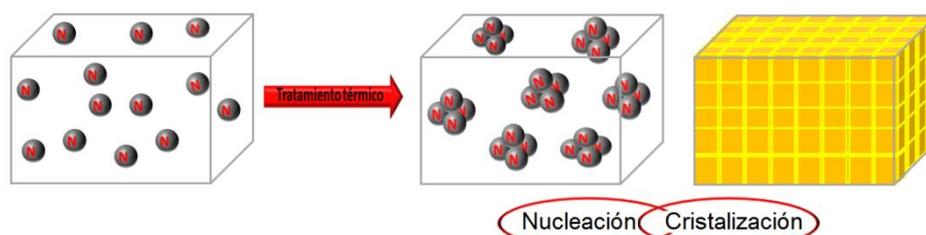


Figura 1.25. Dibujo esquemático del proceso de cristalización para un vidrio cerámico. El elemento indicado con la letra N representa el agente nucleador.

El vidrio cerámico combina las propiedades de las cerámicas con las características de los vidrios. Entre las características más destacadas de este tipo de vidrio se encuentran la no porosidad, transparencia óptica, estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, contracción limitada y biocompatibilidad [52].

Según sean los elementos introducidos en la matriz del vidrio, se puede encontrar una amplia variedad de vidrios cerámicos tales como: $\text{Li}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2$ -Sistema (*System-LAS*) [54-56], el $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2$ -Sistema (*System-MAS*) [57], el $\text{ZnO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{SiO}_2$ -Sistema (*System-ZAS*) [58], y el $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (GC-Fluormica) [59].

La presente investigación centrará la atención en un vidrio cerámico perteneciente a la familia de los *System-LAS*, comúnmente conocidos con el nombre de vidrios fotoestructurables, fotosensibles o vidrios cerámicos fotoestructurables (PSGCs). Esta clase de vidrio se logra fabricar, añadiendo a su matriz un compuesto fotoactivo (foto-iniciador) e iones metálicos (agentes nucleadores), los cuales son los responsables del proceso de cristalización.

La figura 1.26 muestra el esquema del proceso de cristalización que ocurre en los PSGCs.

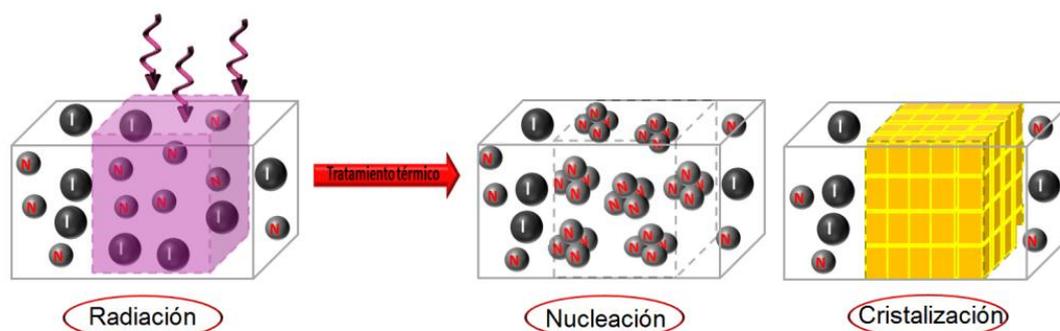


Figura 1.26. Dibujo esquemático del proceso de cristalización del PSGC una vez expuesto a una radiación. Los elementos indicados con la letra I y N representan el elemento foto-iniciador y agente nucleador respectivamente.

Este vidrio al ser expuesto a radiaciones de longitud de onda corta como la luz ultravioleta sensibiliza al agente fotoionizador, provocando la liberación de electrones en su matriz, los cuales a su vez, actúan sobre el agente nucleador. Bajo ciertas condiciones térmicas, ocurre la etapa de nucleación, seguida de la etapa de cristalización. A diferencia de los vidrios cerámicos, en el proceso de cristalización de los PSGCs, las etapas de nucleación y cristalización están bien definidas y separadas, por lo que en este caso el cambio de estado del vidrio no se considera como un solo proceso [4, 52, 53, 60].

Los PSGCs fueron presentados por la *Corning Glass Works* e inventados por D. Stookey en 1947 [13, 60]. Sin embargo se presume que inicialmente este tipo de vidrio fue utilizado para asuntos militares, por lo que el año de su invento se remonta aproximadamente a 1935. Desde entonces las aplicaciones de los PSGCs se extendieron a la fabricación de diseños en 2D y 3D con técnicas de fotolitografía y procesos basados en ataques químicos. En la actualidad este tipo de vidrio se ha considerado para la fabricación de sistemas de microfluídica, insertándose así en las áreas de la medicina, biología, química, odontología, electrónica, transporte aeroespacial, entre otros.

Comercialmente los nombres de los PSGCs varían de acuerdo a la empresa que los fabrica, entre las cuales se encuentran Schott Glaswerke, Corning, Hoya y Technische Glaswerke Jena (TGI) [6, 61]. En la tecnología de la microfluídica, el PSGC más utilizado es el conocido con el nombre de Foturan®, presentado por Schott Glaswerke.

El Foturan es un vidrio que por su composición química se clasifica como un aluminosilicato de litio, dopado con sodio (Na), antimonio (Sb), plata (Ag) y cerio (Ce). En este caso el Ce es el elemento foto-iniciador y la Ag el agente nucleador. La tabla 1.5 muestra la composición química del Foturan [62].

Compuesto	%
SiO ₂	75 - 85
Li ₂ O	7 - 11
K ₂ O	3 - 6
Al ₂ O ₃	3 - 6
Na ₂ O	1 - 2
ZnO	0 - 2
Sb ₂ O ₃	0,2 - 0,4
Ag ₂ O	0,05 - 0,15
CeO ₂	0,05 - 0,15

Tabla 1.5. Composición química del Foturan [62].

La tabla 1.6 muestra un resumen de las propiedades del Foturan en su estado amorfo y cristalino [62].

Mecánicas	Amorfo	Cristalino
Módulo de Young (10 ³ N/mm ²)	78	88
Coefficiente de Poisson	0,22	0,19
Dureza (N/mm ²)	4600	5200
Módulo de ruptura (N/mm ²)	60	150
Densidad (g/cm ³)	2,37	2,41
Térmicas		
Expansión térmica α_{20-300} (10 ⁻⁶ /K)	8,6	10,5
Conductividad térmica 20°C(W/mK)	1,35	2,73
Calor específico 25°C(J/gK)	0,88	0,92
Temperatura de transformación (°C)	465	-
Max. temperatura(°C)	450	750
Eléctricas		
Conductividad eléctrica 25°C (Ωcm^{-1})	$8,1 \times 10^{12}$	$5,6 \times 10^{16}$
Conductividad eléctrica 200°C (Ωcm^{-1})	$1,3 \times 10^7$	$4,3 \times 10^7$
Constante dieléctrica 1 MHz, 20°C	6,5	5,7
Factor de pérdidas dieléctricas a 20°C ($\times 10^{-4}$)	65	25
Químicas		
Resistencia al agua DIN/ISO 719 [(μg) Na ₂ O/g]	$8,1 \times 10^{12}$	$5,6 \times 10^{16}$
Resistencia al ácido DIN 12116 (mg/dm ²)	$1,3 \times 10^7$	$4,3 \times 10^7$
Resistencia a los alcalinos DIN/ISO 695 (mg/dm ²)	6,5	5,7

Tabla 1.6. Propiedades del Foturan en su estado amorfo y cristalino [62].

El Foturan posee una mayor estabilidad con la temperatura y una mayor resistencia química en comparación con los materiales plásticos. Si se compara con los metales, el Foturan presenta mejor resistencia a la corrosión, es eléctricamente aislante y tiene muy baja conductividad térmica. Con respecto al silicio, aunque éste posee mayor rigidez que el Foturan, el silicio es más quebradizo. Las dimensiones en las que se puede presentar el silicio son limitadas, en cambio el Foturan se puede encontrar comercialmente en una amplia variedad de dimensiones.

El mayor atractivo del Foturan y en general de los PSGCs, es su uso en la fabricación de microestructuras. La figura 1.27 muestra un esquema del proceso de fabricación con el Foturan. Una vez expuesto el Foturan a una radiación (comúnmente UV) y un posterior tratamiento térmico, se produce la cristalización. Luego se somete a un ataque químico con HF, lográndose eliminar la zona cristalizada, y así obtener motivos en 2D y 3D [6, 62].

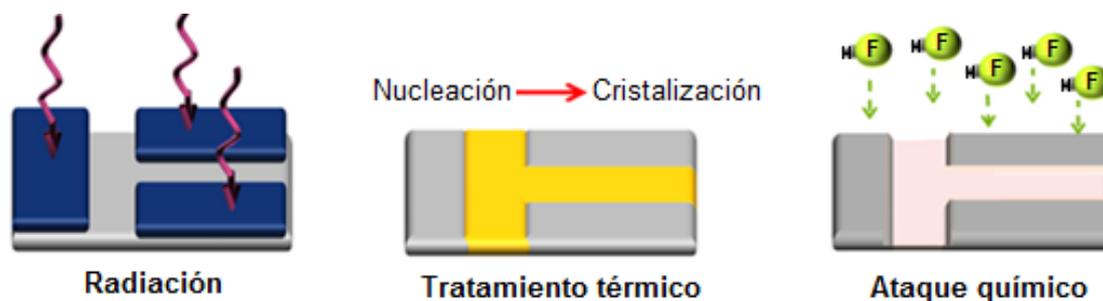


Figura 1.27. Proceso de fabricación con el Foturan.

La figura. 1.28 muestra las zonas modificadas en el interior de una muestra de Foturan, irradiada con un láser de nanosegundos con una $\lambda = 355 \text{ nm}$ [6].

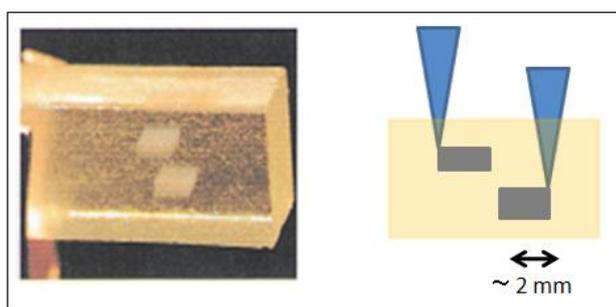
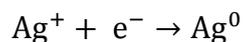


Figura 1.28. Modificación de la zona interna del Foturan, debido a la radiación con un láser de una $\lambda = 355 \text{ nm}$ [6].

1.3.1. Proceso de transformación del Foturan

Los iones cerio que se encuentra en el Foturan en un estado de valencia 3, al ser excitados por ciertas radiaciones de luz UV, se oxidan generando electrones libres,

los cuales son absorbidos por los iones de plata contenidos en el vidrio, reduciéndolos a átomos de plata:



Así se inicia el proceso de transformación del Foturan. La literatura ha reportado que para una temperatura próxima a los 500 °C los átomos de plata se agrupan formando núcleos en este tipo de vidrio. Luego alrededor de los 600 °C ocurre el proceso de cristalización, con la formación de cristales de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) alrededor de los núcleos de plata.

La presencia de los cristales Li_2SiO_3 en el Foturan se puede visualizar fácilmente por el cambio de coloración que ocurre en la zona expuesta a la radiación, la cual pasa de ser transparente a tornarse amarillenta, naranja, roja o marrón. Esta variedad en la coloración está asociada con la cantidad de cristales formados y depende de las condiciones de irradiación y el tratamiento térmico [63].

La figura 1.29 muestra una fotografía de una muestra de Foturan expuesta a diferentes condiciones de irradiación (potencia láser, velocidad y número de pases) con un láser nanosegundos de una $\lambda = 355 \text{ nm}$ y posterior tratamiento térmico [64]. En ella se puede apreciar cómo aumenta la intensidad en la coloración de las zonas del Foturan al aumentar la potencia láser y el número de pases. En cambio esta intensidad baja al aumentar la velocidad.

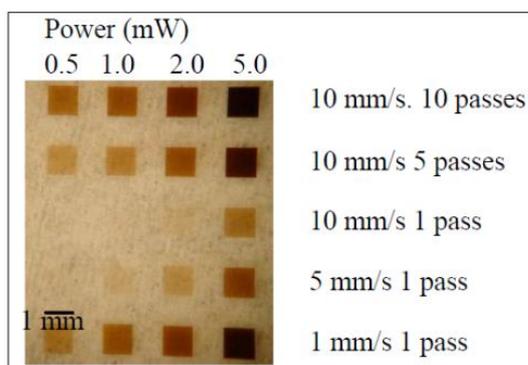


Figura 1.29. Imagen de la variedad de coloración de las zonas del Foturan irradiadas con un láser de una $\lambda = 355 \text{ nm}$, para diferentes valores de potencia láser, velocidad y número de pases [64].

Estudios han demostrado que los diámetros de los cristales de Li_2SiO_3 se encuentran entre 1 y 10 μm [62]. Estas dimensiones también dependen de las condiciones de irradiación láser.

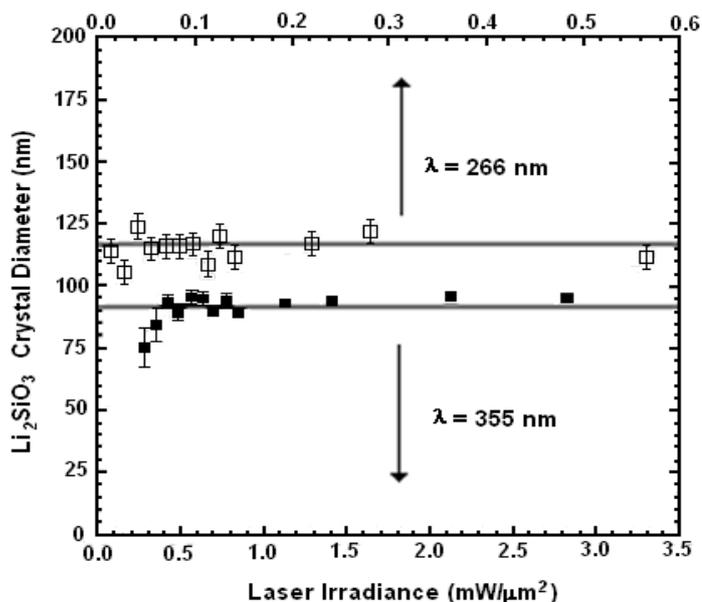


Figura 1.30. Diámetro de los cristales de Li_2SiO_3 en función de la irradiación de láser de una $\lambda = 266 \text{ nm}$ (\square) y una $\lambda = 355 \text{ nm}$ (\blacksquare) [52].

La figura 1.30 muestra los resultados obtenidos por Livingston et al. [52], sobre el efecto de la radiación en el tamaño de los cristales de Li_2SiO_3 . En esta imagen se puede apreciar que al irradiar una muestra de Foturan con un láser de nanosegundos con una $\lambda = 266 \text{ nm}$ y posterior tratamiento térmico, los cristales de Li_2SiO_3 tienen un diámetro alrededor de $(117 \pm 10) \text{ nm}$. En el caso de irradiar el Foturan con un láser de nanosegundos con una $\lambda = 355 \text{ nm}$, el diámetro de los cristales se encuentra alrededor de $(91 \pm 6) \text{ nm}$. Ellos también observaron que los cristales de Li_2SiO_3 crecen con una estructura en forma de dendritas. La figura 1.31 muestra una imagen de microscopía de transmisión de un cristal de Li_2SiO_3 , obtenida después de irradiar la muestra de Foturan con un láser con una $\lambda = 355 \text{ nm}$ y después de ser sometido a un ataque con HF al 5% durante 5 min.

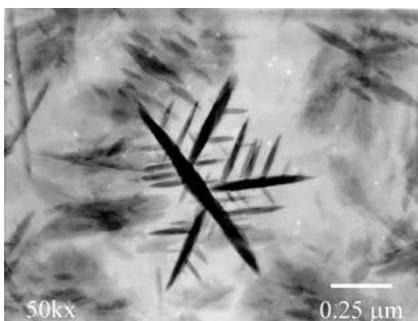


Figura 1.31. Imagen de microscopía de transmisión de un cristal de Li_2SiO_3 obtenida después de irradiar una muestra de Foturan con un láser a $\lambda = 355 \text{ nm}$ y 5 min de ataque con HF al 5% [52].

Los cristales de Li_2SiO_3 tienen la particularidad que son solubles en HF, por lo que como se ha venido comentando, una vez que la muestra de Foturan es sometida a un ataque químico, la zona irradiada es eliminada.



Estudios han demostrado que cuando el Foturan es sometido a temperaturas superiores a los 700°C , se forman cristales de disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) los cuales permanecen inertes al HF en comparación con los de Li_2SiO_3 [52].

Stookey, realizó un primer estudio basado en el ataque químico con HF en una muestra de vidrio fotoestructurable utilizando varias concentraciones de HF y una temperatura de 22°C [60]. Para ello consideró dos muestras de vidrio; una previamente expuesta a una radiación (fuente de luz UV) y posterior tratamiento térmico, y otra sin aplicar ninguno de estos procesos (vidrio fotoestructurable virgen). La figura 1.32 muestra la velocidad de ataque del HF en las dos muestras de vidrio, así como la velocidad relativa entre estas velocidades en función de la concentración del HF reportadas por Stookey. En esta figura se puede observar que la acción del HF sobre el vidrio fotoestructurable es más notoria cuando éste es sometido a una radiación y posterior tratamiento térmico. La velocidad de ataque del ácido sobre la zona cristalizada del vidrio incrementa fuertemente con el aumento de la concentración del HF. Las máximas velocidades de ataque del HF encontradas se corresponden a concentraciones entre 2 y el 5% [4-6]. Sin embargo la literatura ha reportado estudios donde se ha demostrado la factibilidad del uso de concentraciones de HF mayores que el 5% [7-16, 65].

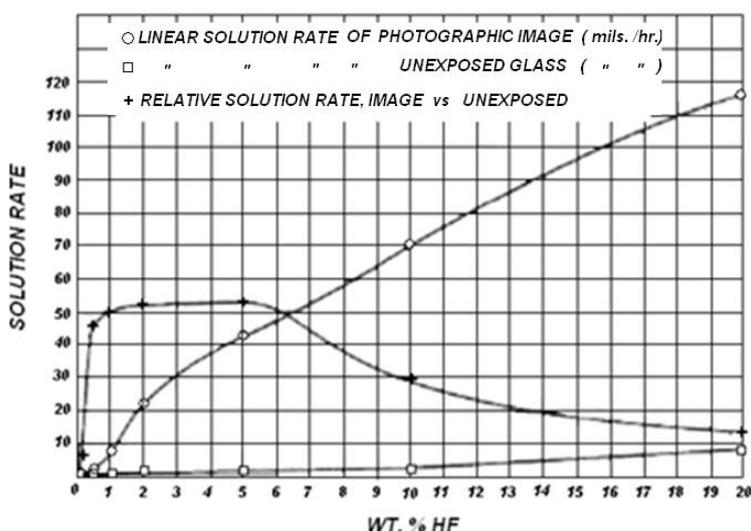


Figura 1.32. Velocidad de ataque de diferentes concentraciones de HF en dos muestras de vidrio fotoestructurable: vidrio expuesto a radiación y tratamiento térmico (○), vidrio virgen (□) y velocidad relativa (+) [60].

1.3.2. Mecanismos de fotoreacción en el Foturan con radiación láser

Inicialmente el proceso de microfabricación con Foturan y otros vidrios fotoestructurables era a base de radiación con lámparas de Hg y láseres UV, permitiendo sólo la fabricación de microestructuras en 2D. Este tipo de radiación actúa sobre el agente nucleador del Foturan, liberando un electrón:



La figura 1.33 muestra los espectros de absorción del Foturan con cerio (línea azul), del Foturan sin cerio (línea roja) y un tercer espectro correspondiente a la banda de absorción del cerio, obtenida a partir de la diferencia de los dos espectros anteriores (línea verde), reportada por Livingston *et al.* [53]. En esta figura se observa que el límite de absorción del cerio está alrededor de los 340 nm. La banda cerca de los 260 nm corresponde al estado de oxidación no fotoreactivo del cerio Ce^{+4} y la banda cerca de 315 nm al estado de oxidación fotoreactivo del cerio Ce^{+3} . Así mismo, se puede apreciar que una longitud de onda de 355 nm (láser Nd:YAG triplicado en frecuencia) sólo es capaz de generar una pequeña absorción en este vidrio, mientras que a 266 nm (láser Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia) se puede lograr una activación del Ce^{+4} . Una longitud de onda de 308 nm (láser de excímero XeCl) estaría bien ubicada para absorber al Ce^{+3} . En cambio las longitudes de onda correspondientes a la región cercana del IR no generarían ninguna absorción en el Foturan.

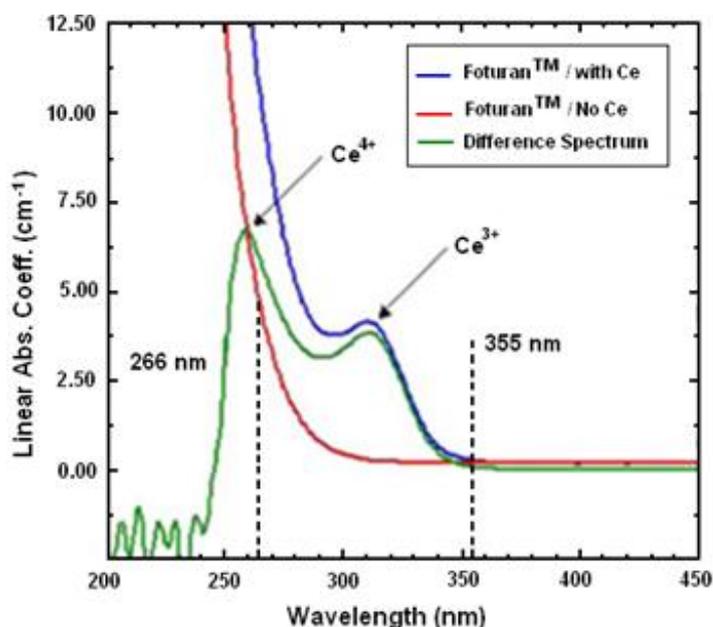


Figura 1.33. Espectros de absorción de unas muestras de Foturan con y sin cerio, así como la banda de absorción del cerio que se obtiene por la diferencia entre ambos espectros [53].

La figura 1.34 muestra los resultados reportados por Livingston *et al.* [53], al exponer las muestras de Foturan con y sin cerio al efecto de los láseres de nanosegundos con una $\lambda = 266\text{nm}$ y $\lambda = 355\text{ nm}$.

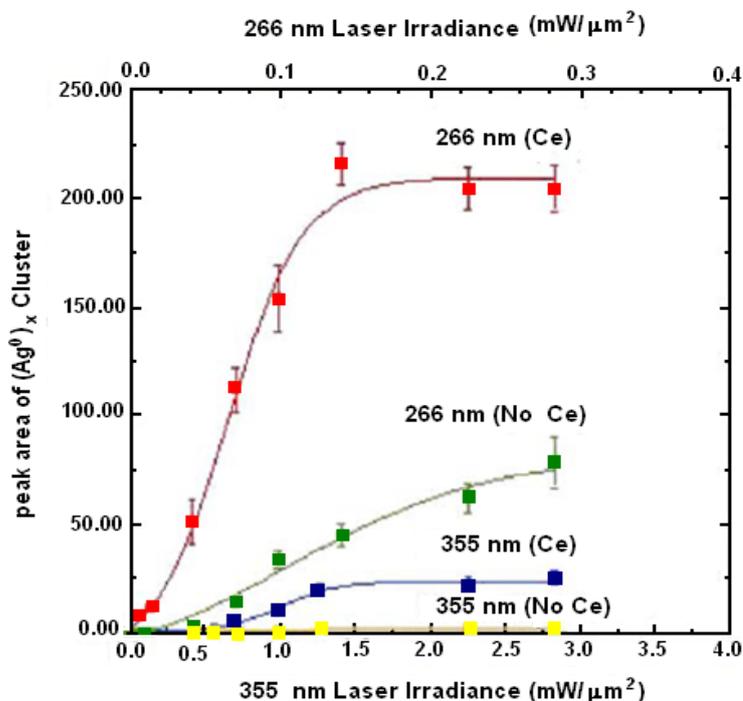


Figura 1.34. Concentración de núcleos de plata en las muestras de Foturan con y sin cerio en función de la irradiancia de los láseres con una $\lambda = 266\text{ nm}$ y una $\lambda = 355\text{ nm}$ [53].

Ellos observaron que:

- ✓ La radiación con una $\lambda = 355\text{ nm}$ sobre el Foturan sin cerio no generaba la formación de núcleos de plata, mientras que sobre la muestra de Foturan con cerio, para valores superiores a $1,0\text{ mW}/\mu\text{m}^2$, sí se lograba la formación de estos núcleos.
- ✓ La radiación con una $\lambda = 266\text{ nm}$ sobre el Foturan sin cerio permitía la formación de núcleos de plata, con un incremento de estos núcleos al aumentar la radiación láser. Cuando se irradió la muestra de Foturan con cerio se observó un fuerte incremento de la formación de los núcleos de plata, hasta mantenerse constante a partir de los $1,5\text{ mW}/\mu\text{m}^2$.

De estos resultados se puede evidenciar claramente la importancia del cerio en el Foturan mientras éste es expuesto a radiaciones con una $\lambda = 266\text{ nm}$ y $\lambda = 355\text{ nm}$. La radiación del láser con una $\lambda = 266\text{ nm}$ genera una mayor cantidad de núcleos de plata en comparación con la cantidad obtenida con el láser de una $\lambda = 355\text{ nm}$, esto permite suponer que la formación de cristales de Li_2SiO_3 en el Foturan será mayor cuando es irradiado con el láser de una $\lambda = 266\text{ nm}$. Por otra parte, es importante destacar que en la muestra de Foturan sin cerio al ser irradiado con el láser de una

$\lambda = 266 \text{ nm}$ se logró obtener una cantidad de núcleos de plata mucho mayor que aquella obtenida en la muestra de Foturan con cerio e irradiada con el láser de una $\lambda = 355 \text{ nm}$. Esto de igual manera hace presumir que el proceso de fotorreacción del Foturan con radiación láser, no sólo depende de la generación de electrones libres debido a la excitación del agente fotoiniciador, sino que existen otros elementos en la matriz del vidrio que al ser activados por ciertas radiaciones láser, provocan la liberación de estos electrones.

La literatura ha reportado numerosas investigaciones donde se demuestra que con radiaciones con láseres de femtosegundos en el rango del IR tanto en la superficie como en el interior del Foturan se pueden fabricar microestructuras y prototipos de sistemas de microfluídica en 2D y 3D [52 - 62], por lo que es evidente que el efecto del láser sobre el Foturan va mucho más allá de la simple excitación del agente fotoiniciador contenido en este tipo de material.

La figura 1.35 muestra las imágenes de algunos prototipos y elementos con aplicaciones en la microfluídica: prototipo de micromezclador de fluidos fabricado con un láser de nanosegundos de una $\lambda = 355 \text{ nm}$ (Fig. 1.35a) [6], cavidad interna de un microcanal fabricado con un láser de femtosegundos de una $\lambda = 800 \text{ nm}$ (Fig. 1.35b) [16], así como un prototipo de un microreactor (Fig. 1.35c) [10] y un nanoacuario (Fig. 1.35d) [15] fabricados con un láser de femtosegundos de una $\lambda = 755 \text{ nm}$.

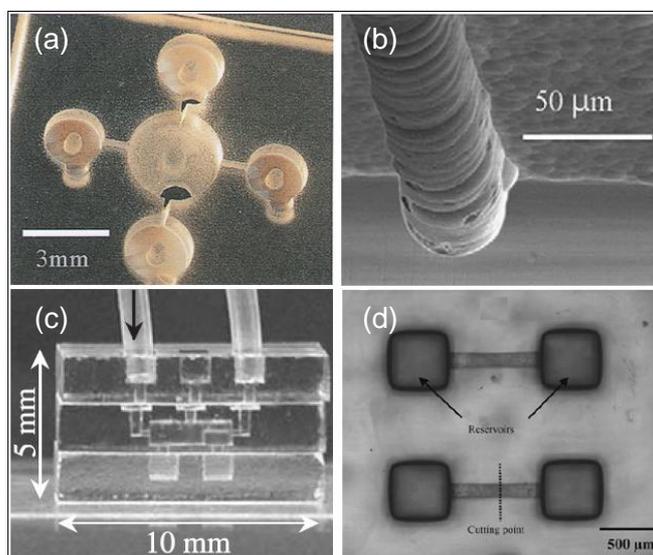


Figura 1.35. Imágenes de microestructuras fabricadas en Foturan empleando láseres con: (a) $\lambda = 355 \text{ nm}$ [6], (b) $\lambda = 800 \text{ nm}$ [16], (c) $\lambda = 755 \text{ nm}$ [10] y (d) $\lambda = 755 \text{ nm}$ [15].

Hongo et al. presentaron un análisis detallado de cuáles son los posibles procesos de fotorreacción en el Foturan después de ser irradiado con láseres de diferentes longitudes de onda (Fig. 1.36) [66].

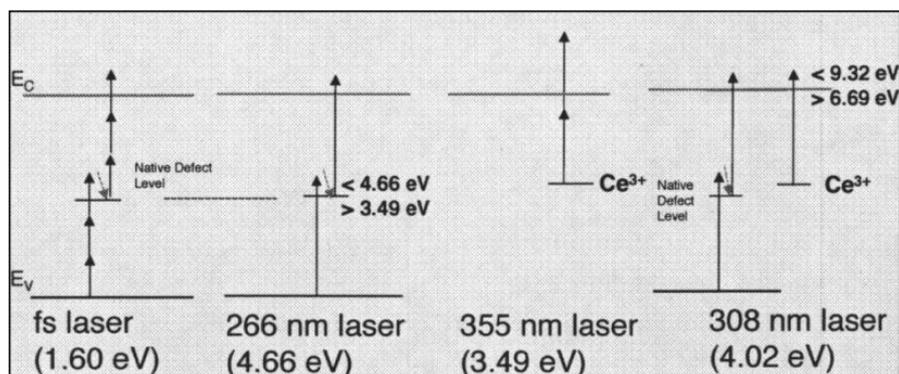
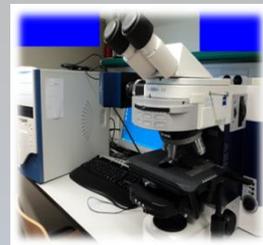


Figura 1.35. Dibujo esquemático de los mecanismos que intervienen en el proceso de fotorreacción del Foturan con diferentes tipos de láseres [66].

El proceso de fotorreacción de un láser con una $\lambda = 355 \text{ nm}$ en el Foturan, se debe únicamente a la activación del Ce^{+3} por la absorción de 2 fotones. Para un láser con una $\lambda = 266 \text{ nm}$ se requiere un simple proceso de absorción de fotones entre los niveles de energías secundarios asociados a los defectos e impurezas contenidos en el Foturan. Como ya se indicó anteriormente el proceso de fotorreacción no necesariamente se debe a la presencia Ce^{+3} , además en este caso, los iones de Ce^{+4} son considerados como centros de defectos e impurezas. La generación de electrones libres en el Foturan a partir de la radiación láser con una $\lambda = 308 \text{ nm}$, se debe a la excitación de niveles de energía secundarios, así como la activación del Ce^{+3} . En el caso del proceso de fotorreacción del Foturan con láseres de femtosegundos con longitudes de onda ubicadas en la región cercana del IR, éste se atribuye a excitaciones sucesivas entre los niveles de energía secundarios a partir de un proceso multifotónico. Una explicación más detallada sobre el proceso de fotorreacción del Foturan con láseres de nanosegundos y femtosegundos se presentará en los capítulos III y IV.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES



En este capítulo se presenta una descripción de los sistemas experimentales utilizados en cada una de las etapas para la fabricación de microestructuras en 3D empleando la técnica de escritura directa con láser LDW en Foturan: exposición a la radiación láser, tratamiento térmico y ataque químico con HF. Primero se describen los sistemas ópticos utilizados para la irradiación del Foturan, detallando cada uno de los dispositivos y elementos ópticos empleados. Luego se explican los procedimientos utilizados para la fabricación de las microestructuras en 3D. Por último se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los resultados.

2.1. Sistemas experimentales para la irradiación láser

El proceso de irradiación láser se llevó a cabo utilizando un sistema óptico con el cual se logró dirigir y focalizar el haz láser hasta el Foturan. El foco del haz permanecía fijo, mientras que la muestra de Foturan se desplazaba con la ayuda de un sistema de traslación. Para la irradiación se emplearon dos tipos de láseres: un láser pulsado de nanosegundos con una $\lambda = 355 \text{ nm}$ (*nsUV*) y un láser de femtosegundos con una $\lambda = 1027 \text{ nm}$ (*fsIR*).

Se utilizaron muestras de aproximadamente $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, cortadas de una lámina de Foturan® (espesor = 1 mm) de la empresa Mikroglas Chemtech GmbH.

2.1.1. Sistemas ópticos

Los láseres de *nsUV* y *fsIR* se colocaron de modo independiente sobre una mesa óptica anti-vibratoria, alineando y focalizando sus haces con la ayuda de una serie de elementos ópticos. La figura 2.1 muestra un dibujo esquemático del sistema óptico utilizado con el láser de *nsUV*.

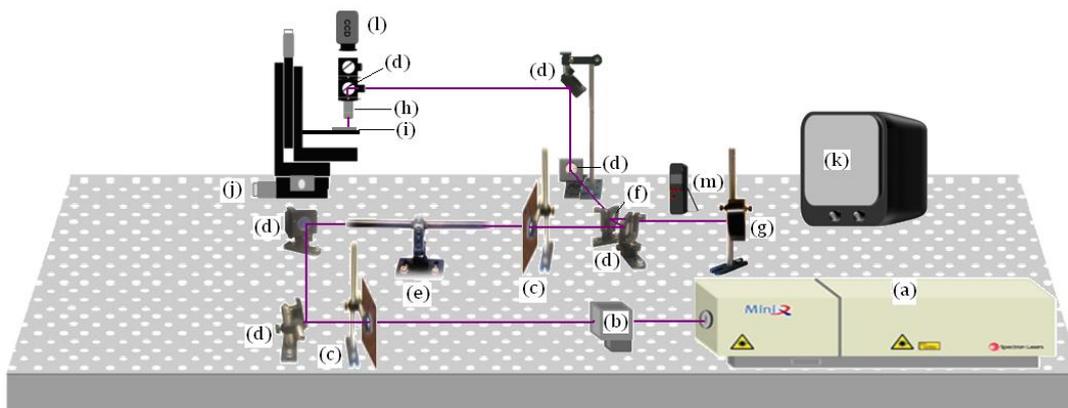


Figura 2.1. Dibujo esquemático del sistema óptico para la irradiación del Foturan con el láser de *nsUV*: (a) cabezal del láser, (b) sistema de deflexión del haz, (c) iris, (d) espejos, (e) atenuador variable de difracción, (f) divisor de haz, (g) cabezal de detección de energía, (h) lente objetivo, (i) muestra, (j) sistema de traslación, (k) monitor de TV, (l) cámara CCD y (m) monitor de energía.

El modo como el haz láser es focalizado sobre el Foturan se describe a continuación: El haz sale del cabezal del láser, atraviesa un sistema de deflexión de haz. El haz deflectado es seleccionado por un iris que obstruye el paso del haz directo. Este haz es dirigido por dos espejos hasta un atenuador variable de difracción, donde se separa en varios órdenes de difracción. Un segundo iris selecciona el haz correspondiente al orden cero de difracción, dejándolo pasar hasta un tercer espejo, el cual lo dirige hasta un divisor de haz. El 30% de la radiación llega hasta el cabezal de detección de energía. El 70 % restante de energía es transmitida y conducida por tres

espejos hasta la lente objetivo del microscopio de focalización, la cual finalmente focaliza el haz hasta el Foturan.

La figura 2.2 muestra un dibujo esquemático del sistema óptico utilizado para irradiar el Foturan con el láser de *fsIR*.

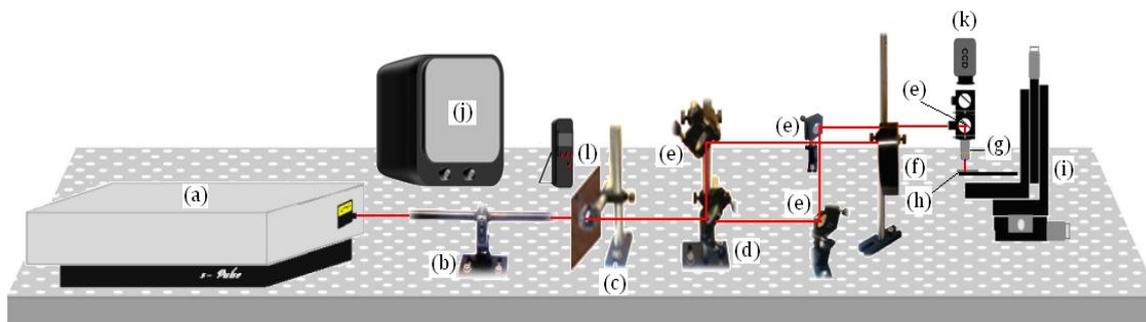


Figura 2.2. Dibujo esquemático del sistema óptico para la irradiación del Foturan con el láser de *fsIR*: (a) cabezal del láser, (b) atenuador variable de difracción, (c) iris, (d) divisor de haz, (e) espejos, (f) cabezal de detección de energía, (g) lente objetivo, (h) muestra, (i) sistema de traslación, (j) monitor TV, (k) cámara CCD y (l) monitor de energía.

El modo como se dirigió el haz láser hasta el Foturan se explica a continuación: El haz sale del cabezal del láser, pasa por un atenuador variable de difracción, separándose en varios ordenes de difracción. Mediante un iris, se selecciona el haz correspondiente al orden cero de difracción. Este haz atraviesa un divisor de haz, reflejándose un 30% de la radiación hacia un espejo que luego la dirige hasta un cabezal de detección de energía. El 70% restante de la radiación es transmitida y conducida por medio de tres espejos móviles hasta la lente objetivo del microscopio de focalización. Finalmente el haz es focalizado en la muestra de Foturan.

2.1.2. Dispositivos y elementos ópticos

A continuación se describen los principales dispositivos y elementos utilizados en el montaje de los sistemas ópticos antes descritos.

- **Láser de *nsUV***

Es un sistema que consta de un cabezal láser y una unidad de control/refrigeración. Es un láser tipo pulsado de Nd:YAG (por sus iniciales en inglés *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) de la marca *Spectron Laser System*, modelo SLMQ1T-20 con una longitud de onda fundamental de 1064 nm, un rango de frecuencia de repetición de 0,5 Hz a 20 Hz en incrementos de 0,5 Hz y una duración de pulso de 10 ns. La unidad de control/refrigeración es la fuente de alimentación y sincronización del láser. El sistema de enfriamiento responde rápidamente a cualquier

modificación en los parámetros de operación del láser protegiendo al sistema de cualquier daño.

El cabezal láser está compuesto básicamente por dos espejos, uno reflectante y otro parcialmente reflectante. Entre estos espejos se encuentra el medio activo del láser, la cámara de bombeo y un sistema de obturación electroóptico Q-switch. Este equipo láser posee cristales multiplicadores de frecuencia de KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*) que permiten generar radiaciones de longitudes de onda de 532, 355 y 266 nm. En esta investigación se utilizó la longitud de onda de 355 nm, generada por el tercer armónico del sistema láser. La figura 2.3 muestra un dibujo esquemático de la ubicación de los componentes básicos del cabezal del láser de *nsUV*.

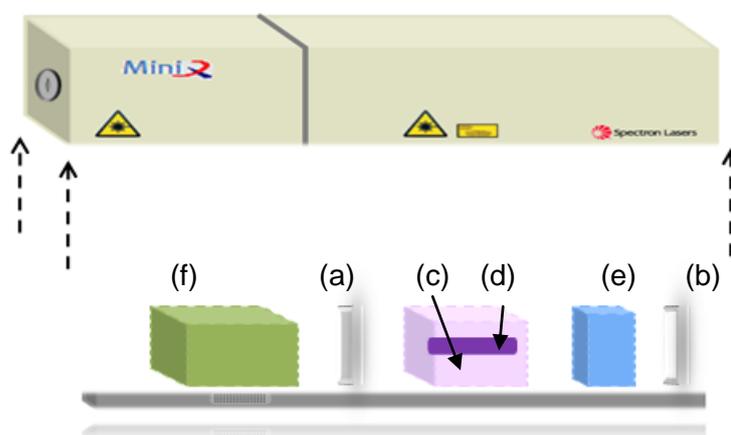


Figura 2.3. Dibujo esquemático de los componentes básicos del cabezal láser de *nsUV*: (a) espejo parcialmente reflectante, (b) espejo reflectante, (c) medio activo, (d) cámara de bombeo, (e) Q-switch y (f) cristales multiplicadores de frecuencia.

El carácter pulsado del láser de *nsUV* se obtiene a partir de la técnica “Q-Switching” y se lleva a cabo mediante el sistema Q-switch. Este sistema está constituido por una célula de Pockels y un polarizador debidamente colocado en la cavidad resonante. Por lo general el Q-switch se ubica entre el espejo posterior y el sistema de bombeo, tal como se aprecia en la figura 2.3.

El Q-switch actúa como un interruptor óptico que permite variar a voluntad el valor del factor de calidad Q de la cavidad resonante. En el caso que el interruptor esté “apagado”, el sistema láser no puede entrar en oscilación y por lo tanto no puede emitir radiación estimulada. Si se inicia el bombeo del medio activo del láser, toda la radiación que se genera en el medio activo se pierde porque lo absorbe el obturador (el factor Q tiene un valor bajo), en consecuencia aumenta la inversión de población. Si bajo estas condiciones se “enciende” el Q-switch (obteniéndose un alto valor de Q), el sistema entrará violentamente en oscilación generando un corto e intenso pulso

láser (el nivel de inversión de población decrece). La figura 2.4 muestra un esquema del proceso de la técnica de “Q-Switching” para la generación de un pulso láser.

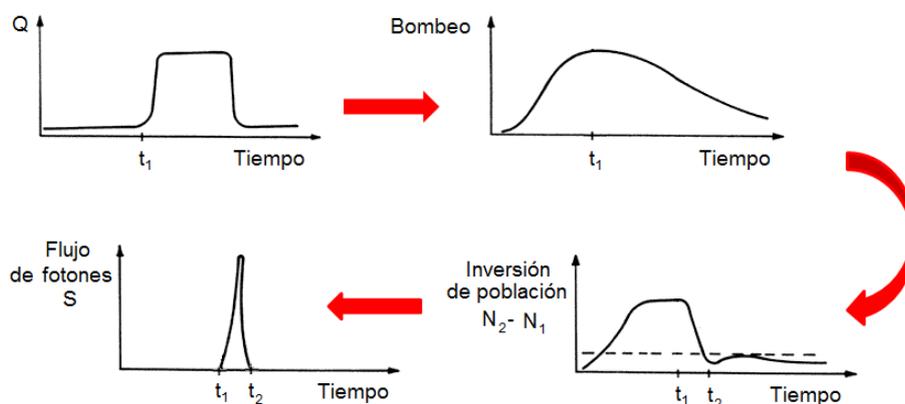


Figura 2.4. Esquema de la técnica “Q-Switching” para la generación de un pulso láser.

El láser de *nsUV* proporciona un haz elíptico con perfil gaussiano con un eje mayor de 2,9 mm y un eje menor de 2,6 mm. La figura 2.5 muestra una imagen de la distribución de intensidad del haz láser de *nsUV*.

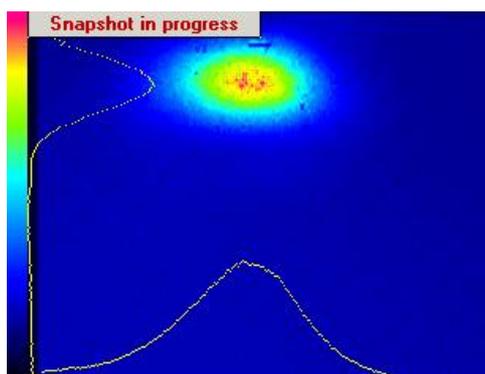


Figura 2.5. Distribución de intensidad del haz láser de *nsUV*.

- **Láser de *fsIR***

Es un láser pulsado de femtosegundos de Yb: KYW (por sus siglas en ingles, Ytterbium-doped Potassium Yttrium Tungstate) de la marca *Amplitude Systemes*, con una longitud de onda central de 1027,1 nm y una duración de pulso de 450 fs. El sistema consta de un cabezal láser, una fuente de alimentación, una unidad de sincronización y una unidad de refrigeración. El cabezal cuenta con un sistema oscilador seguido de un sistema amplificador láser, así como una serie de elementos ópticos que definen la trayectoria del haz. La figura 2.6 muestra un dibujo esquemático de la distribución de los componentes básicos del cabezal del láser de *fsIR*. Los sistemas “estirador” y “compresor” de pulsos forman parte del proceso de amplificación del pulso láser.

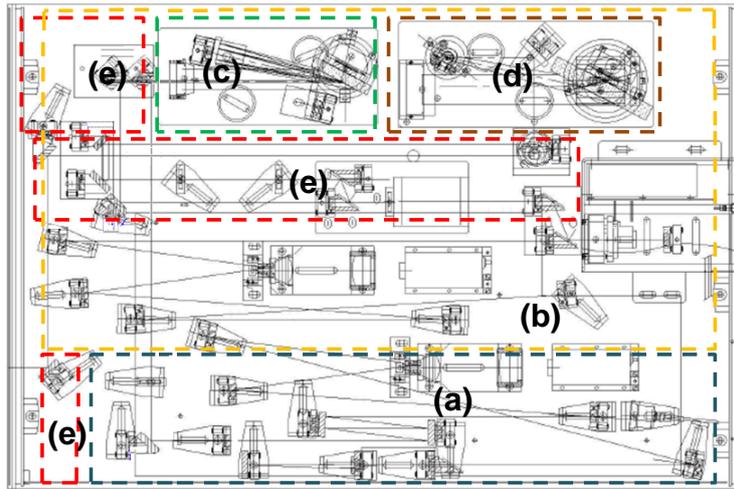


Figura 2.6. Dibujo esquemático de la distribución de los componentes básicos del cabezal del láser de *fs/IR*: (a) sistema oscilador, (b) sistema amplificador, (c) "estirador de pulsos", (d) "compresor" de pulsos y (e) camino óptico.

Para amplificar los pulsos generados por el sistema oscilador se utiliza la técnica "chirped pulse amplification" CPA. Mediante esta técnica es posible amplificar con seguridad los pulsos de alta potencia, evitando daños en el sistema del láser. La figura 2.7 muestra un esquema de la técnica CPA para la generación de un pulso láser.

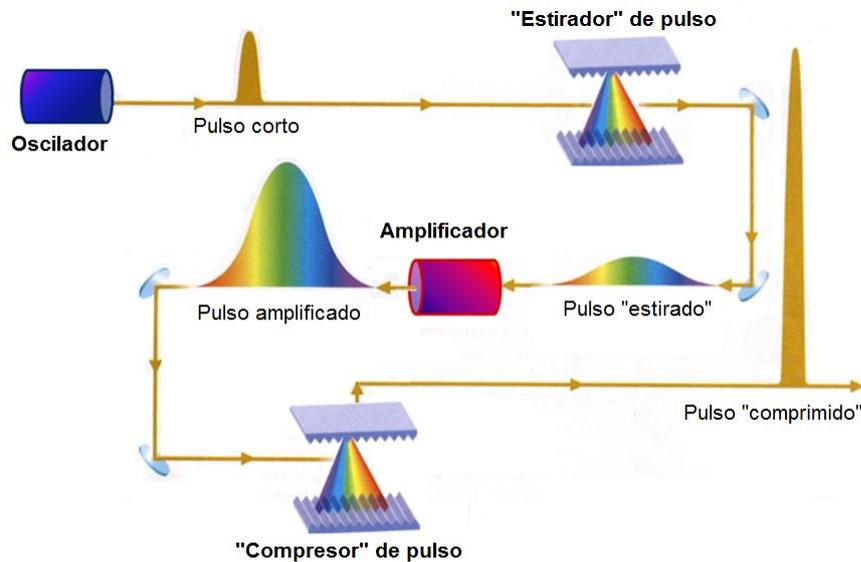


Figura 2.7. Esquema de la técnica "chirped pulse amplification" para la generación de un pulso láser.

El pulso corto generado por el sistema oscilador es "estirado" temporalmente utilizando el sistema "estirador" de pulsos. Con esto el pulso pierde potencia instantánea, por lo que puede pasar al sistema amplificador sin peligro de causar daños a los elementos ópticos del sistema. Una vez amplificado, el pulso es

“comprimido” temporalmente a su tiempo de duración inicial utilizando el sistema “compresor” de pulsos.

El disparo de pulsos láser se puede realizar de dos modos; uno controlado por medio de un potenciómetro ubicado en el panel frontal de la unidad de sincronización y otro aplicando al sistema del láser una señal externa con una frecuencia inferior a los 10 kHz de frecuencia. Esta señal llega al sistema a través de un conector “TRIG IN” ubicado en el panel posterior de la unidad de sincronización.

El láser de *fsIR* proporciona un haz circular con perfil gaussiano con un diámetro aproximado de 2,4 mm. La figura 2.8 muestra una imagen de la distribución de intensidad de este haz.

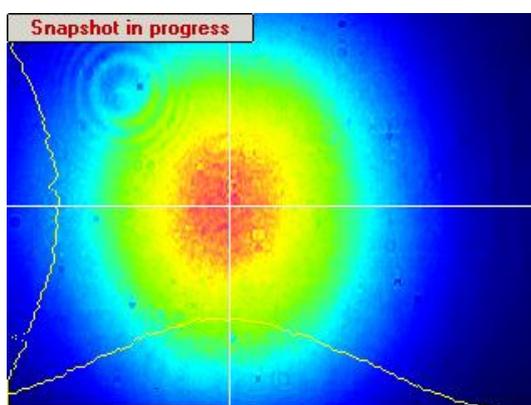


Figura 2.8. Distribución de intensidad del haz láser de *fsIR*.

- **Mesa óptica anti-vibraciones:** es de la marca *Melles Griot*, con dimensiones de 250 cm de largo x 125 cm de ancho, con una estructura del tipo sándwich cuyas láminas superior e inferior son de acero inoxidable y tiene una lámina central de acero ondulado que forma una estructura de tipo panel de abeja (estructura celular hexagonal). Esta mesa posee un sistema pasivo de atenuación de vibraciones y movimientos conseguido a través de muelles de aire comprimido ubicados en los cuatro cilindros rígidos que le sirven de soporte.
- **Espejos y divisor de haz:** es el conjunto de elementos utilizados para definir el camino que debe seguir el haz láser dentro del sistema óptico. Estos elementos están colocados sobre unas monturas cinemáticas las cuales le sirven de soporte y de sistema de inclinación. Un caso particular de configuración de espejos, es el elevador de haz, el cual no es más que dos espejos que permiten reflejar el haz láser a una cierta altura con respecto a su trayectoria inicial. Los divisores de haz láser utilizados permiten reflejar una fracción de la radiación del haz y transmiten la restante.

- **Atenuador variable de difracción:** es un dispositivo de la marca *TOPAG*, modelo DA-10-1064 utilizado para atenuar controladamente el haz láser. El atenuador consta de una red de difracción variable que se coloca en el camino del haz. El sustrato de la red es un disco de cuarzo encapsulado en una rueda plástica. Alrededor de la rueda hay indicadas 19 posiciones de atenuación. Al girar la rueda se varía la región de la red interpuesta en el camino del haz, y en consecuencia la energía del haz central. La figura 2.9 muestra un dibujo esquemático del modo de operación del atenuador variable de difracción.

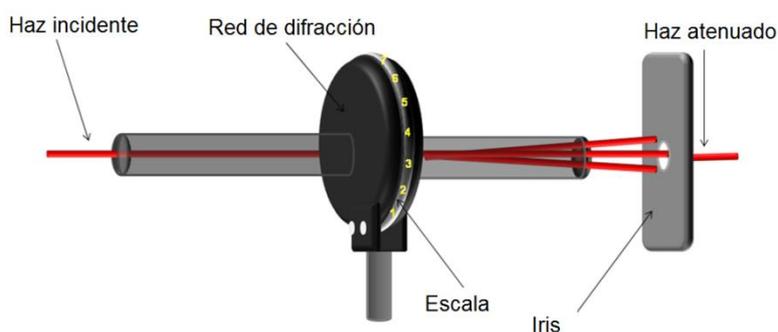


Figura 2.9. Modo de operación del atenuador variable de difracción.

Una vez que el haz incidente atraviesa la red de difracción, éste se divide en varios órdenes de difracción, los cuales posteriormente son bloqueados por un iris. El orden cero de difracción al no cambiar su dirección de propagación es el único en transmitirse (haz atenuado) hasta el resto del sistema óptico. Colina M. [47] realizó una calibración del atenuador midiendo la energía transmitida en cada posición de atenuación. En este estudio observó una variación prácticamente lineal de la transmitancia respecto a las posiciones del atenuador. Este resultado garantiza la variación controlada de la energía del pulso láser en un rango suficientemente grande.

- **Deflector de haz:** Este sistema está compuesto por un modulador optoacústico, modelo N35085-10-350 acoplado a un generador de radiofrecuencia, modelo 38085-15DS, ambos de la marca *Neos Technology*. El modulador consta de un cristal de cuarzo acoplado a un transductor de niobato de litio y está optimizado para un rango de longitudes de onda entre 350 nm hasta 514 nm, así como para un diámetro de haz láser máximo de 10 mm. El generador de radiofrecuencia proporciona un valor de 10 W de radiofrecuencia hacia el modulador, con una frecuencia de salida de 85 MHz. Alineando el haz láser respecto al modulador y aplicando una señal de radiofrecuencia se produce una separación del haz en varios órdenes de difracción. El primer orden de difracción es seleccionado mediante un iris y los otros órdenes de difracción son bloqueados. A partir de este proceso se logra seleccionar el pulso láser

que se transmite al sistema óptico descrito en la figura 2.1. De esta manera se sincroniza el pulso láser con el sistema de traslación que se describe a continuación.

- Sistema de traslación:** Este sistema consta de varios elementos de la marca *Physik Instrumente*: tres posicionadores micrométricos activados por tres motores paso a paso modelo M-126.2S y una interfaz de control de traslación, modelo *Apollo MS85E*. El recorrido máximo que permiten los motores es de 25 mm en los ejes “x”, “y” y “z” con un paso de 25 nm y una velocidad máxima de desplazamiento de 15 mm/s. Todo el sistema es controlado con un ordenador mediante una conexión RS-232. Los motores describen los movimientos de acuerdo a las instrucciones generadas por un software de diseño de motivos en 2D desarrollado por la empresa Nuevas Tecnologías Espaciales (NTE S.A.) en una plataforma LabView™. El software opera en dos modos: (1) modo dibujo, que permite realizar el diseño deseado a partir de la importación de un archivo tipo BMP y (2) modo diseño, que permite realizar matrices de puntos a partir de instrucciones numéricas escritas en archivos tipo ASCII. Esta última modalidad fue la utilizada en la investigación. La figura 2.10 muestra una imagen del sistema de traslación, indicando los motores y sus respectivas direcciones de movimiento.

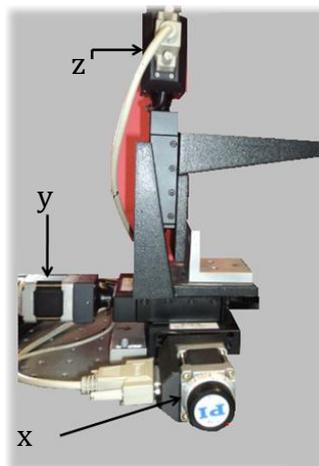


Figura 2.10. Imagen del sistema de traslación, indicando los motores y sus respectivas direcciones de movimiento.

- Microscopio de focalización:** Este sistema consta de un espejo transparente al visible, una lente objetivo, una cámara de CCD conectada al monitor de una TV, una fuente de luz y una guía de fibra óptica. La figura 2.11 muestra una imagen de un modo de disposición de los elementos del microscopio de focalización. El haz láser llega al espejo, que lo refleja hacia la lente objetivo, la cual finalmente focaliza el haz. La CCD permite visualizar *in-situ* la muestra y el efecto del haz láser sobre ella. El área de trabajo visualizada por la CCD es iluminada con la fuente de luz y la guía de fibra

óptica. Dependiendo del modo cómo se necesitaba irradiar las muestras de Foturan con los láseres de *nsUV* y *fsIR*, se seleccionaba el tipo de lente objetivo. En esta investigación se utilizaron lentes objetivo de 15x con NA de 0,32; de 50x con NA de 0,55 y 10x con NA de 0,25.

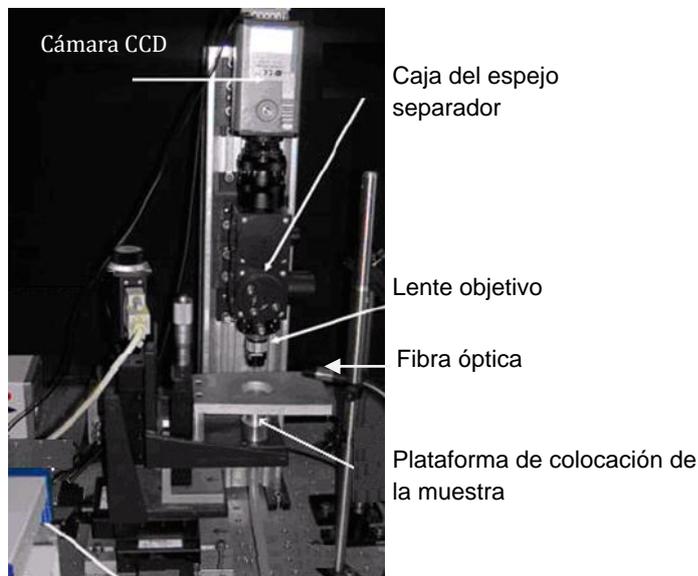


Figura 2.11. Imagen de un modo de disposición de los elementos del microscopio de focalización.

- Sistemas de medición de energía:** se han utilizado dos cabezales de detección que se conectaron a un monitor de energía, todos de la marca *Ophir Optronics LTD*. Dependiendo del rango de energías utilizado en cada experimento, se selecciona el tipo de cabezal; uno piroeléctrico, modelo PE10, capaz de detectar pulsos con energía en el rango de 2 μJ a 10 mJ y un fotodiodo modelo PD10, el cual detecta pulsos de energía en el rango de 10 nJ hasta 10 μJ . El monitor de energía, modelo Nova, permite apreciar en su pantalla la energía de un pulso láser, así como la energía promedio de un conjunto de hasta 1000 pulsos. La figura 2.12 muestra las imágenes de los cabezales y el monitor de energía.

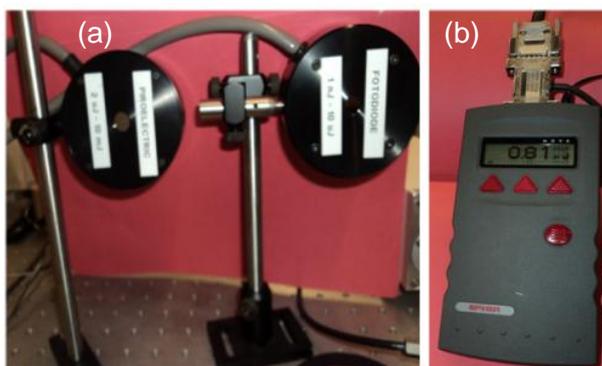


Figura 2.12. Imágenes: (a) cabezales de medición piroeléctrico y fotodiodo, (b) monitor de energía.

Debido a que los sistemas ópticos utilizados para dirigir y focalizar el haz de los láseres generan pérdidas de energía, es necesario encontrar el factor de correlación entre el valor de la energía incidente del láser que llega al medidor (E_{medidor}) con el valor de la energía que sale del objetivo del microscopio de focalización (E_{objetivo}). Este procedimiento se hace cada vez que se realiza alguna modificación en los sistemas ópticos. La figura 2.13 muestra el método gráfico utilizado para encontrar el factor de correlación.

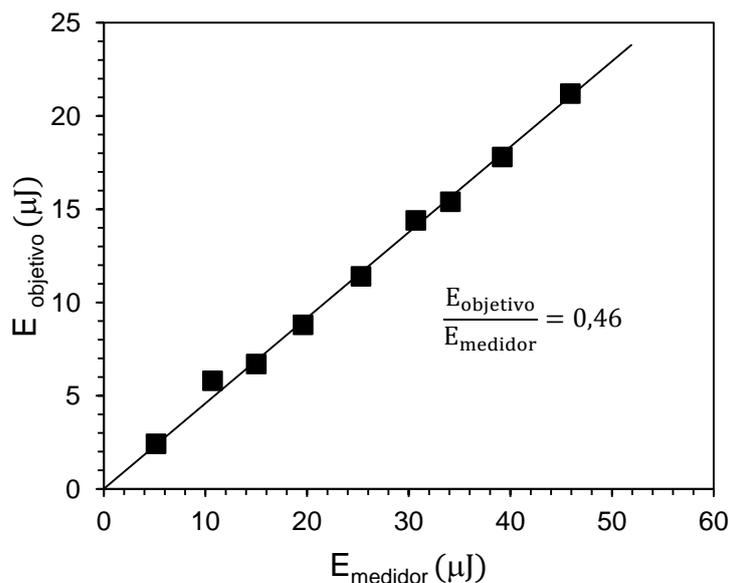


Figura 2.13. Método gráfico para determinar el factor de correlación de los cabezales de medición.

2.2. Procedimientos experimentales para la irradiación láser en el Foturan

Con el fin de estudiar la factibilidad del uso de los láseres de *nsUV* y *fsIR* como herramientas de la técnica de LDW para la elaboración de sistemas de microfluídica en Foturan, se fabricaron microcanales verticales, horizontales así como microdepósitos. Los términos vertical y horizontal de los microcanales se corresponden con el modo como se desplaza la muestra de Foturan con respecto a la dirección de incidencia del haz láser mientras ocurre la irradiación. Es decir, para realizar los microcanales verticales la muestra se desplaza en la dirección de incidencia del haz láser, mientras que para realizar los microcanales horizontales la muestra se desplaza en el plano perpendicular a ésta.

Estudios preliminares basados en la irradiación en la superficie de muestras de Foturan con los láseres de *nsUV* y *fsIR* empleando diferentes valores de energía y número de pulsos en el mismo punto de focalización, permitieron analizar el proceso de fotorreacción del Foturan con estos tipos de radiaciones. De estos estudios se

podieron seleccionar los intervalos de energía y el número de pulsos utilizados para la fabricación de las microestructuras en 3D.

A continuación se presentan los procedimientos utilizados para la irradiación de las muestras de Foturan durante la fabricación de microcanales verticales, horizontales así como de microdepósitos.

2.2.1. Microcanales verticales

Para el proceso de irradiación de las muestras de Foturan durante la fabricación de los microcanales verticales se emplearon los láseres de *nsUV* y *fsIR* con diferentes valores de energía y utilizando en un mismo punto de focalización 1, 2 y 5 pulsos. En el caso del láser de *nsUV* se utilizó una lente objetivo de 15x con NA de 0,32 y para el láser de *fsIR* una lente objetivo de 50x con NA de 0,55. Se diseñó un archivo de datos tipos ASCII para definir el desplazamiento del sistema de traslación. En este caso el sistema permitía desplazar la muestra de Foturan en la dirección “z”, (paralela a la dirección de incidencia del haz láser) en intervalos de 800 pasos (20 μm). El haz láser se focalizaba en la cara inmediata después de atravesar el espesor del Foturan (espesor = 1 mm). En esta posición se iniciaba la irradiación y continuaba mientras se desplazaba el vidrio en la dirección “z” hasta que el foco llegara a la otra cara del vidrio. La figura 2.14 muestra las posiciones en el tiempo inicial t_0 y el final t_f del proceso de irradiación láser para la fabricación de un microcanal vertical.

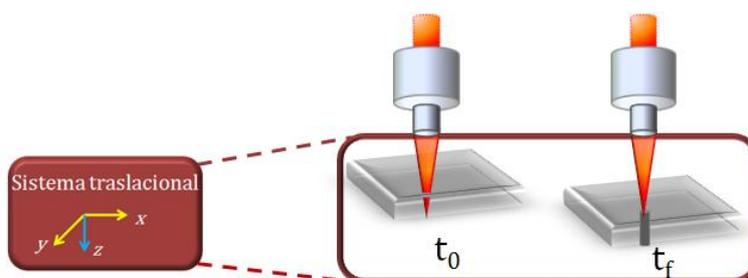


Figura 2.14. Posiciones en el tiempo inicial y final del proceso de irradiación láser para la fabricación de un microcanal vertical.

2.2.2. Microcanales horizontales

Para la fabricación de los microcanales horizontales, se irradiaron las muestras de Foturan empleando los láseres de *nsUV* y *fsIR* con diferentes valores de energía y con 1 y 2 pulsos en un mismo punto de focalización. En el caso del láser de *nsUV* se utilizó una lente objetivo de 15x con NA de 0,32 y para el láser de *fsIR* una lente objetivo de 50x con NA de 0,55. El archivo de datos ASCII permitía que el sistema de traslación se desplazara en intervalos de 200 pasos (5 μm) en una dirección

perpendicular con respecto a la de incidencia del haz láser (“x” o “y”) hasta completar una línea. El haz láser se focalizaba a una cierta profundidad en el interior del Foturan. En esa posición se iniciaba la irradiación y ésta continuaba mientras el vidrio se desplazaba hasta alcanzar la longitud deseada del microcanal. La figura 2.15 muestra las posiciones en el tiempo inicial t_0 y el final t_f del proceso de irradiación láser para la fabricación de un microcanal horizontal.

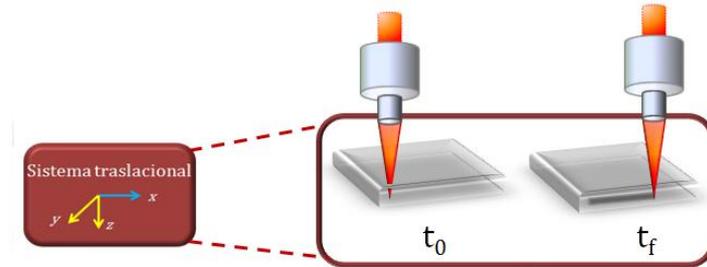


Figura 2.15. Posiciones en el tiempo inicial y final del Proceso de irradiación láser durante la fabricación de un microcanal horizontal.

2.2.3. Microdepósitos

Para el proceso de irradiación de las muestras de Foturan durante la fabricación de los microdepósitos se empleó el láser de fs/R con diferentes valores de energía y con 1 pulso en un punto de focalización. En este caso, se utilizó una lente objetivo de 50x con NA de 0,55. El archivo de datos ASCII permitía que el sistema de traslación se desplazara en el plano horizontal respecto a la dirección de incidencia del haz láser (“x” y “y”) hasta irradiar el área del microdepósito. El haz láser se focalizaba en la superficie inferior del Foturan. En ese instante se iniciaba el proceso de irradiación y ésta continuaba mientras la muestra se desplazaba hasta completar el área deseada. Se utilizaron intervalos de separación entre pulsos de: 200 pasos (5 μm) y 400 pasos (10 μm). La figura 2.16 muestra las posiciones en el tiempo inicial t_0 y el final t_f del proceso de irradiación láser para la fabricación de un microdepósito.

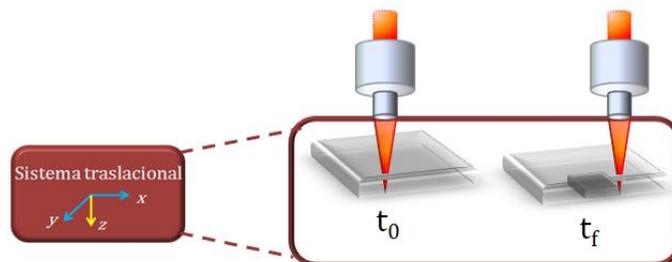


Figura 2.16. Posiciones en el tiempo inicial y final del proceso de irradiación láser para la fabricación de un microdepósito.

Una vez irradiado el Foturan se prosiguió con las siguientes etapas del proceso de microfabricación en este tipo de material: el tratamiento térmico y el ataque químico.

2.3. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de las muestras de Foturan se realizó en un horno cerámico operado con un controlador de temperatura *Eurotherm*, modelo 2408. Las variaciones de la temperatura se midieron con la ayuda de un termopar tipo K (Niquel/Cromo).

El tratamiento térmico se llevó a cabo con el siguiente protocolo [6-12, 52]:

- Se realiza un incremento de la temperatura del horno desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 500 °C, a razón de 5 °C/min.
- Se mantiene este valor de temperatura por una hora.
- Luego se eleva la temperatura hasta 600 °C, a razón de 3 °C/min.
- Se mantiene a esta temperatura por una hora.
- Y finalmente la temperatura se desciende a temperatura ambiente, a razón de 5 °C/min.

Se programó el controlador de temperatura con este protocolo, de manera que el procedimiento se realizara de modo automático.

La figura 2.17 muestra una imagen del horno utilizado para el tratamiento térmico de las muestras de Foturan, señalando el controlador, el termopar y el sustrato de cerámica.

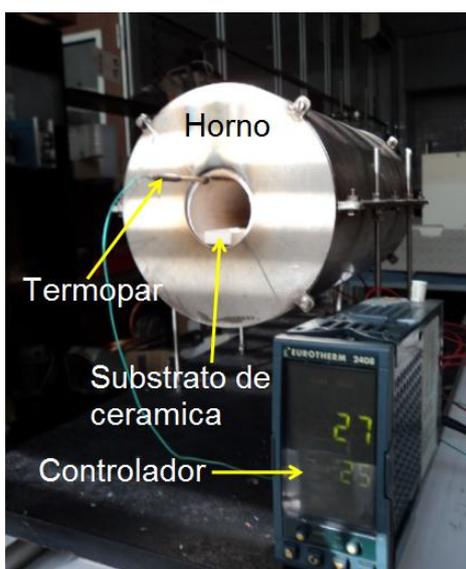


Figura 2.17. Imagen del horno, termopar y controlador utilizado para el tratamiento térmico de las muestras de Foturan.

Debido a la forma circular del interior de la cavidad del horno se requirió un substrato plano utilizado como soporte del Foturan, con el fin de evitar que éste adquiriera una forma curvada durante el tratamiento térmico. Para ello se realizaron varios ensayos con substratos de silicio, cuarzo y cerámica. Los resultados permitieron seleccionar como mejor soporte al substrato de cerámica, ya que el Foturan no se adhería a la superficie de este tipo de material.

2.4. Ataque químico

La última etapa del proceso de microfabricación con el Foturan fue el ataque químico. Las muestras de Foturan se sumergieron en solución de HF agitándose continuamente en un baño ultrasónico. La figura 2.18 muestra una imagen del baño ultrasónico utilizado para el ataque químico del Foturan con HF.



Figura 2.18. Imagen del baño ultrasónico utilizado para el ataque químico del Foturan con HF.

Las muestras de Foturan se retiraban del HF con la ayuda de una pinza plástica. Para la limpieza de las muestras, éstas se sumergieron en agua destilada agitándose con el baño ultrasónico. El ataque químico se realizó en intervalos de tiempos controlados por medio de un cronómetro, todo esto con el fin de examinar las velocidades de ataque de este ácido en las muestras de Foturan.

Debido a la naturaleza del HF, éste es fuertemente corrosivo principalmente en los materiales de vidrio, durante su manipulación se deben usar guantes así como elementos de plástico. Se elaboraron soluciones de HF al 2, 5 y al 10% (v/v) a partir de un concentrado de HF al 48% (v/v).

2.5. Técnicas de caracterización

Después de cada una de las etapas de fabricación de las microestructuras, se procedió a la caracterización morfológica de las mismas. Para ello se emplearon las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Adicionalmente, se determinaron las profundidades de los microdepósitos utilizando la técnica de perfilometría.

✓ **Microscopía óptica**

Se utilizó un microscopio óptico marca Zeiss, modelo Axio-Imager. A1, el cual dispone de un cabezal rotatorio con 5 lentes objetivo de 5x, 10x, 20x, 50x y 100x, dos sistemas de iluminación y una cámara CCD. Los sistemas de iluminación permiten que opere por reflexión y transmisión. Este microscopio cuenta con una plataforma horizontal con desplazamientos en los ejes “x”, “y” y “z” y con un orificio central sobre el que se coloca la muestra. Este orificio permite el paso de la luz procedente de la fuente de iluminación correspondiente al modo de transmisión. Con la cámara se logran captar las imágenes, las cuales posteriormente con la ayuda de un software son analizadas en detalle. Con esta técnica se determinaron las dimensiones de las microestructuras.

Para tener información del aspecto en superficie de las microestructuras se utilizaba el microscopio óptico en el modo de reflexión, en cambio para observar secciones de las microestructuras en el interior del Foturan se utilizaba el modo de transmisión. En algunos casos se requería de preparación previa de la muestra, que consistía en el pulido de la cara del vidrio próxima a la sección de la microestructura que se deseaba examinar. La figura 2.19 muestra el microscopio óptico utilizado para el estudio morfológico de las muestras de Foturan.

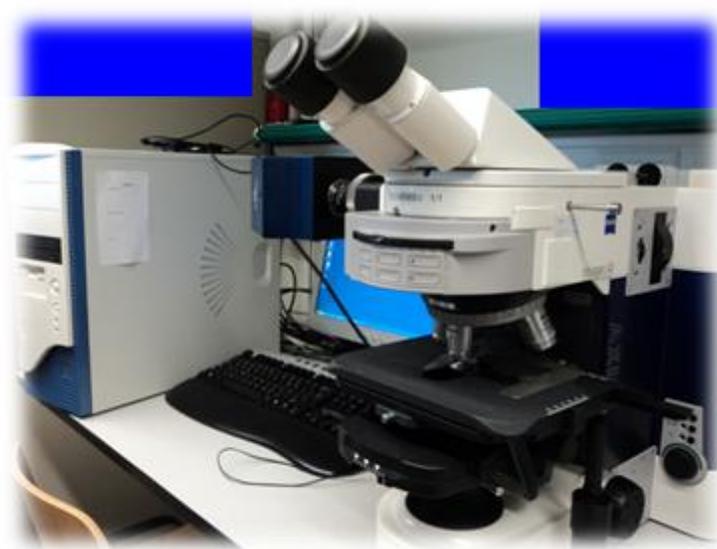


Figura 2.19. Imagen del microscopio óptico utilizado para el estudio morfológico de las muestras de Foturan.

✓ **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

A pesar de que con las observaciones por microscopía óptica, ya se tenía suficiente información del aspecto y dimensiones de las microestructuras, se hizo un estudio morfológico adicional aplicando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se contó con la ayuda de un equipo SEM perteneciente a los

servicios científico-técnicos de la UB. Las imágenes obtenidas permitieron observar los detalles de la cavidad interior de algunas de las microestructuras fabricadas. Para la observación de las muestras se requirió una preparación previa. Primero se realizaba un corte paralelo al microcanal muy próximo a él con la ayuda de una sierra de diamante de corte lento. Luego se realizaba un pulido de la muestra hasta dejar visible la cavidad interior de la microestructura.

✓ **Perfilometría**

Esta técnica se utilizó para determinar la profundidad de los microdepósitos. Para ello se contó con la ayuda de un perfilómetro de la marca Veeco, modelo Dektak 3030. La figura 2.20 muestra una imagen del perfilómetro utilizado.

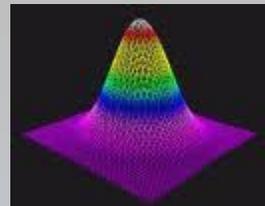


Figura 2.20. Imagen del perfilómetro utilizado para determinar la profundidad de los microdepósitos.

Este equipo trae incorporado un software que permitió determinar la profundidad de los microdepósitos mediante el desplazamiento a velocidad constante de la muestra con respecto a una aguja con punta de diamante (diámetro de la punta = 25 μm) apoyada sobre la superficie de la muestra de Foturan. Durante las medidas se aplicó una fuerza constante de 0,002 N sobre la punta. Las variaciones de profundidad captadas por la punta se convertían en señales eléctricas analógicas que luego eran transformadas a valores de profundidad.

CAPÍTULO III

PROCESO DE FOTORREACCIÓN DEL VIDRIO FOTURAN CON LOS LÁSERES DE *nsUV* Y *fsIR*



En este capítulo se presenta una descripción del efecto de un haz láser de perfil gaussiano sobre la superficie del Foturan y de los modelos físicos utilizados para determinar los parámetros que definen el proceso de fotorreacción de este tipo de radiación en el Foturan. Luego se explica el procedimiento utilizado para determinar los valores de estos parámetros al irradiar el Foturan con los láseres de *nsUV* y *fsIR*.

3.1. Efecto de un haz láser de perfil gaussiano en la superficie del Foturan.

Para que un pulso láser de energía (E) cause modificación en la superficie de un material, la densidad de energía de éste debe superar el umbral de modificación de dicho material. La densidad de energía o fluencia (F), no es más que la cantidad de energía por unidad de superficie (S) :

$$F = \frac{dE}{dS} \quad (3.1)$$

Un haz gaussiano se caracteriza porque la forma en que se distribuye espacialmente la intensidad viene descrita por una función gaussiana. En este caso, la fluencia local se expresa como:

$$F(r, z) = \frac{2E}{\pi\omega(z)^2} e^{-2\frac{r^2}{\omega(z)^2}} \quad (3.2)$$

Donde $\omega(z)$ es el radio del haz láser y depende de la distancia del foco del haz con la superficie de la muestra (z) de la manera:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (3.3)$$

en la que ω_0 es el radio del haz en el foco y z_0 la longitud de Rayleigh, que es la distancia al foco para la cual el radio del haz ha aumentado en un factor raíz de dos.

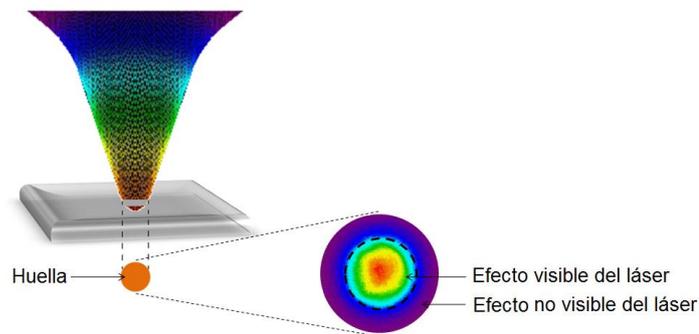


Figura 3.1. Dibujo esquemático de la huella que resulta al irradiar con un haz láser de perfil gaussiano la superficie de un material.

Al interactuar un haz láser gaussiano con una muestra, es evidente que la cantidad de material afectado (ablacionado o modificado) es mayor en la zona expuesta a la intensidad máxima del haz y va disminuyendo a medida que el material interacciona con la intensidad del borde del haz. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, la huella que deja este tipo de haz no se aprecia directamente en su totalidad. La figura 3.1 muestra un dibujo esquemático de la huella que deja un haz de perfil gaussiano con una cantidad de energía capaz de ablacionar la superficie de un material. La región expuesta a la intensidad máxima del haz, es ablacionada (efecto

visible del láser); mientras que la región que interactúa con la intensidad del borde del haz, es modificada pero no deja efecto visible del láser.

De la ecuación 3.2 se tiene que la fluencia crítica de modificación del material se expresa como:

$$F_c = \frac{2E}{\pi\omega^2} e^{-2\frac{r_0^2}{\omega^2}} \quad (3.4)$$

En este caso, r_0 es el radio de la huella que deja el haz láser en el material.

Las dimensiones de la huella dependen del valor de la energía y de la distancia del foco del haz con la superficie de la muestra. La figura 3.2 muestra un dibujo esquemático del efecto de un haz láser con perfil gaussiano en una muestra, considerando dos valores de E y z .

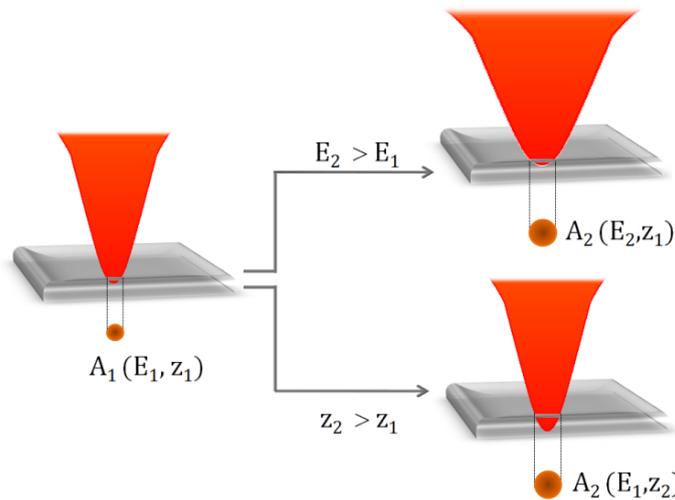


Figura 3.2. Dibujo esquemático del efecto de un haz láser con perfil gaussiano en una muestra, considerando dos valores de E y z .

Cuando el haz láser es focalizado justo sobre la superficie del material (z_1) con una cierta energía E_1 capaz de causar modificación en el material, se obtendrá una huella con área $A_1(E_1, z_1)$. Al variar la energía a un valor $E_2 > E_1$, la huella tendrá un área $A_2(E_2, z_1) > A_1(E_1, z_1)$. Ahora bien, debido a la distribución de energía que presenta el haz láser, es posible obtener una huella con área $A_2(E_1, z_2) = A_2(E_2, z_1)$ conservando el valor de energía E_1 , pero en este caso focalizando el haz a una cierta profundidad en el interior del material (z_2).

Como se ha comentado en el capítulo I, el proceso de microfabricación del Foturan no requiere de la ablación de la zona expuesta a la radiación láser, sino simplemente de su modificación, por lo tanto, la huella que deja el haz no es visible inmediatamente después de la irradiación con el láser. En este caso, la muestra de

Foturan se somete a un tratamiento térmico, siguiendo el protocolo presentado en el capítulo II. El cambio de coloración que sufre la zona del Foturan expuesta a la irradiación láser, permite visualizar la huella que deja éste. Sin embargo, ésta presenta poca definición en los bordes, por lo que se hace difícil cuantificar sus dimensiones. Es por ello que la muestra de Foturan se somete a un ataque controlado con HF, con el fin de determinar las dimensiones de la referida huella. La figura 3.3 muestra las imágenes de microscopía óptica de la evolución de zonas del Foturan modificadas por la radiación del haz láser de *fs/IR* en función del tiempo de ataque del HF al 10%, irradiando la muestra con dos valores de energía por pulso. En ella se puede observar que las áreas de las zonas modificadas presentan una forma circular, con un radio (r) que incrementa con el tiempo de ataque del HF.

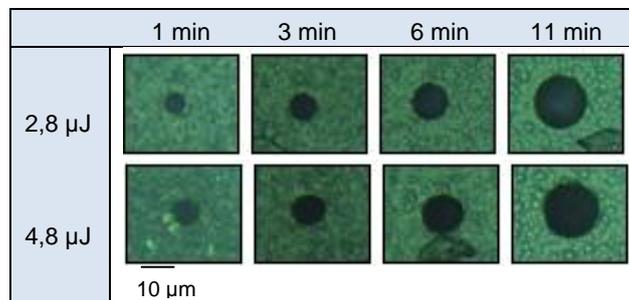


Figura 3.3. Imágenes de microscopía óptica de la evolución de las zonas modificadas del Foturan en función del tiempo de ataque del HF al 10%, irradiando la muestra con dos valores de energía por pulso.

La figura 3.4 muestra la evolución del radio de las áreas de las zonas modificadas en la superficie del Foturan con el tiempo de ataque del HF al 10%.

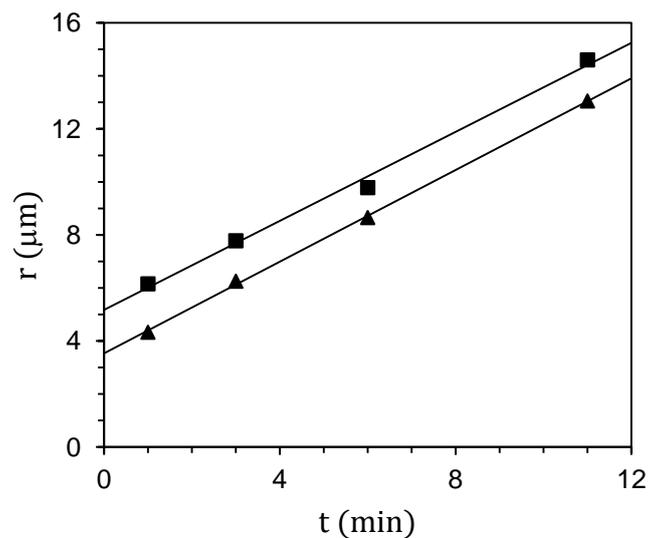


Figura 3.4. Radio de las áreas de las zonas modificadas en la superficie del Foturan en función del tiempo de ataque del HF al 10% para valores de energía de (▲) 2,8 μJ y (■) 4,8 μJ .

En este gráfico se observa que el radio aumenta linealmente con el tiempo de ataque del HF, por lo que su evolución en el tiempo se puede expresar como:

$$r(t) = r_0 + vt \quad (3.5)$$

donde r_0 es el radio para un $t = 0$ s y v la velocidad de ataque en superficie del HF sobre el Foturan.

De la regresión lineal se determinó que la velocidad promedio de ataque del HF al 10% es aproximadamente $(0,8 \pm 0,1)$ $\mu\text{m}/\text{min}$. Dietrich *et al.* reportaron que el HF al 10% es capaz de diluir las zonas del Foturan que no han sido expuestas a radiación con láser (Foturan virgen) con una velocidad de ataque comprendida entre 0,5 y 3,0 $\mu\text{m}/\text{min}$ [65]. Por lo tanto el incremento obtenido en las áreas de las zonas modificadas durante el ataque con el HF es debido a la acción natural de éste sobre el Foturan. Teniendo en cuenta que la zona modificada en superficie por el láser es atacada rápidamente durante los primeros instantes después de entrar en contacto con el HF, y que a partir de entonces el ácido ataca las paredes de material virgen del hueco creado aumentando su radio a velocidad v , se puede asumir que r_0 se corresponde con el radio de la huella que ha dejado el láser en la superficie del Foturan. Un estudio más completo sobre el efecto del HF sobre el Foturan será presentado en el próximo capítulo.

3.2. Proceso de fotorreacción del Foturan con radiación láser.

Como se ha explicado en el capítulo I, el proceso de fotorreacción del Foturan con radiación láser se inicia con la generación de electrones libres, los cuales, al provocar la reducción de los iones de Ag^+ , son los primeros desencadenantes del cambio de estado amorfo a cristalino de la zona del Foturan expuesta a la radiación láser.

Son varios los posibles orígenes de la generación de estos electrones libres; uno es debido a la sensibilización del elemento foto-iniciador y otro a partir de la activación de defectos e impurezas contenidos en la matriz del vidrio. Para que ocurra alguno de estos casos, se requiere de ciertas condiciones mínimas, las cuales tienen que ver tanto con las características de la radiación (por ejemplo, la longitud de onda, duración del pulso) así como con las propiedades ópticas del Foturan. La literatura ha reportado algunos modelos físicos que permiten definir algunos parámetros que cuantifican estas condiciones mínimas. A continuación se hará una descripción de dos de estos modelos físicos; el primero, la dosis crítica y el segundo, el efecto acumulativo de la radiación láser.

3.2.1. Dosis crítica

El modelo que aquí denominaremos dosis crítica fue presentado por Fuqua *et al.* [5]. Ellos proponen la existencia de una dosis (D), la cual está directamente relacionada con la densidad de núcleos de material cristalizado (ρ) generados después de los procesos de absorción de la radiación y posterior tratamiento térmico. Los átomos de Ag contenidos en el Foturan, son los que inducen la formación de núcleos, que posteriormente llevan a la cristalización de la zona expuesta a la radiación. Por lo tanto, la densidad de núcleos debe ser proporcional a la cantidad de átomos de Ag que se han reducido. A su vez, esta cantidad tiene que ser proporcional a la probabilidad de absorción de fotones F^m , donde F es la fluencia y m el número de fotones involucrados en la absorción multifotón. Y si además se considera que la cantidad de átomos de Ag reducidos se acumulan cada vez que se envía un impulso, la densidad de núcleos, se puede calcular matemáticamente mediante:

$$\rho = KF^mN \quad (3.6)$$

donde K es una constante de proporcionalidad y N el número de pulsos.

De la ec. 3.5 se puede definir la dosis como:

$$D = \frac{\rho}{K} = F^mN \quad (3.7)$$

Siendo ésta dependiente de la fluencia, el número de pulsos y el número de fotones involucrados en la absorción multifotón.

Allan *et al.* [67] ya habían considerado la definición de dosis presentada por Fuqua *et al.* A partir de la irradiación con un láser de excímero (para diferentes valores de energía y número de pulsos) sobre una muestra de sílice fundida, determinaron que la densificación en el vidrio no depende de modo individual de la energía y el número de pulsos, sino de una dosis definida como ($= NI^2$). Donde N es el número de pulsos, I la intensidad y 2 el número de fotones absorbidos por el material.

Considerando que se producen efectos en el material a partir de una densidad crítica de núcleos, se puede definir la dosis crítica a partir de la ec. 3.7 como:

$$D_c = F_{cN}^m N \quad (3.8)$$

donde F_{cN} es la fluencia crítica cuando se acumulan N -pulsos sobre el material.

Despejando la fluencia crítica y aplicando el logaritmo neperiano a ambos lados de esta ecuación se tiene que:

$$\ln F_{cN} = \frac{1}{m} \ln D_c - \frac{1}{m} \ln N \quad (3.9)$$

En esta expresión se puede observar que existe una relación lineal entre el logaritmo neperiano de la fluencia crítica y el logaritmo neperiano del número de pulsos, lo que permite determinar el número de fotones y el valor de la dosis crítica de energía necesaria para la modificación del material después de ser expuesto a una determinada radiación láser.

Fuqua *et al.* [5], aplicando el modelo de dosis crítica demostraron que el proceso de interacción del Foturan con láseres de nanosegundos con una $\lambda = 266$ nm y $\lambda = 355$ nm, se logra a partir de la absorción de 2 fotones. Los valores reportados para la dosis crítica son de $D_c = 9 \times 10^{-6}$ J²/mm⁴ para la $\lambda = 355$ nm y de $D_c = 6 \times 10^{-8}$ J²/mm⁴ para la $\lambda = 266$ nm. La figura 3.5 muestra los gráficos de la variación de la fluencia crítica en función del número de pulsos reportados por Fuqua *et al.* [5].

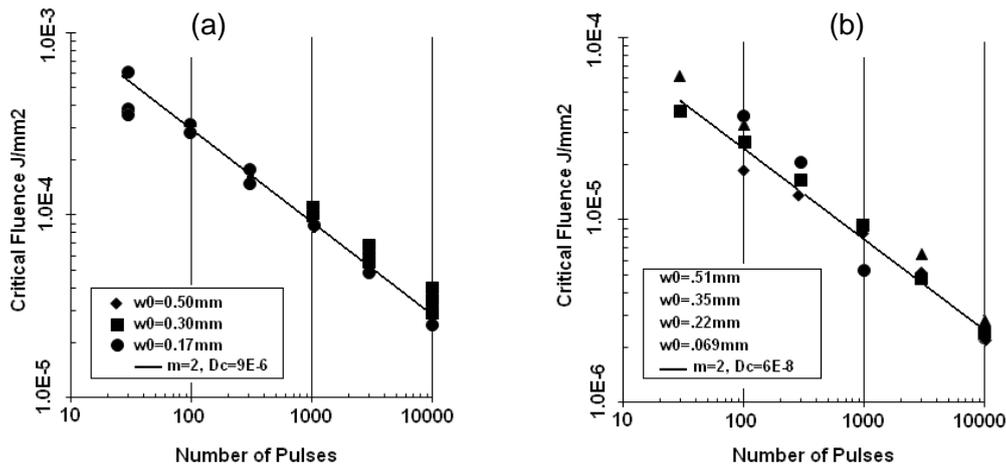


Figura 3.5. Gráficos de la fluencia crítica en función del número de pulsos irradiados con un láser de nanosegundos con: (a) $\lambda = 355$ nm y (b) $\lambda = 266$ nm, reportados por Fuqua *et al.* [5].

Por su parte Masuda *et al.* [8], aplicando la misma metodología, demostraron que son 6 los fotones que intervienen en la interacción del Foturan con una radiación láser con impulso de femtosegundos con una $\lambda = 775$ nm. El valor de la dosis crítica encontrada en este caso es de $D_c = 1,3 \times 10^{-5}$ J⁶/cm¹². Estos resultados fueron reproducidos por Hongo *et al.* [66], que también encontraron que el proceso de fotorreacción en el Foturan con un láser de excímero XeCl con una $\lambda = 308$ nm se logra a partir de la absorción de 1,5 fotones. Con respecto a este último caso, el valor de 1,5 se debe a que el proceso de fotorreacción del Foturan con este tipo de

radiación se obtiene tanto a partir de la activación del agente fotoiniciador Ce^{+3} (1 fotón) como por la activación de niveles de impurezas o defectos localizados en el Foturan (2 fotones). (Ver figura 1.35.)

3.2.2. Efecto acumulativo de la radiación láser.

Este modelo también conocido como modelo de incubación se basa en el efecto acumulativo de la radiación láser en la materia. Cuando un pulso láser impacta sobre un material, éste causa ablación en el material cuando su densidad de energía (F_0) excede a la fluencia crítica de ablación (F_{th}). Al seguir añadiendo más pulsos ($N > 1$) en la misma zona, se observa un incremento del área de material ablacionado, lo que corresponde a una aparente disminución del valor de la fluencia crítica de ablación. A modo de ejemplo ilustrativo, la figura 3.6 muestra una imagen presentada por Mannion *et al.* [68], de la variación cualitativa del diámetro de la huella que deja un haz láser de femtosegundos con una $\lambda = 775$ nm en la superficie de una muestra de acero inoxidable en función del número de pulsos acumulados.

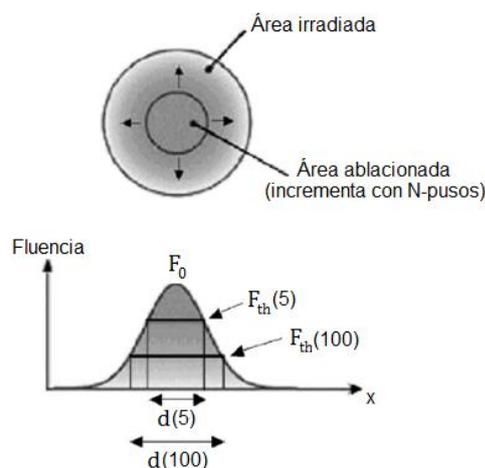


Figura 3.6. Variación del diámetro de la huella dejada por un haz láser de femtosegundos con una $\lambda = 775$ nm en la superficie de una muestra de acero inoxidable en función del número de pulsos acumulados [68].

En el ensayo observaron que aplicando una cierta cantidad de radiación en el material, ésta necesitaba de la acumulación de más de 5 pulsos para provocar ablación en el material. Además, a partir de 5 pulsos, aumentaba el diámetro de la huella dejada por el láser. En este caso, el efecto acumulativo del láser en la muestra de acero inoxidable se atribuyó principalmente a la formación de defectos inducidos por la radiación acumulada en el material.

La literatura ha reportado varios modelos que tratan de explicar el fenómeno de incubación en miras a comprender los efectos de la radiación láser en la materia, para

aprovechar sus ventajas (por ejemplo, la microfabricación) y controlar sus desventajas (por ejemplo, el daño que puede provocar en los equipos ópticos). Los primeros fueron Jee *et al.* [69], los cuales presentaron un modelo de incubación de tipo potencial y otros más recientes como Ashkenasi *et al.* [70], que introdujeron un modelo de incubación de tipo exponencial. Aunque cada uno de ellos han aportado información sobre el fenómeno de incubación, en esta investigación se centrará la atención en el modelo presentado por Jee *et al.* [69].

Jee *et al.* [69], a partir de su modelo explicaron el efecto acumulativo del haz de un láser de nanosegundos con una $\lambda = 1064$ nm en la superficie de varias muestras de Cu. Observaron que la zona expuesta a la radiación láser era ablacionada y que para un mismo valor de energía, el área de esta zona se incrementa con el número de pulsos acumulados en un mismo punto de focalización, por lo que la fluencia crítica de ablación F_{cN} disminuye con el número de pulsos. Del ajuste de sus datos experimentales llegaron a la conclusión que la fluencia de ablación para N-pulsos depende de la fluencia de ablación para un pulso (F_{c1}), el número de pulsos y un factor acumulativo (s):

$$F_{cN} = F_{c1} N^{s-1} \quad (3.10)$$

En el caso que $s = 1$, se tiene que:

$$F_{cN} = F_{c1} \quad (3.11)$$

Lo que indica que no ocurre efecto acumulativo de la radiación láser en el material.

La ec. 3.10 puede reescribirse como:

$$NF_{cN} = F_{c1} N^s \quad (3.12)$$

donde el producto NF_{cN} se define como la fluencia de ablación acumulada [69].

Aplicando logaritmo neperiano a ambos lados de la ecuación, se tiene que:

$$\ln(NF_{cN}) = \ln F_{c1} + s \ln(N) \quad (3.13)$$

Esta ecuación indica que existe una relación lineal entre el logaritmo neperiano del número de pulsos y la fluencia de ablación acumulada, lo que permite encontrar el valor de la fluencia de ablación para un pulso y el factor acumulativo de la radiación láser en el material.

La figura 3.7 muestra un gráfico de la fluencia de ablación acumulada en función del número de pulsos para muestras de Cu con diferentes orientaciones cristalográficas, presentada por Jee *et al.* [69]. En este gráfico se observa que el factor

acumulativo está entre 0,85 y 0,92. Estos resultados muestran también como varía el efecto acumulativo de la radiación del láser con respecto a las propiedades del material.

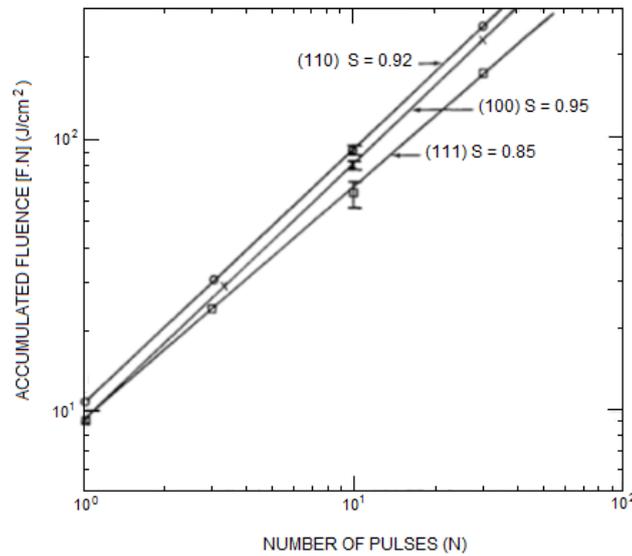


Figura 3.7. Gráfico de la fluencia de ablación acumulada en función del número de pulsos, reportada por Jee *et al.* [69].

La literatura ha reportado varios trabajos relacionados con el estudio del efecto acumulativo de radiaciones con láser en la superficie de varios materiales tales como metales, semiconductores, materiales poliméricos y vidrio. La tabla 3.1 muestra un resumen de algunos de estos trabajos:

Autores	Láser	Material	F_{c1} (J/cm ²)	s
Ni <i>et al.</i> [71]	fs con $\lambda = 775$ nm	Au*	0,66	0,765
Mannion <i>et al.</i> [68]	fs con $\lambda = 775$ nm	Acero inox.**	$0,21 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,03$
		Cu**	$0,58 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,02$
		Ti**	$0,19 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$
		Nb**	$0,28 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,03$
Bonse <i>et al.</i> [72]	fs con $\lambda = 800$ nm	InP*	0,16	0,71
Gómez <i>et al.</i> [73]	fs con $\lambda = 400$ nm	PC**	$0,20 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$
		PMMA**	$0,57 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,02$
Daminelli <i>et al.</i> [74]	fs con $\lambda = 800$ nm	Silicio (aire) ^o	$0,37 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,02$
		Silicio (agua) ^o	-	$0,83 \pm 0,04$

* Película de Au con 30 nm de espesor. ** Láminas con 0,127 mm de espesor. • Oblea de fosforo de indio (100), no se reporta el espesor. •• Policarbonato con 0,75 mm de espesor y Polimetilmetacrilato con 1,5 mm de espesor. o Oblea de silicio (111) con 400 μ m de espesor.

Tabla 3.1. Cálculo de la fluencia de ablación para un pulso F_{c1} y el parámetro acumulativo s a partir del modelo de incubación de tipo potencial.

Los trabajos resumidos en esta tabla analizaron a partir del modelo de incubación de tipo potencial el efecto acumulativo de la radiación láser en los casos que éste provocaba ablación en el material. Sin embargo en la literatura también se ha reportado estudios del efecto acumulativo de la radiación láser en materiales que sólo sufren modificación sin llegar a la ablación. Jamshidi-Ghaleh, estudió el efecto acumulativo de la radiación de un láser de femtosegundos con una $\lambda = 800$ nm en la superficie de un vidrio fotocromático “*D6526 super brown*” [75]. En este caso, los valores de energía y número de pulsos utilizados no lograron ablacionar el material sino modificar la zona expuesta a la radiación. Esta zona presentó dos coloraciones, una oscura y otra menos oscura. Tanto el área de la zona oscura como la menos oscura incrementan con la energía así como con el número de pulsos en un mismo punto de focalización. Aplicando el modelo de incubación de tipo potencial encontró dos valores de fluencia crítica de modificación para un pulso y del factor acumulativo: para la zona oscura un valor de $F_{c1} = 0,13$ J/cm² y $s = 0,75$ y para la zona menos oscura un valor de $F_{c1} = 0,45$ J/cm² y $s = 0,55$.

A continuación se presentan una serie de estudios relacionados con los procesos de fotorreacción del Foturan con los láseres de *nsUV* y *fsIR*, aprovechando el fundamento de los modelos de la dosis crítica y de incubación.

3.3. Proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de *nsUV*.

Para caracterizar el proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de *nsUV* se realizó el siguiente experimento: Se irradió la superficie de una muestra de Foturan (espesor = 1 mm) con el láser de *nsUV*, fijando un valor de energía y variando el número de pulsos en el mismo punto de focalización. Para focalizar el haz en la superficie del Foturan se utilizó una lente objetivo de 15x con NA de 0,32. Para la irradiación se utilizaron cinco valores de energía promedio desde 2,7 μ J hasta 50,0 μ J y con 1, 2, 5, 10 y 20 pulsos en el mismo punto de focalización. Con el fin de visualizar las huellas dejadas por el láser en la superficie del Foturan, éste se sometió al tratamiento térmico y al ataque químico con HF al 10%, siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo II. En cada una de estas etapas, se captaron por microscopía óptica las imágenes de las zonas modificadas del Foturan, las cuales luego serían analizadas para cuantificar sus dimensiones.

E (μJ)	50,0	27,2	10,4	5,6	2,7	50,0	27,2	10,4	5,6	2,7	50,0	27,2	10,4	5,6	2,7	
N																
1																
2																
5																
10																
20																
	(a) Irradiación láser					(b) Tratamiento térmico					(c) Ataque químico HF-10%					

Figura 3.8. Imágenes de microscopía óptica de la muestra de Foturan después: (a) de ser irradiada con láser de *nsUV*, variando la energía y el número de pulsos, (b) del tratamiento térmico y (c) de 1 min de ataque químico con HF al 10%.

La figura 3.8a muestra las imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan afectadas por el láser. Para valores de energía promedio entre 5,6 y 50,0 μJ se presenta el fenómeno de ablación, con la excepción del valor de $E = 5,6 \mu\text{J}$ con $N \leq 5$ pulsos. En términos generales, el fenómeno de ablación tiende a disminuir a medida que disminuye el valor de la energía promedio y el número de pulsos. En el resto de los casos no se aprecia el efecto del láser. Después del tratamiento térmico, se observa una coloración amarillenta en las zonas del Foturan expuestas a la irradiación, lo que indica que hubo modificación en la superficie del Foturan incluso donde no ocurrió ablación (Fig. 3.8b). El área de las zonas afectadas aumenta con la energía y el número de pulsos. Por último, la figura 3.8c muestra las imágenes de microscopía óptica del aspecto de las zonas modificadas una vez aplicado el ataque químico con HF al 10%. En estas imágenes se observa que las zonas modificadas presentan una forma elíptica. A partir de los valores medidos de los semiejes de las zonas modificadas después del ataque con HF al 10% se determinaron los semiejes de las huellas dejadas por el láser en el Foturan, siguiendo la metodología explicada en la sección 3.1. El valor de estos semiejes incrementa con la energía y con el número de pulsos. Para valores de $E > 10,4 \mu\text{J}$ con $N = 10$ y 20 pulsos, las zonas afectadas por el láser presentaron poca definición, lo que hizo difícil cuantificar sus dimensiones. En consecuencia, estos valores de energía y número de pulsos no se consideraron para los siguientes análisis.

El láser *nsUV* proporciona un haz elíptico de perfil gaussiano, cuya fluencia viene dada por la expresión:

$$F = \frac{2E}{\pi\omega_x\omega_y} e^{-2\left(\frac{x^2}{\omega_x^2} + \frac{y^2}{\omega_y^2}\right)} \quad (3.14)$$

donde ω_x y ω_y son los semiejes mayor y menor del haz láser.

Si la radiación con este tipo de haz modifica la superficie del Foturan, éste deja una huella de forma elíptica. Por lo tanto, el área de la huella tendrá unos ejes mayor (d_{0x}) y menor (d_{0y}). En este caso, la fluencia crítica de modificación se puede expresar para cada uno de los ejes como:

$$F_c = \frac{2E}{\pi\omega_x\omega_y} e^{-2\left(\frac{x_0^2}{\omega_x^2}\right)} \text{ o } F_c = \frac{2E}{\pi\omega_x\omega_y} e^{-2\left(\frac{y_0^2}{\omega_y^2}\right)} \quad (3.15)$$

donde x_0 es el semieje mayor ($= \frac{d_{0x}}{2}$), y_0 es el semieje menor ($= \frac{d_{0y}}{2}$).

De las ecs. 3.15 se obtienen las expresiones para los ejes de la huella dejada por el láser en el Foturan:

$$d_{0x}^2 = 2\omega_x^2 \ln(E) - 2\omega_x^2 \ln\left(\frac{F_c \pi \omega_x \omega_y}{2}\right) \quad (3.16)$$

$$d_{0y}^2 = 2\omega_y^2 \ln(E) - 2\omega_y^2 \ln\left(\frac{F_c \pi \omega_x \omega_y}{2}\right) \quad (3.17)$$

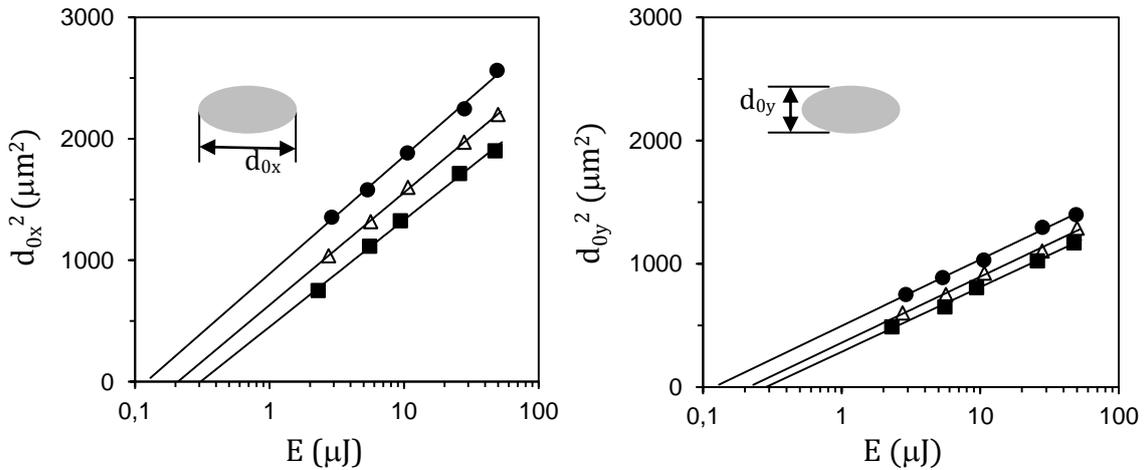


Figura 3.9. Gráficos del cuadrado de los ejes mayor y menor de las huellas en función de la energía variando el número de pulsos: (■) 1, (Δ) 2 y (●) 5.

La figura 3.9 muestra los gráficos en escala semilogarítmica del cuadrado de los ejes mayor (d_{0x}) y menor (d_{0y}) de la huella en función de la energía para $N = 1, 2$ y 5 pulsos. Efectivamente, en estos gráficos se observa que existe una relación logarítmica entre ambos parámetros. De la regresión logarítmica, para cada número de pulsos, se determinó tanto el valor de la fluencia crítica como el de los semiejes del haz láser. La tabla 3.2 muestra estos resultados.

Eje mayor			Eje menor		
N	F_{cN} (J/cm ²)	ω_x (μm)	N	F_{cN} (J/cm ²)	ω_y (μm)
1	0,132 ± 0,011	13,8 ± 0,2	1	0,123 ± 0,011	10,7 ± 0,2
2	0,087 ± 0,004	14,2 ± 0,1	2	0,089 ± 0,009	10,8 ± 0,2
5	0,049 ± 0,004	14,5 ± 0,3	5	0,049 ± 0,004	10,8 ± 0,2

Tabla 3.2. Valores de la fluencia crítica y el radio del haz láser para cada número de pulsos.

En esta tabla se observa que el valor de F_{cN} disminuye con el número de pulsos. Para $N = 1$, el valor promedio de $F_{c1} = (0,127 \pm 0,011)$ J/cm². Los valores promedio para los semiejes mayor y menor del haz láser son: $\omega_x = (14,2 \pm 0,4)$ μm y $\omega_y = (10,8 \pm 0,2)$ μm respectivamente.

Una vez conocida la fluencia crítica para cada número de pulsos se procedió a determinar la dosis crítica así como el número de fotones que intervienen en el proceso de fotorreacción del Foturan al ser irradiado con el láser de *nsUV* según el modelo de dosis crítica.

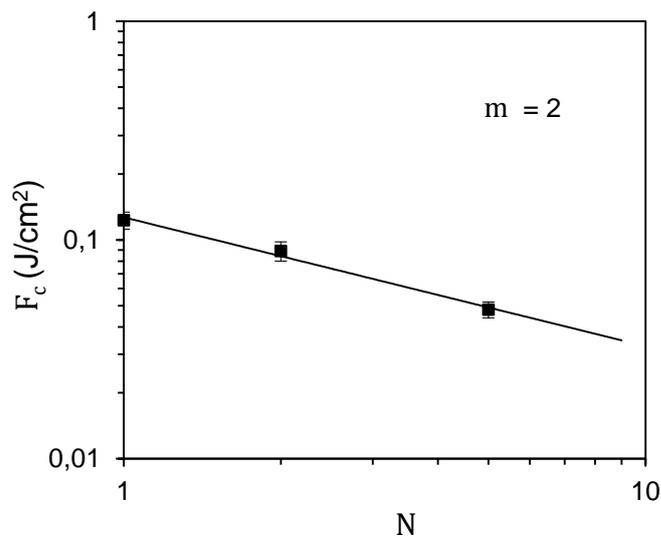


Figura 3.10. Gráfico de la fluencia crítica en función del número de pulsos ($N < 10$).

La figura 3.10 muestra la relación entre la fluencia crítica y el número de pulsos para $N < 10$. En ella se puede apreciar la relación lineal entre ambos valores, tal como se indicó en la ec. 3.8. Los datos se ajustaron empleando el algoritmo de Levenberg-Marquardt resultando un valor de $m \approx 2$ fotones y $D_c = 1,6 \times 10^{-2}$ J²/cm⁴. Los 2 fotones transfieren 6,98 eV al Ce^{+3} (agente fotoiniciador) contenido en el Foturan, provocando la liberación del electron desencadenante del proceso de cristalización de las zonas del Foturan expuestas a la radiación del láser de *nsUV*. El valor del número de fotones

coincide con el reportado por Fuqua *et al.* [5], y el valor de la dosis crítica se ubicó en el mismo orden de magnitud que el reportado por ellos ($D_c = 9 \times 10^{-2} \text{ J}^2/\text{cm}^4$).

La figura 3.11 muestra un gráfico semi-log de la variación de uno de los ejes de las huellas dejada por el láser en función de la dosis ($= NF^2$). En ella se puede observar que efectivamente existe correlación del tamaño de la huella con la dosis así definida. Como ya se comentó en la sección 3.2.1, Allan *et al.* [67] ya observaron experimentalmente que la cantidad de material densificado se correlacionaba también con una dosis $= NI^2$, en el proceso de densificación de sílice fundida con un láser de excímero en el que dos fotones eran necesarios para su absorción.

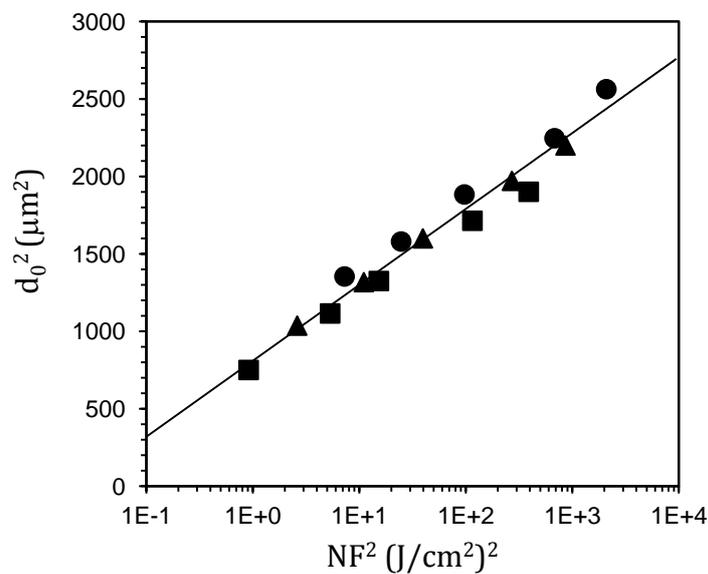


Figura 3.11. Eje mayor de la huella del láser de *nsUV* en función de la dosis ($N < 10$): (■) 1, (▲) 2 y (●) 5.

Según Tien *et al.* [76] y Sun *et al.* [77], el efecto que causa un haz láser de pulso largo en materiales transparentes se debe a un proceso de avalancha electrónica que involucra la absorción de portadores libres generados por ionización por impacto. Esto nos permite concluir que el láser de *nsUV* causa un efecto de ionización por impacto en el Foturan a partir de la absorción de 2 fotones, los cuales sensibilizan al agente fotoionizador (Ce^{+3}) contenido en la matriz del Foturan.

A partir del modelo de incubación se realizó también un análisis de los resultados para cuantificar el efecto acumulativo de la radiación del láser de *nsUV* en el Foturan. La figura 3.12 muestra la relación de la fluencia acumulada NF_c en función del número de pulsos. Del ajuste de estos valores y considerando la ec. 3.12, se encontró un valor para el factor acumulativo $s = 0,41 \pm 0,02$.

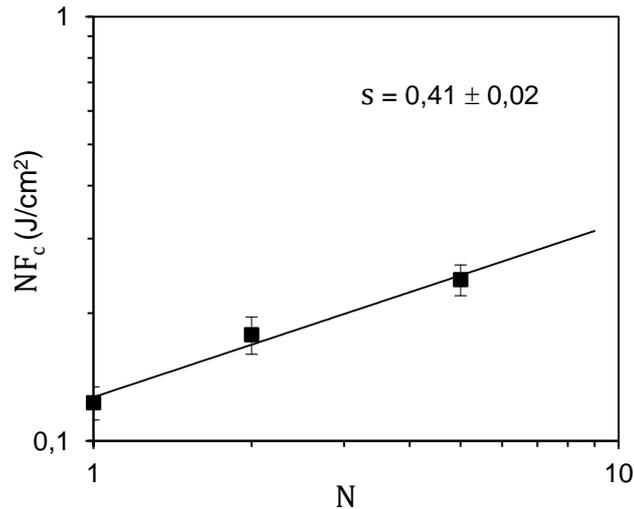


Figura 3.12. Gráfico de la fluencia acumulada en función del número de pulsos ($N < 10$).

3.4. Proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de *fsIR*.

Con el fin de estudiar el proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de *fsIR*, se realizó un segundo experimento con características similares al descrito anteriormente. En este caso, se utilizaron cuatro valores de energía promedio desde 0,5 μJ hasta 4,0 μJ con 1, 5, 10, 50, 100, 200 y 500 pulsos en el mismo punto de focalización. Se utilizó una lente objetivo de 10x con NA de 0,25 para focalizar el haz en la superficie de la muestra de Foturan.

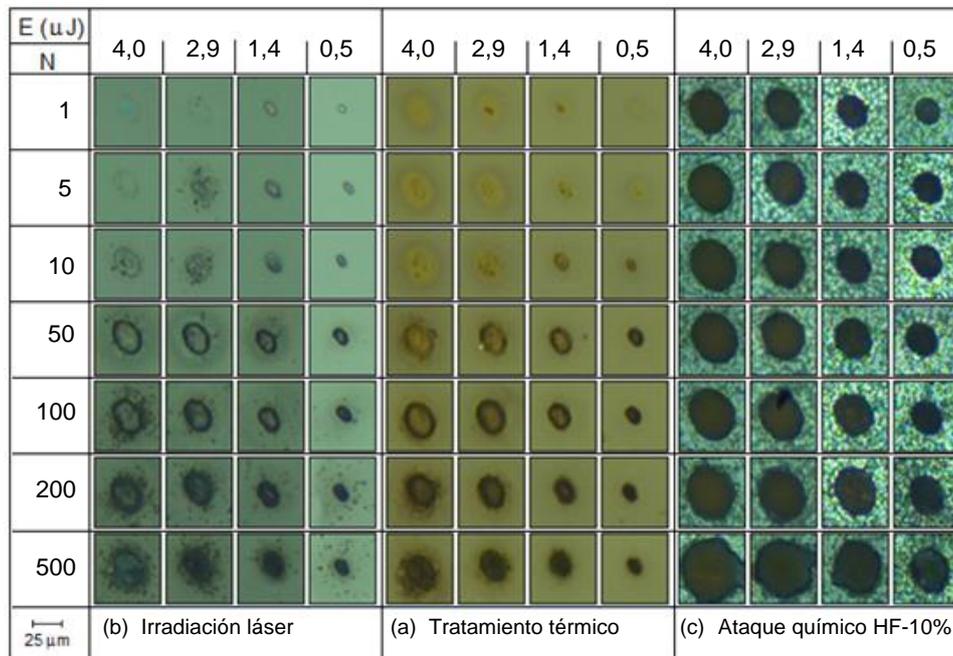


Figura 3.13. Imágenes de microscopía óptica de la muestra de Foturan después: (a) de ser irradiada con láser de *fsIR*, variando la energía y el número de pulsos, (b) del tratamiento térmico y (c) de 1 min de ataque químico con HF al 10%.

La figura 3.13a muestra las imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan afectadas por el láser de *fs/IR*, después del tratamiento térmico (Fig. 3.13b) y después de 1 minuto del efecto del HF al 10% (Fig. 3.13c). En la figura 3.13a se observa que para todos los valores de energía y número de pulsos, el láser causa ablación. La cantidad de material ablacionado tiende a disminuir a medida que el valor de la energía promedio y el número de pulsos disminuyen.

Después del tratamiento térmico, se aprecia el cambio de coloración de las zonas modificadas por la radiación láser, mostrándose un poco mejor la huella dejada por el láser en cada caso. (Fig. 3.13b). Asimismo se observa que después de aplicar el ataque con HF al 10%, las zonas modificadas presentan una forma que no llega a ser completamente circular (Fig. 3.13c). Es por ello que estas zonas se consideran de forma elíptica para determinar las dimensiones de las huellas dejadas por el láser en cada caso, utilizando las ecs. (3.15) y (3.16).

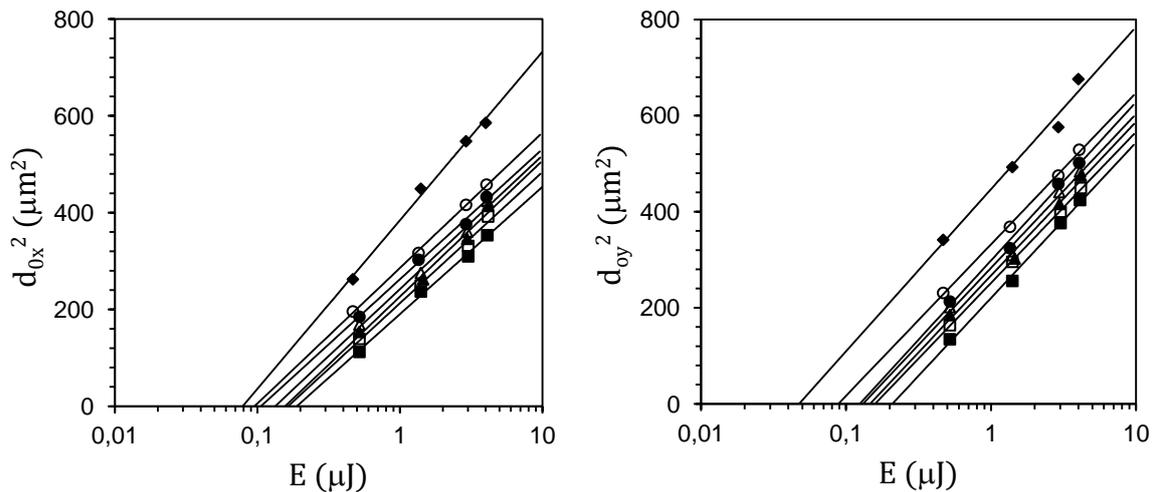


Figura 3.14. Gráfico del cuadrado de los ejes menor y mayor de las huellas en función de la energía, variando el número de pulsos: (■) 1, (□) 5, (▲) 10, (△) 50, (●) 100, (○) 200 y (◆) 500.

La figura 3.14 muestra los gráficos en escala semilogarítmica del cuadrado de los ejes menor (d_{0x}) y mayor (d_{0y}) de la huella en función de la energía para $N = 1, 5, 10, 50, 100, 200$ y 500 pulsos. En todos los casos, se observa una relación lineal entre ambos parámetros. Sin embargo para $N = 500$ pulsos, las dimensiones de las huellas presentan una pendiente diferente en comparación con aquellas obtenidas con valores de $N < 500$ pulsos. Este comportamiento se puede atribuir a que para las condiciones de irradiación y valores de $N > 500$ pulsos utilizados en este ensayo, el efecto de acumulación del haz láser de *fs/IR* provoca modificaciones irreversibles en el Foturan, afectando las propiedades naturales del Foturan. Una discusión similar fue planteada

por Fisetete et al. [13]. Ellos indicaron que la relación de dosis crítica (ec. 3.8) se aplica a un limitado número de pulsos, ya que a partir de una cierta cantidad de pulsos acumulados, se generan daños que alteran la absorción del Foturan. Por lo antes expuesto, para los siguientes análisis, no se consideraran los valores de las dimensiones de las huellas para la condición de $N = 500$ pulsos.

De la regresión logarítmica, para cada número de pulsos, se determinó tanto el valor de la fluencia crítica como de los semiejes del haz láser. La tabla 3.3 muestra estos resultados.

Eje mayor			Eje menor		
N	F_{cN} (J/cm ²)	ω_y (μm)	N	F_{cN} (J/cm ²)	ω_x (μm)
1	0,210 ± 0,019	8,4 ± 0,2	1	0,190 ± 0,017	7,6 ± 0,2
5	0,159 ± 0,009	8,3 ± 0,3	5	0,165 ± 0,010	7,7 ± 0,3
10	0,143 ± 0,019	8,3 ± 0,3	10	0,153 ± 0,020	7,8 ± 0,3
50	0,129 ± 0,018	8,3 ± 0,3	50	0,131 ± 0,019	7,7 ± 0,3
100	0,123 ± 0,011	8,5 ± 0,3	100	0,104 ± 0,011	7,6 ± 0,2
200	0,087 ± 0,004	8,3 ± 0,2	200	0,094 ± 0,004	7,8 ± 0,2

Tabla 3.3. Valores de la fluencia crítica y el radio del haz láser para cada número de pulsos.

Al igual que el caso del láser de *nsUV*, en esta tabla se observa que el valor de F_{cN} disminuye con el número de pulsos. Para el valor de $N = 1$, el valor promedio de la fluencia crítica es $F_{c1} = (0,20 \pm 0,02) \text{ J/cm}^2$. Los valores promedio para los semiejes menor y mayor del haz láser son: $\omega_x = (8,4 \pm 0,3) \mu\text{m}$ y $\omega_y = (7,7 \pm 0,3) \mu\text{m}$ respectivamente. Considerando el valor del error en estas medidas, se ha hecho una aproximación y se presentan los resultados suponiendo que el haz láser *fsIR* y las marcas dejadas por el láser tienen forma circular cuyos radios se han calculado haciendo la media geométrica de las dimensiones en ambas direcciones. Así pues el radio considerado del láser *fsIR* es $\omega = 8,0 \mu\text{m}$.

La figura 3.15 muestra la relación entre la fluencia crítica y el número de pulsos para $N < 500$. Del ajuste de estos datos empleando el algoritmo de Levenberg-Marquardt y considerando la relación dada por la ec. 3.8, se determinó que el proceso de fotorreacción del Foturan con la radiación del haz láser de *fsIR* se da a partir de la absorción de 8 fotones y una dosis crítica de $1,9 \times 10^{-6} \text{ J}^8/\text{cm}^{16}$.

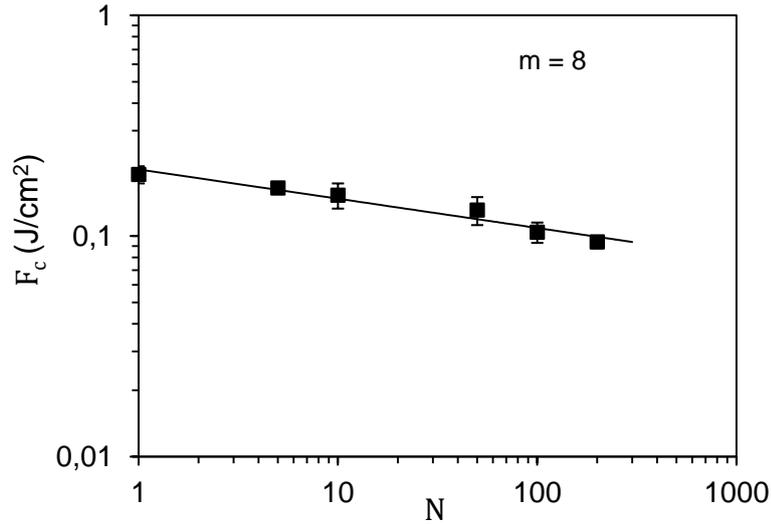


Figura 3.15. Gráfico de la fluencia crítica en función del número de pulsos ($N < 500$).

La figura 3.16 muestra un gráfico log-log de la variación de uno de los ejes de las huellas dejada por el láser en función de la dosis ($= NF^8$). Al igual que en el caso del láser de *nsUV*, se observa que existe una correlación entre ambos parámetros, lo cual refuerza la hipótesis del modelo de dosis crítica.

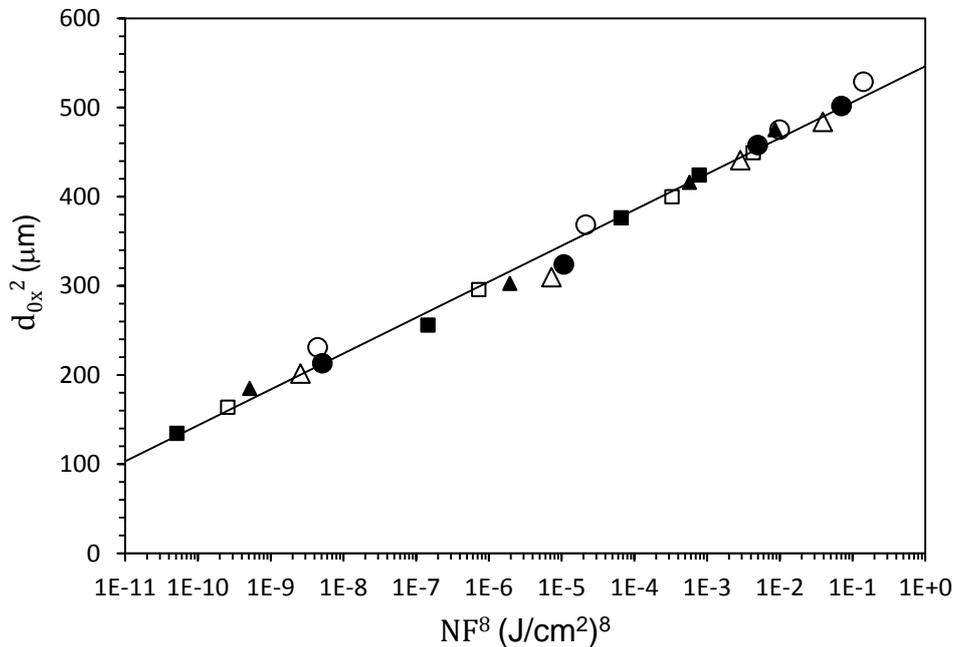


Figura 3.16. Eje mayor de la huella del láser de *fsIR* en función de la dosis para $N =$ (■) 1, (□) 5, (▲) 10, (Δ) 50, (●) 100 y (○) 200.

Si se considera que la radiación con una $\lambda = 1027$ nm está asociada a una energía de 1,21 eV, los 8 fotones transfieren al Foturan 9,7 eV. Este valor es similar a

los valores de energía asociado con los 6 fotones involucrados en el proceso de fotorreacción del Foturan con haz láser de $\lambda = 775 \text{ nm}$ ($6 \times 1,6 \text{ eV} = 9,6 \text{ eV}$) y la absorción de 2 fotones de la radiación con una $\lambda = 266 \text{ nm}$ ($2 \times 4,7 \text{ eV} = 9,4 \text{ eV}$) reportados por Hongo et al. [66] y Fuqua et al. [5] respectivamente. En estos casos, de acuerdo con el análisis presentado en el capítulo I, sección 1.3.2, el proceso de fotorreacción no se debe a la activación del Ce^{3+} , sino que éste se debe a la activación de niveles energía asociados a defectos de larga duración contenidos en el Foturan.

La figura 3.17 muestra la relación de la fluencia crítica acumulada con el número de pulsos para analizar los resultados en base al modelo de incubación. Del ajuste de estos datos y la relación presentada en la ec. 3.12, se obtuvo un valor para el factor acumulativo $s = 0,88 \pm 0,01$; valor que cuantifica el efecto acumulativo de la radiación del láser de fs/R en el Foturan.

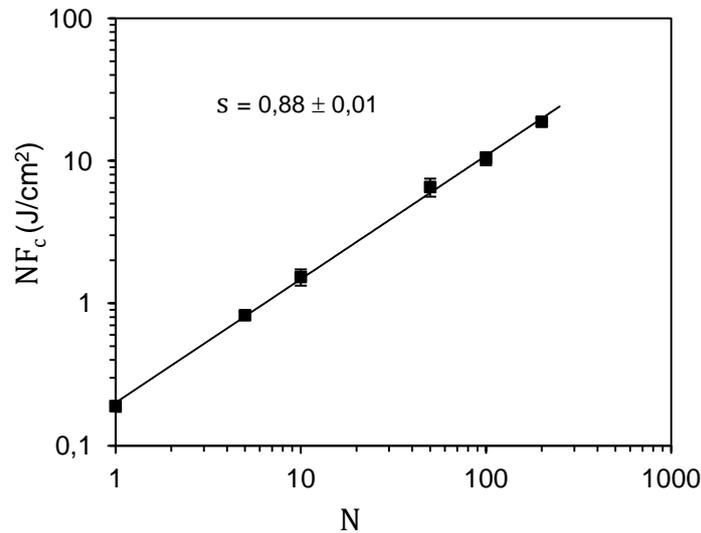


Figura 3.17. Gráfico de la fluencia crítica acumulada en función del número de pulsos ($N < 500$).

El efecto que causa un haz láser de femtosegundos en materiales dieléctricos está asociado con un proceso de fotoionización causado bien sea por una absorción multifotónica o por ionización por efecto túnel. El que ocurra uno u otro mecanismo de fotoionización va a depender de la intensidad y frecuencia del láser. Para definir las posibles causas que generan este fenómeno se considera el parámetro de Keldysh γ , el cual depende de la banda prohibida del material E_g , la intensidad del haz láser I y la frecuencia ω_0 [77-80]:

$$\gamma = \frac{\omega_0}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I}} \quad (3.17)$$

Donde m_e y e son la masa reducida y la carga del electron respectivamente, c la velocidad de la luz, n el indice de refracción y ϵ_0 la permitividad del espacio vacío.

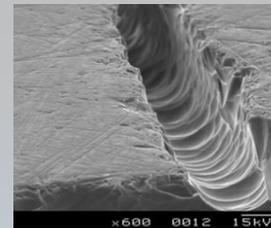
Según el modelo de Keldysh, cuando $\gamma \gg 1$ la ionización es debida a la absorción multifotónica, en cambio cuando $\gamma \ll 1$ es debida al efecto túnel.

Suponiendo que la banda prohibida del Foturan es de 8,0 eV [81], y que el radio del haz del láser de $fsIR$ es de 8 μm , el parámetro de Keldysh es aproximadamente 7,3 para un valor de $E = 0,5 \mu\text{J}$ y de 2,6 para un valor de $E = 4,0 \mu\text{J}$. Estos resultados permiten concluir que el proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de $fsIR$ es debido al fenómeno de fotoionización por efecto de absorción multifotónica de 8 fotones.

En términos generales se puede decir, que a partir del modelo de dosis crítica se puede evaluar el proceso de fotorreacción del Foturan al ser irradiado con los láseres de $nsUV$ y $fsIR$, permitiendo así conocer los parámetros que definen el proceso en cada caso. Una vez determinados estos parámetros finalmente se logró establecer que el láser de $nsUV$ causa un efecto de ionización por avalancha en el Foturan a partir de la absorción de 2 fotones, los cuales sensibilizan al agente fotoionizador del Foturan (Ce^{+3}). En cambio el láser de $fsIR$ fotoioniza a este tipo de vidrio por la absorción multifotónica de 8 fotones, actuando sobre niveles de energías que están asociados a defectos e impurezas localizados en la banda prohibida del Foturan.

CAPÍTULO IV

MICROESTRUCTURAS EN 3D FABRICADAS EN VIDRIO FOTURAN



En este cuarto capítulo se presenta la descripción y el análisis de las microestructuras en 3D fabricadas con la técnica de escritura directa con láser en Foturan, empleando como herramienta los láseres de *nsUV* y *fsIR*. Con la aplicación de esta técnica se fabricaron microcanales verticales, horizontales así como microdepósitos con características acordes para su aplicación en la microfluídica. A partir de estos resultados se definieron los parámetros tecnológicos para la fabricación de un sistema en 3D con posibles aplicaciones en el campo de la microfluídica.

4.1. Microcanales verticales

Se fabricaron series de microcanales verticales en muestras de Foturan empleando la técnica LDW - 3D, según el procedimiento descrito en el capítulo II. Las muestras se irradiaron con los láseres de *nsUV* y *fsIR* con valores de energía promedio por pulso (E) entre 0,2 y 16,8 μJ y con 1, 2 y 5 pulsos (N). Después de la irradiación láser, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico y luego a un ataque con HF. Se utilizaron concentraciones de HF al 5 y al 10%.

4.1.1. Análisis cualitativo

Se procedió a caracterizar el proceso de formación de los microcanales verticales por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, después de cada una de las etapas de fabricación.

- **Series de microcanales verticales fabricados con el láser de *nsUV***

Las figuras de la 4.1 hasta la 4.6 muestran las imágenes de microscopía óptica del proceso de formación de algunos de los microcanales de las series fabricadas con el láser de *nsUV*, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante el ataque químico con el HF al 5 % (Fig. 4.1a - 4.6a) y al 10% (Fig. 4.1b - 4.6b).

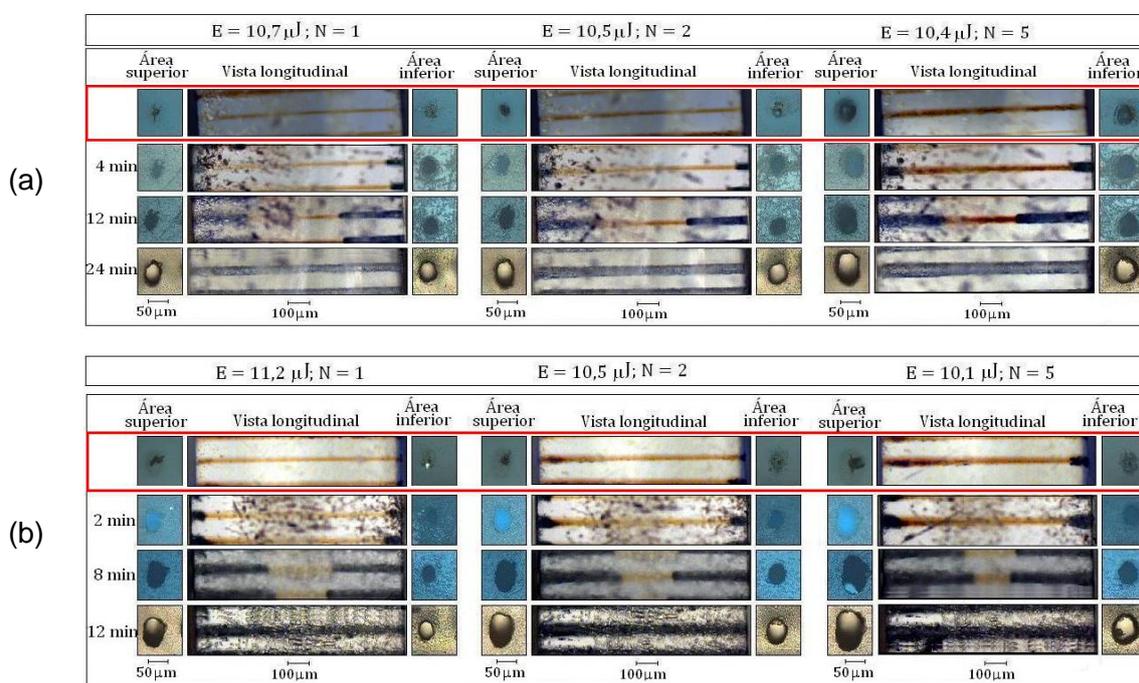


Figura 4.1. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 10,1 y 11,2 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

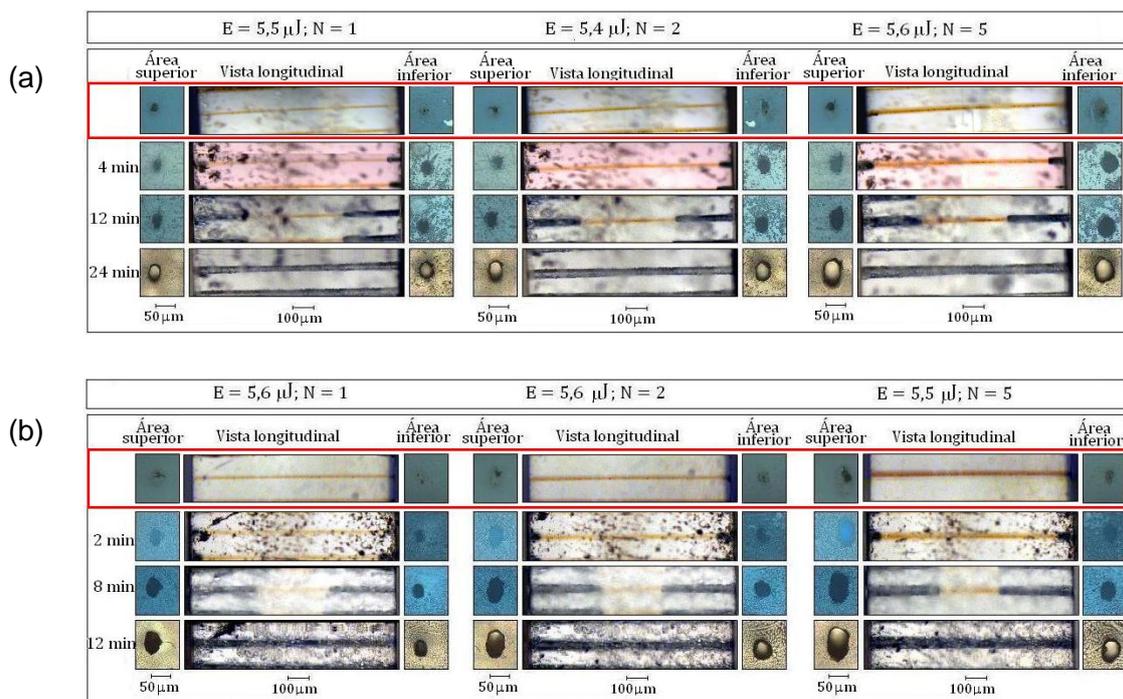


Figura 4.2. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 5,4 y 5,6 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

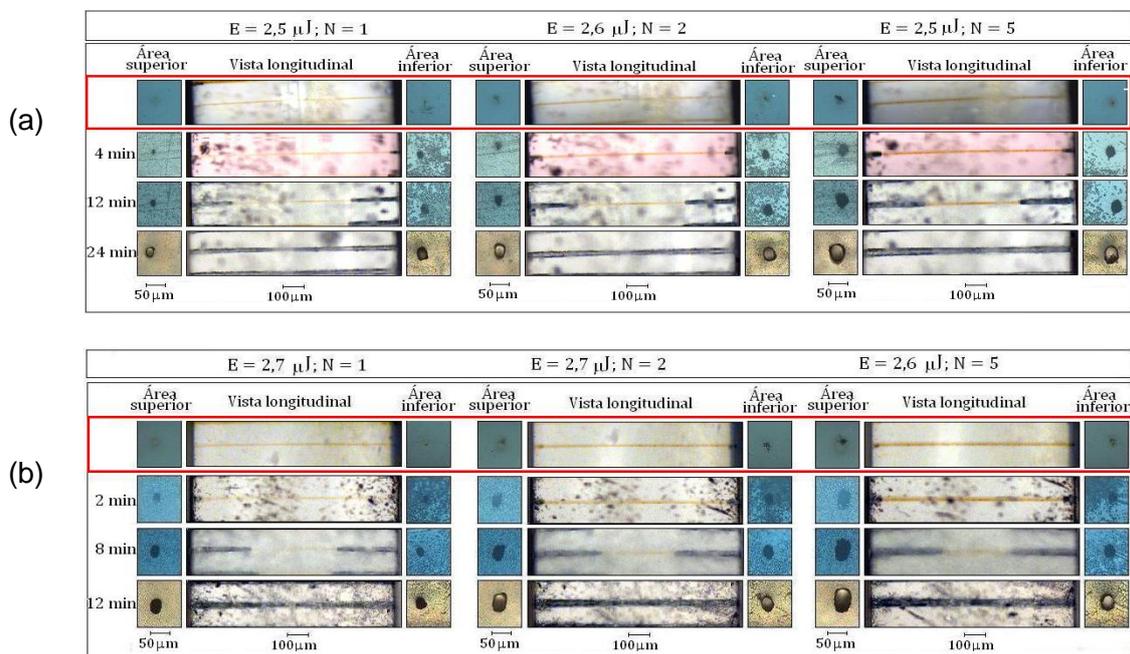


Figura 4.3. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 2,5 y 2,7 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

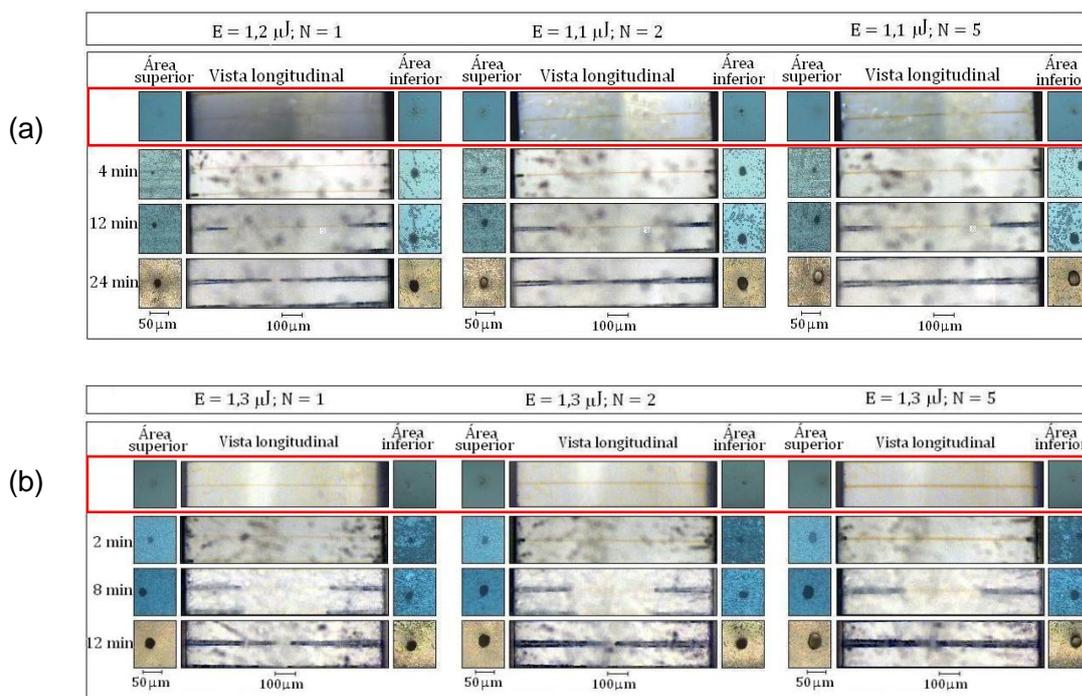


Figura 4.4. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 1,1 y 1,3 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

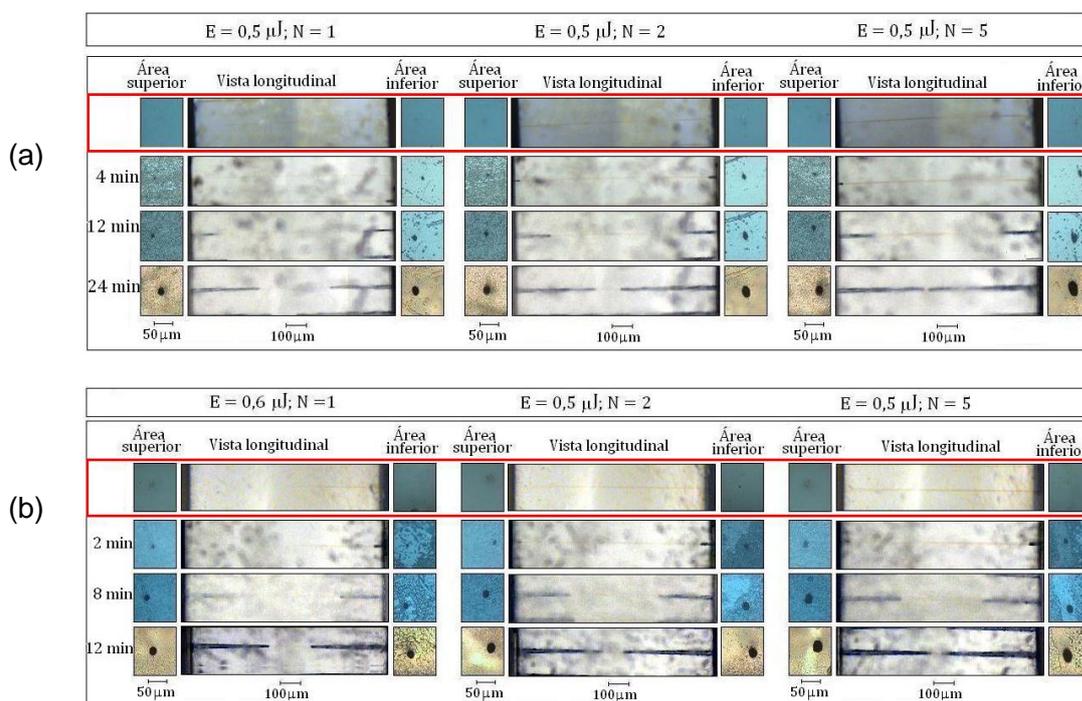


Figura 4.5. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 0,5 y 0,6 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

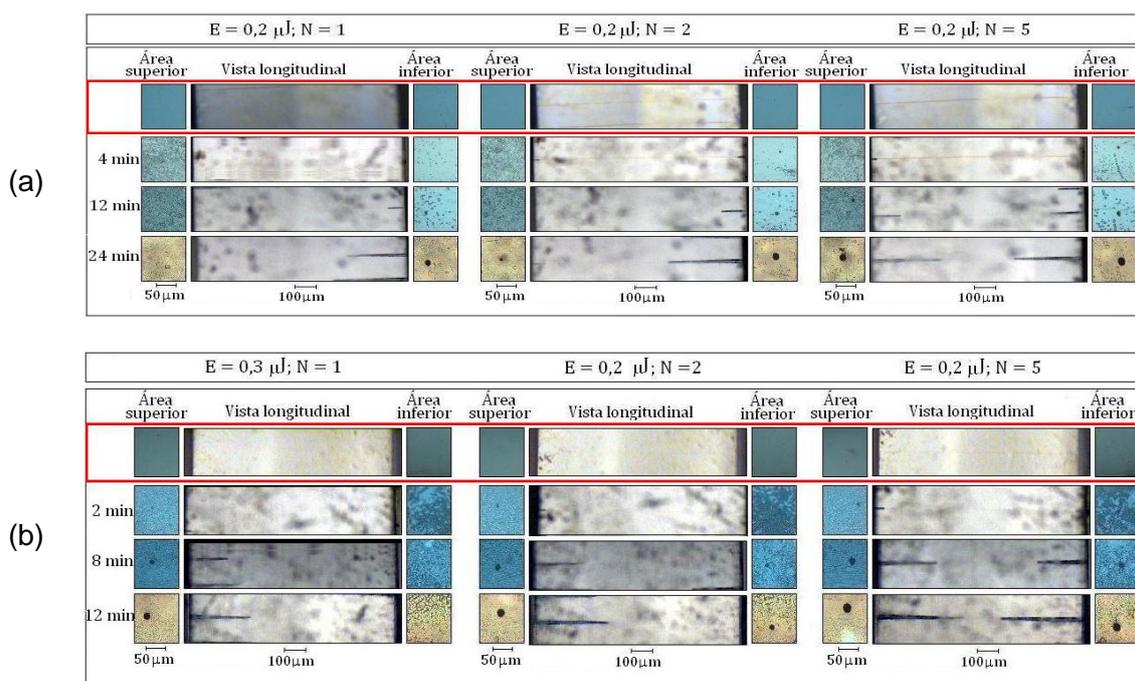


Figura 4.6. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* con valores de E entre 0,2 y 0,3 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

A pesar que no se muestran las imágenes del efecto inmediato de la radiación del láser de *nsUV* en el Foturan, es importante decir que el láser causó ablación para los valores de $E > 2,6 \mu\text{J}$ ($N = 5$ pulsos). En las imágenes de microscopía óptica correspondientes a las áreas en superficie del Foturan después del tratamiento térmico, se observa una coloración amarillenta, lo que evidencia la modificación de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *nsUV*, así como las zonas ablacionadas por el láser.

Durante 24 min se controló el tiempo de ataque con el HF al 5%, y 12 min para el ataque con el HF al 10%. En el caso de los microcanales fabricados con valores de energía por pulso promedio entre 0,2 μJ ($N = 5$ pulsos) y 16,8 μJ ($N = 1, 2$ y 5 pulsos); el HF al 5 y al 10% penetra en el interior del Foturan por ambos extremos de los microcanales, diluyendo así el material modificado. En cambio para los microcanales fabricados con un valor de $E \leq 0,2 \mu\text{J}$ ($N = 1, 2$ pulsos), este proceso se inició por un sólo extremo del microcanal. Una razón para explicar este comportamiento, es que el haz láser no se focalizó exactamente en la cara del Foturan, por lo que al desplazar el vidrio según la metodología planteada en el capítulo II, sección 2.2.1, la superficie contraria podría no haber alcanzado el punto donde el haz estaba focalizado.

A medida que disminuye el valor de la energía y el número de pulsos, las áreas en superficie (superior e inferior) de los microcanales son cada vez más pequeñas,

pasando de una forma ovalada a una redondeada. La sección transversal no se mantiene constante a lo largo de los microcanales. Para valores de energía por pulso promedio entre 1,1 y 16,8 μJ ; la formación completa de los microcanales de la serie atacada con HF al 5% se logra en un tiempo $t \leq 24$ min. En el caso de los microcanales fabricados con valores de $E < 1,1$ μJ ; se observa que éstos necesitan un tiempo $t > 24$ min para lograr su formación completa. Los microcanales fabricados con HF al 10% necesitan un tiempo menor para su fabricación en comparación con la serie de microcanales atacados con HF al 5%. Para valores de energía por pulso promedio entre 2,6 y 16,1 μJ se necesita un tiempo $t \leq 12$ min para la formación de los microcanales. En cambio aquellos microcanales fabricados con valores de $E \leq 1,3$ μJ ; necesitan un tiempo $t > 12$ min para su formación completa.

A partir de la técnica SEM se realizó una caracterización de una serie de microcanales verticales fabricada en Foturan irradiando con el láser de *nsUV* con un valor de $E = 1,5$ μJ y con $N = 1, 2$ y 5 pulsos. En este caso, la muestra de Foturan fue atacada con HF al 10%.

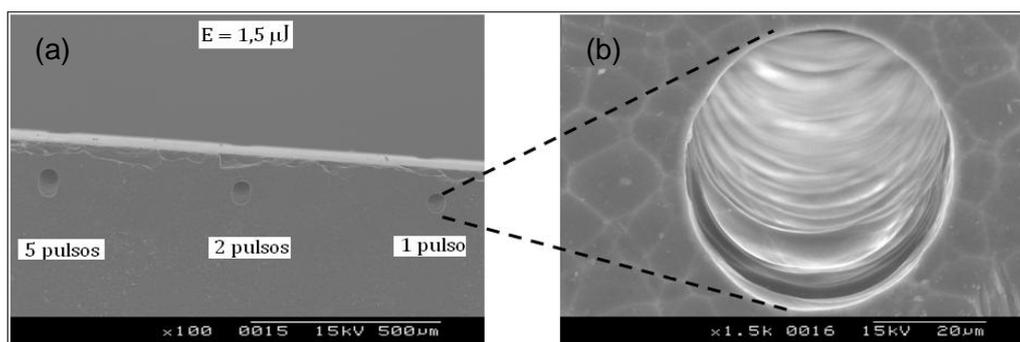


Figura 4.7. Imágenes de SEM: (a) Área superior de la serie de microcanales verticales fabricados con el láser de *nsUV* con un valor de $E = 1,5$ μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos y atacados con HF al 10%. (b) Área en superficie del canal con $N = 1$ pulso.

La figura 4.7a muestra la imagen de SEM de las áreas en la superficie superior de los microcanales y la figura 4.7b muestra la imagen ampliada del área en superficie del microcanal fabricado con 1 pulso. En esta última imagen se puede observar que los microcanales presentan una buena definición de sus áreas

La figura 4.8a muestra la imagen de SEM de las áreas en superficie y sección longitudinal de los microcanales. El motivo por el cual no se aprecia toda la sección longitudinal es debido a que no se logró realizar un corte de las caras del vidrio completamente paralelo a los microcanales. Las figuras 4.8b y 4.8c muestran en detalle el interior de los microcanales fabricados con $N = 1$ y 2 pulsos. En estas imágenes se observan pequeños surcos en sus paredes internas. La distancia de

separación entre estos surcos (aproximadamente $20\ \mu\text{m}$) se corresponde con la distancia de separación entre los puntos de focalización del haz láser mientras se irradiaba el Foturan.

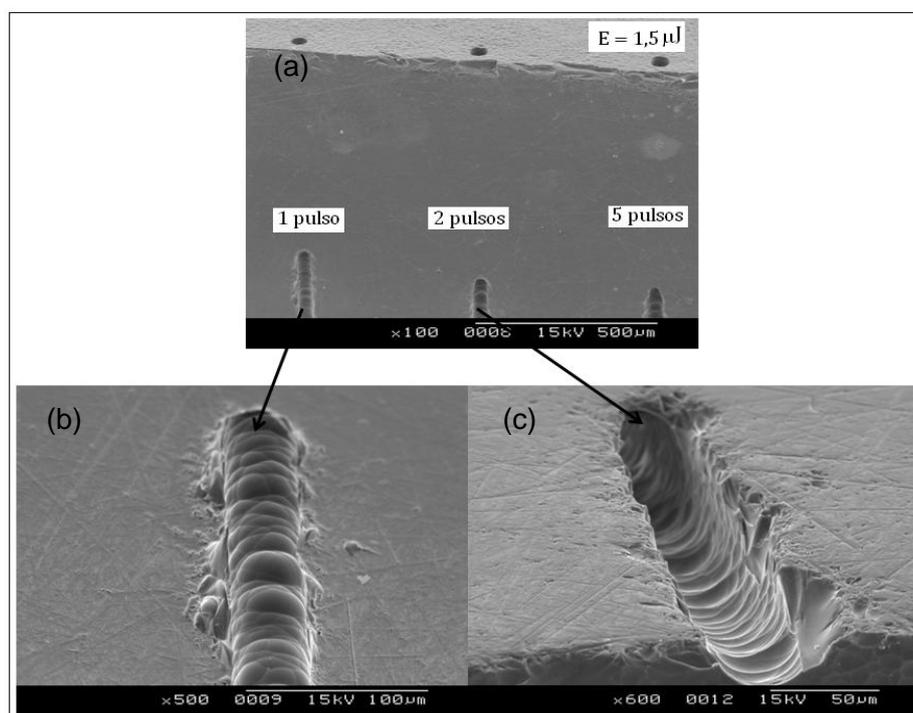


Figura 4.8. Imágenes de SEM: (a) Vista longitudinal de la serie de microcanales verticales fabricados con un valor de $E = 1,5\ \mu\text{J}$ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos y sometidos a un ataque químico con HF al 10%. (b) Aspecto de la sección longitudinal del canal fabricado con $N = 1$ pulso y (c) del canal fabricado con $N = 2$ pulsos.

- **Microcanales verticales fabricados con el láser de *fsIR***

Las figuras de la 4.9 hasta la 4.13 muestran las imágenes de microscopía óptica de las series de microcanales fabricados con el láser de *fsIR*, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante el ataque químico con HF al 5% (Fig. 4.9a - 4.13a) y al 10% (Fig. 4.9b - 4.13b). Al igual que en el caso de los microcanales irradiados con el láser de *nsUV*, cabe señalar que el láser causó ablación en el Foturan para valores de $E > 5,5\ \mu\text{J}$ ($N = 2$ y 5 pulsos). Es importante indicar que la mancha amarilla que presentan las imágenes de microscopía óptica de las muestras de Foturan irradiadas con un valor de $E = 1,1\ \mu\text{J}$ ($N = 2$ y 5 pulsos) y $E = 0,5\ \mu\text{J}$ ($N = 1$ pulso), se debe a una imperfección del Foturan y no se atribuye a ningún efecto provocado por el láser.

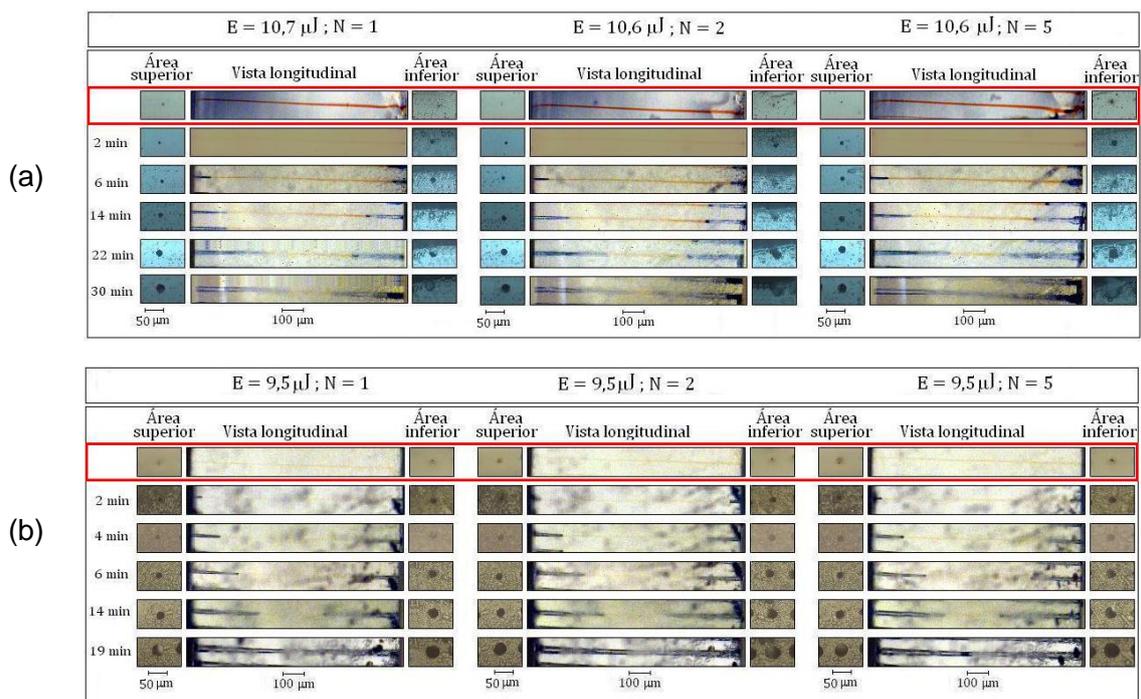


Figura 4.9. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *fs/R* con valores de E entre 9,5 y 10,7 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

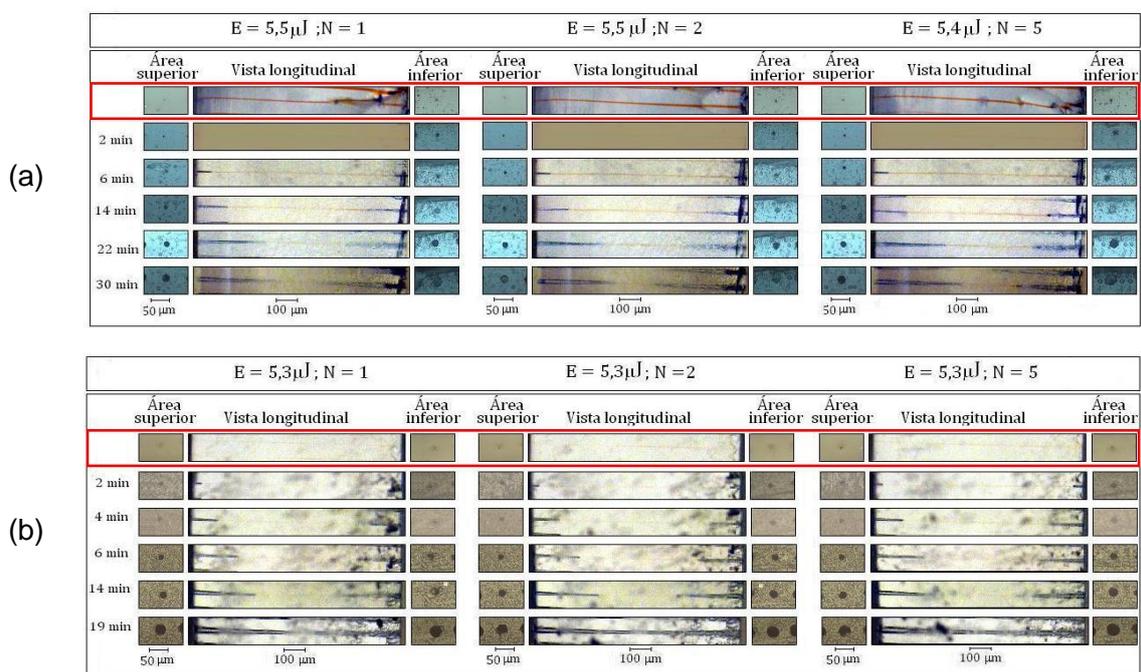


Figura 4.10. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *fs/R* con valores de E entre 5,3 y 5,5 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

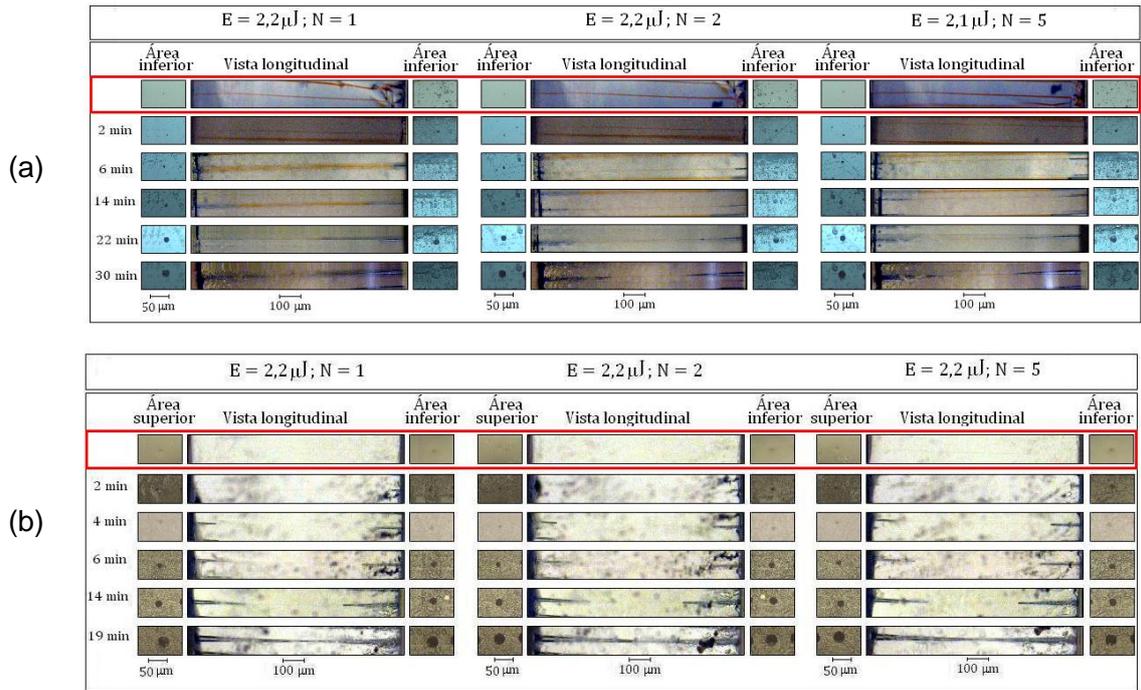


Figura 4.11. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *fs/R* con valores de E entre 2,1 y 2,2 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

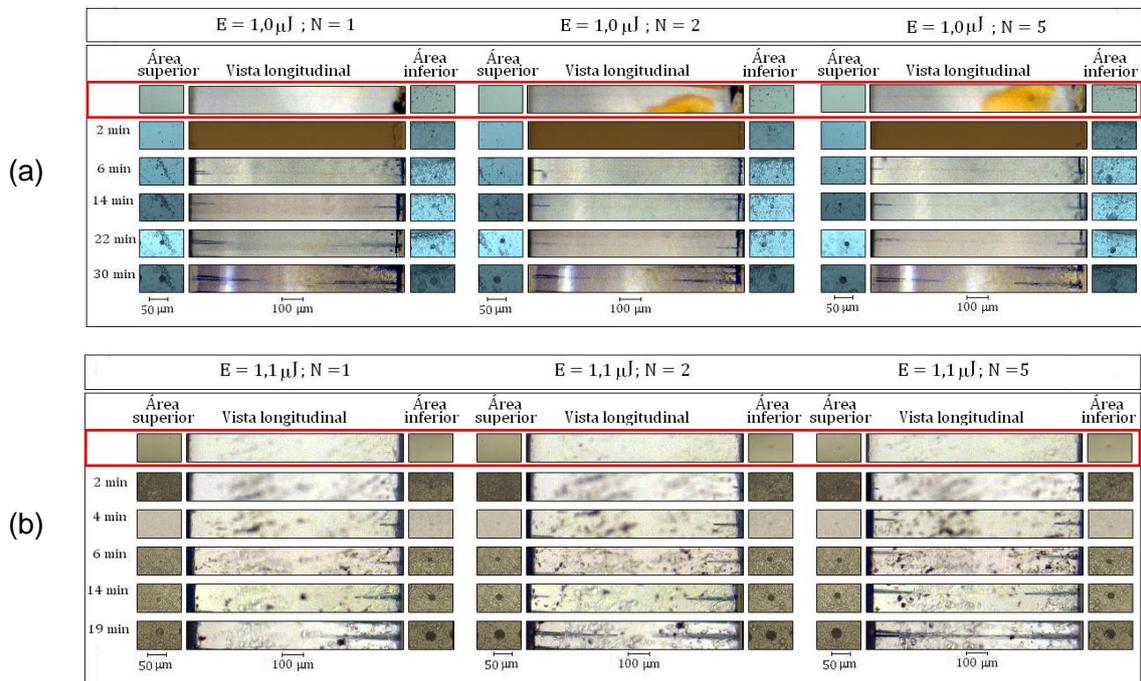


Figura 4.12. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de *fs/R* con valores de E entre 1,0 y 1,1 μJ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

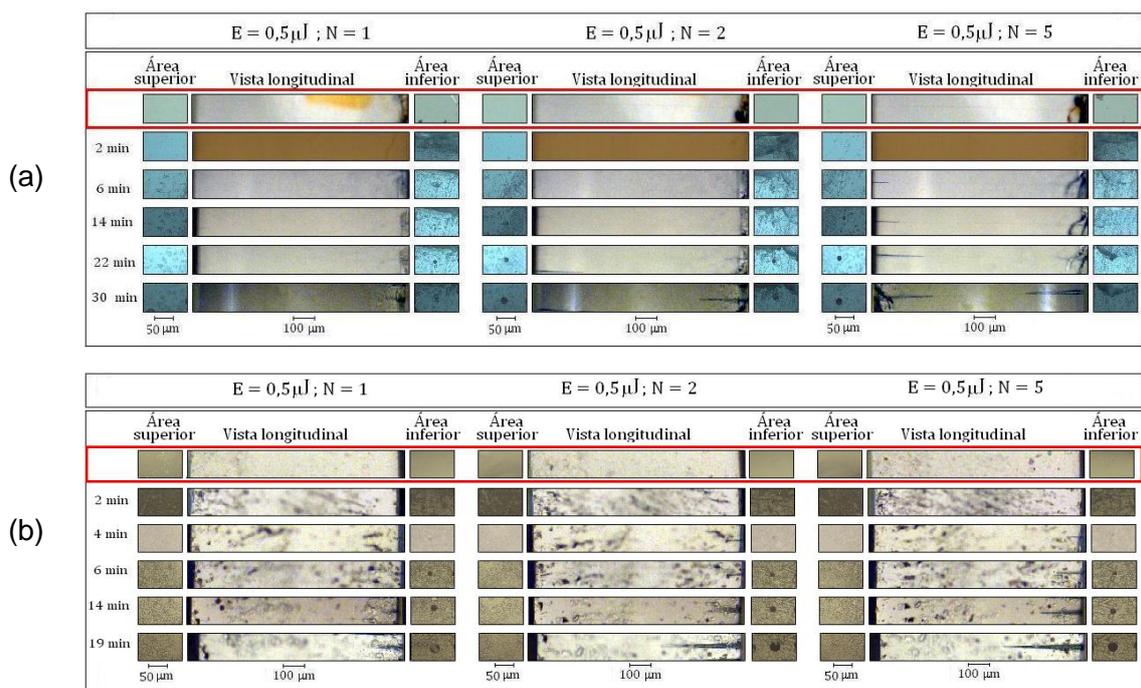


Figura 4.13. Imágenes de microscopía óptica de las zonas del Foturan irradiadas con el láser de fs/IR con un valor de $E = 0,5 \mu J$ y $N = 1, 2$ y 5 pulsos, después del tratamiento térmico (recuadro rojo) y durante la formación de los microcanales en función del tiempo de ataque con HF al (a) 5% y (b) 10%.

En las imágenes de microscopía óptica después del tratamiento térmico se puede observar parte de los daños causado por el láser en la superficie del Foturan así como las zonas amarillentas que evidencian su modificación. Estas zonas amarillentas son más pequeñas al compararse con las zonas modificadas con el láser de $nsUV$. Para todos los valores de energía por pulso, las áreas en superficie tanto superior como inferior de los microcanales presentan una forma prácticamente circular.

El ataque químico con HF al 5% se controló por un tiempo de 30 min y el ataque con HF al 10% durante 19 min. Las imágenes del proceso de ataque del HF permitieron observar que para los microcanales fabricados con valores de energía por pulso entre $1,1 \mu J$ ($N = 2$ y 5 pulsos) y $9,5 \mu J$ ($N = 1, 2$ y 5 pulsos), el HF, tanto al 5% como al 10%, penetra en el interior del Foturan por ambos extremos del microcanal. En cambio para los microcanales fabricados con un valor de $E < 1,1 \mu J$; este proceso se inició por un sólo extremo del microcanal. El tiempo requerido para la formación completa de estas series de microcanales es mayor que el tiempo utilizado para la formación completa de las series de microcanales fabricados con el láser de $nsUV$. Todos los microcanales de la serie atacada con el HF al 5% necesitan un tiempo $t > 30$ min para su fabricación. Los microcanales fabricados con valores de energía por pulso promedio entre $2,2 \mu J$ ($N = 2$ y 5 pulsos) y $9,5 \mu J$ ($N = 1, 2$ y 5 pulsos) y atacados con HF al 10% necesitan un tiempo $t \leq 19$ min para su formación. El resto de

esta serie de microcanales fabricados con valores de $E < 2,2 \mu\text{J}$; necesitan un tiempo $t > 19 \text{ min}$ para su formación completa.

4.1.2. Análisis cuantitativo

A partir de las imágenes obtenidas por microscopía óptica de la formación de las series de microcanales verticales, se cuantificaron sus dimensiones, lo que a su vez permitió determinar la velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% tanto en profundidad como en la superficie del Foturan.

Las figuras desde la 4.14 hasta 4.16 muestran la profundidad de ataque HF al 5 y al 10% para los microcanales verticales fabricados con el láser de *nsUV* y *fsIR* para diferentes valores de energía y número de pulsos.

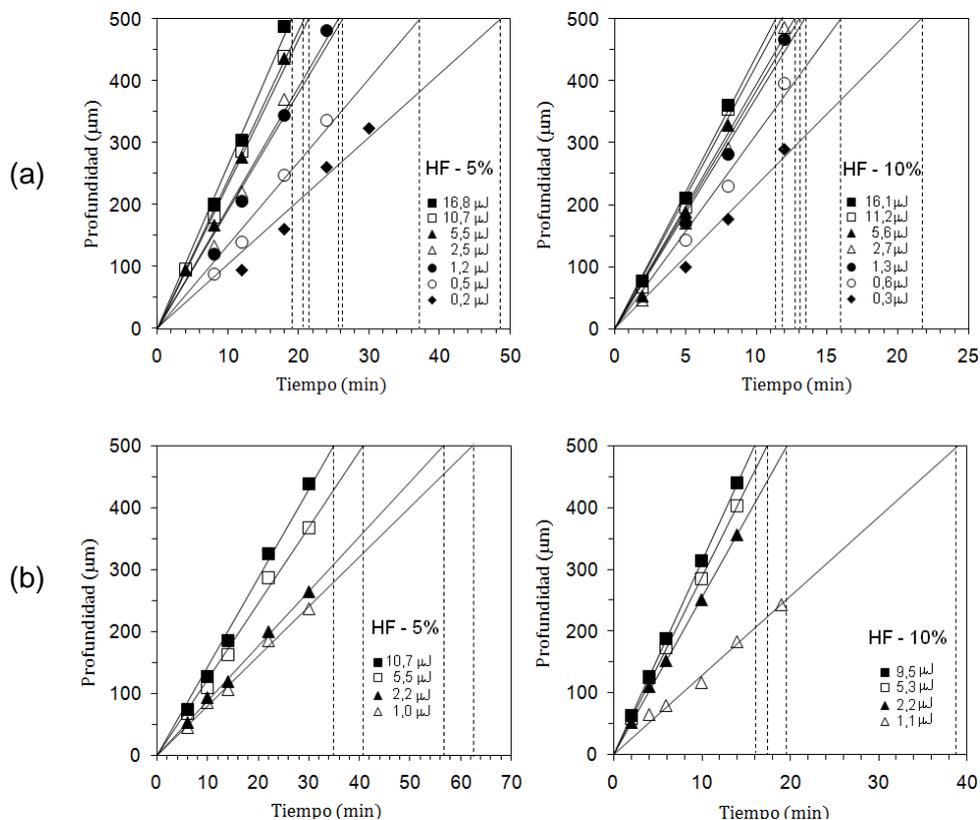


Figura 4.14. Profundidad de ataque del HF al 5 y al 10% para los microcanales fabricados con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR* para diferentes valores de energía y $N = 1$ pulso.

En estos gráficos se observa que existe una relación proporcional entre la profundidad de ataque del HF con el tiempo de formación de los microcanales, donde la pendiente se corresponde con la velocidad de ataque en profundidad del HF durante la formación de los microcanales ($v_{\text{profundidad}}$).

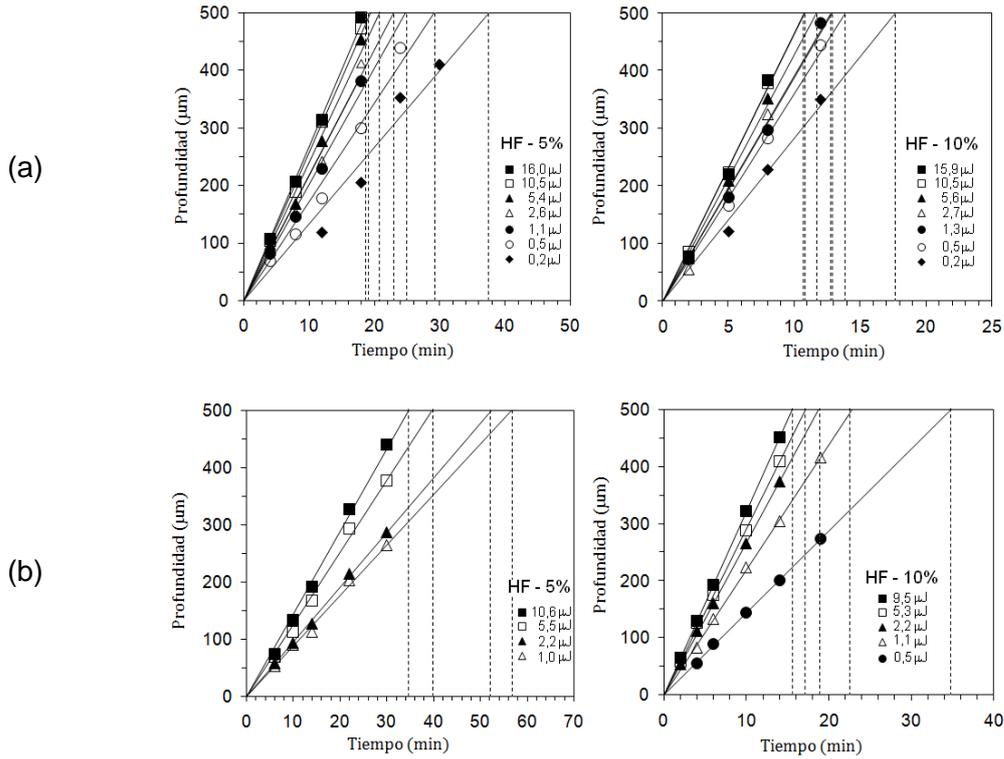


Figura 4.15. Profundidad de ataque del HF al 5 y al 10% para todos los microcanales fabricados con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR* para diferentes valores de energía y $N = 2$ pulsos.

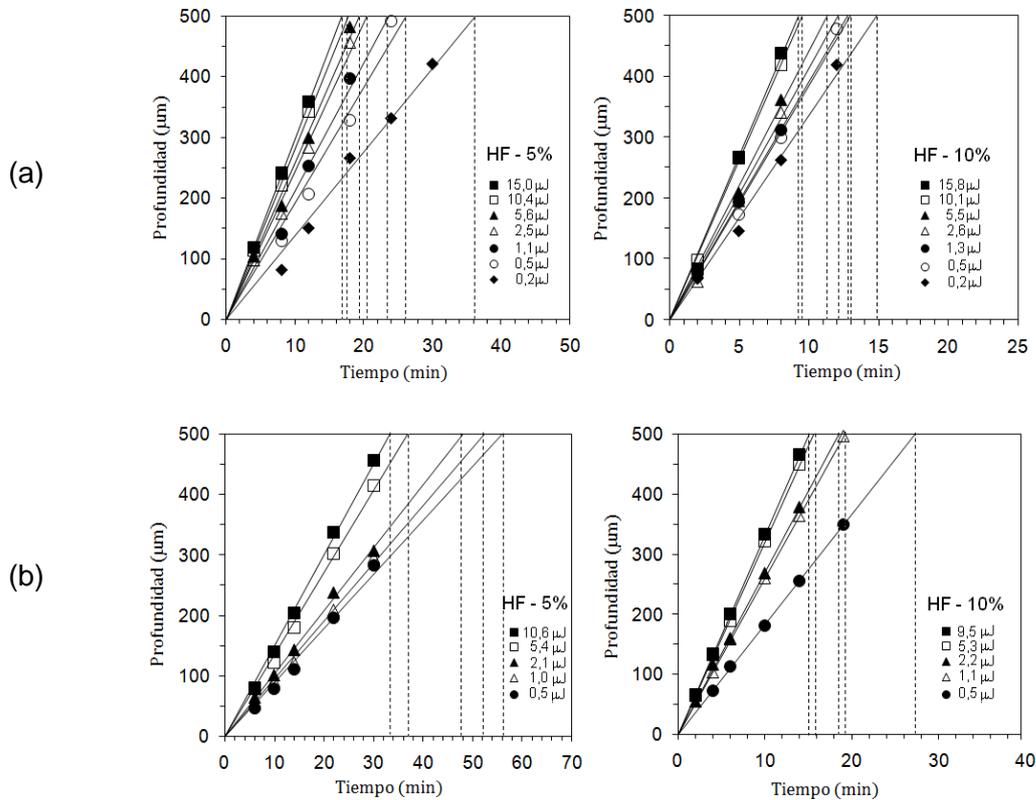


Figura 4.16. Profundidad de ataque del HF al 5 y al 10% para todos los microcanales fabricados con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR* con diferentes valores de energía y $N = 5$ pulsos.

Considerando que la velocidad de ataque en profundidad se mantiene prácticamente constante durante la formación del microcanal, al extrapolar la recta, se pueden obtener los tiempos necesarios para la formación de microcanales verticales sea cual sea su longitud. Como ya se ha comentado, en el proceso de formación de la mayoría de los microcanales, el HF penetra por ambas caras de las muestras de Foturan (1000 μm), es por ello que el tiempo necesario para la formación completa de los microcanales es el correspondiente a la formación de la mitad de la longitud del microcanal (500 μm). Las tablas desde la 4.1 hasta la 4.3 muestran los tiempos necesarios para la formación completa de los microcanales fabricados tanto con el láser de *nsUV* y el *fsIR* para diferentes valores de energía y número de pulsos.

<i>nsUV</i>			<i>fsIR</i>			
	E (μJ)	t (min)		E (μJ)	t (min)	
HF- 5%	16,8	19	HF - 5%	10,7	35	
	10,7	21		5,5	40	
	5,5	22		2,5	26	
	2,5	26		1,2	27	
	1,2	27		0,5	37	
	0,5	37		0,2	49	
	0,2	49				
HF - 10%	16,1	11	HF - 10%	9,5	16	
	11,2	12		5,3	17	
	5,6	13		2,2	20	
	2,7	13		1,1	39	
	1,3	14				
	0,6	16				
	0,3	22				

Tabla 4.1. Tiempos necesarios para la formación completa de los microcanales de 1 mm de longitud fabricados con diferentes valores de energía y N = 1 pulso.

<i>nsUV</i>			<i>fsIR</i>			
	E (μJ)	t (min)		E (μJ)	t (min)	
HF- 5%	16,0	19	HF - 5%	10,6	35	
	10,5	20		5,5	40	
	5,4	21		2,2	52	
	2,6	23		1,0	56	
	1,1	25				
	0,5	29				
	0,2	38				
HF - 10%	15,9	11	HF - 10%	9,5	16	
	10,5	11		5,3	17	
	5,6	12		2,2	19	
	2,7	13		1,1	23	
	1,3	13		0,5	35	
	0,5	14				
	0,2	18				

Tabla 4.2. Tiempos necesarios para la formación completa de los microcanales de 1 mm de longitud fabricados con diferentes valores de energía y N = 2 pulsos

<i>nsUV</i>			<i>fsIR</i>		
	E (μJ)	t (min)		E (μJ)	t (min)
HF - 5%	15,0	17	HF - 5%	10,6	33
	10,4	18		5,4	37
	5,6	19		2,1	48
	2,5	21		1,0	52
	1,1	24		0,5	56
	0,5	26			
	0,2	36			
HF - 10%	15,8	9	HF - 10%	9,5	15
	10,1	9		5,3	16
	5,5	11		2,2	18
	2,6	12		1,1	19
	1,3	13		0,5	27
	0,5	13			
	0,2	15			

Tabla 4.3. Tiempos necesarios para la formación completa de los microcanales de 1 mm de longitud fabricados con diferentes valores de energía y N = 5 pulsos

Del ajuste lineal entre la profundidad de ataque del HF con el tiempo de formación de los microcanales verticales, se determinaron las velocidades de ataque del HF al 5 y al 10% para todas las series de microcanales. La figura 4.17 muestra el comportamiento de estas velocidades con la energía, para todas las series de microcanales.

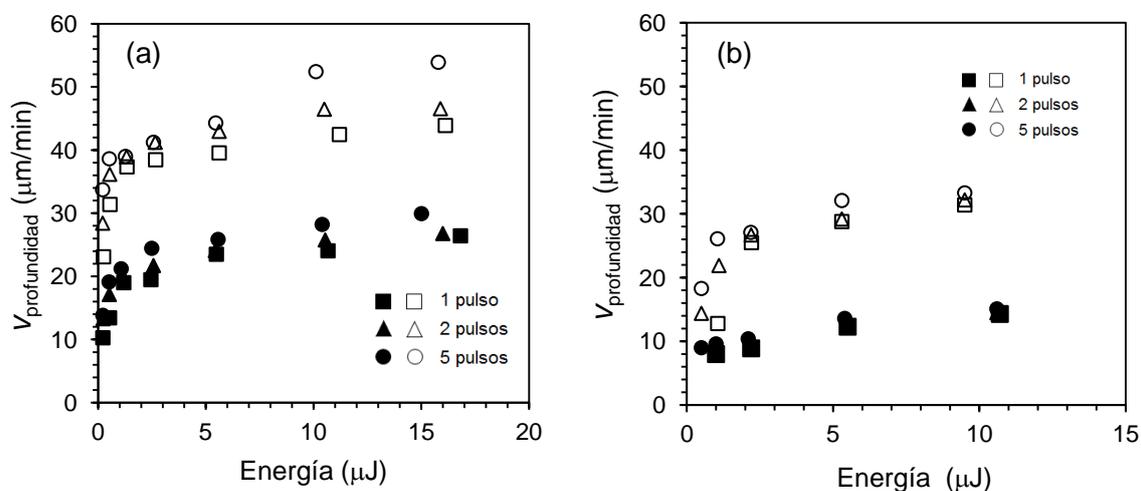


Figura 4.17. Velocidad de ataque en profundidad del HF en función de la energía para las series de microcanales fabricadas con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR*. Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

La velocidad de ataque en profundidad aumenta de un modo no lineal con respecto a la energía, con una tendencia a saturarse al incrementar esta energía. A mayor número de pulsos, aumenta esta velocidad. Este efecto es más notable en las series de microcanales irradiados con el láser de *nsUV*.

En términos generales se puede decir que la velocidad de ataque en profundidad no depende de un modo individual de la energía y/o el número de pulsos. Para poder comparar entre ambas series se ha utilizado el concepto de energía acumulada (= NE). La figura 4.18 muestra el comportamiento de esta velocidad de ataque con la energía acumulada para todas las series de microcanales.

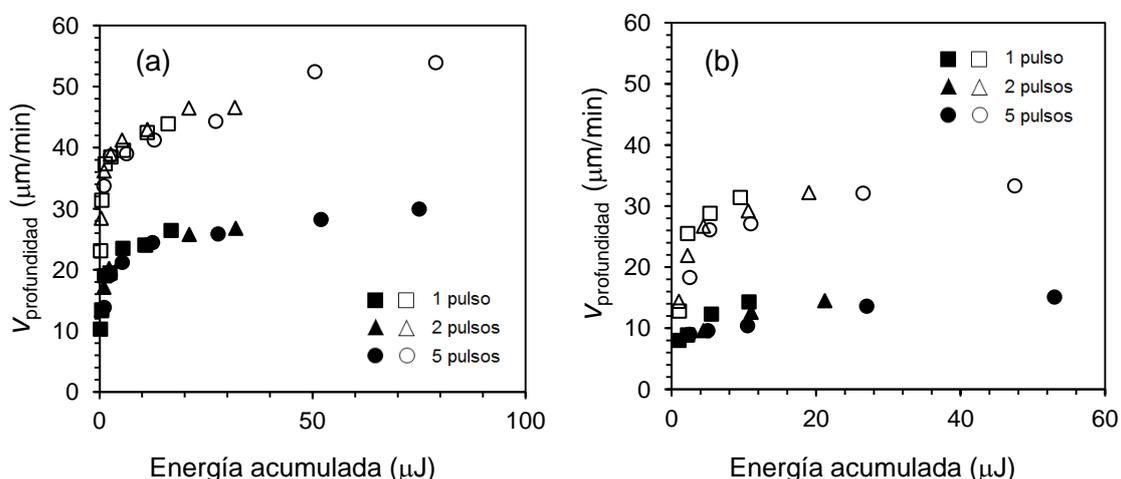


Figura 4.18. Velocidad de ataque en profundidad del HF en función de la energía acumulada para las series de microcanales fabricadas con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR*. Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

En estos gráficos se observa que hay una mayor correlación entre la velocidad de ataque en profundidad y la energía acumulada que la que había con la energía en la figura 4.17. Para valores similares de energía acumulada, la velocidad de ataque con el HF al 10% es casi el doble de la velocidad de ataque del HF al 5%. Asimismo se puede decir que la velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% durante la formación de las series de microcanales fabricados con el láser de *nsUV* es casi el doble de aquellas obtenidas durante la formación de las series de microcanales fabricados con el láser de *fsIR*. Si se consideran sólo los valores de energía acumulada que no causaron ablación en el Foturan, para las muestras irradiadas con el láser de *nsUV*, la velocidad máxima de ataque en profundidad del HF al 5% es 22 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 41 $\mu\text{m}/\text{min}$ para el HF al 10%. En el caso de las muestras irradiadas con el láser de *fsIR*, los valores de la velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% son de 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 29 $\mu\text{m}/\text{min}$ respectivamente.

A efectos de cuantificar las dimensiones de las áreas en superficie de los microcanales, se ha asumido que éstas son de forma circular cuyo radio es la media geométrica de los semiejes menor y mayor. La figura 4.19 muestra la evolución del radio de las áreas en superficie de microcanales irradiados con el láser de *nsUV* en función del tiempo de ataque del HF al 10%.

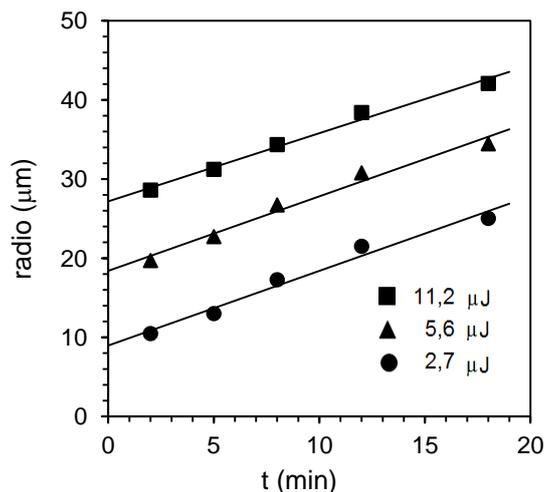


Figura 4.19. Variación del radio de las áreas en superficie en función del tiempo de ataque del HF al 10% para microcanales irradiados con el láser de *nsUV*.

En este gráfico se observa que el radio en la superficie del Foturan varía linealmente con el tiempo de ataque del HF. Este comportamiento es el mismo para todas las series de microcanales, y se corresponde con los resultados mostrados en el capítulo III (Fig. 3.4). Para cada uno de los casos, de la regresión lineal de los radios en función del tiempo de ataque del HF, se determinó tanto la velocidad de ataque radial (V_{radial}) del HF al 5 y al 10% así como los radios de las huellas (R_0) dejadas por los láseres de *nsUV* y *fsIR* en el Foturan durante la fabricación de los microcanales verticales.

La figura 4.20 muestra la velocidad radial del HF al 5 y al 10% en las áreas en superficie (superior e inferior) de todas las series de microcanales en función de la energía acumulada.

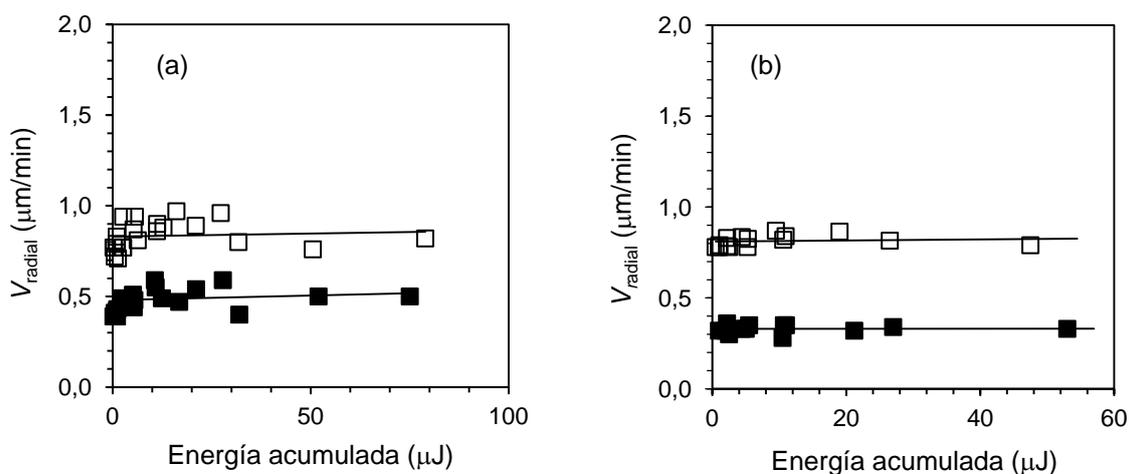


Figura 4.20. Velocidad radial de ataque del HF en función de la energía acumulada para las series de microcanales fabricadas con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR*. Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

Las líneas continuas en estos gráficos representan el valor promedio de la velocidad de ataque radial del HF en superficie para cada una de las series de microcanales. Como se puede observar esta velocidad es independiente de la energía y toma valores muy similares para las series realizadas con diferente tipo de láser. Los valores de la velocidad de ataque radial del HF al 5% están entre 0,33 y 0,48 $\mu\text{m}/\text{min}$ y para el HF al 10% entre 0,81 y 0,83 $\mu\text{m}/\text{min}$. Gómez-Morilla et al. [82] reportaron una velocidad de ataque del HF al 5% en la superficie de una muestra de Foturan sin estar expuesto a radiación (Foturan virgen) de 0,3 $\mu\text{m}/\text{min}$. Los valores de la velocidad de ataque del HF al 10% en la superficie del Foturan son muy próximos al valor reportado en el capítulo III, los cuales igualmente se corresponden con los valores reportados por Dietrich et al. [65] para el ataque del HF al 10% en el Foturan virgen. Todo esto permite decir, que la velocidad de ataque radial para el HF al 5 y al 10% en las áreas en superficie de los microcanales verticales es debida al efecto natural de éste sobre el Foturan virgen.

Una vez conocida la velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% tanto en profundidad como en superficie durante la formación de las series de microcanales verticales, se determinó la velocidad relativa (v_{relativa}), la cual se define como la relación entre la velocidad de ataque en profundidad y la velocidad de ataque radial. La figura 4.21 muestra los gráficos de la velocidad relativa en función de la energía acumulada para todas las series de microcanales.

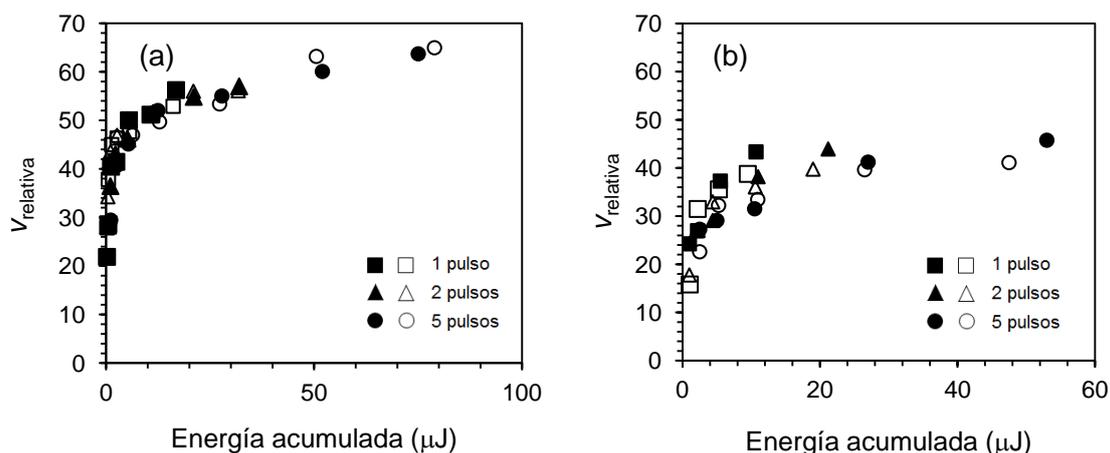


Figura 4.21. Velocidad relativa de ataque del HF en función de la energía acumulada para las series de microcanales fabricadas con el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR*. Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

En estos gráficos se observa que las velocidades relativas son muy similares para ambas concentraciones de HF tanto para las muestras de Foturan irradiadas con el láser de *nsUV* como para las irradiadas con el *fsIR*. Esta velocidad aumenta de

modo no lineal con el incremento de la energía acumulada. Las velocidades relativas obtenidas durante el proceso de formación de los microcanales fabricados con el láser de *nsUV* fueron mayores en comparación con aquellas asociadas con la formación de las series de microcanales fabricadas con el láser de *fsIR*. Una razón de este resultado es que la velocidad de ataque en profundidad del HF depende de las dimensiones de la sección transversal del microcanal [83]. En el caso del láser de *fsIR*, la zona irradiada y por ende modificada en el Foturan es mucho menor que la zona afectada por el láser de *nsUV* y por eso el ataque avanza más lentamente en profundidad. El menor ritmo de ataque podría también deberse a que el volumen afectado por cada impulso láser se extiende mucho menos en el caso del láser de *fsIR* (como se verá en el apartado 4.2), lo cual provoca que haya menos solapamiento vertical y en consecuencia una menor densidad de núcleos cristalizados.

Si se consideran los valores de energía acumulada que no causaron ablación de material en el Foturan se tiene que para los microcanales fabricados con el láser de *nsUV*, la velocidad relativa del HF al 5% es de 46 y 50 para el HF al 10%. Para los microcanales fabricados con el láser de *fsIR*, la velocidad relativa del HF es de aproximadamente 37 para ambas concentraciones de HF. Livingston et al. [4] reportaron un valor de velocidad relativa de aproximadamente 30 para el HF al 5% en muestras irradiadas con un láser de nanosegundos con una $\lambda = 355$ nm (En este caso la velocidad de ataque del HF en el Foturan virgen fue de $(0,62 \pm 0,06)$ $\mu\text{m}/\text{min}$). Si se compara este resultado con el obtenido en la presente investigación, para las muestras fabricadas con el láser de *nsUV* ($\lambda = 355$ nm) y atacadas con HF al 5%, la velocidad relativa es mucho mayor.

Como se ha comentado en el capítulo I, Stookey [60] señala que las concentraciones de HF recomendadas para el ataque en vidrios fotoestructurables están entre el 2 y el 10% de concentración. Es por ello que un estudio adicional de esta investigación consistió en analizar el efecto del HF al 2% durante la formación de microcanales verticales. En este caso, se observó que a pesar de que ocurre el proceso de eliminación del material modificado en el Foturan, éste se realizaba muy lentamente, lo que implica la necesidad de someter la muestra de Foturan a un tiempo mucho mayor al necesitado para atacar las muestras de Foturan con el HF al 5 y al 10%. Por su parte, Sugioka et al. presentaron resultados sobre el efecto del HF al 5, 10 y 20% [12]. En ellos se puede apreciar que las concentraciones de HF al 5 y 10% sobre el Foturan tienen un efecto similar al encontrado en esta investigación, es decir la velocidad relativa de ataque del HF al 5 y al 10% son muy similares. En el caso del

HF al 20%, el valor de la velocidad relativa disminuye significativamente en comparación con el valor obtenido para el HF al 10%.

Del análisis de estos resultados se puede decir que para la fabricación de microcanales verticales en Foturan es recomendable utilizar concentraciones de HF entre 5 y 10%; sin embargo al considerar el tiempo de formación de los microcanales es más conveniente utilizar el HF al 10%.

La figura 4.22 muestra los gráficos de los radios (R_0) de la huella dejada por los láseres de *nsUV* y *fsIR* en función de la energía acumulada para las series de microcanales verticales atacados con HF al 5 y 10%. La huella dejada por el láser de *nsUV* es mayor en comparación con la obtenida al irradiar las muestras de Foturan con el láser de *fsIR*. Para ambos casos, los R_0 aumentan de modo no lineal con el incremento de la energía acumulada. Éstos dependen exclusivamente de las condiciones de irradiación por lo que son independientes de la concentración del HF.

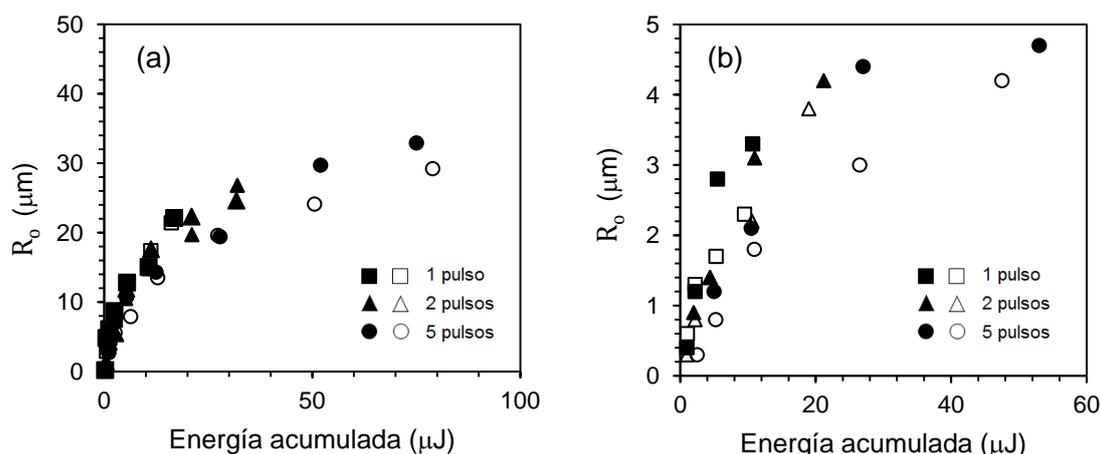


Figura 4.22. Radio de la huella en superficie dejada por el láser de *nsUV* (a) y por el láser de *fsIR* (b) en función de la energía acumulada. Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

La diferencia que existe entre algunas huellas que hayan sido irradiadas bajo las mismas condiciones, es atribuible a posibles imperfecciones en el Foturan que sensibilizan más o menos ciertas zonas de Foturan ante la radiación láser. La figura 4.23 muestra imágenes de microscopía óptica del efecto de la irradiación con el láser *nsUV* en la superficie del Foturan con un valor de $E = 15 \mu\text{J}$ con 1 y 5 pulsos en el mismo punto de focalización. En ellas se puede apreciar que a pesar de irradiar con un mismo valor de energía, el efecto sobre el Foturan no es homogéneo.

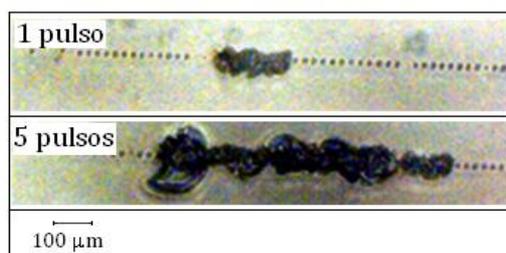


Figura 4.23. Imágenes de microscopía óptica del efecto de la irradiación con el láser *nsUV* en la superficie del Foturan con un valor de $E = 15 \mu\text{J}$ con 1 y 5 pulsos en el mismo punto de focalización.

De los análisis hasta ahora realizados se ha demostrado que el radio de la huella dejada por los láseres de *nsUV* y *fsIR* al irradiar las muestras de Foturan para la fabricación de los microcanales verticales, depende de la energía por pulso y la acumulación de pulsos. Sin embargo, como se ha comentado en el capítulo III, la huella que deja la radiación de un haz láser en un material no solo depende de la energía y el número de pulsos, sino también del número de fotones absorbidos por el material (en el caso del Foturan; 2 y 8 fotones emitidos por el láser de *nsUV* y *fsIR* respectivamente). Es por ello que se ha utilizado la dosis de energía ($= NE^m$), la cual depende de la energía, el número de pulsos y el número de fotones absorbidos por el material.

La figura 4.24 muestra los gráficos log-log de la variación del radio de las huellas dejadas por los láseres de *nsUV* y *fsIR* en función de la dosis de energía para cada caso. En ellas se observa que parece que exista una correlación entre ambos parámetros, especialmente para el caso del láser de *nsUV*.

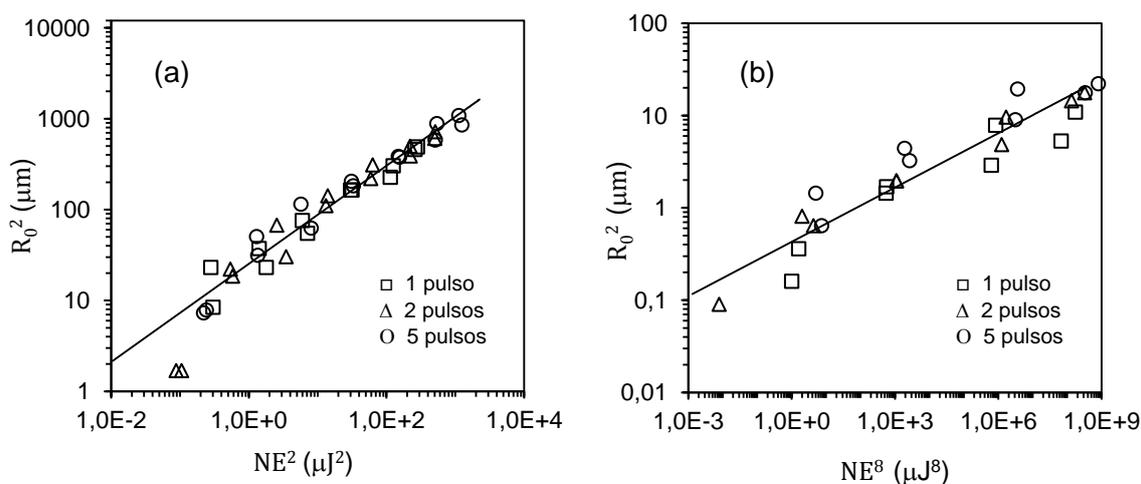


Figura 4.24. Radio de la huella del láser en función de la dosis de energía para el láser de: (a) *nsUV* y (b) *fsIR*.

Es importante indicar que durante la fabricación de los microcanales verticales, mientras se desplaza la muestra de Foturan es posible que exista una acumulación de energía asociada con el solapamiento de pulsos a diferentes alturas, la cual pudiese variar con la energía por pulso y en consecuencia tener un efecto sobre la dosis exacta de radiación que recibe el material durante la fabricación de los microcanales verticales. Sobre este tema se hablará con más detalle en el siguiente apartado.

Puesto que el área transversal de los microcanales va aumentando mientras la muestra está en el baño de HF, las dimensiones finales de los microcanales dependerán no sólo del tamaño de la huella dejada por el láser (R_0) sino también del tiempo de ataque con HF requerido para la formación completa del microcanal. La figura 4.25 muestra los gráficos de los radios finales (R_f) de los microcanales irradiados con los láseres de *nsUV* y *fsIR* y atacados con HF al 5 y 10%, en función de la energía acumulada. Los R_f se midieron a partir de la ec. 3.4 (ver capítulo III) considerando el tiempo necesario para la formación completa de los microcanales (ver tablas de la 4.1 a la 4.3).

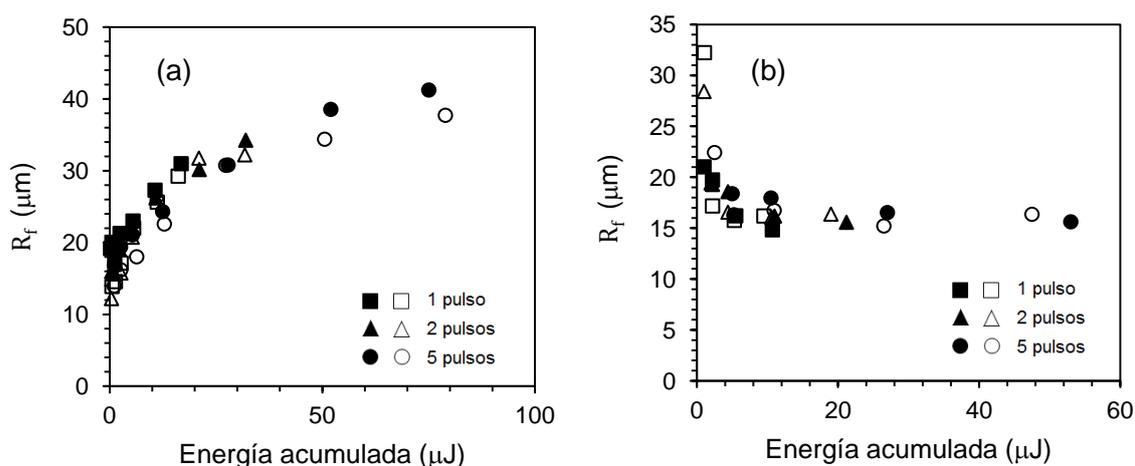


Figura 4.25. Radio final de los microcanales en función de la energía acumulada irradiados con el láser de *nsUV* (a) *fsIR* (b). Los símbolos sólidos corresponden al ataque químico con HF al 5% y los símbolos vacíos al ataque con HF al 10%.

Los R_f de los microcanales irradiados con el láser de *nsUV* aumentan de modo no lineal con el incremento de la energía acumulada. Un caso contrario ocurre para los R_f de los microcanales irradiados con el láser de *fsIR*. Esto parece indicar que para el caso de los microcanales obtenidos con el láser de *nsUV* el radio final depende básicamente del tamaño de la huella dejado por el láser y por eso crece con la energía acumulada. En cambio, para los microcanales fabricados con el láser *fsIR* el parámetro determinante es el tiempo de ataque con HF necesario para su formación, puesto que al ser mucho más pequeños los R_0 la velocidad de ataque en profundidad

es menor, lo que implica un mayor tiempo de exposición del Foturan con el HF para la formación completa de éstos y en consecuencia un incremento de su sección transversal.

Para entender mejor la dependencia de los R_f de los microcanales con la energía acumulada de los pulsos se ha representado en la figura 4.26a la evolución de los radios de algunos microcanales fabricados con los láseres de *nsUV* y *fsIR* con la profundidad de ataque del HF al 10% hasta 500 μm . En este gráfico, el punto de corte con el eje “y” se corresponde físicamente con el R_0 de la huella dejada por el láser, mientras que la pendiente coincide con el inverso de la velocidad relativa. Ambos parámetros no son independientes y están relacionados con los valores de la energía.

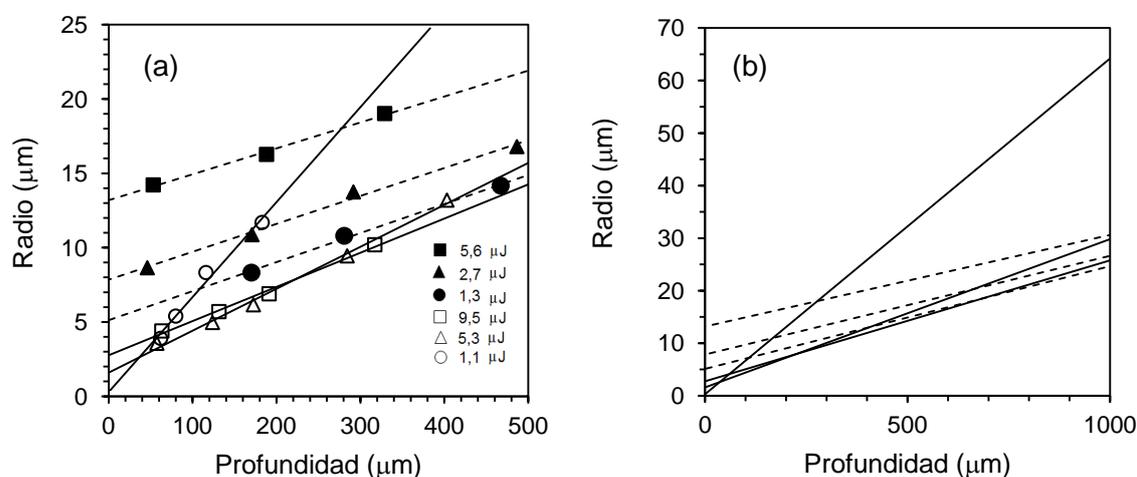


Figura 4.26. (a) Radio en superficie de los microcanales en función de la profundidad de ataque del HF al 10%. Los símbolos sólidos representan los microcanales fabricados con el láser de *nsUV* y los símbolos vacíos los microcanales fabricados con el láser de *fsIR* para diferentes valores de energía y con 1 pulso. (b) Extrapolación de la relación entre radio y profundidad de los microcanales a profundidades mayores de las encontradas experimentalmente.

Los R_0 de los microcanales aumentan con el incremento de la energía. Durante la formación de los microcanales verticales, a medida que el HF va eliminando el material modificado desde la superficie hasta el interior del Foturan, paralelamente actúa en el Foturan virgen, añadiendo micras en las dimensiones de la sección transversal del microcanal. Para las muestras de microcanales con $R_0 < 5 \mu\text{m}$, la velocidad relativa disminuye significativamente. En cambio para las muestras de microcanales con $R_0 > 5 \mu\text{m}$, estas velocidades son similares. La figura 4.26b muestra la extrapolación de las pendientes de ajuste de los datos mostrados en la figura 4.26a, considerando microcanales con una profundidad de ataque de hasta 1000 μm . En este gráfico se puede observar claramente las consecuencias de tener velocidades

relativas con diferentes comportamientos. Por ejemplo, para microcanales con una longitud corta (de hasta 200-300 μm), las muestras con un $R_0 < 5 \mu\text{m}$ tendrán radios finales menores en comparación con las muestras con un valor de $R_0 > 5$, pese a que la velocidad de ataque sea menor. En cambio, a partir de cierta longitud del microcanal las muestras con $R_0 < 5 \mu\text{m}$, tendrán radios finales mayores debido a que deberán estar expuestas al ataque ácido durante mucho más tiempo. De esta manera puede observarse que en el caso de microcanales con una longitud de 1000 μm , las muestras con $R_0 < 5 \mu\text{m}$ pueden llegar a tener radios finales similares o mucho más grandes que las muestras con $R_0 > 5 \mu\text{m}$.

Considerando que la velocidad máxima de ataque en profundidad del HF al 10% durante la fabricación de los microcanales verticales irradiados con el láser de *fsIR* sin causar daños aparentes en el Foturan es de 29 $\mu\text{m}/\text{min}$, el radio de un microcanal será el correspondiente R_0 de la huella dejada por el láser más lo adicionado por el efecto natural del Foturan, es decir, $\frac{500 \mu\text{m}}{29 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}} \times 0,8 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}} = 14 \mu\text{m}$ por cada milímetro de longitud. En el caso de los microcanales fabricados con el láser de *nsUV*, la velocidad máxima de ataque en profundidad del HF al 10% es aproximadamente 41 $\mu\text{m}/\text{min}$, por lo que la cantidad adicionada por el efecto natural del HF es de 10 μm por cada milímetro de longitud del microcanal vertical. Bajo estas condiciones de fabricación, se pueden obtener microcanales verticales con dimensiones que se corresponden con los requeridos para la fabricación de microcanales con aplicaciones en sistemas de microfluídica.

4.2. Microcanales horizontales

Se fabricaron series de microcanales horizontales en Foturan empleando la técnica de LDW-3D, utilizando como herramienta los láseres de *nsUV* y *fsIR*, variando la energía entre 0,1 y 5,5 μJ y con 1 y 2 pulsos en el mismo punto de focalización. Después de la irradiación con el láser, las muestras de Foturan fueron tratadas térmicamente y luego atacadas químicamente con HF al 10%.

4.2.1. Análisis cualitativo

Después de cada una de las etapas del proceso de fabricación de los microcanales horizontales se realizó la caracterización morfológica por microscopía óptica.

- **Microcanales horizontales fabricados con el láser de *nsUV***

La figura 4.27 muestra las imágenes de microscopía óptica de la sección transversal y el largo después de 15 min de ataque de HF al 10%, en una serie de microcanales horizontales fabricada con el láser de *nsUV* con diferentes valores de energía y con 1 y 2 pulsos. La muestra de Foturan se desplazó en la dirección paralela al haz de manera que éste se focalizara en el interior del vidrio.

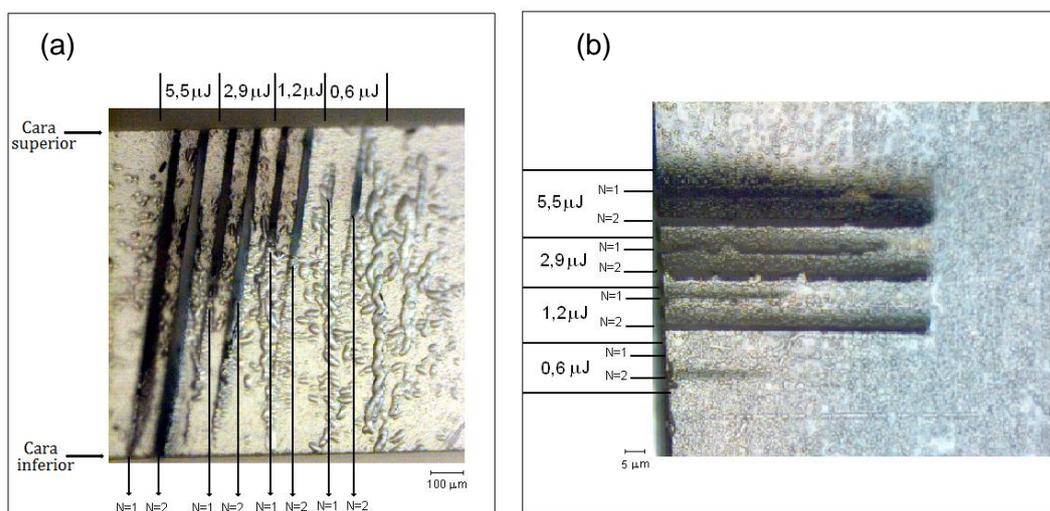


Figura 4.27. Imagen de microscopía óptica de (a) la sección transversal y (b) el largo de los microcanales horizontales formados después de 15 min de ataque con HF al 10% de una muestra de Foturan irradiada con el láser de *nsUV*, para diferentes valores de energía y con 1 y 2 pulsos desde la cara superior.

En la figura 4.27a se observa que la sección transversal de las huellas dejadas por el láser en el Foturan presenta una forma alargada en la dirección de focalización del haz láser. El ancho de estas marcas es de unas pocas micras, siendo insignificante en comparación con el largo. Para valores de $E > 2,9 \mu\text{J}$, a pesar de haber focalizado el haz láser en el interior del Foturan, el efecto del láser se prolongó a lo largo de todo el espesor del vidrio, llegando a afectar las caras del Foturan. Este efecto se reduce a medida que disminuye el valor de la energía acumulada. La figura 4.27b muestra la sección longitudinal de los microcanales, donde se aprecia claramente el efecto del haz del láser de *nsUV* en la superficie del Foturan para valores de $E > 0,6 \mu\text{J}$. Sólo para un valor de $E = 0,6 \mu\text{J}$ con 2 pulsos se logró obtener un microcanal horizontal.

- **Microcanales horizontales fabricados con el láser de *fsIR***

La figura 4.28 muestra las imágenes de microscopía óptica del proceso de formación de la serie de microcanales horizontales fabricada con el láser de *fsIR* con valores de energías promedio entre 0,1 y 4,9 μJ con un pulso. En este caso, la muestra de Foturan se desplazó en la dirección paralela al haz ($\sim 80 \mu\text{m}$), de manera

que éste se focalizara en el interior del vidrio. El tiempo de ataque con el HF al 10% se realizó durante 11 min en intervalos de tiempos controlado.

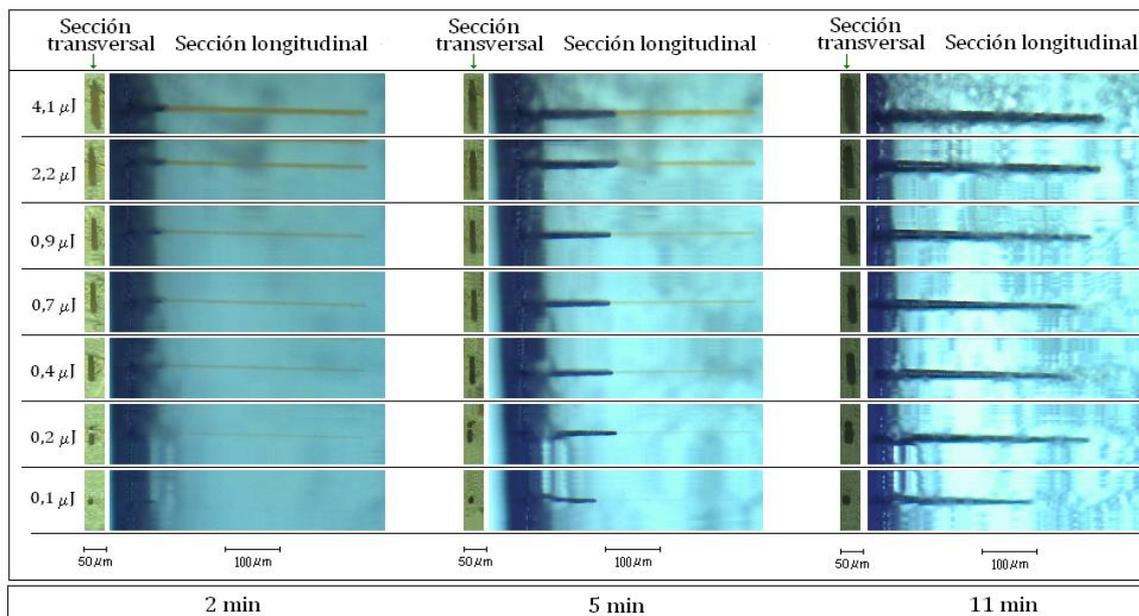


Figura 4.28. Imágenes de microscopía óptica de la formación de microcanales horizontales en función del tiempo de ataque con HF al 10%, para diferentes valores de energía y 1 pulso del láser de *fsIR*.

En estas imágenes se aprecia tanto la evolución de la sección transversal como la longitudinal de estos microcanales. Se observa que esta serie de microcanales horizontales son más definidos en comparación con aquellos fabricados con el láser de *nsUV*. De la vista de la sección longitudinal se observa que la velocidad de ataque del HF es similar durante la formación de la mayoría de los microcanales ($E \geq 0,2 \mu\text{J}$). La sección transversal de los microcanales presenta una forma alargada, extendiéndose en la dirección de incidencia del haz láser. Tanto el largo como el ancho aumentan con el incremento de la energía.

Con el fin de añadir al estudio el efecto de la profundidad en la que se focaliza el haz láser en el interior del Foturan, se fabricó una tercera serie de microcanales horizontales con el láser de *fsIR* variando tanto la energía (entre 0,16 y 3,96 μJ con 1 pulso) así como el punto de focalización en el interior del Foturan. En este caso, el ataque con HF se realizó durante 9 min en intervalos de tiempo controlados.

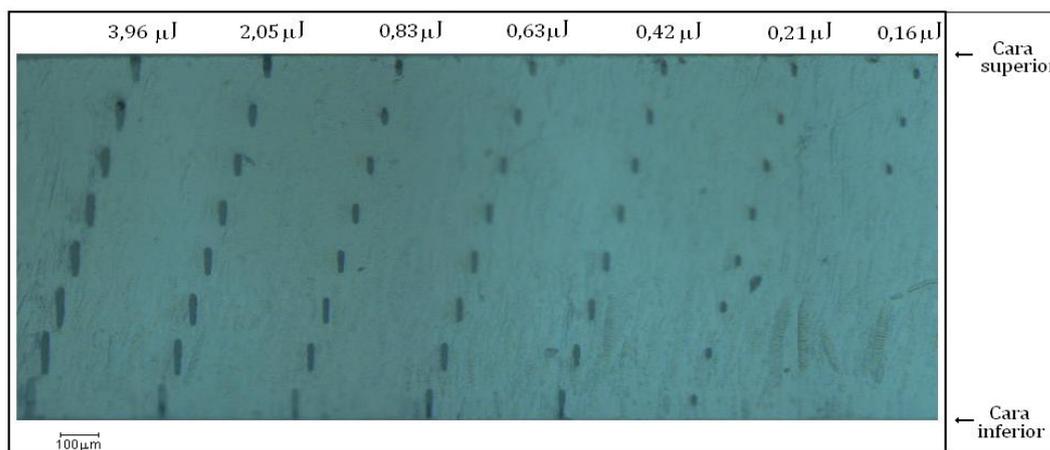


Figura 4.29. Imagen de microscopía óptica de la sección transversal de los microcanales horizontales para diferentes valores de la energía (con 1 pulso) y el punto de focalización del haz láser en el interior del Foturan. El haz láser incidía desde la cara superior de la muestra.

La figura 4.29 muestra las imágenes de microscopía óptica de la sección transversal de esta serie de microcanales horizontales después de 9 min de ataque con HF al 10%. Al igual que en las imágenes anteriores la sección transversal de los microcanales presenta una forma alargada, donde el largo y el ancho aumentan con el incremento de la energía. Asimismo se puede observar que el largo aumenta a medida que el foco del haz láser penetra cada vez más en el interior del Foturan. Estos resultados permiten visualizar la hipótesis planteada en la sección 4.1 referente a la acumulación de energía asociada con el solapamiento de pulsos durante la fabricación de los microcanales verticales con el láser de *fs/R*. Puesto que el solapamiento depende de la energía por pulso acumulada, es fácil que los resultados presentados en el gráfico 4.24b no sean directamente relacionables con la dosis definida en el capítulo III.

4.2.2. Análisis cuantitativo

- **Microcanales horizontales fabricados con el láser de *nsUV***

A partir de las imágenes de microscopía óptica presentadas en la figura 4.27 se realizó un estudio cuantitativo de la sección transversal del microcanal horizontal que se logró fabricar con el láser de *nsUV* en el interior del Foturan ($E = 0,6 \mu\text{J}$ con 2 pulsos). La sección transversal en superficie de este microcanal es de $131 \mu\text{m}$ de largo x $28 \mu\text{m}$ de ancho aproximadamente. Si se considera el efecto del HF al 10% durante los 15 minutos, se tiene que las dimensiones de la sección transversal de la huella dejada por el láser son de $107 \mu\text{m}$ de largo x $4 \mu\text{m}$ de ancho. La relación entre el largo (L_0) y el ancho (A_0) (L_0/A_0) de esta sección es de 26,8. En este caso no se

pudo realizar un estudio para determinar la velocidad de ataque longitudinal del HF ($v_{\text{longitudinal}}$) durante la formación del microcanal.

- **Microcanales horizontales fabricados con el láser de *fsIR***

A partir de las imágenes de microscopía óptica presentadas en la figura 4.28, se logró cuantificar las dimensiones de dichos microcanales, así como determinar la velocidad de ataque longitudinal del HF al 10% durante su formación.

Al igual que para el caso de la formación de los microcanales verticales, la velocidad de ataque en las paredes de los microcanales ($v_{\text{transversal}}$) es independiente de la energía. De los ajustes lineales del largo y del ancho de la sección transversal con el tiempo de ataque del HF se determinó la velocidad de ataque transversal así como las dimensiones de la sección transversal de la huella dejada por el láser de *fsIR* en el Foturan. La figura 4.31a muestra la velocidad transversal en función de la energía. La línea continua representa el valor promedio de esta velocidad, el cual es de $(0,74 \pm 0,15) \mu\text{m}/\text{min}$; valor que se corresponde al efecto natural del HF al 10% en el Foturan virgen. Al igual que en el caso de los microcanales verticales, el efecto natural del HF en el Foturan virgen influye en las dimensiones de la sección transversal de los microcanales horizontales.

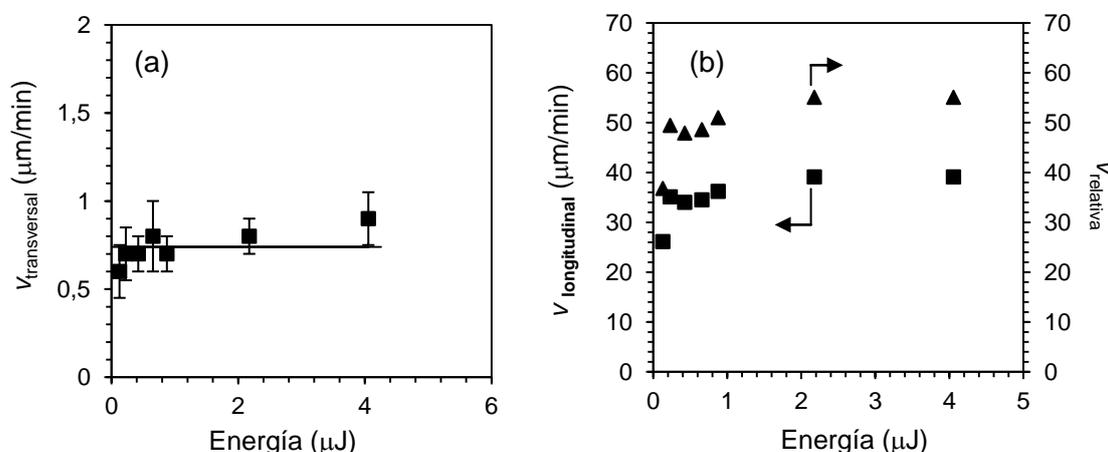


Figura 4.31. (a) Velocidad transversal del ataque del HF al 10% en función de la energía. (b) velocidad de ataque longitudinal del HF al 10% durante la formación de los microcanales (■) y la velocidad relativa de ataque del HF al 10% (▲) en función de la energía.

A partir del ajuste lineal de la longitud del microcanal en función del tiempo de ataque del HF se determinaron los valores de la velocidad de ataque longitudinal del ácido para cada valor de energía. La figura 4.31b muestra el comportamiento de esta

velocidad en función de la energía, así como la velocidad relativa durante la formación de los microcanales horizontales.

La velocidad máxima de ataque del HF es de $39,1 \mu\text{m}/\text{min}$ y el valor mínimo de $26,1 \mu\text{m}/\text{min}$. El valor máximo de velocidad relativa es de $55,1 \mu\text{m}/\text{min}$ y $36,8 \mu\text{m}/\text{min}$ el valor mínimo de esta velocidad. Si se comparan las dimensiones de la sección transversal de los microcanales horizontales con los microcanales verticales fabricados con el láser de *fs/R* y atacados con HF al 10%, estos últimos tienen un área en superficie más pequeña que los microcanales horizontales. Ésta podría ser una de las razones por lo que las velocidades de ataque longitudinales del HF durante la formación de los microcanales horizontales es mayor que las velocidades de ataque en profundidad obtenidas durante la formación de los microcanales verticales.

A partir de las imágenes de microscopía óptica presentadas en la figura 4.29 se logró estudiar la relación entre el largo (L_0) y el ancho (A_0) de la huella que deja el láser de *fs/R* en función de la energía y el punto de focalización (z) en el interior del Foturan. El ancho varía con la energía y es prácticamente constante con respecto al punto de focalización. La figura 4.32 muestra la variación del ancho en función de la energía.

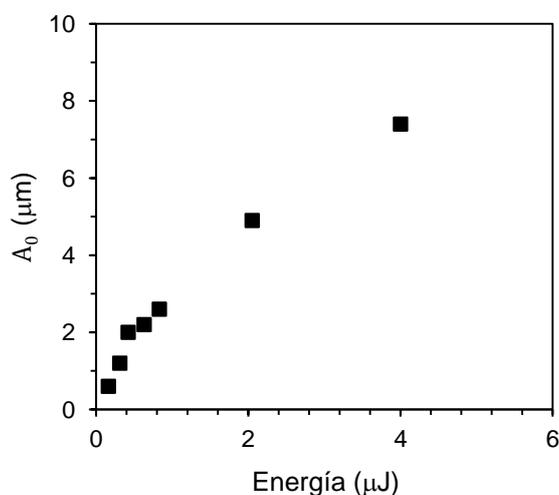


Figura 4.32. Ancho de la sección transversal de la huella que deja el láser de *fs/R* en el interior del Foturan en función de la energía por pulso.

La figura 4.33 muestra la relación entre el largo y el punto de focalización en el interior del Foturan. En ella se observa que para un mismo valor de energía existe una relación lineal entre ambos parámetros. La relación máxima entre L_0/A_0 de la sección transversal de los microcanales es de 9,8 correspondiente a un valor de $E = 3,95 \mu\text{J}$ y un valor de $z = 820 \mu\text{m}$ y la relación mínima es de 3,1 para un valor de $E = 0,16 \mu\text{J}$ y $z = 63 \mu\text{m}$. El valor de esta relación L_0/A_0 disminuye con la energía y con la profundidad de focalización del haz láser.

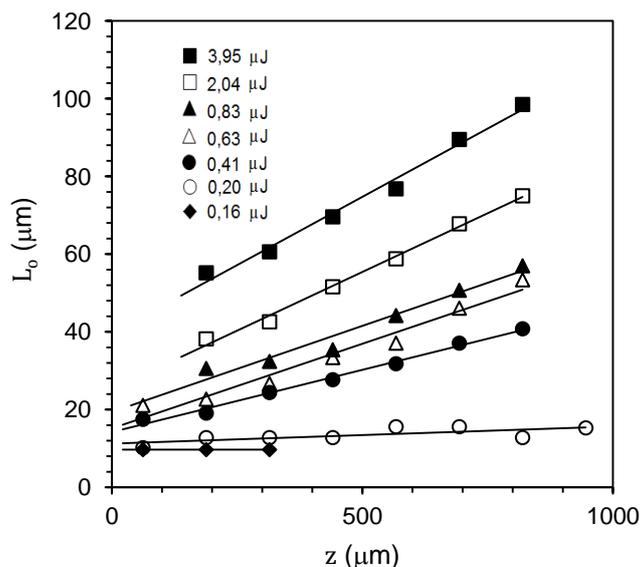


Figura 4.33. Largo de la sección transversal de la huella que deja el láser de *fs/R* en el interior del Foturan en función de la posición de focalización del haz, para diferentes valores de energía y con 1 pulso.

De los resultados mostrados en las figuras 4.32 y 4.33 se puede hacer ahora un análisis más preciso sobre el fenómeno de solapamiento de pulsos durante la irradiación de las zonas de Foturan para la fabricación de los microcanales verticales y horizontales. Los microcanales horizontales fueron irradiados con una separación entre pulsos de $5 \mu\text{m}$, por lo que para valores de $E < 2 \mu\text{J}$ es poco probable que exista solapamiento entre pulsos, ya que para estos valores de energía, el ancho de la huella del láser es menor que $5 \mu\text{m}$. En el caso de los microcanales verticales fabricados con una separación entre pulsos de $20 \mu\text{m}$, utilizando un valor de $E = 0,4 \mu\text{J}$ (con z muy cerca de la superficie del Foturan) y valores de $E = 0,2 \mu\text{J}$ (todos los valores de z); es poco probable el efecto de solapamiento entre pulsos, ya que para estas condiciones de irradiación con el láser de *fs/R*, el largo de la huella es menor que $20 \mu\text{m}$. En los casos donde no ocurre el solapamiento entre pulsos, es muy probable que quede material no irradiado, lo que pudiese repercutir en la velocidad de ataque del HF durante la formación de los microcanales tanto verticales como horizontales.

La figura 4.34 muestra la relación entre el largo de la huella y la energía para tres puntos de focalización en el interior del Foturan. En este gráfico se observa que el largo aumenta linealmente con el logaritmo de la energía, es decir tiene una relación logarítmica con la energía.

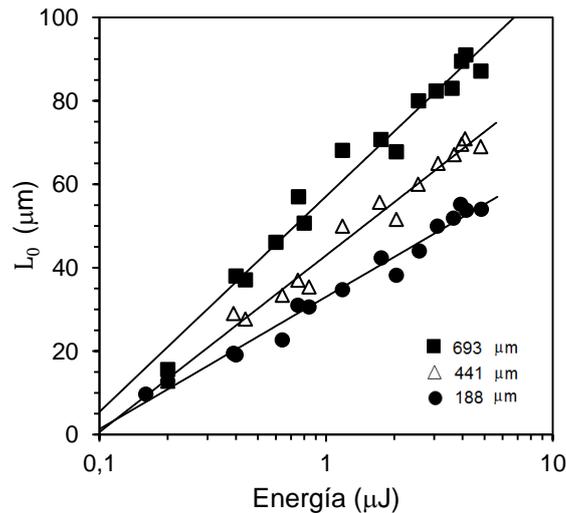


Figura 4.34. Largo de la sección transversal de la huella que deja el láser de *fs/R* sobre la muestra de Foturan en función de la energía con 1 pulso, para diferentes posiciones de focalización del haz.

El análisis tanto cualitativo como cuantitativo relacionado con la sección transversal de los microcanales horizontales fabricados en el interior del Foturan, muestra claramente que la distribución de intensidad del haz láser de *fs/R* sufre una distorsión cuando se propaga en el interior del Foturan. Son varias las razones de esta distorsión, la principal es el fenómeno de aberración esférica [84, 85]. Es inevitable que cuando el haz láser se propaga entre dos medios de diferentes índices de refracción (aire (n_1) – Foturan (n_2)), éste sufra alteraciones con respecto a su trayectoria original. De acuerdo con el punto de focalización del haz en el interior del Foturan, el haz gaussiano tiene un cierto radio y curvatura del frente de onda en la interficie aire/Foturan. Debido a la refracción en esta interficie, la curvatura del haz cambia, causando así la aberración en el haz. La figura 4.35 muestra un esquema del proceso de refracción para dos rayos de luz en la interficie de dos medios de índice de refracción $n_2 > n_1$.

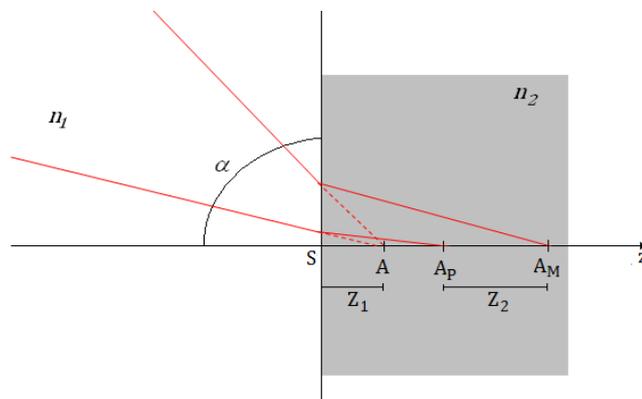


Figura 4.35. Esquema del proceso de refracción para dos rayos de luz en la interficie de dos medios de índice de refracción $n_2 > n_1$.

En este esquema, el punto A señala el lugar donde se focalizarían ambos rayos si no existiera un cambio de medio. En este caso, la distancia Z_1 representaría la profundidad de focalización de los rayos. Los puntos A_P y A_M representan los lugares de focalización para cada rayo de luz en presencia de un segundo medio. La distancia entre estos puntos Z_2 representa lo que sería la aberración esférica longitudinal de la combinación de ambos rayos.

Tanto la teoría vectorial como la escalar de la difracción han sido utilizadas para estudiar el fenómeno de la aberración esférica [84]. Con el fin de lograr una interpretación de los resultados mostrados en las figuras 4.29 y 4.30 se utilizó un programa computerizado basado en la teoría escalar de la difracción, presentado por Bosch et al. [86]. Con este programa se puede obtener la simulación de los perfiles de distribución de intensidad de un haz gaussiano considerando la variación de la energía del haz y el punto de focalización en el interior de un determinado material. La figura 4.36 muestra la simulación de los perfiles de intensidad de un haz láser para un valor de energía de $0,2 \mu\text{J}$ variando los puntos de focalización en el interior del Foturan, considerando las condiciones de irradiación utilizadas en la fabricación de la serie de microcanales presentados en la figura 4.29.

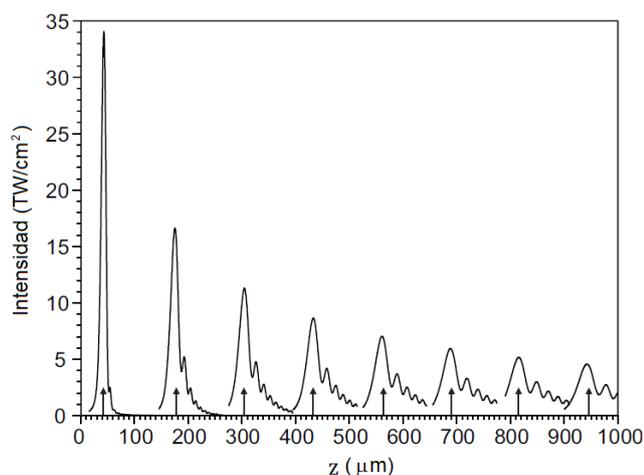


Figura 4.36. Simulación de los perfiles de intensidad en el eje de un haz láser para un valor de energía de $0,2 \mu\text{J}$ variando la profundidad de focalización en el interior de una muestra de Foturan.

En esta figura se puede apreciar el efecto de distorsión en la distribución de intensidad del haz láser debido a la aberración esférica. Las flechas indican la posición que corresponde a la profundidad a la que se encuentran los microcanales en la figura 4.29. Se puede observar como los picos de máxima intensidad coinciden bastante bien con la posición en la que se han formado los microcanales. El pico máximo de intensidad decrece a medida que incrementa la profundidad de focalización del haz

láser a la vez que aumenta el ancho de este pico. Como consecuencia de este efecto, a medida que aumenta la profundidad de focalización en el interior del Foturan, la huella que dejaría el haz láser aumenta de tamaño en la dirección de su propagación, lo cual coincide cualitativamente con los resultados mostrados en la figura 4.29. Se dice cualitativamente, porque al tratar de ajustar los datos experimentales mostrados en las figuras 4.32 y 4.33, a una intensidad umbral éstos no se corresponden con los valores obtenidos a partir de la simulación ofrecida por el programa computerizado.

Una interpretación de la falta de correspondencia entre los valores experimentales y teóricos, es suponer la presencia de otros factores que afectan al haz láser mientras incide en el interior del Foturan. La literatura ha reportado numerosas investigaciones sobre un fenómeno conocido con el nombre de autofocalización (*self-focusing*), el cual es considerado como un factor de distorsión de la distribución de intensidad de un haz láser [13, 87-92]. La autofocalización se hace más evidente cuando se trabaja con láseres de femtosegundos, los cuales por la alta potencia instantánea que emiten, inducen variaciones en materiales con índice de refracción dependiente de la intensidad de energía I , ($n = n_0 + n_1 I$), donde n_0 es el índice de refracción lineal y n_1 el índice de refracción no lineal. La consecuencia del efecto de autofocalización es generar la formación de una zona alargada en el material con un ancho de unos pocos micrómetros. La literatura ha reportado evidencias de este fenómeno en muestras de Foturan [7, 13] y sílice fundida [92] expuestas a irradiaciones con láseres de *fsIR*.

A menudo los fenómenos de aberración esférica y autofocalización han sido considerados como problemas que deben ser minimizados o evitados. La aberración esférica hace que un haz láser no tenga un punto único de focalización, causando así distorsión en la propagación del haz láser en el interior de un determinado material. Por su parte el efecto de autofocalización puede ser la causa de destrucción de los componentes ópticos en los sistemas de láser de alta potencia. Sin embargo la forma alargada de la huella que deja el haz láser ha sido aprovechada para definir alguna dimensión de microestructuras que se desee obtener a partir de la técnica de LDW-3D [9, 13, 87, 90]. En el capítulo V se darán más detalles sobre el aprovechamiento de ésta particular característica de los microcanales horizontales fabricados en el interior del Foturan.

4.3. Microdepósitos

Se fabricaron series de microdepósitos empleando la técnica de LDW, irradiando la superficie de las muestras de Foturan con el láser de *fsIR* con diferentes

valores de energía y con 1 pulso. Después de la irradiación láser, las muestras fueron tratadas térmicamente y luego atacadas con HF al 10%. El área de los microdepósitos se controlaba a partir del programa que dirigía el sistema de traslación, mientras que la profundidad era definida por el largo de la huella dejada por el haz láser en el interior del Foturan. A continuación se presenta un análisis de los resultados obtenidos.

Una serie de microdepósitos se fabricó irradiando una muestra de Foturan con valores de energía entre 0,5 y 4,8 μJ y con 1 pulso y una separación entre pulsos de 5 y 10 μm . La figura 4.37 muestra imágenes de microscopía óptica de las zonas de Foturan después del tratamiento térmico, así como del aspecto del área superior y la sección transversal de los microdepósitos después de 2 min de ataque con HF al 10%.

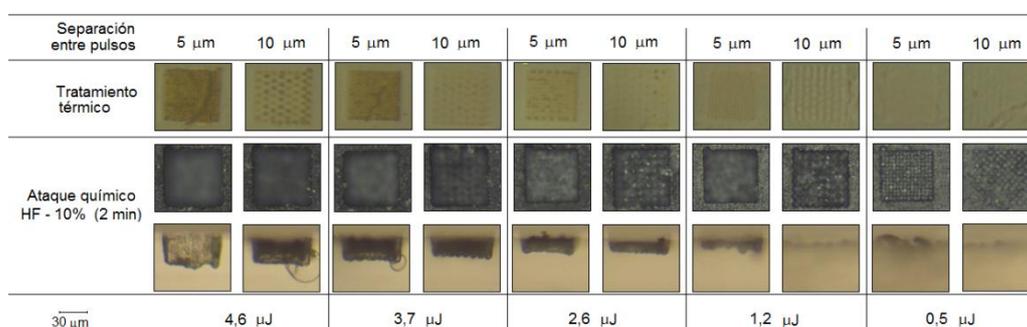


Figura 4.37. Imágenes de microscopía óptica del área superior y sección transversal de los microdepósitos después del tratamiento térmico y ataque químico con HF al 10% (durante 2 min), para diferentes valores de energía por pulso promedio y separación entre pulsos del haz láser de fs/R .

Después del tratamiento térmico se observó el cambio de coloración de las zonas del Foturan expuestas a la irradiación láser. De la vista de la sección transversal de los microdepósitos se aprecia la formación de los microdepósitos después de 2 min de ataque con HF al 10%. Para todos los valores de energía, se observan diferencias entre los microdepósitos fabricados con una separación entre pulsos de 5 μm y 10 μm . De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 4.32, para valores de $E \leq 4,0 \mu\text{J}$, el ancho de la huella (A_0) que deja el láser del fs/R en el interior del Foturan, es menor a 10 μm , por lo que durante la irradiación del Foturan para la fabricación de los microdepósitos con una separación por pulsos de 10 μm es poco probable el solapamiento entre estos pulsos, lo que implica que quede material sin irradiar. Igualmente, es poco probable que ocurra solapamiento entre pulsos en los microdepósitos irradiados con una separación entre pulsos de 5 μm para valores de $E \leq 2,0 \mu\text{J}$. La profundidad de los microdepósitos aumenta con el incremento de la energía. Este resultado era de esperar, ya que al aumentar la energía, la huella dejada por el láser en el interior del Foturan es mucho más larga. El valor de las áreas de los

microdepósitos está alrededor de $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ y el valor máximo de profundidad es de $34\ \mu\text{m}$ aproximadamente.

Una nueva serie de microdepósitos se fabricó considerando dimensiones con miras a posibles aplicaciones en el campo de la microfluídica. Se fijó un área para los microdepósitos de $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$. En este caso, por problemas tecnológicos se utilizó un nuevo sistema de traslación. Este sistema perteneciente a la marca PI, modelo M-414-1PD, consta de tres posicionadores activados por tres motores y una interfaz de control de traslación Mercury™, modelo C-863. El recorrido máximo que permiten los motores es de 100 mm en los ejes “x”, “y” y “z”, y una velocidad máxima de desplazamiento de 100 mm/s. El movimiento de traslación es controlado por un programa que permite un desplazamiento en el plano horizontal con respecto a la muestra de Foturan, lográndose así definir las áreas de los microdepósitos. La muestra de Foturan fue irradiada con el láser de *fs/R* con valores de energía promedio entre 0,5 y 4,9 μJ con 1 pulso. Luego ésta fue tratada térmicamente y finalmente atacada con HF al 10%.

La figura 4.38 muestra las imágenes de microscopía óptica del aspecto del área superior de los microdepósitos después de 10 min de ataque con HF al 10% y la evolución de las áreas inferiores con el tiempo de ataque del HF.

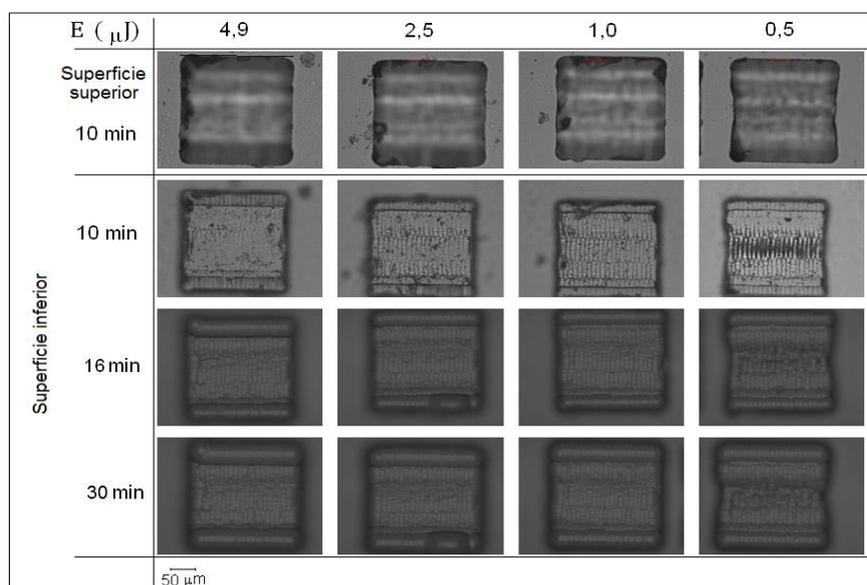


Figura 4.38. Imágenes de microscopía óptica de las superficies tanto superior como inferior de los microdepósitos irradiados con el láser de *fs/R* a diferentes valores de energía por pulso promedio, después de varios minutos de ataque químico con HF al 10%,

En estas imágenes se aprecia la buena definición del área superior de los microcanales, aunque se presentan irregularidades para el microdepósito irradiado con

un valor de $E = 0,5 \mu\text{J}$. El valor de las áreas en superficie superior es de aproximadamente $220 \mu\text{m} \times 220 \mu\text{m}$. Este valor está en el orden de lo esperado, ya que si se considera que el HF al 10% después de eliminar la zona modificada actúa de manera natural con una velocidad de ataque de $0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ aproximadamente, entonces para un tiempo de ataque de 10 min, el área de estos microcanales sería de $216 \mu\text{m} \times 216 \mu\text{m}$. Después de los 10 min de ataque del HF, se observa que la superficie inferior es menos uniforme a medida que disminuye el valor de la energía. Al aumentar el tiempo de ataque del HF la uniformidad de estas áreas va mejorando. Este efecto es importante si se considera que para la fabricación de sistemas de microfluídica se necesita de tiempos largos de exposición con el HF.

La figura 4.39 muestra los resultados obtenidos por perfilometría de los microdepósitos, los cuales permiten obtener la vista de una sección transversal de éstos, después de 30 min de ataque con HF al 10%.

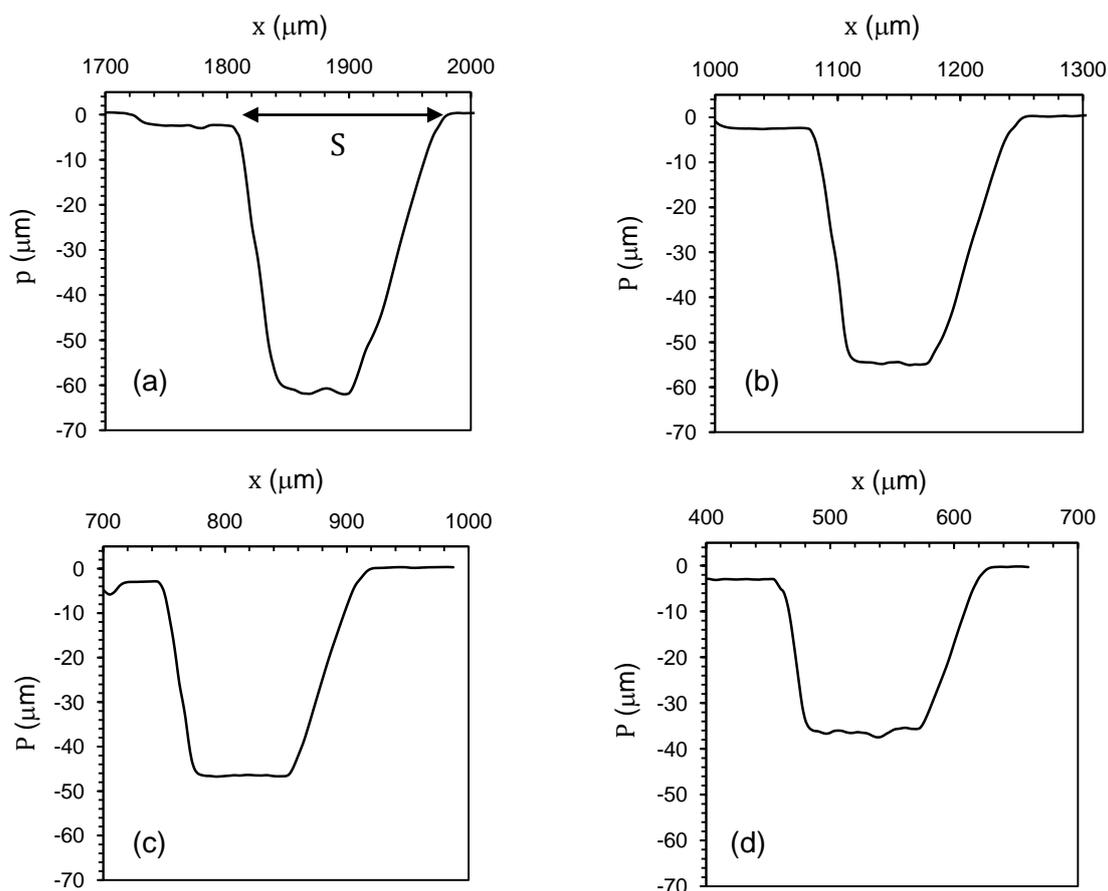


Figura 4.39. Resultados obtenidos por perfilometría de la profundidad de los microdepósitos fabricados con valores de energía por pulso promedio de: (a) $4,9 \mu\text{J}$, (b) $2,5 \mu\text{J}$, (c) $1,0 \mu\text{J}$ y (d) $0,5 \mu\text{J}$; después de 30 min de ataque del HF al 10%.

En estos gráficos se observa como los microdepósitos son menos profundos al disminuir el valor de la energía por pulso promedio. El máximo valor de profundidad encontrado es de aproximadamente $62\ \mu\text{m}$ para el microdepósito irradiado con un valor de $E = 4,9\ \mu\text{J}$ y el menor de $35\ \mu\text{m}$ para un valor de $E = 0,5\ \mu\text{J}$. El aspecto de la superficie inferior va desmejorando al disminuir el valor de la energía, tal como se había apreciado en las imágenes de microscopía óptica. La superficie superior es de $167\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Este valor es menor al obtenido por la medición con las imágenes de microscopía óptica ($220\ \mu\text{m}$) y se puede atribuir a la manera como se realizó el estudio perfilométrico.

La forma trapezoidal que presenta la sección transversal de los microdepósitos, se atribuye a un efecto de las dimensiones de la punta del perfilómetro en comparación con las de los microdepósitos. Es por ello que para determinar las dimensiones de esta sección se consideró el ancho de la superficie (S) y la profundidad (p) de los microdepósitos. La figura 4.40 muestra un gráfico semilogarítmico de la variación de la sección transversal de los microdepósitos en función de la energía por pulso. En este gráfico se observa que existe una correlación logarítmica entre ambos parámetros.

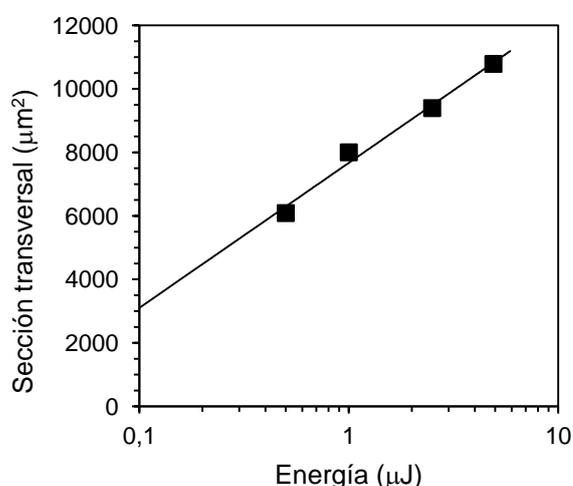


Figura 4.40. Variación de la sección transversal de los microdepósitos en función de la energía.

Con el fin de seguir evaluando las dimensiones de la sección transversal de los microdepósitos se fabricaron microdepósitos con un área de $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ con el valor de energía que permite la mayor profundidad ($E = 4,9\ \mu\text{J}$). La figura 4.41 muestra el aspecto de una sección transversal de uno de los microdepósitos después de 30 min de ataque con HF al 10%. En ella se puede apreciar un buen aspecto y definición de las dimensiones del microdepósito. La profundidad es de $58\ \mu\text{m}$ y el

ancho en superficie es de 535 μm aproximadamente. Con respecto al último valor, es el esperado ya que como se planteó anteriormente para 30 min de ataque del HF, su efecto natural sobre el Foturan virgen incrementa las dimensiones en superficie del microcanal (24 μm aproximadamente).

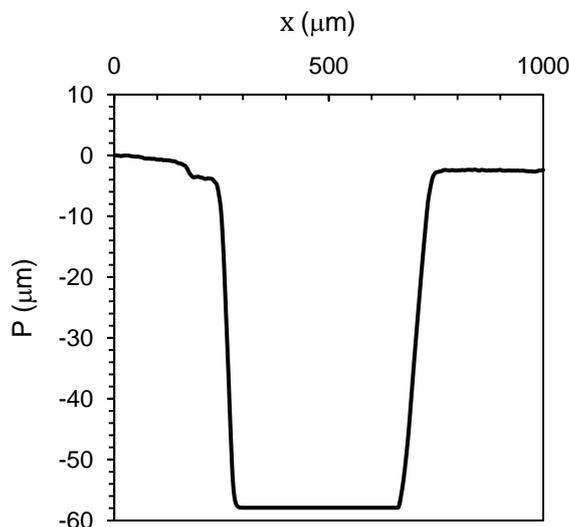


Figura 4.41. Resultados obtenidos por perfilometría de la profundidad de un microdepósito fabricado con un valor de $E = 4,9 \mu\text{J}$.

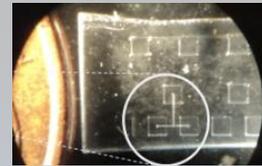
De estos análisis se puede decir que dependiendo de las dimensiones requeridas para los microdepósitos es necesario tener en cuenta como primer elemento, el tiempo de ataque del HF, ya que como reiteradamente se ha demostrado, su efecto va más allá de eliminar el material modificado en el Foturan, por lo que las dimensiones de las microestructuras son definidas por este tiempo de ataque. A medida que el área en superficie de los microdepósitos es mayor, el HF tiene la oportunidad de eliminar el material modificado en profundidad mucho más rápido. Lo que indica que cualquier tiempo adicional que se requiera para la formación de un sistema más complejo, lo empleará el HF para actuar de modo natural en el Foturan virgen incidiendo en el aspecto de los microdepósitos. En algunos casos este efecto es favorable, como es la mejora del aspecto en la superficie inferior de los microdepósitos; y en otros casos es desfavorable como por ejemplo el incremento de las dimensiones previamente definidas en el diseño de estas microestructuras. De todas maneras, este último caso puede ser considerado en el diseño de las zonas que tienen que irradiarse.

En términos generales se puede concluir que a partir de la aplicación de la técnica LDW-3D en Foturan se logró fabricar microestructuras en 3D con buen aspecto y correspondencia entre sus dimensiones, pudiendo ser consideradas para su aplicación en el campo de la microfluídica.

Con miras a la fabricación de un sistema en 3D con aplicaciones en microfluídica se puede decir que:

- ✓ Para microcanales verticales con una longitud menor a 200 μm es recomendable el uso del láser de *fsIR*. Para microcanales entre 200 y 500 μm se recomienda tanto el láser de *nsUV* como el *fsIR*. Por su parte el láser de *nsUV* puede ser considerado para la fabricación de microcanales con una longitud mayor a 500 μm .
- ✓ Para la fabricación de microcanales horizontales así como los microdepósitos en Foturan, es conveniente utilizar el láser de *fsIR*.
- ✓ Es recomendable utilizar concentraciones de HF al 10%, ya que con esta concentración se reducen los tiempos para la formación de microestructuras en Foturan y los efectos no deseados de este ácido en el Foturan virgen.

CAPÍTULO V



FABRICACIÓN DE UN SISTEMA EN 3D PARA APLICACIONES EN EL CAMPO DE LA MICROFLUÍDICA

En este capítulo se presenta el diseño y el proceso de fabricación de un sistema en 3D mediante la técnica de LDW-3D en Foturan, utilizando como herramienta el láser de *fs/R*. Luego se realiza un análisis del sistema ya fabricado. Por último, se presenta un estudio comparativo para definir las posibles aplicaciones del sistema en 3D en el campo de la microfluídica.

5.1. Diseño del sistema

Se utilizó la técnica LDW-3D con el láser de *fs/IR* para la fabricación de un sistema en 3D en Foturan. Para ello se consideraron los resultados presentados en el capítulo IV, así como las dimensiones de prototipos de sistemas con aplicación en el campo de la microfluídica reportados en la literatura [6, 7, 10-16].

El sistema está formado por tres microdepósitos conectados entre sí por microcanales verticales y dos microcanales horizontales en forma de "T". La figura 5.1 muestra un dibujo esquemático del sistema en 3D. El área de los microdepósitos es de $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$. Los microcanales horizontales tienen una longitud de $1000\ \mu\text{m}$. Se aprovechó la forma alargada de la sección transversal de la huella que deja el haz láser en el interior del Foturan para definir la longitud de los microcanales verticales, la profundidad de los microdepósitos y la sección transversal de los microcanales horizontales.

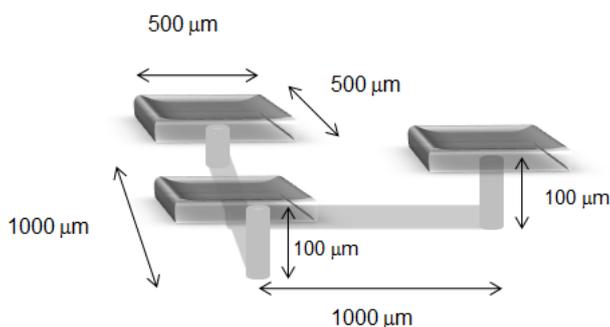


Figura 5.1. Dibujo esquemático del sistema en 3D.

5.2. Fabricación del sistema en 3D

El sistema se fabricó utilizando las tres etapas del proceso de microfabricación con el Foturan empleando la técnica de LDW-3D: irradiación láser, tratamiento térmico y ataque químico con HF. A continuación se presenta el procedimiento utilizado en cada una de estas etapas.

5.2.1. Irradiación láser:

Se utilizó el láser de *fs/IR* como herramienta para la irradiación de la muestra de Foturan. Para la focalización del haz en la muestra se utilizó la lente objetivo de 50x con NA de 0,55. Bajo estas condiciones de irradiación se logró obtener huellas en el interior del Foturan con un mejor aspecto en comparación con aquéllas que se obtienen con el láser de *nsUV* (ver capítulo IV). Esta ventaja del láser de *fs/IR* puede garantizar una mejor definición de las dimensiones de las microestructuras que forman el sistema.

El procedimiento utilizado para la irradiación de las zonas del Foturan durante la fabricación del sistema fue el siguiente: primeramente se irradió las zonas del Foturan para la formación de los microdepósitos, luego se desplazó la muestra a una cierta distancia en la dirección de incidencia del haz para irradiar las zonas correspondientes a los microcanales verticales y por último se volvió a desplazar la muestra otra cierta cantidad en la misma dirección para irradiar las zonas donde se formarían los microcanales horizontales. Este orden de irradiación de las zonas de Foturan durante la fabricación del sistema en 3D es con el fin de evitar irradiar zonas modificadas previamente por el láser.

✓ **Irradiación láser para la fabricación de los microdepósitos.**

La figura 5.2 muestra un dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microdepósitos.

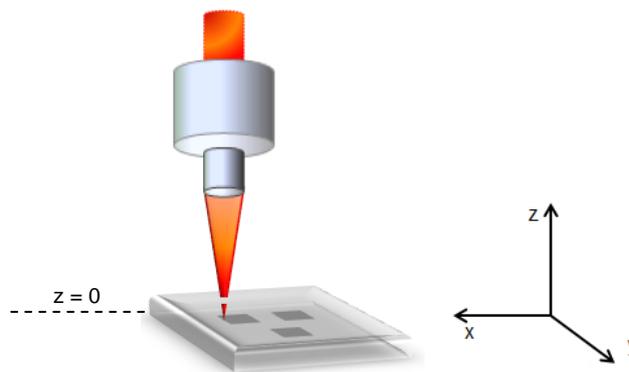


Figura 5.2. Dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microdepósitos.

El haz láser se focalizó en la cara posterior después de atravesar todo el espesor de la muestra de Foturan ($z = 0$). En esa posición se iniciaba el proceso de irradiación. Con la ayuda del sistema de traslación se desplazaba la muestra en un plano perpendicular con respecto a la dirección de incidencia del haz láser (“x” e “y”) hasta irradiar toda el área correspondiente al primer microdepósito. Se detenía el proceso de irradiación y se desplazaba la muestra hasta una nueva posición para la irradiación de la zona del Foturan correspondiente al segundo microdepósito. Este proceso se repitió para la fabricación del tercer microdepósito. Se utilizó un valor de energía promedio de $4,9 \mu\text{J}$ con un pulso y una separación entre pulsos de $5 \mu\text{m}$. Según los resultados obtenidos de la fabricación de los microdepósitos presentados en el capítulo IV, este valor de energía permite fabricar microdepósitos con una profundidad de $60 \mu\text{m}$ aproximadamente.

✓ **Irradiación láser para la fabricación de microcanales verticales.**

Con el fin de lograr la conexión de los microdepósitos con los microcanales verticales, se desplazó la muestra de Foturan $60\ \mu\text{m}$ hacia abajo en la dirección de incidencia del haz láser. Se focalizó el haz en el punto central de la zona correspondiente a uno de los microdepósitos. Luego, se irradió el Foturan con un valor de energía de $4,9\ \mu\text{J}$ con un pulso. Este proceso se repitió para el resto de los microcanales verticales. Al igual que el caso anterior, con este valor de energía se define el largo del microcanal vertical ($\sim 60\ \mu\text{m}$). La figura 5.3 muestra un dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microcanales verticales.

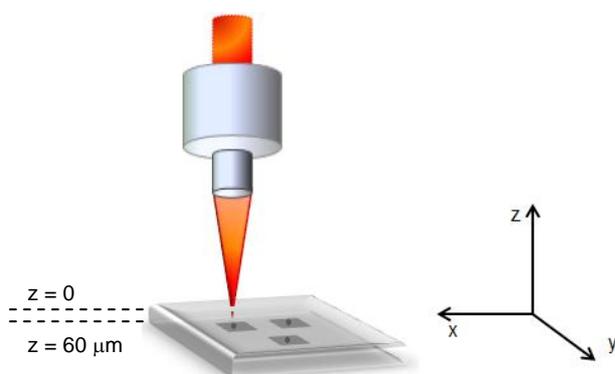


Figura 5.3. Dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microcanales verticales.

✓ **Irradiación láser para la fabricación de los microcanales horizontales en forma de "T".**

A pesar que la longitud estimada para los microcanales verticales es de aproximadamente $60\ \mu\text{m}$, para la conexión entre ellos con los microcanales horizontales en forma de "T" se desplazó la muestra de Foturan $40\ \mu\text{m}$ hacia abajo en la dirección de incidencia del haz láser. Esto con el fin de asegurar el solapamiento entre ambas microestructuras. La figura 5.4 muestra un dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microcanales horizontales en forma de "T". Para el primer microcanal, el haz se focalizó en el punto central de uno de los microdepósitos (coincidiendo con el sitio de formación de los microcanales verticales). En esa posición se iniciaba la irradiación. Luego con la ayuda del sistema de traslación se desplazaba la muestra hasta llegar al punto central del otro microdepósito ($1000\ \mu\text{m}$) (Fig. 5.4 a la izquierda). Este proceso se repitió para irradiar el segundo microcanal horizontal, sólo que en este caso se desplazó la muestra desde el punto central de la zona de uno de los microdepósitos hasta el punto central de la zona irradiada para la formación del primer microcanal

horizontal (Fig. 5.4 a la derecha). El valor de energía promedio utilizado fue de $0,4 \mu\text{J}$ con 1 pulso y una separación entre pulsos de $5 \mu\text{m}$.

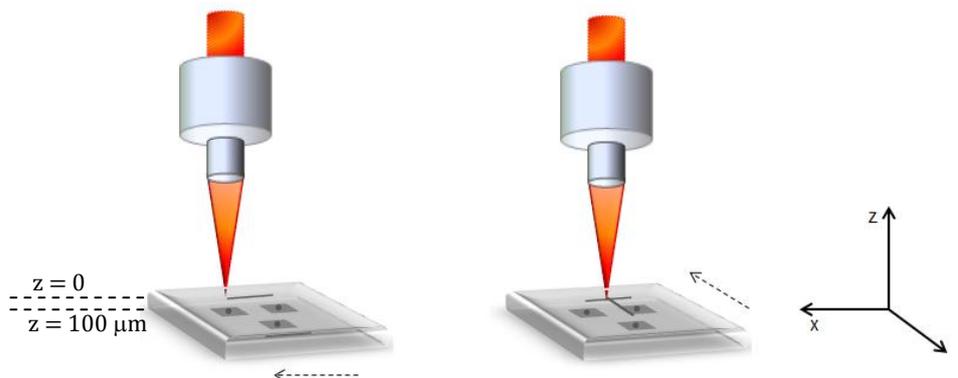


Figura 5.4. Dibujo esquemático de la focalización del haz láser para la irradiación de las zonas del Foturan correspondientes a los microcanales horizontales en forma de "T".

5.2.2. Tratamiento térmico:

Después del proceso de irradiación láser, la muestra de Foturan se sometió a un tratamiento térmico siguiendo el protocolo indicado en el capítulo II. La figura 5.5 muestra una imagen ampliada de la vista superior de las zonas de Foturan expuestas a la radiación láser después del tratamiento térmico. En esta imagen sólo se puede apreciar la coloración amarillenta de las zonas correspondientes a los microdepósitos, la cual indica que efectivamente ocurrió modificación en las zonas del Foturan expuestas a la radiación láser para la formación de los microdepósitos.

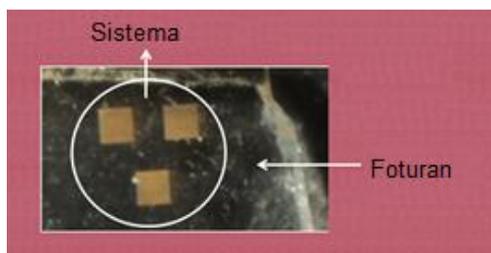


Figura 5.5. Vista superior de las zonas del Foturan después del tratamiento térmico.

5.2.3. Ataque químico:

La etapa final del proceso de fabricación del sistema fue el ataque químico con HF al 10%. De acuerdo con los resultados obtenidos sobre el efecto de las concentraciones de HF en el Foturan virgen y modificado, la concentración de HF al 10% garantiza un menor tiempo para la fabricación de microestructuras en 3D en Foturan. La muestra de Foturan se sumergió en la solución de HF agitándose continuamente en un baño ultrasónico. Por último se eliminó cualquier rastro del ácido limpiando la muestra con agua destilada en un baño ultrasónico. La figura 5.6 muestra unas imágenes del sistema después del ataque químico y limpieza final. A la izquierda

de la figura se aprecia una comparación dimensional del sistema con un objeto físico y a la derecha de esta figura, una imagen aumentada de la vista superior del sistema, mostrándose las áreas en superficie de los microdepósitos así como los microcanales horizontales en forma de "T".

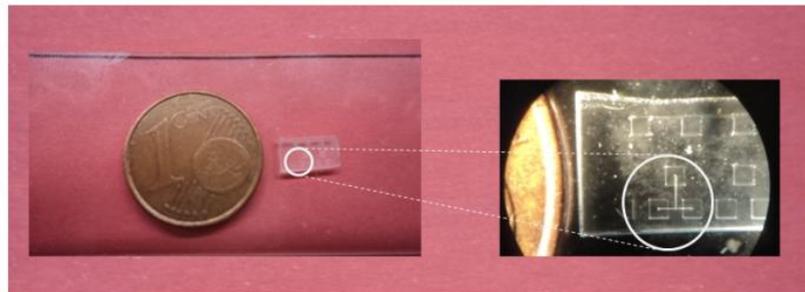


Figura 5.6. Imagen de comparación dimensional del sistema con un objeto físico (izquierda). Imagen aumentada de la vista superior del sistema, mostrando los microdepósitos y los microcanales horizontales en forma de "T" (derecha).

El tiempo de ataque químico utilizado para la formación completa del sistema fue de 30 min. La figura 5.7 muestra un dibujo esquemático del ataque del HF al 10% durante la formación del sistema. Las zonas en amarillo representan el material modificado en el Foturan y las grises las zonas atacadas por el HF.

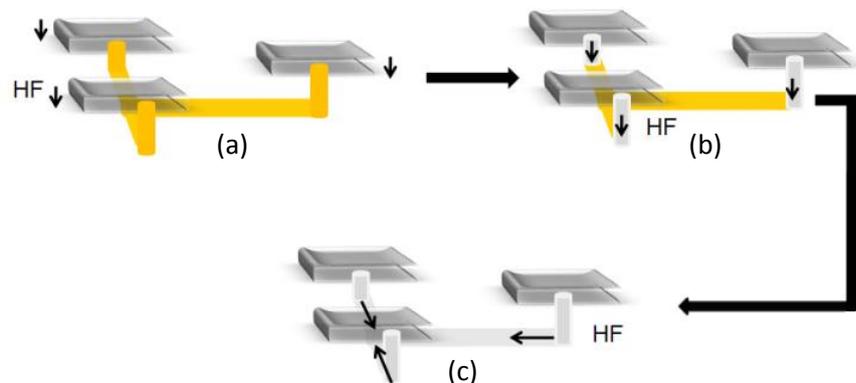


Figura 5.7. Dibujo esquemático del ataque del HF durante la formación del sistema

Los microdepósitos por estar ubicados en la superficie del Foturan, fueron los primeros en formarse (Fig. 5.7a). Una vez eliminado el material modificado correspondiente a los microdepósitos, el ácido HF atacó las zonas de los microcanales verticales (Fig. 5.7b). Minutos después el HF hizo contacto con las zonas modificadas del Foturan correspondientes a los microcanales horizontales en forma de "T", penetrando en ellos por todos los extremos (Fig. 5.7c). La manera como el HF eliminaba las zonas modificadas en el Foturan mostró que efectivamente existía conexión entre las microestructuras que forman el sistema.

5.3. Características del sistema.

Considerando que el HF tiene un efecto natural sobre el Foturan virgen y que éste contribuye en la definición de las dimensiones de las microestructuras fabricadas en Foturan, es importante tener una estimación de los tiempos de ataque de este ácido. A continuación se hará un cálculo del tiempo necesario para el ataque del HF al 10% durante la fabricación del sistema, considerando los resultados presentados en el capítulo IV referente a la velocidad de ataque del HF al 10% durante la formación de los microcanales horizontales y verticales.

Para la formación de un microcanal vertical fabricado con el láser de *fs/IR* con un valor de $E = 4,9 \mu\text{J}$, la velocidad de ataque del HF al 10% es de aproximadamente $26 \mu\text{m}/\text{min}$. Si el largo del microcanal está alrededor de los $60 \mu\text{m}$, entonces el tiempo necesario para su formación es de aproximadamente 2 min. Considerando que para un valor de $E = 0,4 \mu\text{J}$; la velocidad de ataque del HF durante la formación de microcanales horizontales es de $35 \mu\text{m}/\text{min}$, el tiempo que tarda para formar el primer microcanal horizontal y la mitad del segundo es de 14 min aproximadamente. Un tiempo adicional de 7 min es requerido para la formación completa del segundo microcanal horizontal. De aquí se obtiene que el tiempo necesario para la formación de la estructura en forma de "T" es de aproximadamente 21 min.

Con respecto a la velocidad de ataque del HF durante la formación de los microdepósitos no se tiene información, pero si se considera que fueron fabricados con el mismo valor de energía ($4,9 \mu\text{J}$) utilizado para fabricar los microcanales verticales, se puede suponer que el tiempo para la formación de los microdepósitos no debe ser superior a los 2 min. Incluso debería ser inferior a los 2 min si se considera que el área en superficie de los microcanales es mucho mayor a la de los microcanales verticales.

De este análisis se tiene que el tiempo necesario para la formación del sistema no debe ser superior a 25 min. Al comparar el tiempo estimado con el tiempo utilizado (30 min) para atacar la muestra de Foturan con el HF al 10%, éste fue superior. En este caso, las dimensiones de los microdepósitos, los microcanales verticales y horizontales fueron afectados por un tiempo adicional de 5 min aproximadamente.

La figura 5.8 muestra una imagen de microscopía óptica del aspecto en superficie del sistema en 3D. En esta imagen se aprecia el área de los microdepósitos, el área en superficie de los microcanales verticales y los microcanales horizontales en forma de "T".

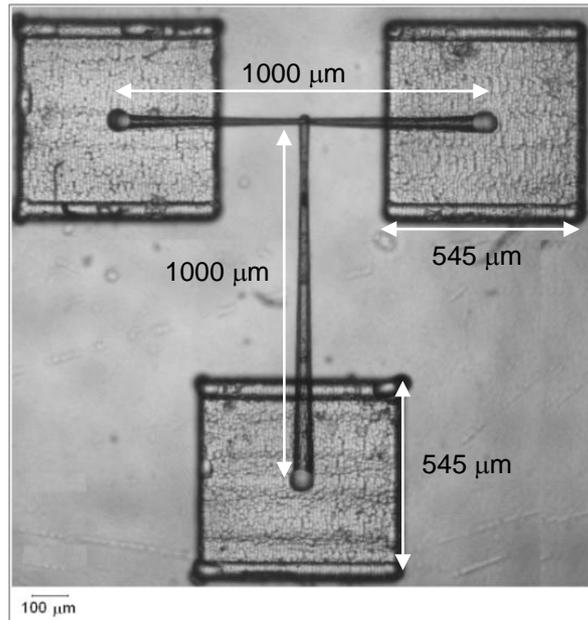


Figura 5.8. Imagen de microscopía óptica del aspecto en superficie del sistema en 3D.

Las dimensiones del área de los microdepósitos son de $545 \mu\text{m} \times 545 \mu\text{m}$ aproximadamente. Estos valores están dentro de lo esperado. Si se considera que el área de estas microestructuras está afectada por la velocidad y el tiempo de ataque del HF en el Foturan virgen al 10% se espera que el área de los microdepósitos sea igual a $548 \mu\text{m}$ ($500\mu\text{m} + 2 \times 0,8\mu\text{m}/\text{min} \times 30 \text{ min} = 548 \mu\text{m}$). El área en superficie de los microcanales verticales presenta una forma prácticamente circular con un diámetro de $55 \mu\text{m}$ aproximadamente. El radio de la huella que deja el láser de *fs/IR* en el Foturan con un valor de $E = 4,9 \mu\text{J}$ es alrededor de $1,7 \mu\text{m}$ (diámetro = $3,6 \mu\text{m}$) y que al estar expuesta a 28 min de los 30 min de ataque del HF, el diámetro en superficie del microcanal vertical es de $49 \mu\text{m}$, valor que es muy próximo a los valores de los diámetros medidos de los microcanales verticales. Las dimensiones de los microcanales en forma de "T" se corresponden con lo definido en el diseño del sistema. Se puede observar que la sección transversal no se mantiene constante a lo largo del microcanal, ésta va disminuyendo a medida que se aproxima al punto de conexión entre las dos secciones.

La figura 5.9 muestra una imagen de microscopía óptica de la vista de una sección transversal del sistema. En ella se aprecia el aspecto en profundidad de los microdepósitos, un microcanal vertical y el largo de uno de los microcanales horizontales.

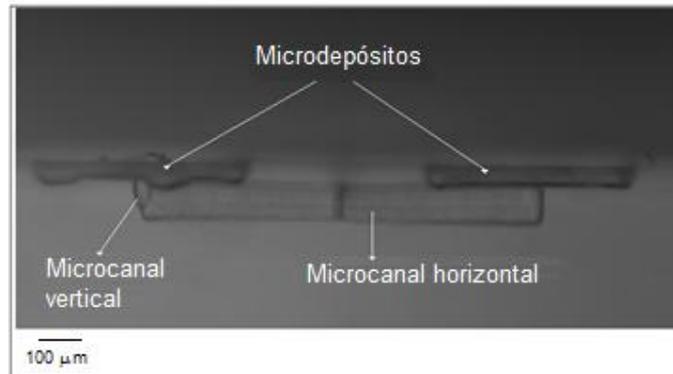


Figura 5.9. Imagen de microscopía óptica de la vista de una sección transversal del sistema en 3D.

Debido a las diferentes distancias a la que se encuentra cada una de las microestructuras que conforman el sistema, en esta imagen sólo se puede tener una referencia del aspecto, más no de las dimensiones exactas de cada una de ellas. En uno de los microdepósitos (izquierda de la imagen), el área en profundidad presenta irregularidades, las cuales se atribuyen a imperfecciones del Foturan.

Para tener una idea del aspecto de la sección transversal del microcanal horizontal, a continuación se muestra la figura 5.10. En esta figura se aprecia una vista en superficie de un sistema en 3D (Fig. a la izquierda) diseñado con las mismas características del sistema mostrado en la figura 5.7, sólo que se utilizó un valor de $E = 1,5 \mu\text{J}$ para la fabricación de los microcanales horizontales en forma de "T". El tiempo de ataque de HF al 10% fue de 30 min. La sección transversal presenta una forma alargada de $100 \mu\text{m}$ de largo x $46 \mu\text{m}$ de ancho (Fig. a la derecha). La relación del ancho y el largo de la sección transversal (L_0/A_0) es de 2,2.

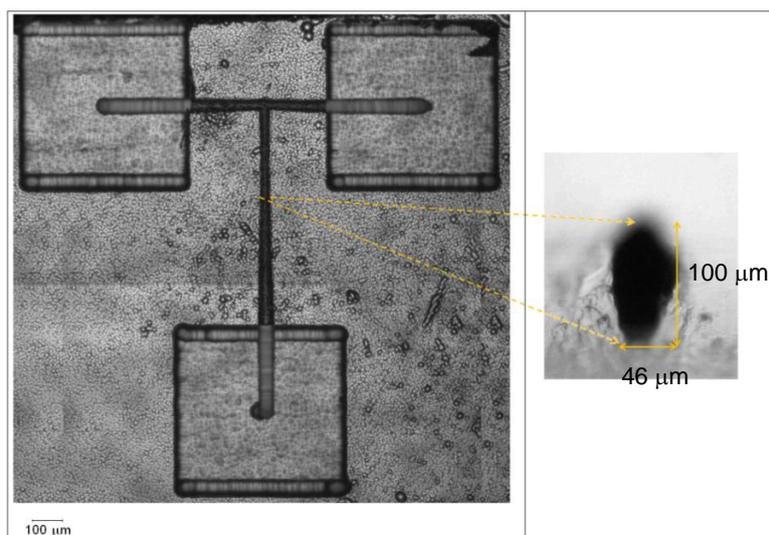


Figura 5.10. Imagen de un sistema de tres microdepósitos conectados entre sí con canales verticales y los microcanales horizontales en forma de "T" (izquierda) e imagen de una sección transversal de uno de los microcanales horizontales (derecha).

Considerando los resultados mostrados en el capítulo IV relacionado con la sección transversal de los microcanales horizontales, se pueden estimar las dimensiones de la sección transversal de los microcanales en forma de "T". Un microcanal horizontal fabricado con un valor de $E = 0,4 \mu\text{J}$ a una distancia de focalización del haz láser cerca de $800 \mu\text{m}$ con respecto a la superficie del Foturan, deja una huella en el vidrio de aproximadamente $40 \mu\text{m}$ de largo x $4 \mu\text{m}$ de ancho. De los 30 min de ataque con el HF al 10% durante la fabricación del sistema, las zonas de los microcanales en forma de "T" más próximas a los canales verticales, sintieron el efecto del HF durante 26 min aproximadamente. Por lo que las dimensiones de la sección transversal máxima de los microcanales en forma de "T" serían $80 \mu\text{m}$ de largo x $44 \mu\text{m}$ de ancho aproximadamente. En este caso, la relación L_0/A_0 es de 1,8. Por supuesto a lo largo de los microcanales, las dimensiones de esta sección van disminuyendo, debido a que el tiempo de efecto del HF es cada vez menor a medida que aumenta la longitud de los microcanales horizontales. Las dimensiones de la sección transversal máxima de estos microcanales están dentro del orden esperado al compararse con las dimensiones de la sección transversal del microcanal fabricado con un valor de $E = 1,5 \mu\text{J}$ presentado en la figura 5.10.

5.4. Funcionamiento del sistema en 3D

Después de la fabricación del sistema en 3D empleando la técnica de LDW en Foturan, se procedió a realizar una evaluación de su funcionalidad a partir del siguiente ensayo:

- ✓ Se succionó con vacío el sistema con el fin de eliminar cualquier líquido que quedara del proceso final de su fabricación.
- ✓ Con la ayuda de una pipeta automática (0,5 - 10 ul) y con una micropunta se transfirió una pequeña gota de agua destilada en la superficie de uno de los microdepósitos. Luego con el microscopio óptico se pudo apreciar el llenado del sistema. La circulación del agua por los microcanales se realizaba muy rápidamente, no permitiendo así la captura de imágenes del proceso de llenado.

Para solucionar el inconveniente se aplicó un nuevo procedimiento, el cual se describe a continuación y se esquematiza con las imágenes de microscopía óptica presentadas en la figura 5.11:

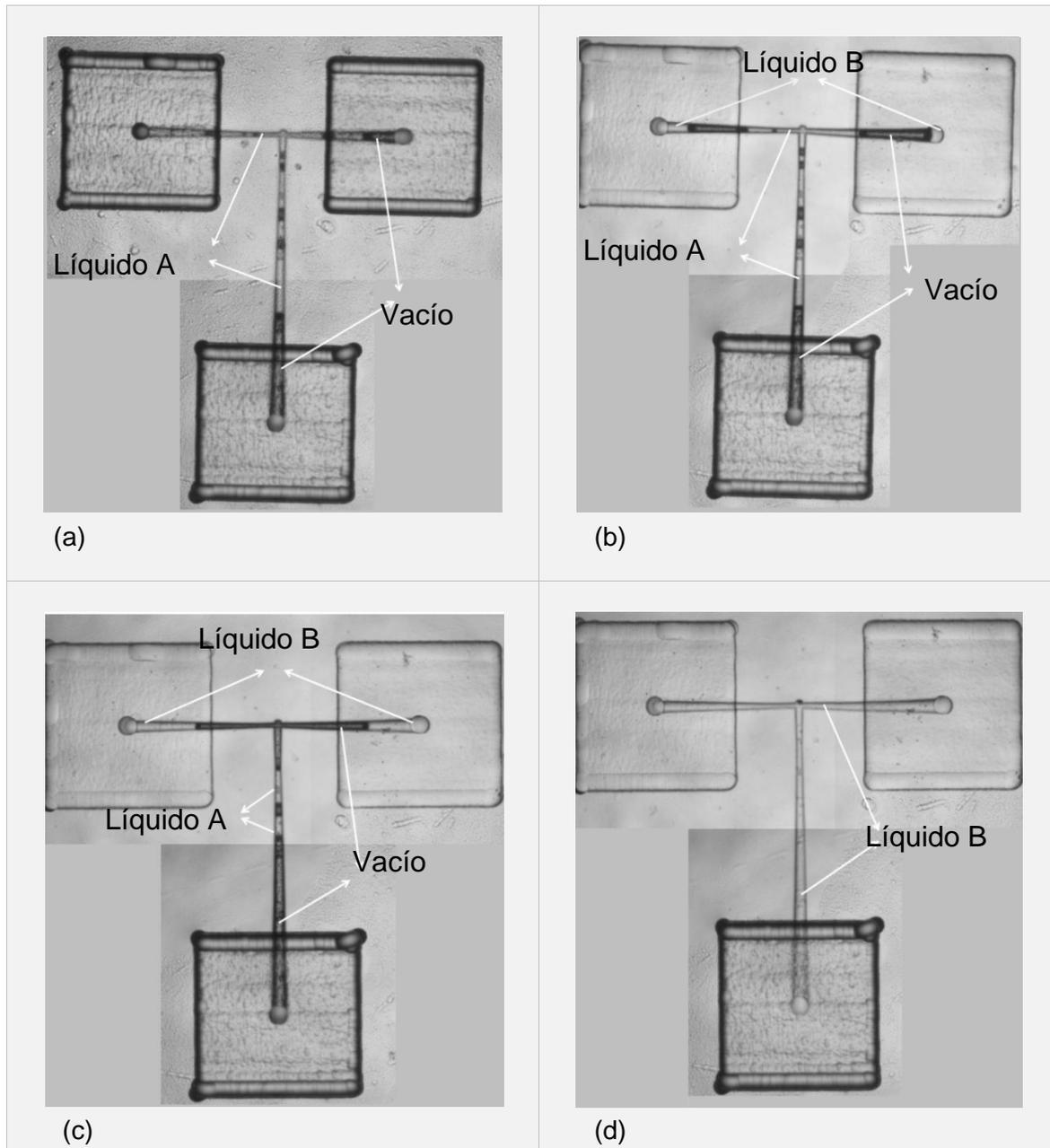


Figura 5.11. Imágenes de microscopía óptica de cuatro estados del sistema durante el llenado con agua destilada: (a) sistema con restos de agua después del proceso de limpieza del sistema, (b) y (c) proceso de la circulación del agua transferida en el interior de los microcanales, (d) sistema completamente lleno por el agua.

- ✓ Se limpió con agua destilada la muestra de Foturan en un baño ultrasónico.
- ✓ Se secó la muestra y luego se colocó en el portamuestras del microscopio óptico para observar el proceso de llenado del sistema. En ese instante de tiempo se observó que el sistema no estaba completamente vacío, mostrando aún restos de agua del proceso de limpieza (Líquido A), tal y como se aprecia en la figura 5.11a.

- ✓ Con la pipeta se transfirió una pequeña gota de agua destilada (Líquido B) en uno de los microdepósitos. Debido a que la separación entre los microdepósitos es pequeña en comparación con las dimensiones de la gota de agua, ésta se extendió hasta el otro microdepósito. La figura 5.11b muestra una imagen de microscopía óptica de un instante de tiempo cuando ya se iniciaba el proceso de llenado del sistema con el agua transferida (Líquido B).
- ✓ El resto del agua de la limpieza (Líquido A) poco a poco se iba evaporando, aumentando así los espacios vacíos en los microcanales horizontales por donde circulaba el agua transferida, tal como se puede apreciar en la figura 5.11c.
- ✓ Finalmente, el agua transferida al sistema (Líquido B) logró llenar todos los espacios de los microcanales horizontales. La figura 5.11d muestra el instante cuando ocurrió el llenado completo del sistema.

5.5. Aplicaciones del sistema en 3D

A continuación se presenta un estudio comparativo entre sistemas propuestos en la literatura y el sistema en 3D fabricado en esta investigación, con el fin de analizar las posibles aplicaciones de este último en el campo de la microfluídica.

- **Micromezcladores**

Los micromezcladores son dispositivos que tienen como principal objetivo lograr una distribución uniforme de dos o más sustancias en unos pocos instantes de tiempo. Dentro de las aplicaciones más interesante de los micromezcladores están el uso para análisis y síntesis de ADN, suministro de fármacos, análisis médico, homogenización de reactivos químicos en disoluciones, entre otros.

Por lo general la mezcla entre sustancias que circulan por microcanales se logra por un proceso de difusión, ya que los líquidos que fluyen por microcanales lo hacen de un modo laminar (ver capítulo I), a diferencia de la mezcla de soluciones en el interior de canales con dimensiones en la escala macro, donde el carácter turbulento del flujo es el que hace efectiva la mezcla entre las sustancias [93].

Existen dos clases de micromezcladores; los activos y los pasivos. Los activos requieren de una energía externa que sea capaz de modificar el estado laminar del flujo para pasar a uno turbulento, provocando la mezcla entre las soluciones. En cambio los pasivos no necesitan de energía externa ya que el proceso de mezcla se realiza por difusión y en otros casos a partir del fenómeno conocido como advección caótica [94].

Cheng et al. [7] fabricaron con la técnica de LDW-3D en Foturan un sistema compuesto por tres microdepósitos (300 μm x 300 μm) conectados entre sí con un

microcanal en forma de "Y", y para ello utilizaron un láser de femtosegundos con una $\lambda = 775$ nm. La muestra de Foturan fue atacada con HF al 10% durante 55 min. Los microdepósitos se fabricaron en la superficie del Foturan y el microcanal a una distancia de 200 μm con respecto a la superficie del vidrio. La figura 5.12 muestra unas imágenes de la vista en superficie del sistema (Fig. 5.12 a la izquierda) y una sección transversal del microcanal en forma de "Y" (Fig. 5.12 a la derecha). Las dimensiones de esta sección es de 71 μm x 17 μm , por lo que la relación dimensional L_0/A_0 es de 4.2.

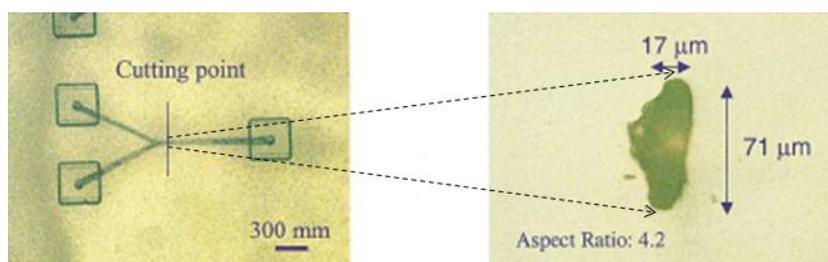


Figura 5.12. Imagen del sistema de tres microdepósitos conectados con microcanales en forma de "Y" (izquierda) e imagen de una sección transversal del microcanal (derecha) [7].

Cheng et al. [11] observaron el proceso de mezcla entre dos líquidos en el interior de un sistema con aspecto similar al mostrado en el lado izquierdo de la figura 5.12. La figura 5.13a muestra una imagen de la vista superior de este sistema. Las figuras 5.13b y 5.13c muestran dos estados del proceso de mezcla entre dos líquidos capturado por la cámara de un microscopio, para un tiempo cuando ya las soluciones estaban dentro de los microcanales antes de la mezcla y después que ocurriese la mezcla entre ambas soluciones.

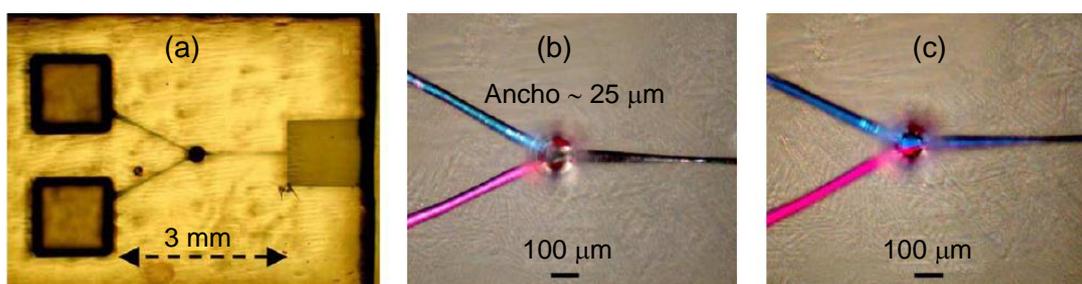


Figura 5.13. (a) Vista superior del sistema. (b) Imagen antes de la mezcla de las soluciones y (c) después de la mezcla [11].

Gobby et al. [95] estudiaron el proceso de mezcla de dos gases en micromezcladores en forma de "T" y en forma de "Y" con la aplicación de simulaciones computacionales de dinámica de fluidos. Ellos evaluaron cómo afecta en la cantidad de material que se mezcla, la velocidad de flujo, el aspecto de la sección transversal

de los microcanales del micromezclador y el ángulo que se forma entre ellos. Bajo sus condiciones de estudio, observaron que disminuye la cantidad de gases mezclados al incrementar el valor de la relación L_0/A_0 de la sección transversal del microcanal hasta 0,8. Para valores de $0,8 < L_0/A_0 < 1,5$; la cantidad de mezcla aumenta ligeramente. En cambio, ésta se mantiene prácticamente constante para valores de $L_0/A_0 > 1,5$. De igual manera determinaron que la cantidad de material que se mezcla en los micromezcladores en forma de "T" es muy similar a aquella se que obtiene en los micromezcladores en forma de "Y". De este resultado concluyeron que el ángulo que se forma en los microcanales tiene poca influencia con respecto a la cantidad de material que se mezcla.

Al comparar las dimensiones del microcanal en forma de "Y" presentado por Cheng et al., con el microcanal en forma de "T" fabricado en esta investigación, éste último presenta una sección transversal mucho mayor ($82 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$) pero con una relación L_0/A_0 mucho menor (1,8). Según Sugioka et al. [12], el tener secciones transversales con este aspecto, pueden ser aprovechadas para la fabricación de micromezcladores, debido a que dicha forma permite una amplia zona de interficie entre dos tipos de soluciones que se deseen mezclar, resultando así un aumento en la velocidad de reacción y en consecuencia una mezcla más rápida. Este análisis se corresponde con los resultados reportados por Gobby et al. [95].

En base a estos estudios previos se puede decir que el sistema en 3D presenta características que pueden ser aprovechadas para la fabricación de micromezcladores con aplicaciones en la microfluídica.

- **Nano-acuarios**

La microbiología en su función de estudiar la vida microscópica se ha convertido en una de las principales beneficiarias de los sistemas de microfluídica. El deseo de comprender cada vez más los aspectos estructurales y funcionales de las células, ha llevado a perfeccionar cada vez más las técnicas de observación de los seres microscópicos [96, 97]. El modo tradicional para observar la respuesta de los microorganismos ante ciertos estímulos, es con la ayuda de un microscopio óptico con una lente objetivo de gran apertura numérica combinado con una cámara que permite captar el movimiento de los microorganismos. Previamente se debe preparar una muestra con los microorganismos para su posterior observación. Dependiendo del tipo de microorganismo varían las técnicas de preparación de estas muestras. Por ejemplo, en el caso de microorganismos que viven en el agua, la forma tradicional de preparación de las muestras es colocarla en un portaobjeto de vidrio y luego cubrirlas

con un cubreobjetos, o bien colocarlas en una cápsula de Petri. La desventaja de esta técnica es que se emplea mucho tiempo para poder captar el movimiento de los microorganismos, puesto que éstos se mueven muy rápidamente y de forma aleatoria. En los casos que los microorganismos tengan por hábitat el suelo, la muestra se prepara en un medio de cultivo, lo cual en muchos casos limita el comportamiento natural de los mismos.

Una solución para solventar los inconvenientes de las técnicas tradicionales de análisis de microorganismos es el desarrollo de los nano-acuarios. Con este tipo de dispositivo se es capaz de confinar a los microorganismos en un microespacio permitiendo así la observación más controlada de sus reacciones ante estímulos. Hanada et al. [14], desarrollaron un prototipo de nano-acuario para el estudio de la *Euglena gracilis* ($\sim 100 \mu\text{m}$ largo x $40 \mu\text{m}$ ancho), fabricado con la técnica de LDW en Foturan, empleando un láser de femtosegundos con una $\lambda = 775 \text{ nm}$. El sistema consta de dos microdepósitos con dimensiones de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, conectados por un microcanal de $1000 \mu\text{m}$ de longitud y una sección transversal de $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$. La figura 5.14 muestra un dibujo esquemático del proceso de observación de un microorganismo en un nano-acuario.

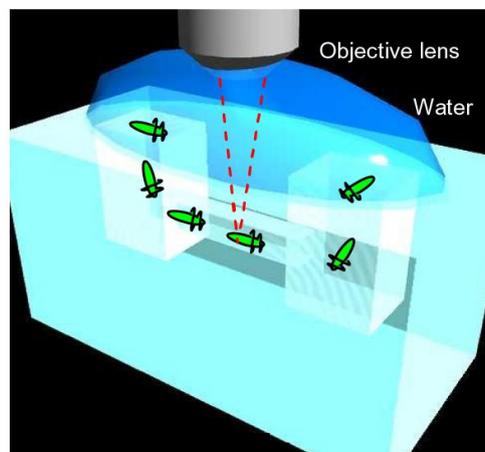


Figura 5.14. Dibujo esquemático de la observación del movimiento de la *E. gracilis* en el sistema reportado por Hanada et al. [14].

Un factor importante durante la fabricación de este tipo de sistema es la distancia entre la superficie del vidrio y el microcanal, la cual se recomienda que debe estar entre 130 y $170 \mu\text{m}$ con respecto a la superficie del vidrio. Esta distancia tiene que ver con la distancia de trabajo de la lente del microscopio empleado para la observación de los microorganismos. La figura 5.15 muestra una imagen de microscopía óptica de la vista superior del nano-acuario (izquierda), así como una

imagen de microscopio de la observación de unas *Euglena gracilis* confinadas en el microcanal.

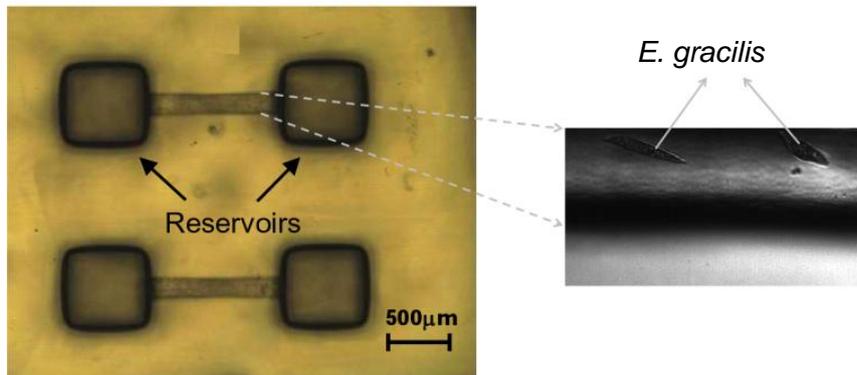


Figura 5.15. Imagen de microscopía óptica de la vista superior del sistema para la observación del movimiento de la *E. gracilis* (izquierda). Imagen de microscopio de *E. gracilis* confinadas en el microcanal (derecha) [14].

Hanada et al. [15] presentaron otro ejemplo de nano-acuario, en este caso para el análisis dinámico de células vivas *Cryptomonas* y *Phormidium*. El sistema utilizado para el estudio de las *Cryptomonas* consistía en dos microdepósitos (1000 largo μm x 500 μm ancho y profundidad 150 μm) unido a un microcanal de 1000 μm de largo con una sección transversal de 1000 μm ancho x 50 μm . La figura 5.16 muestra un diagrama estructural del nano-acuario empleado para el análisis de las *Cryptomonas*, así como una imagen de microscopio de la vista en superficie del nano-acuario.

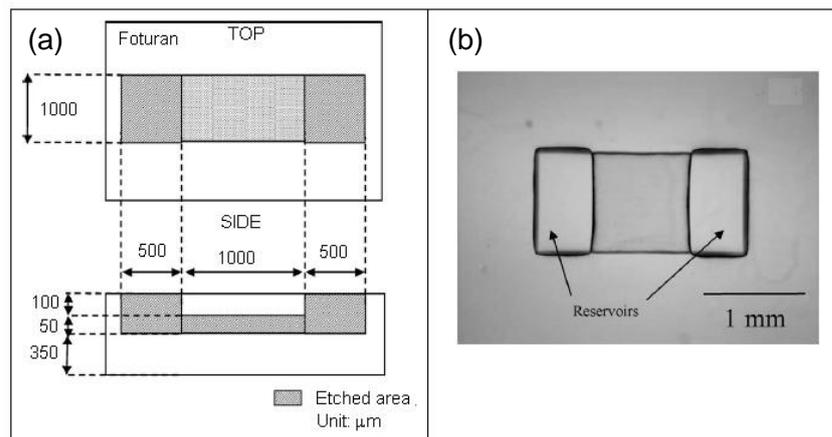


Figura 5.16. (a) Diagrama estructural del nano-acuario empleado para el análisis de las *Cryptomonas*. (b) Imagen de microscopio de la vista en superficie del nano-acuario [15].

El nano-acuario fabricado para el análisis de las *Phormidium* consistió en dos microcanales de 3000 μm de largo con una sección transversal de 1000 μm x 700 μm

a una profundidad de 500 μm con respecto a la superficie del vidrio. Estos canales están separados por una distancia de 500 μm . A ambos lados de los canales se fabricaron unos depósitos de 1000 μm x 1000 μm . La figura 5.17 muestra un diagrama estructural del nano-acuario empleado para el análisis de las *Phormidium*, así como una imagen de microscopio del comportamiento de estos microorganismos en el interior del nano-acuario.

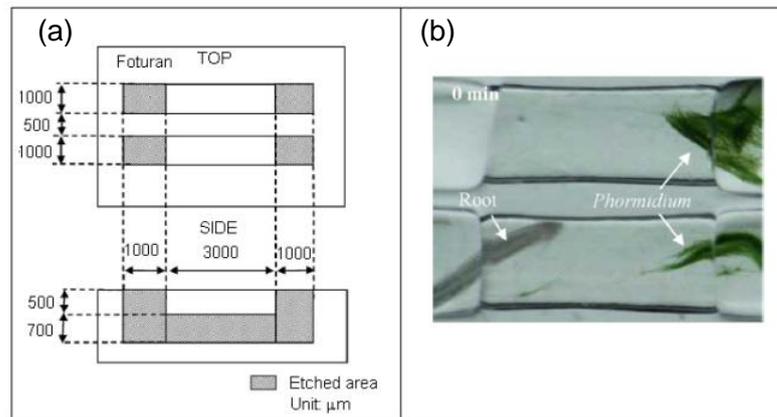


Figura 5.17. (a) Diagrama estructural del nano-acuario empleado para el análisis de las *Phormidium*. (b) Imagen de microscopio del comportamiento de las *Phormidium* en el interior del nano-acuario [15].

Considerando las características del sistema en 3D analizado en esta investigación, éste podría tener aplicaciones como nano-acuario. Las dimensiones de los microdepósitos así como el largo del microcanal coinciden con las reportadas por Hanada et al. [15]. El microcanal horizontal se encuentra a una distancia de unos pocos micrómetros ($\sim 100 \mu\text{m}$) de la superficie del Foturan que está dentro de los valores recomendados para la observación de microorganismos por microscopía óptica. A pesar que la forma de la sección transversal del microcanal horizontal no es rectangular, sus dimensiones ($82 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$) están en los intervalos necesarios para encapsular una *E. gracilis* ($100 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$), pudiendo mejorar la funcionalidad del sistema fabricando el microcanal horizontal con un valor de $E = 1,5 \mu\text{J}$ (sección transversal = $100 \mu\text{m} \times 47 \mu\text{m}$). De igual manera este sistema puede ser considerado para el análisis de otros microorganismos tales como las *Cryptomonas* (30 - 50 μm de largo).

La figura 5.18a muestra un dibujo esquemático de cómo sería el diseño del sistema para la fabricación de un nano-acuario. Un ensayo previo consistió en la fabricación de un sistema en 3D utilizando el diseño mostrado en la figura 5.18a. En este caso se utilizó el procedimiento para la fabricación del sistema en 3D con la

diferencia que se empleó un valor de $E = 1,5 \mu\text{J}$ para la fabricación del microcanal horizontal. La figura 5.17b muestra una imagen del sistema.

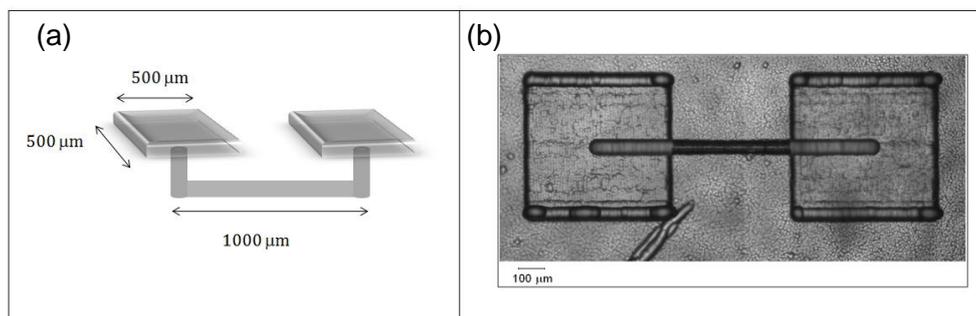


Figura 5.18. (a) Dibujo esquemático del diseño de un sistema en 3D con características de un nano-acuario. (b) Imagen de microscopía óptica de la vista en superficie del aspecto del sistema una vez fabricado.

A pesar que este sistema presenta errores de fabricación es un ejemplo para demostrar la factibilidad del uso de la técnica descrita en esta investigación para obtener sistemas en 3D con funciones de nano-acuario.

Al reducir las zonas modificadas del Foturan, en consecuencia se reduce el tiempo de ataque del HF. En el caso de obtener un sistema como el mostrado en la figura 5.17, empleando las condiciones de irradiación para la fabricación del sistema con tres microdepósitos (los dos microdepósitos y los microcanales verticales con un valor de $E = 4,9 \mu\text{J}$ y el microcanal horizontal con un valor de $E = 0,4 \mu\text{J}$), el tiempo estimado de ataque del HF sería de 18 minutos aproximadamente. Por supuesto, al disminuir el efecto del HF en el Foturan se reducirían las dimensiones de la sección transversal del microcanal horizontal. De los 18 minutos utilizados para la formación completa del sistema, 14 minutos sería el tiempo de ataque del HF para la formación del microcanal horizontal. En este caso, las dimensiones de la sección transversal máxima del microcanal serían $62 \mu\text{m}$ de largo x $26 \mu\text{m}$ de ancho con una relación $L_0/A_0 = 2,4$. En el caso de aumentar las dimensiones de la sección del microcanal sólo bastaría exponerlo a más tiempo de ataque con el HF.

- **Canales en forma de U**

Este tipo de estructura, más que parecer un canal en forma de U, básicamente son dos microdepósitos conectados por un canal horizontal con una sección transversal variable. Por su diseño es una estructura difícil de obtener por otras técnicas de microfabricación. Estos canales tienen la capacidad de obstaculizar y disminuir la velocidad de las células en el cuello (punto central del canal), por lo que es conveniente para la detección y análisis de células. Fissette et al. [13] fabricaron un

canal en forma de U con la técnica LDW-3D en Foturan, utilizando un láser de femtosegundos con una $\lambda = 800$ nm. Este canal se utilizó para el estudio de células de sangre ($6 - 8 \mu\text{m}$ de diámetro). La figura 5.19a muestra una vista superior del canal en forma de U fabricado a $100 \mu\text{m}$ de profundidad con respecto a la superficie de un vidrio Foturan. Al igual que el caso de los nano-acuarios, es importante la profundidad a la cual se fabrica el microcanal con respecto a la superficie del vidrio. La figura 5.19b muestra el dibujo en 3D del canal.

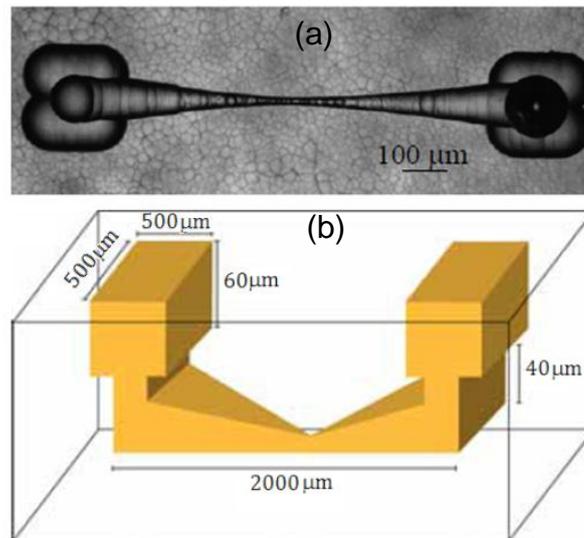


Figura 5.19. (a) Vista superior de un canal en forma de U fabricado a $100 \mu\text{m}$ de profundidad con respecto a la superficie de la muestra de Foturan. (b) Dibujo esquemático en 3D del canal [13].

Cheng et al. [16] fabricaron un sistema similar al de Fisette et al. El microcanal en forma de U cuenta con una sección transversal mínima (cuello) de $5 \mu\text{m}$, con el que se logró observar células. La figura 5.20a y 5.20b muestran un dibujo esquemático del microcanal en forma de U. En la figura 5.20c se observa una imagen de microscopía óptica de la vista superior del microcanal. La figura 5.20d muestra una imagen aumentada del paso de una célula por el microcanal.

La característica fundamental de los microcanales en forma de “U” es la variación de la sección transversal a lo largo del microcanal. Esta variación es debida al tiempo de ataque del HF durante la eliminación del material modificado por la radiación láser. Como ya antes se ha discutido, debido al efecto del HF en las zonas virgen y modificada del Foturan, es de suma importancia controlar los tiempos de ataque de este ácido. En miras a obtener microcanales con sección transversal uniforme, éste es un aspecto no deseado, sin embargo como se puede apreciar la aplicación de microcanales con sección transversal variable no se ha dejado esperar.

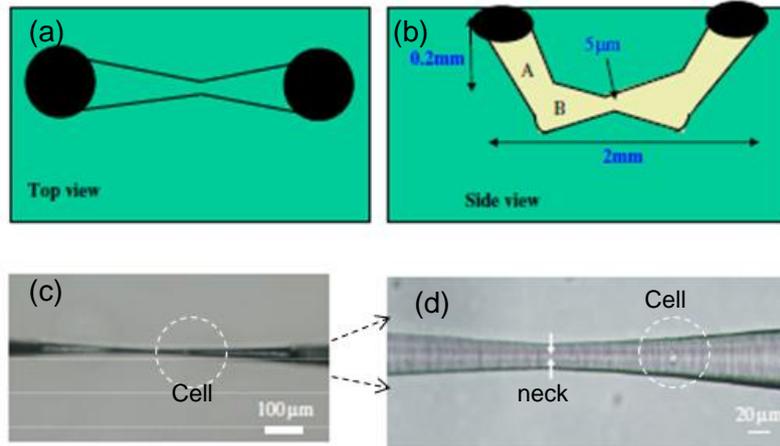


Figura 5.20. (a, b) Dibujos esquemáticos del microcanal en forma de U. (c) Imagen de microscopía óptica de la vista superior del microcanal. (d) Imagen aumentada del paso de una célula por el microcanal [16].

Como se pudo observar en la figura 5.8, la sección transversal de los microcanales horizontales presenta un aspecto muy similar al de las estructuras presentadas en las figuras 5.19 y 5.20. Sin embargo de acuerdo con las dimensiones estimadas en el apartado anterior, la sección transversal de estos microcanales horizontales es mucho mayor, haciéndose poco útiles para la observación de microorganismos tan pequeños como las células de sangre.

Todos estos ejemplos muestran aplicaciones concretas de sistemas muy similares al que se logró fabricar en Foturan mediante LDW-3D con el láser de *fs/R*. Así pues, este sistema puede tener aplicación en el campo de la microfluídica, como micromezclador de soluciones o analizador de microorganismos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten presentar las siguientes conclusiones:

Con respecto a la irradiación láser en el Foturan:

- ✓ El láser de *nsUV* causa un efecto de ionización en el Foturan a partir de la absorción de 2 fotones, los cuales sensibilizan al agente fotoionizador (Ce^{+3}) contenido en la matriz del Foturan.
- ✓ El proceso de fotorreacción del Foturan con el láser de *fsIR* es debido al fenómeno de fotoionización por efecto de absorción multifotónica de 8 fotones.

Después del tratamiento térmico de las muestras de Foturan:

- ✓ Se observó una coloración amarillenta de las zonas del Foturan expuestas a la irradiación con los láseres de *nsUV* y *fsIR*, evidenciando así la modificación de estas zonas en el material.
- ✓ La cantidad de material modificado no depende individualmente de la energía y el número de pulsos, sino de una dosis de energía ($= NE^m$), la cual además considera el número de fotones que intervienen en el proceso de interacción láser-materia.
- ✓ La cantidad de material modificado es mucho mayor al irradiar las muestras de Foturan con el láser de *nsUV* en comparación con aquella obtenida al irradiar con el láser de *fsIR* en iguales cantidades de energías acumuladas.

Con respecto al ataque químico con el HF:

- ✓ Se pueden considerar concentraciones de HF entre el 5 y el 10% para eliminar el material modificado. Sin embargo al considerar el tiempo de fabricación de microestructuras, es más conveniente utilizar el HF al 10%.
- ✓ El HF tiene un efecto natural en el Foturan no expuesto a radiación (Foturan virgen). Para una concentración al 5% la velocidad de ataque está entre 0,35 y 0,47 $\mu\text{m}/\text{min}$, y entre 0,80 y 0,83 $\mu\text{m}/\text{min}$ para una concentración del 10%.

Con respecto a la fabricación de microcanales verticales:

- ✓ Se logró fabricar microcanales verticales en Foturan a partir de la técnica de escritura directa con láser en 3D, utilizando como herramientas los láseres de *nsUV* y *fsIR*.

- ✓ Para valores de $E > 2,6 \mu\text{J}$ ($N = 5$ pulsos), el láser de *nsUV* provocó ablación directa de material en el Foturan, y en el caso del láser de *fsIR* esto ocurrió para $E > 5,5 \mu\text{J}$.
- ✓ A medida que disminuye el valor de la energía y el número de pulsos, las dimensiones del área en superficie (superior e inferior) de los microcanales son cada vez más pequeñas. La sección transversal no se mantiene constante a lo largo de los microcanales.
- ✓ Existe una relación proporcional entre la profundidad de ataque del HF con el tiempo de formación de los microcanales, donde la pendiente se corresponde con la velocidad de ataque en profundidad del HF durante la formación de los microcanales. Por lo que se pueden predecir los tiempos necesarios para la formación de microcanales verticales sea cual sea su longitud.
- ✓ La velocidad de ataque del HF aumenta de un modo no lineal con respecto a la energía acumulada, con una tendencia a saturarse al incrementar esta energía. Para valores similares de energía, la velocidad de ataque con el HF al 10% es casi el doble de la velocidad de ataque del HF al 5%.
- ✓ La velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% durante la formación de las series de microcanales fabricados con el láser de *nsUV* es casi el doble de aquellas obtenidas durante la formación de las series de microcanales fabricados con el láser de *fsIR*.
- ✓ Si se consideran sólo los valores de energía que no causaron daño inmediato en el Foturan, en el caso de las muestras irradiadas con el láser de *nsUV*, la velocidad de ataque en profundidad del HF al 5% es $22 \mu\text{m}/\text{min}$ y $41 \mu\text{m}/\text{min}$ para el HF al 10%. En el caso de las muestras irradiadas con el láser de *fsIR*, los valores de la velocidad de ataque del HF al 5 y al 10% son de $12 \mu\text{m}/\text{min}$ y $29 \mu\text{m}/\text{min}$ respectivamente.
- ✓ La huella dejada por el láser de *nsUV* es mayor en comparación con la obtenida al irradiar las muestras de Foturan con el láser de *fsIR*. Para ambos casos, sus dimensiones aumentan de un modo no lineal con el incremento de la dosis ($= NE^m$).
- ✓ Durante la formación de los microcanales verticales, a medida que el HF al 10% va eliminando el material modificado desde la superficie hasta el interior del Foturan, paralelamente actúa en el Foturan virgen, adicionando unas $10 \mu\text{m}$

en las dimensiones de la sección transversal por cada milímetro de longitud del microcanal vertical.

Con respecto a la fabricación de microcanales horizontales:

- ✓ Se logró fabricar microcanales horizontales en Foturan a partir de la técnica de LDW-3D. Los microcanales que presentaron un mejor aspecto y correspondencia entre sus dimensiones, fueron aquellos fabricados con el láser de *fs/R*.
- ✓ El láser deja una huella en el Foturan con una sección transversal de forma alargada en la dirección de incidencia del haz. Los valores del ancho son muy pequeños en comparación con el largo de esta sección de los microcanales. Tanto el largo como el ancho aumentan con el incremento de la energía.
- ✓ Para un mismo valor de energía, el largo de la sección transversal de la huella que deja el haz láser de *fs/R*, varía linealmente con la profundidad de focalización del haz en el interior del Foturan y tiene una relación logarítmica con la energía.
- ✓ El alargamiento de la huella se debe a que la distribución de intensidad del haz láser sufre una distorsión cuando se propaga en el interior del Foturan. Este efecto se atribuye a la presencia de los fenómenos de aberración esférica y *self-focusing*.
- ✓ La velocidad máxima de ataque longitudinal del HF al 10% durante la formación de los microcanales horizontales fabricados con el láser de *fs/R*, fue 39,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ y un valor mínimo de 26,1 $\mu\text{m}/\text{min}$. En este caso, el valor máximo de la velocidad relativa fue de 55,1 y un valor mínimo de 36,8.

Con respecto a la fabricación de microdepósitos:

- ✓ Se fabricaron microdepósitos en Foturan utilizando la técnica de LDW-3D, utilizando como herramienta el láser de *fs/R*. Éstos presentaron un buen aspecto y correspondencia entre sus dimensiones.
- ✓ Se aprovechó la forma alargada de la sección transversal de la huella que deja el láser de *fs/R* en el interior del Foturan para definir una de las dimensiones de los microdepósitos, en este caso su profundidad.

Con respecto a la fabricación del sistema en 3D:

- ✓ Se logró fabricar un sistema en 3D en Foturan utilizando la técnica LDW-3D, utilizando como herramienta el láser de *fs/R*. Este sistema presentó características que hacen que pueda ser aprovechado en el campo de la

microfluídica, como micromezclador de soluciones o analizador de microorganismos.

Conclusión general:

- ✓ La escritura directa con láser es una prominente técnica de fabricación, que puede aportar beneficios para el desarrollo de nuevos dispositivos de microfluídica en 3 dimensiones.

REFERENCIAS

1. Maselli V., Osellame R., Cerullo G., Ramponi R., Laporta P, *Fabrication of long microchannels with circular cross section using astigmatically shaped femtosecond laser pulses and chemical etching*. Appl. Phys. Lett. 88. 191107-191109 (2006).
2. Whitesides G., *The origins and the future of microfluidics*. Nature. 442. 368-373 (2006).
3. Becker H., Gartner C., *Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems*. Anal. Bioanal. Chem. 390. 89-111 (2008).
4. Livingston F., Helvajian H., *Selective activation of material property changes in photostructurable glass ceramic material by laser photophysical excitation*. J. Photochem. Photobiol., A. 182. 310-318 (2006).
5. Fuqua P.D., Taylor D.P., Helvajian H., Hansen W.W., Abraham M.H., *A UV direct-write approach for formation of embedded structures in photostructurable glass-ceramics*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 624. 79-86 (2000).
6. Helvajian H., Fuqua P. Hansen W., Janson S., *Laser microprocessing for nanosatellite microthruster applications*. RIKEN Review. 32. 57-63 (2001).
7. Cheng Y., Sugioka K., Masuda M., Toyada K., Kawachi M., Shihoyama K., Midorikawa K., *3D microstructuring inside Foturan glass by femtosecond laser*. RIKEN Review. 50. 101-105 (2003).
8. Masuda M., Sugioka K., Cheng Y., Aoki N., Kawachi M., Shihoyama K., Toyoda K., Helvajian H., Midorikawa K., *3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation*. Appl. Phys. A. 76. 857-860 (2003).
9. Juodkazis S., Yamasaki K., Mizeikis V., Matsuo S., Misawa H., *Formation of embedded patterns in glasses using femtosecond irradiation*. Appl. Phys. A. 79. 1549-1553 (2004).
10. Masuda M., Sugioka K., Cheng Y., Hongo T., Shihoyama K., Takai H., Miyamoto I., Midorikawa K., *Direct fabrication of freely movable microplate inside photosensitive glass by femtosecond laser for lab-on-a-chip application*. Appl. Phys. A. 78. 1029-1032 (2004).

11. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K., *Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for lab-on-a-chip applications*. Appl. Surf. Sci. 248. 172- 176 (2005).
12. Sugioka K., Cheng Y., Midorikawa K., *Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture*. Appl. Phys. A. 81. 1-10 (2005).
13. Fiset B., Meunier M., *Three-dimensional microfabrication inside photosensitive glasses by femtosecond laser*. J. Laser Micro/Nanoeng. 1. 1. 7-11 (2006).
14. Hanada Y., Sugioka K., Kawano H., Ishikawa I.S., Miyawaki A., Midorikawa K., *Nano-aquarium for dynamic observation of living cells fabricated by femtosecond laser direct writing of photostructurable glass*. Biomed. Microdevices. 10. 403-410 (2008).
15. Hanada Y., Sugioka K., Kawano H., Ishikawa I.S., Miyawaki A., Midorikawa K., *Nano-aquarium with microfluidic structures for dynamics analysis of Cryptomonas and Phormidium fabricated by femtosecond laser direct writing of photostructurable glass*. Appl. Surf. Sci.. 255. 9893-9897 (2009).
16. Cheng C.W., Chen J.S., Lee P.X., Chien C.W., *Fabrication of microstructures in Foturan glass using infrared femtosecond laser pulses and chemical etching*. Opt. Lasers Eng. 48. 811-815 (2010).
17. Suter S., Skalak R., *The history of Poiseuille's law*. Rev. Annu. Rev. Fluid Mech. 25. 1-20 (1993).
18. Khan M., Chantal G., *Laser Processing for bio-microfluidics applications (part I)*. Anal. Bioanal. Chem. 385. 1351-1361 (2006).
19. Cao J., Cheng P., Hong F., *Applications of electrohydrodynamics and Joule heating effects in microfluidics chips: A Review*. Sci. China Ser. E-Tech. Sci. 52. 3477-3490 (2009).
20. Squires T. M., Quake S. R., *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale*. Rev. Mod. Phys. 77. 977-1026 (2005).
21. López M. M^a J., *Micro/nanoherramientas para las aplicaciones en células vivas*. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2008).

22. Fernández R. D., *Microfluidos: ¿cuánto hay de nuevo?*. Rev. Cub. de Física, 25. 2B. 142-149 (2008).
23. Berthier J., Silberzan P., *Microfluidics for biotechnology*. Segunda edición. (2010).
24. Stroock A., Dertinger S.K.W, Ajdari A., Mezic I., Stone H.A., Whitesides G.M., *Chaotic mixer for microchannels*. Science. 295. 647-651 (2002).
25. Gravassen P., Branebjerg J., Jensen O. *Microfluidics – a review*. J. Micromech. Microeng. 3.168-182 (1993).
26. Brinksmeier E., Riemer O., Stern R., *Initiatives of Precision Engineering at the beginning of a Millennium 10th*. International Conference on Precision Engineering (ICPE) Yokohama, Japan (2001).
27. Gaudó M., *Diseño y fabricación de sistemas micro/nano electromecánicos integrados monolíticamente para aplicaciones de sensores de masa y sensores biológicos con palancas como elementos transductores*. Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona (2005).
28. Abgrall P., Lattes C., Conédéra V., Dollat X., Colin S., Gué A.M., *A novel fabrication method of flexible and monolithic 3D microfluidic structures using lamination of SU-8 films*. J. Micromech. Microeng. 16. 113-121(2006).
29. Bettiol A., Ansari K., Chien Sum T., van Kan J., Watt F., *Fabrication of micro-optical components in polymer using proton beam writing*. Micromachining Technology for Micro-Optics and nano-Optics II. 5347. 255-263 (2004).
30. Rajta I., Gómez-Morilla I., Abraham M., Kiss A., *Proton beam micromachining on PPMA, Foturan and CR-39 materials*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 210. 260-265 (2003).
31. Bettiol A., Udagama C., Teo E., van Kan J., Watt F., *Embedded photonic structures fabricated in photosensitive glass using proton beam writing*. Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. Sect. B. 260. 357-361 (2007).
32. Yu W., Desmulliez M.P.Y., Druke A., Leonard M., Dhariwal R.S., Flynn D., Bognár G., Poppe A., Horvath G., Kohari Z., Rencz M., *High-aspect ratio metal microchannel plates for microelectronic cooling applications*. J. Micromech. Microeng. 20. 025004 (2010).

33. Kim P., Woo Kwon K., Cheol Park M., Hoon Lee S., Min Kim S., Yang Suh K., *Soft lithography for microfluidics: a review*. Biochip Journal. 2. 1. 1-11 (2008).
34. Woo Kwon K., Sik Choi S., Ho Lee S., Kim B., Na Lee S., Cheol Park M., Kim P., Yon Hwang S., Suh K. Y., *Label-free, microfluidic separation and enrichment of human breast cancer cells and adhesion difference*. Lab Chip. 7. 1461-1468 (2007).
35. Wu L., Zhong Y., Ting Chan C., Sing Wong K. and Ping Wong G., *Fabrication of large area two-and-three-dimensional polymer photonic crystals using single refracting prism holographic lithography*. Appl. Phys. Lett. 86. 241102 (2005).
36. Park S-G., Lee S-K., Moon J. H., Yang S-M., *Holographic fabrication of three-dimensional nanostructures for microfluidic passive mixing*. Lab. Chip. 9. 3199 - 3150 (2009).
37. Becker H., Gartner C., *Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems*. Anal. Bioanal. Chem. 390. 89-111 (2008).
38. Levine L., *Developing diagnostic products using polymer laminate technology*. Página web. www.globalspec.com. (Julio 2010).
39. Lewis J., Gratson G., *Direct writing in three dimensions*. Mater today 7. 32-39 (2004).
40. Cooley P., Wallace D., Antohe B., *Applications of Ink-Jet Printing Technology to BioMEMS and Microfluidic Systems*. Proceedings, SPIE Conference on Microfluidics and BioMEMS (2001).
41. Zhang X. , Jiang X.N., Sun C., *Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures*. Sensor Actuat. A-Phys. 77. 149-156 (1999).
42. *Two-photon polymerization: A new approach to micromachining*. Página web. <http://www.photonics.com>. (julio 2010).
43. Liu Y., Nolte D., Pyrak-Nolte L., *Large – format fabrication by two-photon polymerization in SU-8*. Appl. Phys. A. 100. 181-191 (2010).
44. Duty C., Jean D., Lackey W. J., *Laser chemical vapour deposition: materials, modelling, and process control*. Int. Mater. Rev. 46. 6. 271- 287 (2001).

45. Bohandy J., Kim B., Adrian J., *Metal deposition from supported metal film using excimer laser*. J. Appl. Phys. 60. 1538-1539 (1986).
46. Chrisey D., Pique A., Modi R., Wu H.D., Auyeung R.C.Y., Young H.D., *Direct writing of conformal mesoscopic electronic device by MAPLE DW*. Appl. Surf. Sci. 168. 345-352 (2000).
47. Colina M., *Transferencia inducida por laser para la elaboracion de microarrays de biomoléculas*. Tesis Doctoral Universidad de Barcelona, España (2006).
48. Germain Ch., Charron L., Lilge L., Tsui Y., *Electrodes for microfluidic devices produced by laser induced forward transfer*. Appl. Surf. Sci. 253. 8328-8333 (2007).
49. Lim D., Kamotani Y., Cho B., Mazumder J., Takayama S., *Fabrication of microfluidic mixers and artificial vasculatures using a high-brightness diode-pumped Nd:YAG laser direct write method*. Lab. Chip. 3. 318-323 (2003).
50. Meriche F., Boudrioua A., Kremer R., Dogheche E., Neiss-Clauss E., Mouras R., Fischer A., Beghoul M-R., Fogarassy E., Boutaoui N., *Fabrication and investigation of 1D and 2D structures in LiNbO₃ thin films by pulsed laser ablation*. Opt. Mater. 32. 1427-1434 (2010).
51. Queste S., Salut R., Clatot S., Rauch J.-Y., Khan Malek Ch. G., *Manufacture of microfluidic glass chips by deep plasma etching, femtosecond laser ablation, and anodic bonding*. Microsyst. Technol. 16. 1485-1493 (2010).
52. Livingston F., Adams P., Helvajian H., *Examination of the laser-induced variations in the chemical etch rate of a photosensitive glass ceramic*. Appl. Phys. A. 89. 97-107 (2007).
53. Livingston F., Adams P., Helvajian H., *Influence of cerium on the pulsed UV nanosecond laser processing of photostructurable glass ceramic materials*. Appl. Surf. Sci. 247. 526-536 (2005).
54. Hu A., Li M., Mao D., *Controlled crystallization of glass-ceramics with two nucleating agents*. Mater. Charact. 60. 1529-1533 (2009).
55. Guedes M., Ferro A., Ferreira J., *Nucleation and cristal growth in comercial LAS compositions*. J. Eur. Ceram. Soc. 21. 1187-1194 (2001).

56. Gutierrez O., Osorio E., Paucar C., Cogollo R., Hadad C.Z., *Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics Li₂O-Li₂O₃-SiO₂:CeO₂*. J. Lumin. 129. 836-839 (2009).
57. Sohn S., Choi S-Y., Lee Y-K., *Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate*. J. Mater. Sci. 35. 4815-4821 (2000).
58. Suzuki T., Horibuchi K., Ohishi Y., *Structural and optical properties of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing Ni²⁺-doped nanocrystals*. J. Non-Cryst. Solids. 351. 2304-2309 (2005).
59. Rad B., Alizadeh P., *Pressureless sintering and mechanical properties of SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-TiO₂-F (CaO-Na₂O) machinable glass-ceramics*. Ceram. Int. 35. 2775-2780 (2009).
60. Stookey S.D., *Chemical machining of photosensitive glass*. Ind. Eng. Chem. 45. 115-117 (1953).
61. Dietrich T.R., Abraham M., Diebel J., Lacher M., Ruf A., *Photoetchable glass for Microsystems: tips for atomic force microscopy*. J. Micromech. Microeng. 3. 187-189 (1993).
62. Dietrich T.R., Ehrfeld W., Lacher M., Kramer M., Speit B., *Fabrication technologies for Microsystems utilizing photostructurable glass*. Microelectron. Eng. 30. 497-504 (1996).
63. Karam R.M., Casler R.J., *A new 3D, direct-write, sub-micron microfabrication process that achieves true optical, mechatronic and packaging integration on glass-ceramic substrates*. Sensors 2003 Conference (2003).
64. Stillman J., *Three-dimensional microfabrication with laser-patterned photostructurable glass*. Tesis Doctoral. Universidad de California (2008).
65. Dietrich T., Freitag A., Scholz R., *Production and characteristics of microreactors made from glass*. Chem. Eng. Technol. 28. 1-7 (2005).
66. Hongo T., Sugioka K., Niino H., Cheng Y., Masuda M., Miyamoto I., Takai H., Midorikawa K., *Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser*. J. Appl. Phys. 97. 063517 (2005).

67. Allan D., Smith Ch., Borrelli N.F., Seward III T.P., *193-nm excimer-laser-induced densification of fused silica*. Opt. Lett. 21. 24. 1960-1962 (1996).
68. Mannion P.T., Magee J., Coyne E., O'Connor G.M., Glynn T.J., *The effect of damage accumulation behavior on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metal in air*. Appl. Surf. Sci. 233. 275-287 (2004).
69. Jee Y., Becker M.F., Walser R.M., *Laser-induced damage on single-crystal metal surface*. J. Opt. Soc. Am. B. 5. 3. 648-659 (1988).
70. Ashkenasi D., Lorenz M., Stoian R., Rosenfeld A., *Surface damage threshold and structuring of dielectric using femtosecond laser pulses: the role of incubation*. Appl. Surf. Sci. 15. 101-106 (1999).
71. Ni X., Wang Ch., Yang L., Li J., Chai L., Jia W., Zhang R., Zhang Z., *Parametric study on femtosecond laser pulse ablation of Au films*. Appl. Surf. Sci. 253. 1616-1619 (2006).
72. Bonse J., Wrobel J.M., Krüger J., Kauteck., *Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air*. Appl. Phys. A. 72. 89-94 (2001).
73. Gómez D., Goenaga I., *On the incubation effect on two thermoplastics when irradiated with ultrashort laser pulses: Broadening effects when machining microchannels*. Appl. Surf. Sci. 253. 2230-2236 (2006).
74. Daminelli D., Krüger J., Kautek W., *Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement*. Thin Solid Films. 467. 334-341 (2004).
75. Jamshidi-Ghaleh K., *Bleaching and darkening effect in photochromic glasses under irradiation with femtosecond laser pulses*. Acta Phys. Pol. A. 116. 501-503 (2009).
76. Tien An-C., Backus S., Kapteyn H., Murnane M., Mourou G., *Short-pulse large damage in transparent materials as a function of pulse duration*. Phys. Rev. Lett. 82. 19. 3883-3886 (1999).
77. Sun Q., Asahi H., Nishijima Y., Murazawa N., Uero K., Misawa H., *Pulse duration dependent nonlinear propagation of a focused femtosecond laser pulse in fused silica*. Opt. Express. 18. 24495-503 (2010).

78. Schaffer C. B., Brodeur A., Mazur E., *Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*. Meas. Sci. Technol. 12. 1784-1794 (2001).
79. Farson D.F., Choi H.W., Zimmerman B., Steach J., Chalmers J., Olesik S., Lee J., *Femtosecond laser micromachining of dielectric materials for biomedical application*. J. Micromech. Microeng. 18. 1-9 (2008).
80. Mao S., Quéré F., Guizard S., Mao X., Russo R., Peteti G. Martin P., *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*. Appl. Phys. A. 79. 1695-709 (2004).
81. Hai-Yi S., Fang-Fang L., Fei H., Yang F., Jian X., *Femtosecond laser-induced microstructure in Foturan glass*. Chyn. Phys. B. 19. 5. 054210 (2010).
82. Gómez-Morilla I., Abraham M., Kerckhove D., Grime G., *Micropatterning of Foturan photosensitive glass following exposure to MeV proton beams*. J. Micromech. Microeng. 15. 706-709 (2005).
83. Stillman J., Judy J., Helvajian H., *Aspect ratios, sizes and etch rates in photostructurable glass-ceramic*. Proc. Of SPIE 6882 68820J (2008).
84. Hout N., Stoian R., Mermillod-Blondin A., Mauclair C., Audouard E., *Analysis of the effects of spherical aberration on ultrafast laser-induced refractive index variation in glass*. Opt. Express. 15. 19. 12395-12408 (2007).
85. Hnatovsky C., Taylor R.S., Simova E., Bhardwaj R., Rayner D.M., Corkum B., *High-resolution study of photoinduced modification in fused silica produced by a tightly focused femtosecond laser beam in the presence of aberrations*. J. Appl. Phys. 98. 013517 (2005).
86. Bosch S., Ferré-Borrull J., *Analysis of waves near focus: Method and experimental test*. Appl. Phys. Lett. 80. 1686-1688 (2002).
87. Ashkenasi D., Varel H., Rosenfeld A., Henz S., Herrmann J., Cambell E.E.B., *Application of self-focusing of ps laser pulses for three-dimensional microstructuring of transparent materials*. Appl. Phys. Lett 72. 12. 1442-1444 (1998).
88. Saliminia A., Nguyen N.T., Chin S.L., Vallée R., *The influence of self-focusing and filamentation on refractive index modification in fused silica using intense femtosecond pulses*. Opt. Commun. 241. 529-538 (2004).

89. Shah L., Tawney J., Richardson M., Richardson K., *Self-focusing during femtosecond micromachining of silica glasses*. IEEE J. Quantum Electron. 40. 1. 57-67 (2004).
90. Liu D., Li Y., An R., Dou Y., Yang H., Gong Q., *Influence of focusing depth on the microfabrication of waveguides inside silica glass by femtosecond laser direct writing*. Appl. Phys. A. 84. 257-260 (2006).
91. Shimotsuma Y., Hirao K., Qiu J., Miura K., *Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser*. J. Non-Cryst. Solids. 352. 646-656 (2006).
92. Mizeikis V., Juodkazis S., Balciunas T., Misawa H., Kudryashov S., Zvorykin V., Ionin A., *Optical and ultrasonic signatures of femtosecond pulse filamentation in fused silica*. J. Appl. Phys. 105. 123106 (2009).
93. Wong S.H., Ward M.C.L., Wharton Ch.W., *Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer*. Sens. and Actuators B. 100. 359-379 (2004).
94. Beebe D.J., Adrian R.J., Olsen M.G., Stremmer M.A., Aref H., Jo B.H., *Passive mixing in microchannels: fabrication and flow experiments*. Mec. Ind. 2. 343-348 (2001).
95. Gobby D., Angeli P., Gavriilidis A., *Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers*. J. Micromech. Microeng. 11. 126-132 (2001).
96. Yoshimura K., Shingyoji C., Takahashi K., *Conversion of Beating Mode in Chlamydomonas flagella include by electric stimulation*. Cell Motil. Cytoskelet. 36. 236-245 (1997).
97. Behkam B., Sitti M., *Bacterial flagella-based propulsion and on/off motion control of microscale objects*. Appl. Phy. Lett. 90. 023902 (2007).

PUBLICACIONES

- ✓ **J.M. Fernández-Pradas, D. Serrano, P. Serra and J.L. Morenza,** *Laser fabricated microchannels inside photostructurable glass-ceramic*, Appl. Surf. Sci. 255. 5499-5502 (2009).
- ✓ **J.M. Fernández-Pradas, D. Serrano, S. Bosch, P. Serra and J.L. Morenza,** *3D features of modified photostructurable glass-ceramic with infrared femtosecond laser pulses*, Appl. Surf. Sci. 257. 5219-5222 (2011).
- ✓ **J.M. Fernández-Pradas, D. Serrano, P. Serra and J.L. Morenza,** *Microchannel formation through Foturan with infrared femtosecond and ultraviolet nanosecond lasers*, J. Micromech. Microeng. 21. 025005 (2011).