



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE
FABRICACIÓN A PARTIR DEL EFECTO DE
ABLACIÓN LÁSER DE BAJA POTENCIA
PARA APLICACIONES DE LAB-ON-A-CHIP**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

AARÓN CRUZ RAMÍREZ



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. MATHIEU CHRISTIAN ANNE
HAUTEFEUILLE
CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Cruz

Ramírez

Aarón

26150530

Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias

Física

306201716

2. Datos del tutor

Dr.

Mathieu Christian Anne

Hautefeuille

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Jesús

Garduño

Mejía

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Laura Natalia

Serkovic

Loli

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Naser

Qureshi

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Alejandro

Reyes

Coronado

7. Datos del trabajo escrito.

Caracterización del proceso de fabricación a partir del efecto de ablación láser de baja potencia para aplicaciones de lab-on-a-chip.

64p

2018

Agradecimientos

A mis padres Rebeca y José Luis por su PACIENCIA, apoyo, confianza y todo el cariño que desde siempre me han dado. Estoy muy agradecido de ser su crío.

A mis abuelos: Papá Marcos y Mamá Vicky, Papá Chón y Mamá Luisita por formar una gran familia y que gracias a sus sacrificios permitieron que estemos aquí. Por todo el amor que me han dado desde que nací.

A mis tías Oli, Maxi, Celes, Rosita, América, Juana, Malicha que también son mis otras mamás.

A mis primos por ser mis hermanos.

A Mathieu (El Mat) por ser un gran amigo, que confió (y confía) en mí y me ha apoyado en todo momento. Por ser el motor de mi carrera científica y quien me ha dado las mejores oportunidades en las que he trabajado.

Mi bandita CCHra: Mayra, Pichón, Diana, por TODO (literal). Maestra Judith y profe Krauss.

A La Banda Microfab: Don Diego (y Pau), Mano Daniel, La Majo, Dr. Genaro (mmm), Don Jehú, Manito Edgar, Lucia, Mariel, Jefa (Maestra) Erika, Cindy, Dra. Bety, Miss Lidia, Yasab, Adri, Don El Arturo, Martins, Raúl (SGC), Raúl (CNC) y Kayum. Por su gran amistad, la buena vibra, los viajes, los recuerdos, los pasteles, las pizzas, las micheladas, las pijamas, las fiestas, el bailongo y principalmente por soportar la intensa radiación de ñerones.

A Deivid, Rod, Marc, Sajid, Chui, Don Piter, Omar Vega, David Reyes, Jimenita. La banda con quien empecé este viaje. (Tarde pero seguro!)

A La Banda Gangrena por... bueno ya se acordarán.

A mis amigos del portugués: Ollinka, Magdalena, Alba, profes Martín y Francisco.

A mis amigos del baile: Lore, Manu, Joju, Lors, Saydí, El Dave, Lux, Rebeca, Edgar y los demás de PSC.

A mis amigas del Taller de Danza Afrocubana y de Narayana, por su amistad y cariño incluida a mi Maestra Anaylen por todo su conocimiento y la confianza.

Todos los que se me olvidaron (no se ofendan) porque llené esto a los 5 minutos antes de subir el archivo pero que dejo esta línea para poner sus nombres aquí _____.

A mi Universidad sus instalaciones y a muchos de sus académicos e investigadores.

A los proyectos: DGAPA-PAPIIT #IT102017, CONACyT #272894 y CONACyT #246988

Caracterización del proceso de fabricación a partir del efecto de ablación láser de baja potencia para aplicaciones de lab-on-a-chip

Resumen

La miniaturización de sistemas que integran diferentes etapas de detección, medición y procesamiento de sustancias o señales que típicamente son realizadas en laboratorios con instalaciones complejas y costosas ha dado lugar al desarrollo de dispositivos lab-on-a-chip, sin embargo actualmente se requieren métodos más simples para la fabricación de dichos dispositivos así como la microestructuración de materiales (especialmente aquellos con características biocompatibles) en tres dimensiones, para fabricar elementos estructurales y funcionales en biomateriales, o también para modificar las propiedades fisicoquímicas de los sustratos deseados.

Con el objetivo de satisfacer esta necesidad, la unidad óptica de un lector de CD-DVD de bajo consumo energético se montó en un sistema de microdesplazamiento programable de tres ejes para modificar la superficie de materiales poliméricos transparentes de forma local utilizando un método de recubrimiento especialmente diseñado para trabajar con plásticos transparentes utilizando un aditivo altamente absorbente y con el que ha sido posible controlar con precisión la remoción de material mediante ablación láser de baja potencia ofreciendo una herramienta de microfabricación con un impacto en una amplia variedad de aplicaciones que usualmente necesitan equipos y procesos de muy alto costo.

En este trabajo se presenta el desarrollo del equipo de microfabricación de prototipado rápido, la caracterización del proceso de ablación láser de baja potencia y las aplicaciones de las estructuras obtenidas a partir de dicho proceso entre las que se encuentra la fabricación de microestructuras a partir de diseños bajo demanda hechos en polímeros transparentes que sirven de moldes para la obtención de canales microfluídicos, microelectrodos, microestructuración superficial de materiales y transferencia de micropatrones proteicos superficiales en una variedad de materiales biocompatibles así como el desarrollo de plataformas biomiméticas para cultivo celular en plásticos biocompatibles. Todas esas aplicaciones al ser integradas en un solo dispositivo dan lugar a dispositivos lab-on-a-chip y dado a que los procesos son considerablemente más sencillos y económicos, hacen del equipo de microfabricación una herramienta de gran interés en un mercado poco explorado por lo que se patentó el proceso de recubrimiento y se desarrolló el prototipo de un equipo comercial para ofrecerlo a otros centros de investigación.

Índice

Agradecimientos	2
Resumen	3
Índice	4
1. Introducción	6
a. Dispositivos Lab on a Chip (LoC)	6
b. Técnicas de microfabricación	8
i. Manufactura Aditiva	9
1. Fotolitografía	9
2. Impresión 3D	10
ii. Manufactura Sustractiva	11
1. Micromaquinado CNC	11
2. Micromaquinado láser	12
iii. Procesos Compuestos	13
1. Molde-réplica	13
2. Impresión por microcontacto	14
2. Interacción luz-materia	16
a. Radiación electromagnética: láseres semiconductores	16
b. Sustratos y recubrimiento	20
i. Sustratos: Plásticos termoformables	20
ii. Recubrimiento: Nanopartículas de carbono	22
c. Fenómenos producidos por la interacción láser-materia:	23
i. La ablación láser	23
ii. Emisión de luz e incandescencia inducidas por láser	26
3. Proceso de microfabricación	28
a. El equipo de microfabricación (μ Fab)	28
i. Plataforma XY y automatización CNC	30
ii. Generación de archivos G-code de los diseños a grabar	31
iii. Controlador y configuración del diodo láser	31
iv. Arreglo óptico de la unidad óptica CD-DVD	32
v. Etapa de autoenfoco	33
vi. Montaje, alineación y visualización de la muestra.	35
b. Preparación de muestras	36
i. Proceso de recubrimiento	36
4. Caracterización del proceso	37
a. Potencia óptica del diodo láser	37
b. Intensidad óptica y Fluencia del diodo láser	39
c. Proceso de Ablación Láser	41
i. Caracterización física de los grabados	43
1. PMMA:	44
2. PDMS:	44
3. PLA:	44
4. PET:	45
5. Loctite 3525:	45
ii. Control de profundidad y rugosidad	49

5. Aplicaciones específicas para LoC	50
a. Manufactura sustractiva: micrograbados, moldes para litografía suave y sus aplicaciones:	50
i. Microelectrodos	50
ii. Microfluídica	51
iii. Micropatrones para crecimiento celular regional selectivo	51
iv. Sellos para impresión por microcontacto	52
v. Guías de onda poliméricas	53
b. Modificación superficial de materiales	54
i. Reducción de Óxido de grafeno (rGOx)	54
ii. Formación controlada de nanodominios de carbono embebidos en PDMS	55
6. Conclusiones y trabajo a futuro	57
Referencias	60

1. Introducción

a. Dispositivos Lab on a Chip (LoC)

A inicio de 1990 se introdujo el concepto de micro sistemas de análisis total (μ TAS) con el trabajo de Manz et al. [1], quien proponía un dispositivo miniaturizado capaz de realizar las etapas de análisis químico de manera integrada y automatizada. Tal dispositivo tendría ventajas (además de la miniaturización) en la eficiencia y velocidad de separación, menor tiempo de transporte y reducción de la cantidad de transportadores y reactivos utilizados.

La integración de diferentes etapas de análisis y el procesamiento de reactivos de forma automática en dispositivos miniaturizados abrió la oportunidad de diseñar sistemas que no sólo se limitaran a procesos químicos, pues rápidamente se identificó el potencial que ofrecían estos dispositivos en diferentes áreas tales como la biología, la medicina o la farmacéutica ya que se podrían integrar muchos procesos y análisis que son realizados en laboratorios en un solo dispositivo de área muy pequeña y de manera automatizada, como lo que se tiene en un circuito integrado o chip. Es por esto que la idea de hacer un dispositivo que realizara tales proezas generó una gran expectativa y tomó gran relevancia, lo que propició al desarrollo de los llamados *Lab-on-a-chip* (LoC), dispositivos en los que en un espacio muy reducido se realizan diferentes procesos con alta resolución en el sensado o detección y un menor tiempo en el procesamiento de las sustancias como lo muestra la figura 1.1 (adaptada de [2]) donde menciona que debido a las dimensiones de los microcanales que lo componen, los tiempos de transporte de masa y calor se reducen, se tiene una regulación precisa de la concentración y temperatura de las sustancias para los procesos químicos implicados (reacción, separación, detección) y su integración en diferentes unidades encargadas de realizar cada una de esas funciones es sencilla debido a que se puede implementar en un proceso en serie o en paralelo lo cual trae ventajas en el fácil desempeño en el sistema de flujo de las sustancias (en serie) y que se aumenta el número de procesos realizados al mismo tiempo (en paralelo).

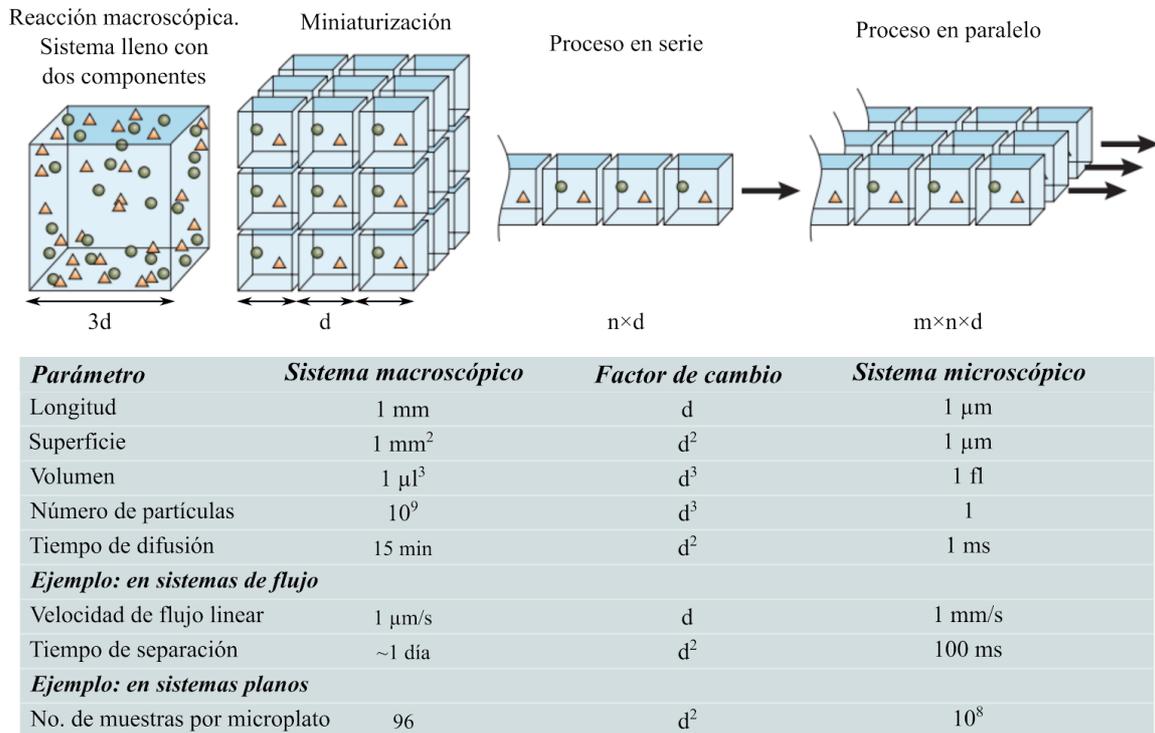


Figura 1.1. Miniaturización y ventajas de un dispositivo LoC adaptada de [2]

Pese a las ventajas que presenta la miniaturización de los dispositivos, aún en el presente su fabricación requiere de una infraestructura compleja y costosa puesto que fue necesario el desarrollo de la tecnología y la adaptación de las técnicas de fabricación que permitieran la miniaturización de los procesos así como los mecanismos para que realicen sus funciones. Efectivamente, es necesario que diversas ramas de la ciencia interactúen, se complementen y coexistan para su desarrollo pues es de gran importancia el conocimiento de las propiedades físicas de los materiales, los mecanismos y fenómenos físicos a partir de los que funcionará el sistema, los procesos biológicos o químicos implicados en el estudio o medición que utilizará el dispositivo y la ingeniería implicada en los procesos de fabricación y automatización de la producción del dispositivo además de la necesidad de contar con métodos de bajo costo para la producción de prototipos y su posterior fabricación a mayor escala.

Los diferentes tipos de análisis que son capaces de hacer los dispositivos LoC tales como síntesis químicas, secuencias de DNA o análisis de patógenos por mencionar algunos ejemplos [3], [4] son de gran interés en el campo de las ciencias biomédicas debido a las ventajas que proporciona el poder hacer diagnósticos o análisis en dispositivos portables y manejables. Por otra parte, la posibilidad de monitorear procesos biológicos por medio de biosensores y transductores integrados en un chip dio paso al desarrollo de nuevos dispositivos que no se limitaran sólo a esos procesos; aprovechando que era posible modificar las geometrías de los canales, se pensó en fabricar estructuras con diseños biomiméticos, es decir, que a partir de geometrías conocidas de los sistemas biológicos de interés (tejidos de órganos en particular), con los que el objetivo más ambicioso sería el

imitar el comportamiento de tales órganos en entornos controlados y miniaturizados dando lugar a los órganos en un chip (OC).

Las necesidades de contar con estos nuevos dispositivos sobran ya que su aplicabilidad en el área biomédica y farmacéutica es muy extensa y de gran interés. Hasta el momento, diferentes grupos de trabajo han desarrollado chips con los que se reproducen las condiciones presentes en distintos órganos (hígado [5], [6], [7], pulmón [8], corazón [9], riñón, e intestino por mencionar algunos [10],[11]), chips para la detección y clasificación de células [12], chips microfluídicos hechos de polímeros [13] o trampas celulares.

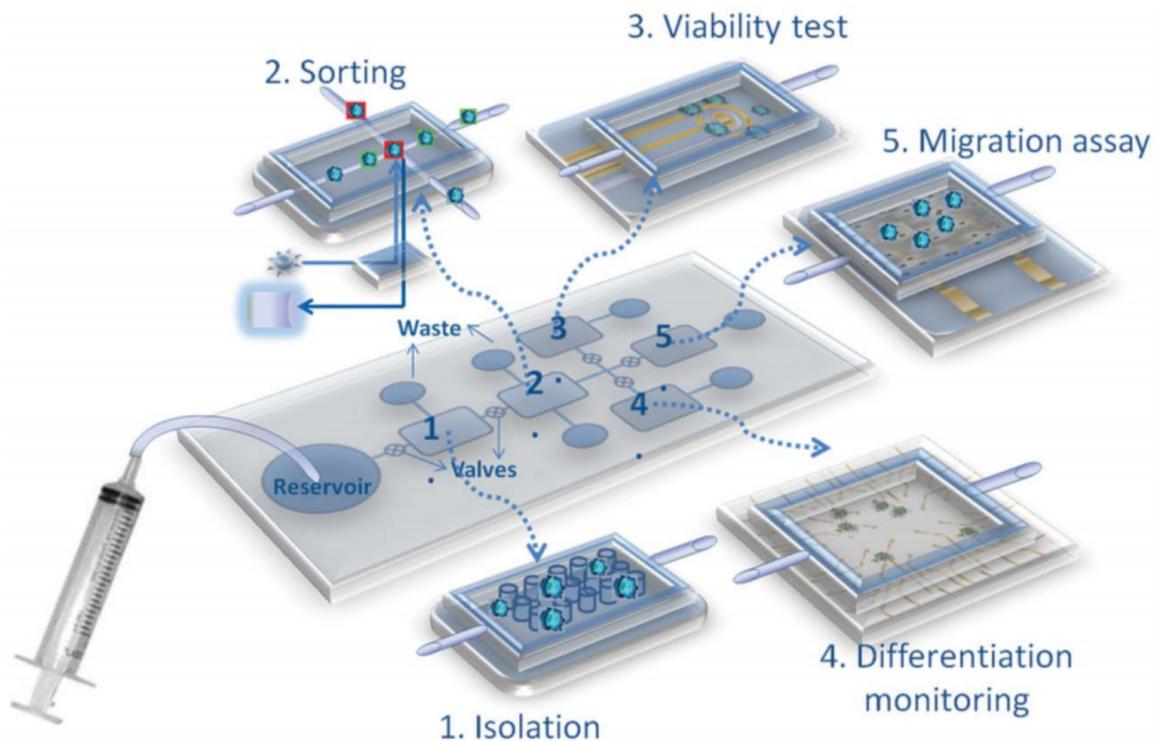


Figura 1.2. Propuesta de un dispositivo LoC y sus diferentes etapas de procesamiento para un sistema integrado de estudio celular: 1. Aislamiento 2. Clasificación 3. Prueba de viabilidad 4. Monitoreo de diferenciación 5. Ensayo de migración . Tomado de [14]

b. Técnicas de microfabricación

Debido a que los dispositivos LoC y OC requieren de características muy particulares en su geometría (en la que se busca el biomimetismo), la cual depende de su aplicación, los procesos para su fabricación llegan a ser de muy alto costo debido a que estos dispositivos requieren principalmente de canales para transportar las sustancias hacia pozos donde se analizarán, por lo que es necesario controlar las dimensiones de dichos canales y pozos a escalas micrométricas para conocer los volúmenes y por lo tanto, las cantidades de las sustancias que serán analizadas. Por eso es fundamental poder contar con técnicas que permitan modificar los materiales a escalas muy pequeñas y con alta resolución para obtener la profundidad, el ancho, la longitud y el área deseada.

En búsqueda de la miniaturización a partir de la alta resolución necesaria para obtener tales geometrías y la integración de diferentes procesos necesarios para su fabricación, se aprovechó la infraestructura de la industria electrónica pues además de satisfacer las necesidades antes mencionadas, cuenta con una gran capacidad de producción además de tener muy alta repetibilidad y reproducibilidad ya que consta de procesos de alta complejidad que permiten alcanzar las dimensiones deseadas y de los cuales proviene la mayoría de las técnicas llamadas “de microtecnología”. Sin embargo, esto reduce la accesibilidad y la capacidad de fabricación de prototipos de manera rápida pues el costo de producción y operación aumentan en gran medida por lo que se han buscado diversas alternativas para que su fabricación sea accesible. Además, en general la ventaja de dichos procedimientos está en la capacidad de producción de grandes volúmenes por corrida, más no ofrece flexibilidad en la elaboración de prototipado rápido para pruebas de concepto o piezas únicas. Tampoco permiten trabajar con múltiples diseños en paralelo y sólo presentan una gama reducida de materiales compatibles. Por lo tanto, se desarrollaron técnicas más apropiadas y adecuadas a las nuevas necesidades, como la litografía suave [15] y el micromaquinado láser [16].

Existe en la actualidad una gran cantidad de procesos de fabricación que se clasifican de diversas maneras según el enfoque que se busca. En el caso de micromaquinado, se puede por ejemplo clasificar en dos grupos principales según el tipo de manufactura que utilizan para la creación de piezas ya sean finales o prototipo:

i. Manufactura Aditiva

Agrupar todos los procesos que consisten en depositar uno o varios materiales sobre un sustrato para obtener una pieza final cuya forma, tamaño y geometría estará limitada por el método de depósito del material.

1. Fotolitografía

Es la técnica más común en la fabricación de circuitos integrados (circuitos electrónicos compuestos por materiales semiconductores) ya que en una región muy pequeña pueden fabricarse una gran cantidad de componentes. Esta técnica consiste en la transferencia de un patrón contenido en una máscara óptica hacia un sustrato recubierto de una resina fotosensible que es expuesta a luz ultravioleta como se muestra en la figura 1.3.

El sustrato de interés es recubierto por medio de spin-coating con una capa de resina fotopolimerizable, posteriormente se aplica un pre-horneado para promover la adherencia de la resina con el sustrato. Una máscara se coloca entre la fuente de luz y la resina, exponiéndola a la luz sólo en regiones específicas permitiendo su polimerización regionalizada. Posteriormente es necesario remover la resina que no fue expuesta mediante un proceso de revelado y hacer un post-horneado que completará la polimerización de la resina que queda con la geometría deseada. Una vez revelado el patrón transferido, la resina polimerizada funciona como una capa protectora del sustrato para procesos posteriores; ataque químico, con el que se retira material del sustrato sin dañar el material protegido por el patrón transferido o, deposición química con la que se recubre todo el sustrato con un material metálico (por ejemplo) a excepción de la región con el patrón

transferido. De esa forma, puede repetirse y combinar los procesos anteriores varias veces para añadir varias capas al dispositivo final.

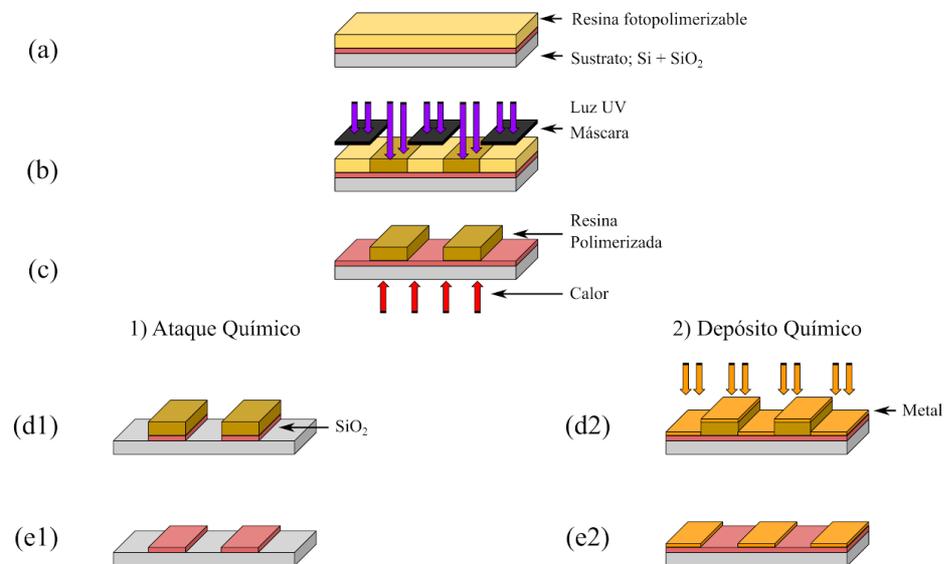


Figura 1.3. Proceso de fotolitografía en un sustrato de silicio con una capa de óxido de silicio ($\text{Si}+\text{SiO}_2$) por medio de ataque químico (1) o deposición química (2).

(a) Recubrimiento (b) Exposición a luz UV (c) Revelado y post horneado (d) Remoción de resina (e) Liberación

2. Impresión 3D

Es un proceso de fabricación de objetos cuyo diseño tridimensional se transfiere a un material, depositándolo capa tras capa hasta completar el diseño original. El proceso de transferencia dependerá del material en cuestión por lo que existen diferentes métodos de impresión 3D descritos a continuación y ejemplificados en la figura 1.4:

- Fabricación con filamento fundido (FFF):
El material de impresión es un plástico termoformable en forma de filamento que, mediante una boquilla de extrusión, se calienta por encima de la temperatura de fundición del plástico y se deposita en forma líquida. Conforme se enfría el plástico se endurece y mantiene la forma en la que fue depositado. La forma a construir se transfiere por depósito selectivo de material en 3 dimensiones mediante una plataforma motorizada de 3 ejes que desplaza la boquilla.
- Estereolitografía (SLA):
El material de impresión es una resina fotorpolimerizable, es decir, un polímero que se encuentra en estado líquido y al ser expuesto a luz (usualmente UV) se entrecruza y pasa a un estado sólido. En este caso, las geometrías deseadas se transfieren capa por capa mediante la exposición de resina de forma localizada mediante la proyección de máscaras utilizando pantallas o proyectores. Algunos equipos implementan un láser y un sistema de espejos para escanear y proyectar las máscaras lo cual aumenta la resolución de la impresión.

- Sinterizado selectivo por láser (SLS):
El material de impresión es un polvo metálico o cerámico que al ser calentado mediante un láser de alta potencia, se fusiona creando granos más grandes y al tener un tamaño lo suficientemente grande, mantiene su forma dándole robustez mecánica.

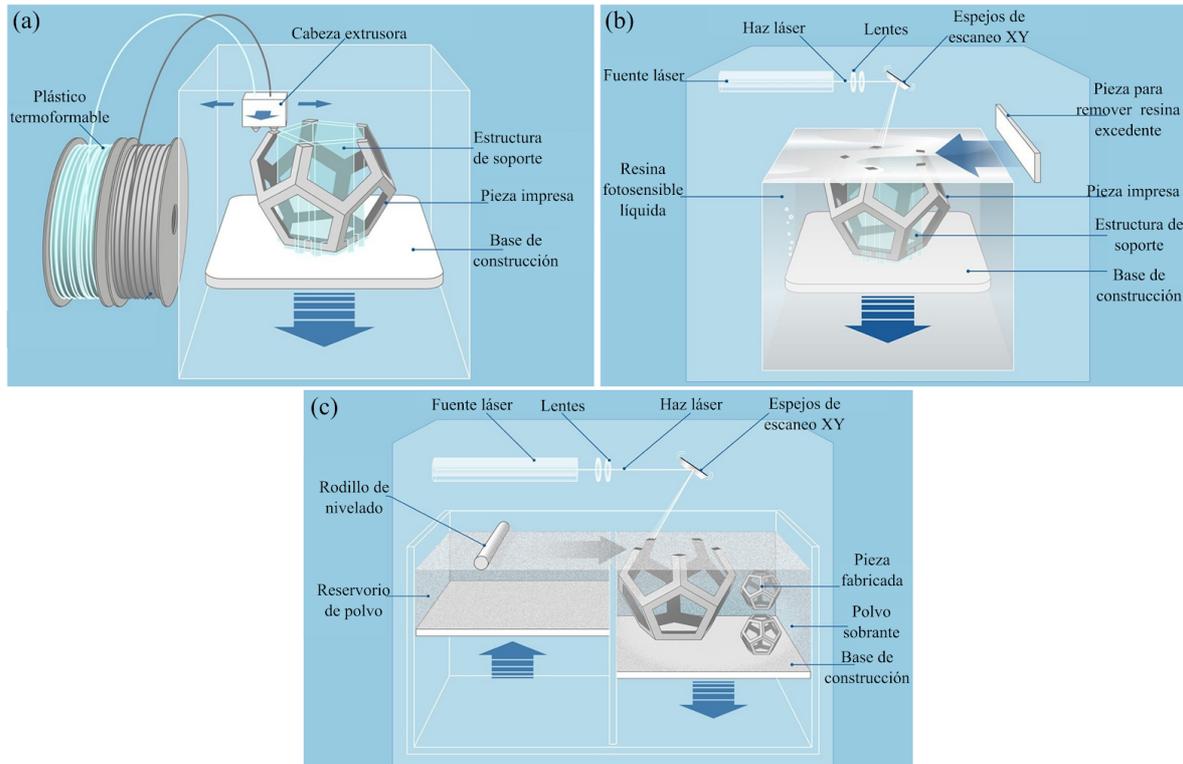


Figura 1.4. Ejemplos de impresión 3D: (a) Fabricación con filamento fundido. (b) Estereolitografía por láser. (c) Sinterizado selectivo por láser. Modificado de [17]

ii. Manufactura Sustractiva

La manufactura sustractiva es un proceso de fabricación que consiste en remover material de un bloque o pieza de trabajo para obtener una estructura deseada, cuyas características físicas dependerán tanto de la herramienta usada como del proceso físico involucrado en la remoción del material. Por lo tanto, ciertas técnicas resultarán ventajosas por su precisión, resolución, repetibilidad y reproducibilidad. Es clave definir al inicio los parámetros más importantes para la aplicación deseada con el fin de determinar la mejor solución que se le adaptará. A continuación se describirán los procesos mayormente utilizados en la fabricación de dispositivos LoC.

1. Micromaquinado CNC

Es el proceso comúnmente conocido como “fresado” que consiste en remover material de una pieza de trabajo utilizando una pieza de corte (hecha de una aleación metálica) que gira a altas velocidades y está montada a una plataforma automatizada (generalmente de tres ejes XYZ) mediante control numérico computarizado (CNC) la cual describe trayectorias

previamente programadas para remover el material de manera selectiva. La resolución dependerá de la resolución del desplazamiento de los ejes de la máquina, de la forma y tamaño de la herramienta de corte y de las características mecánicas (dureza) del material que esté hecho la pieza de trabajo sin embargo es posible utilizar diversos tipos de materiales. En la actualidad existen equipos comerciales con desplazamientos de $\sim 1\mu\text{m}$ en sus ejes y con fresas de hasta $5\mu\text{m}$ de diámetro pero presentan dificultad en el maquinado de piezas ya que es muy delicado el manejo de las piezas de corte pues es muy fácil romperlas cuando no se utilizan los parámetros correctos.

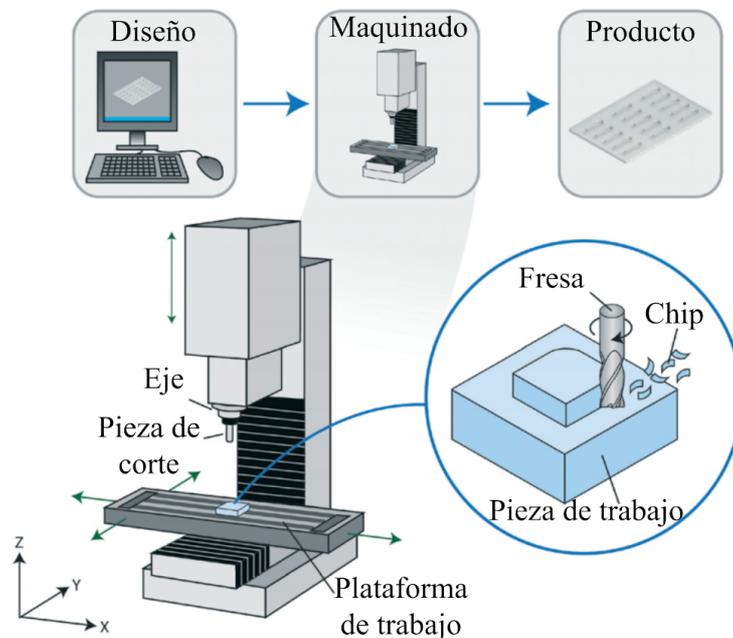


Figura 1.5. Ejemplos de impresión 3D. Tomada de [18]

2. Micromaquinado láser

Es el proceso que consiste en modificar localmente a un material (perforación y corte principalmente) con láseres de alta potencia, cuya emisión puede ser continua o pulsada a tiempos muy cortos (nanosegundos, picosegundos, y femtosegundos), con los que se logra una alta resolución en el detalle de las piezas fabricadas debido a que puede combinarse con sistemas ópticos y mecánicos para llegar a escalas micro y submicrométricas. Cuentan con una gran flexibilidad en los diferentes materiales que pueden ser usados. Un ejemplo de su aplicación se muestra en la figura 1.6 con un chip microfluídico [19]

La aplicación de este tipo de proceso en la industria es en área de la alta tecnología ya que proporciona soluciones a problemas críticos en la manufactura de circuitos integrados por su alta resolución y precisión sin embargo estas características sumadas a la emisión de alta potencia y corto tiempo de pulso hace a estos equipos muy costosos limitando los lugares en donde pueden ser utilizados. En la sección 2 se detallará el principio físico de este proceso de ablación y de la condiciones a cumplirse para que un materiales compatible con ello. Efectivamente, existe una relación importante entre la absorción de la longitud de onda por el material de interés y la potencia instantánea requerida para que el proceso se

lleve a cabo correctamente. En general, reducir el tiempo de pulso es necesario para aumentar la resolución local y la calidad de los patrones así obtenidos.

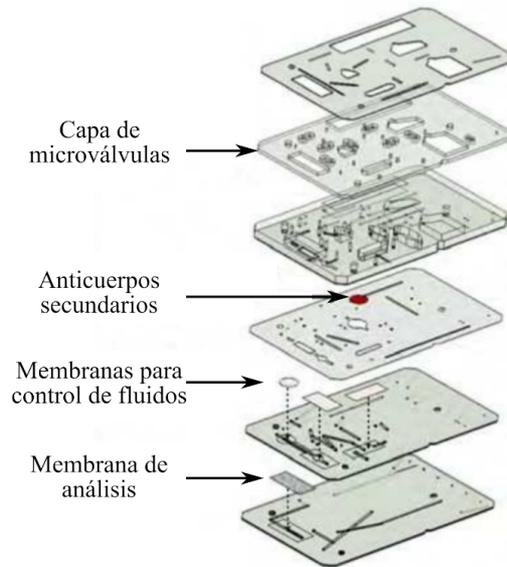


Figura 1.6. Chip microfluídico fabricado a partir de varias láminas de plástico maquinadas con láser. Adaptada de [19]

iii. Procesos Compuestos

Los procesos compuestos son aquellos procesos que involucran a varias técnicas (realizadas simultáneamente o en serie) de los dos tipos de manufactura anteriormente descritos, para obtener la pieza deseada.

La litografía suave consiste en la obtención de micro y nanoestructuras a partir de la réplica de patrones de un molde maestro. En particular se describirán los métodos de molde-réplica e impresión por microcontacto ya que son técnicas fáciles de implementar y de bajo costo.

1. Molde-réplica

La técnica en la que a partir de un molde maestro estructurado (es decir, que cuenta con las estructuras deseadas), se realiza una réplica con otro material en el cual se transfiere el patrón negativo del molde maestro (con el inverso de su geometría) sin perder resolución.

Se dice que es un proceso compuesto debido a que puede ser utilizada alguna de las técnicas antes mencionadas (siendo el micromaquinado y la litografía los más comunes) para obtener el molde maestro, del cual se obtienen múltiples réplicas [20].

En particular, para obtener la réplica se utiliza comúnmente un elastómero llamado polidimetilsiloxano (PDMS) que ofrece excelentes propiedades para réplica y para despegue. Para fabricarlo, se combinan y mezclan su prepolímero y agente curante en una relación de peso variable (pero generalmente de 10:1) para verterlo sobre el molde y curarlo para posteriormente retirarlo del molde y obtener una réplica como se muestra en la figura

1.7 para un caso particular de un molde de silicio. El curado de este elastómero se realiza aplicando calor durante un intervalo de tiempo. Ambos valores dependen de las características del material del que está hecho el molde maestro ya que no se desea alterar el molde por ese cambio de temperatura.

Ésta técnica es comúnmente usada con PDMS para la fabricación de canales microfluídicos ya que presenta ventajas tales como el poco tiempo de fabricación, facilidad de trabajo, un relativo bajo costo de producción y características físicas y químicas ventajosas como son: transparente en el rango visible, alta resolución de las réplicas ($<0.1\mu\text{m}$), permeable a gases, biocompatible, entre otras.

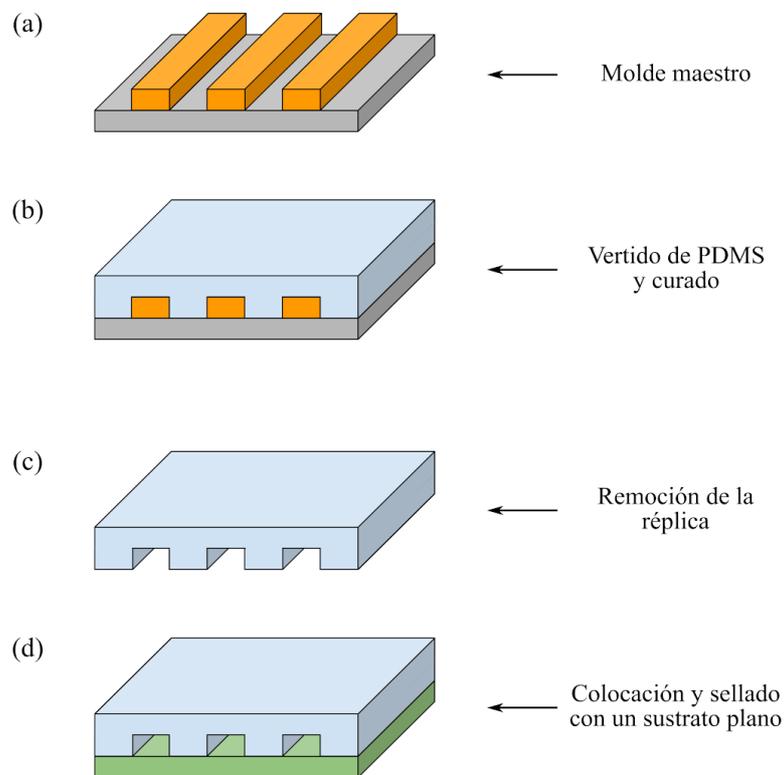


Figura 1.7. Proceso de litografía suave molde-réplica. Adaptado de [20]

2. Impresión por microcontacto

Es una técnica con la que se transfieren patrones de “tinta” contenidos en microsellos con el fin de funcionalizar un sustrato con un material y una forma particulares (compatibles con la técnica). Los sellos son usualmente fabricados por técnicas de litografía suave a partir de un molde maestro y la tinta utilizada puede ser de diferentes materiales ya sean proteínas, DNA, células, polímeros conductores o diversas moléculas [21].

La impresión consiste en colocar la tinta en el sello y posteriormente poner en contacto el sello con el molde aplicando cierta cantidad de fuerza durante un tiempo adecuado para garantizar la impresión del patrón del sello [22]. La calidad y el éxito de la transferencia dependen de múltiples parámetros, además de la aplicación de fuerza, como la energía de

superficie del sello y del sustrato receptor así como de la naturaleza de la tinta a transferir (viscosidad) y del tamaño/geometría de los patrones.

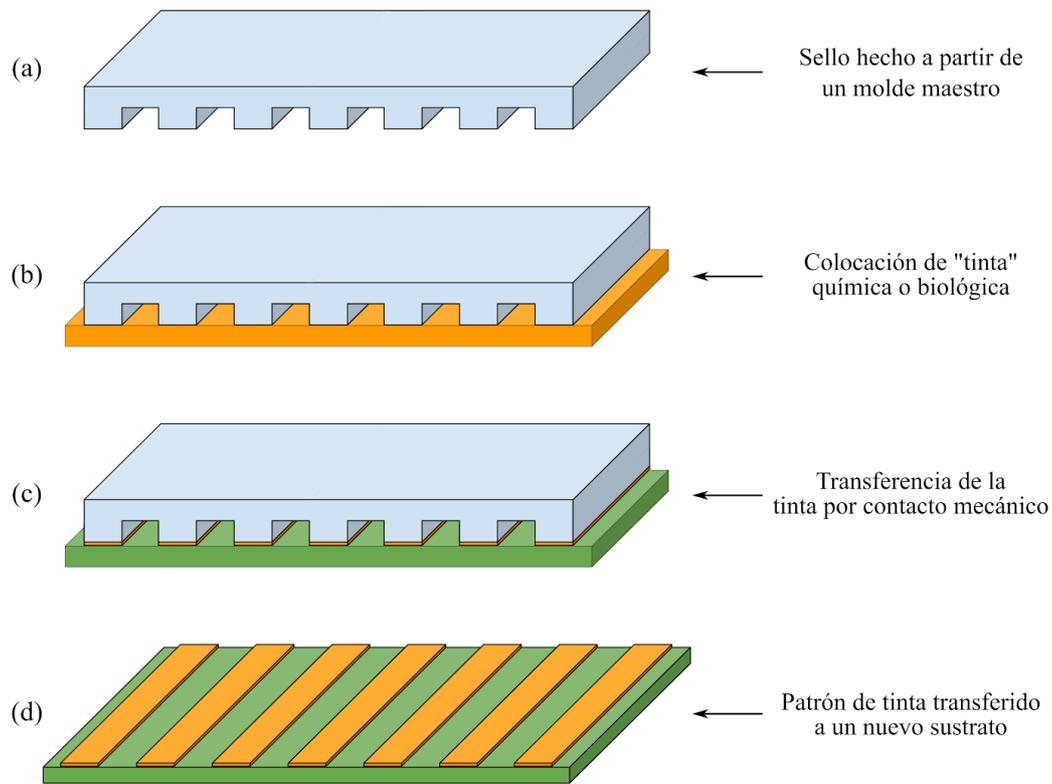


Figura 1.8 Proceso de impresión por microcontacto. Adaptado de [22]

A pesar del número de pasos a realizar para obtener el producto final, las ventajas en la resolución de los patrones transferidos y la variedad de "tintas" que pueden usarse hacen atractivo este método de microfabricación sin embargo tal resolución depende completamente del molde maestro y por ende de la técnica con la que haya sido fabricado.

Después de analizar diferentes métodos de fabricación podemos identificar ventajas y desventajas para su implementación en el desarrollo de dispositivos LoC sin embargo, la mayor importancia reside en la resolución que el método es capaz de proporcionar para la obtención de estructuras, es por ello que micromaquinado láser es una técnica muy atractiva ya que como se mencionó anteriormente, permite una resolución muy alta (submicrométrica) y una amplia variedad de materiales pueden usarse además de que con trabajos previos en el grupo de trabajo se inició la exploración del uso de láseres de baja potencia como herramientas de micromaquinado pero que era necesaria la comprensión del fenómeno físico involucrado así como las propiedades físicas de los materiales que podrían utilizarse para poder mejorar el proceso fabricación con ese equipo y obtener una mayor resolución, un proceso más eficiente y ofrecer un prototipo funcional como herramienta de microfabricación.

c. Interacción luz-materia

En todos los procesos antes descritos, la obtención de un micromolde es crítica. En este trabajo se buscó optimizar el uso de un láser de baja potencia para modificar plásticos transparentes y obtener los moldes para ofrecer una técnica de prototipado rápido que como se mencionó anteriormente, tiene una gran utilidad para el desarrollo de dispositivos LoC, sin embargo, es necesario plantearse primero las bases del proceso utilizado para optimizarlo y por tal motivo se aborda la interacción entre luz y materia.

Cuando un objeto es irradiado por luz, pueden ocurrir tres diferentes interacciones con el material: absorción, reflexión o transmisión. Será de especial interés en este trabajo el análisis de la absorción de la radiación por los materiales ya que dependiendo de la energía que porte la radiación, podrá excitar a mayores niveles energéticos a los átomos del material produciendo fenómenos fototérmicos tales como la emisión de luz, la incandescencia o la ablación, efectos que particularmente son inducidos por fuentes de luz especiales: los dispositivos láser. Debido a esto, es importante conocer las propiedades ópticas y térmicas de los materiales, específicamente de algunos plásticos termoformables, elastómeros y de las nanopartículas de carbono por ser los materiales utilizados en nuestro proceso de fabricación y en los que está hecha la caracterización.

i. Radiación electromagnética: láseres semiconductores

La luz es un tipo de radiación electromagnética que, si consideramos su comportamiento ondulatorio, está compuesta por dos campos uno eléctrico y uno magnético, perpendiculares entre sí y a su dirección de propagación. Esta radiación es generada por cargas eléctricas que oscilan a una frecuencia de oscilación ν [Hz] y junto con su longitud de onda λ [nm], están relacionadas con su velocidad de propagación en el medio dada por la constante de la velocidad de la luz $c = \lambda\nu$.

En general, cuando una onda electromagnética incide sobre la superficie de un material, ésta puede ser reflejada, transmitida o absorbida por el material. El principal factor que determina el tipo de interacción es la energía de la radiación incidente y las propiedades del material en el que incide la radiación tales como la absorbancia, transmitancia, la reflectividad o el coeficiente de absorción para determinada longitud de onda.

La energía de la radiación incidente está determinada por la cantidad de energía transportada en paquetes conocidos como fotones que a su vez son dependientes de la frecuencia de la radiación a través de la ecuación de Planck: $E = h\nu$ donde h es la constante de proporcionalidad de Planck.

La radiación infrarroja (IR) cubre un rango de longitudes de onda de 0.750 μ m a 1000 μ m y está dividida en tres secciones; cercana, media y lejana. Es posible producir luz en ese rango del espectro mediante dispositivos semiconductores por ejemplo, leds infrarrojos que emiten alrededor de 760nm o diodos láser infrarrojos de 785nm. [23]

Un dispositivo láser emite luz amplificada debido a un proceso de radiación por emisión estimulada y cuenta con los siguientes componentes: un medio activo (que puede ser sólido, líquido o gaseoso), una cavidad resonante compuesta generalmente por dos superficies reflectoras (espejos) colocadas una frente a la otra (llamada resonador Fabry-Perot) y una fuente de bombeo.

En un diodo láser el medio activo es un material semiconductor cuyo bombeo se genera aplicando una corriente que da lugar a la producción de fotones debido a la recombinación de electrones de la capa de conducción con huecos de la capa de valencia del medio activo, a este tipo de transiciones radiativas se le llaman de brecha (gap) directa (figura 1.9a) y dependen de la estructura electrónica del material. Por otra parte, para producir un haz láser eficiente, la cavidad de resonancia del diodo no solo amplifica la luz, si no que también da lugar a un proceso de retroalimentación en el medio activo, en el que la luz (de bombeo) producida por emisión espontánea es amplificada y repetidamente reflejada por el resonador en todas direcciones sin embargo, la cavidad está diseñada para que sólo la luz paralela al eje óptico de los espejos sea reflejada para que viaje a través del medio activo llevándolo a un estado de inversión de población y dando lugar a la emisión estimulada. En cada reflexión el haz es parcialmente transmitido a través de las caras de los espejos del resonador; sin embargo, la emisión láser comienza cuando la cantidad de luz amplificada es igual al total de luz perdida por la transmisión de las caras del resonador, de los espejos y por la absorción del medio activo (figura 1.9b).

Debido a la peculiaridad del proceso de emisión láser, la luz emitida tendrá las siguientes características:

- Un ancho de banda muy reducido que será considerado “monocromático”.
- Una dirección de campo eléctrico preferencial (haz polarizado).
- Debido a la interferencia constructiva de los fotones viajando en la misma dirección dentro del resonador, la luz estará en fase dando lugar a un haz coherente.
- Dada la amplificación de la luz, el haz tiene una gran intensidad.
- Según sea la geometría de la cavidad resonante, el haz será colimado.

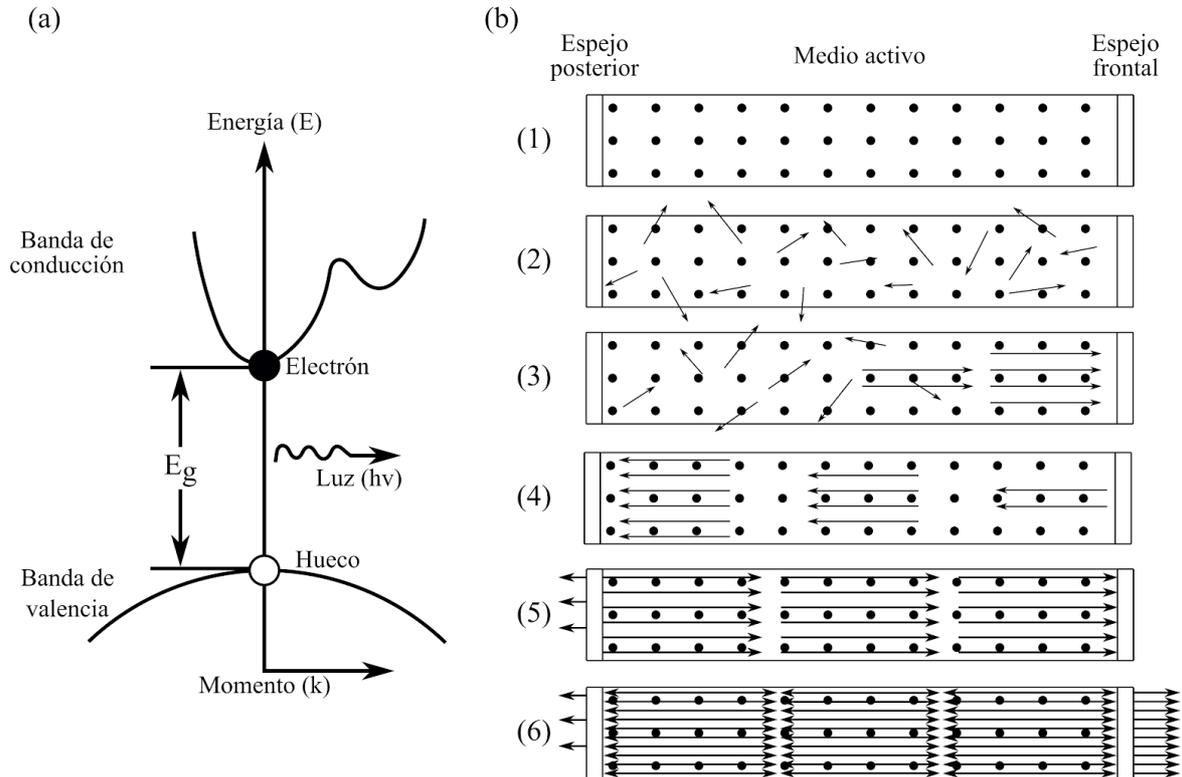


Figura 1.9. (a) Mecanismo de transición directa de un semiconductor para generar un fotón con energía $h\nu$. (b) Proceso de emisión láser: (1) Medio en estado no excitado. (2) Emisión espontánea. (3) Emisión estimulada. (4 y 5) Amplificación por retroalimentación óptica. (6) Emisión láser. Adaptada de [23].

Los diodo láser IR están hecho por diferentes capas de arseniuro de galio-aluminio ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, donde la x es un número entre 0 y 1 que indica la proporción entre el GaAs y el AlAs), un semiconductor que dependiendo del dopaje de átomos de galio o aluminio se controlarán diferentes aspectos de la emisión láser (figura 1.10a).

El diodo se compone de una doble heterounión semiconductor formada por el medio activo $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ rodeado por dos recubrimientos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ tipo P y tipo N con $X > Y$. Aplicando un voltaje en polarización directa se inyectan electrones y huecos al medio activo y debido a la que la energía de brecha del recubrimiento es mayor que el del medio activo, se genera una inversión de población en el medio activo dando lugar a la emisión estimulada y debido a que el índice de refracción del medio activo es mayor que el de las capas de recubrimiento, se propicia al confinamiento de la emisión de luz aumentando ganancia en el medio activo (figura 1.10b).

La longitud de onda de emisión del diodo láser además del material del que está hecha la capa activa, dependerá también del tamaño del resonador. El resonador está formado los recubrimientos que rodean superior e inferiormente a la capa activa por los semiconductores tipo P y tipo N y lateralmente por recubrimientos reflejantes, su geometría repercute en la longitud de onda de la luz emitida ya que en su interior se generan ondas estacionarias paralelas y perpendiculares al eje óptico de la capa activa.

Las ondas estacionarias paralelas al eje óptico (figura 1.10c) se producen cuando se cumple la condición $q \frac{\lambda}{2n} = L$, es decir, cuando haya un número entero q , de la mitad de la longitud de onda emitida λ igual a la longitud L del resonador. Debido a que diferentes λ cumplen tal condición para L , son longitudes de onda “extra” que serán emitidas por el diodo y se conocen como modos longitudinales del resonador provocando que la luz emitida no sea completamente monocromática.

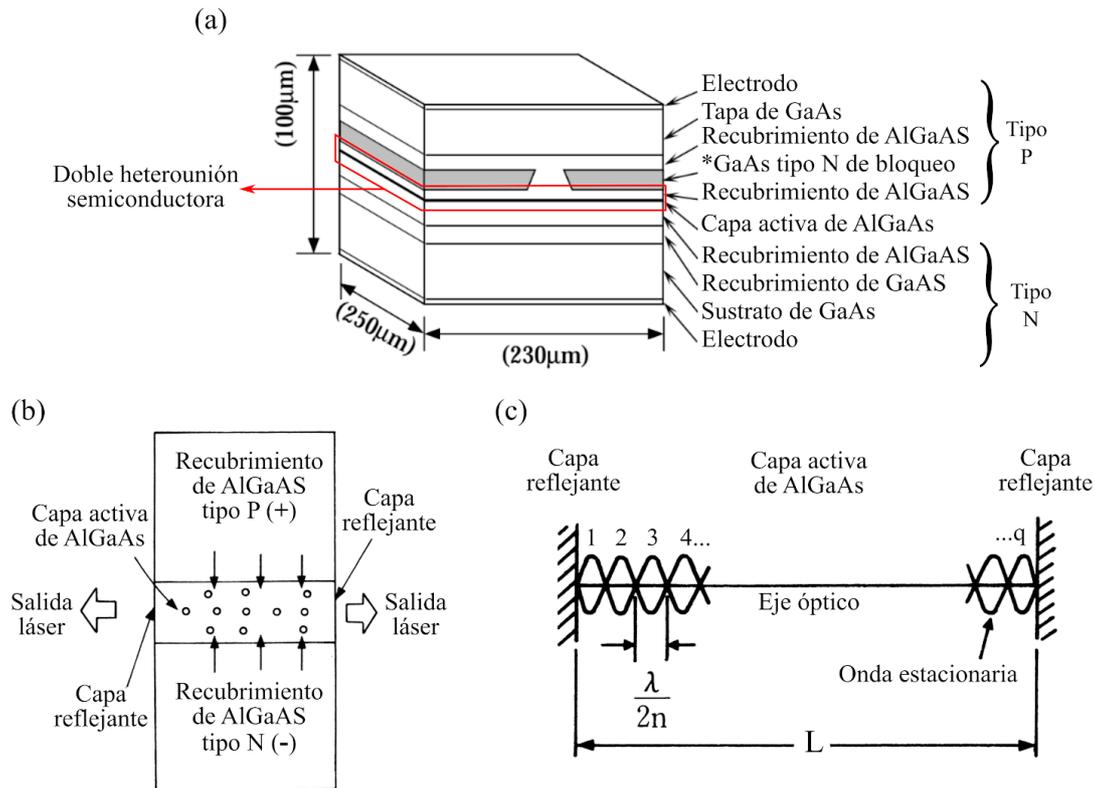


Figura 1.10. (a) Geometría, dimensiones y estructura de capas que componen un diodo láser IR de GaAlAs y su doble heterounión. (b) Vista transversal de la doble heterounión del diodo láser en polarización directa. (c) Vista longitudinal de la doble heterounión con modos longitudinales dentro del resonador. Adaptada de [23]

Lo mismo ocurre en la dirección perpendicular al eje óptico del resonador dando lugar a modos transversales pero se aplican diferentes capas de recubrimientos cuyos índices de refracción atenúan estos modos sin embargo, repercuten en la salida del haz debido a que en esta dirección es mayormente dispersado por lo que tendrá una forma elíptica vertical y el eje mayor se conoce como eje rápido y el eje menor (paralelo a la capa activa) es el eje lento (figura 1.11a). Como consecuencia la distribución de intensidad de la luz emitida no es homogénea, ya que la intensidad disminuye radialmente desde un valor máximo en el centro y este tipo de distribución es gaussiana [24].

La polarización es la dirección de oscilación del campo eléctrico de una onda electromagnética y debido al proceso en el que ocurre la emisión de luz en un diodo láser, la polarización es lineal y paralela al eje en donde se produjo la onda electromagnética, por lo que debido a la geometría de la capa activa y del resonador, la polarización del haz es lineal con una ligera inclinación hacia el eje rápido (figura 1.11b).

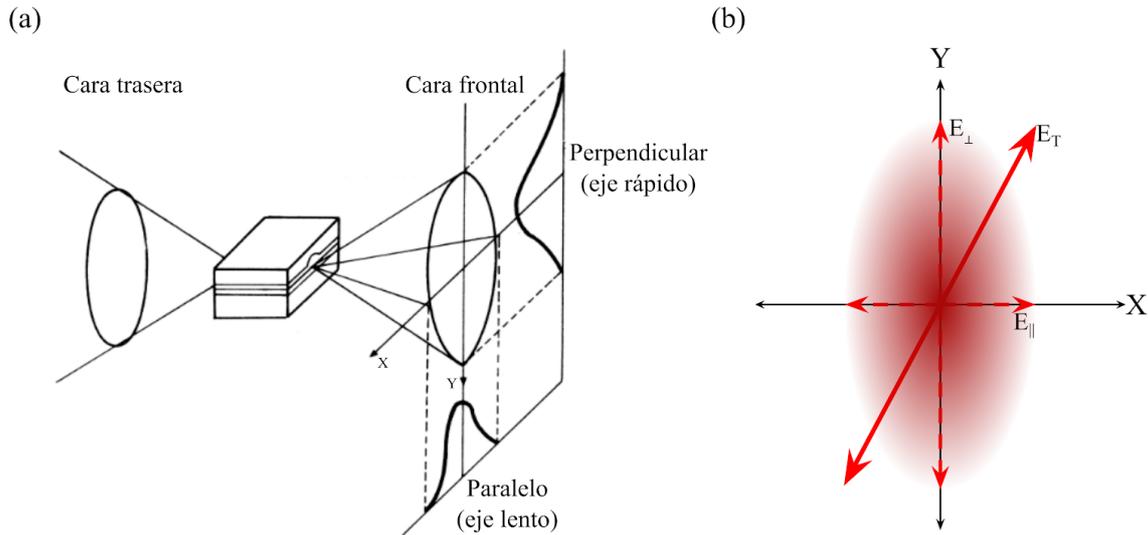


Figura 1.11. (a) Generación de un haz gaussiano por un diodo láser. (b) Polarización del haz y distribución de intensidad óptica del diodo láser. Adaptada de [23]

ii. Sustratos y recubrimiento

1. Sustratos: Plásticos termoformables

En el estudio de la interacción radiación-materia para ablación láser, es también necesario entender la influencia de las propiedades relacionadas con la respuestas del material de interés a la luz láser que se enfocará en su superficie.

En este trabajo los plásticos utilizados fueron: polimetil metacrilato (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS), tereftalato de polietileno (PET) y ácido poliláctico (PLA) y cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 1.12. Estos materiales fueron elegidos debido a su accesibilidad, bajo costo y sus propiedades termoformables a excepción del PDMS pues éste último es un elastómero no termoformable pero es de los materiales más utilizados en la fabricación de dispositivos LoC.

Los plásticos termoformables son polímeros de alta densidad molecular cuya forma puede ser modificada mediante un cambio de temperatura pues a altas temperaturas se derrite permitiendo moldearlo ya que disminuye su densidad, dureza y rigidez. Cuando se enfrían, dependiendo de la temperatura a la que fueron enfriados, se endurecen y pueden formarse estructuras sólidas cristalinas o no cristalinas. Sin embargo, los termoplásticos tienen una estructura cristalina amorfa por lo que son materiales aisladores eléctricos/térmicos ya que carecen de electrones libres que permitan la buena conducción de electricidad o calor y sólo ocurrirá la dispersión de calor mediante la dispersión a través de oscilaciones elásticas de segmentos de sus cadenas.

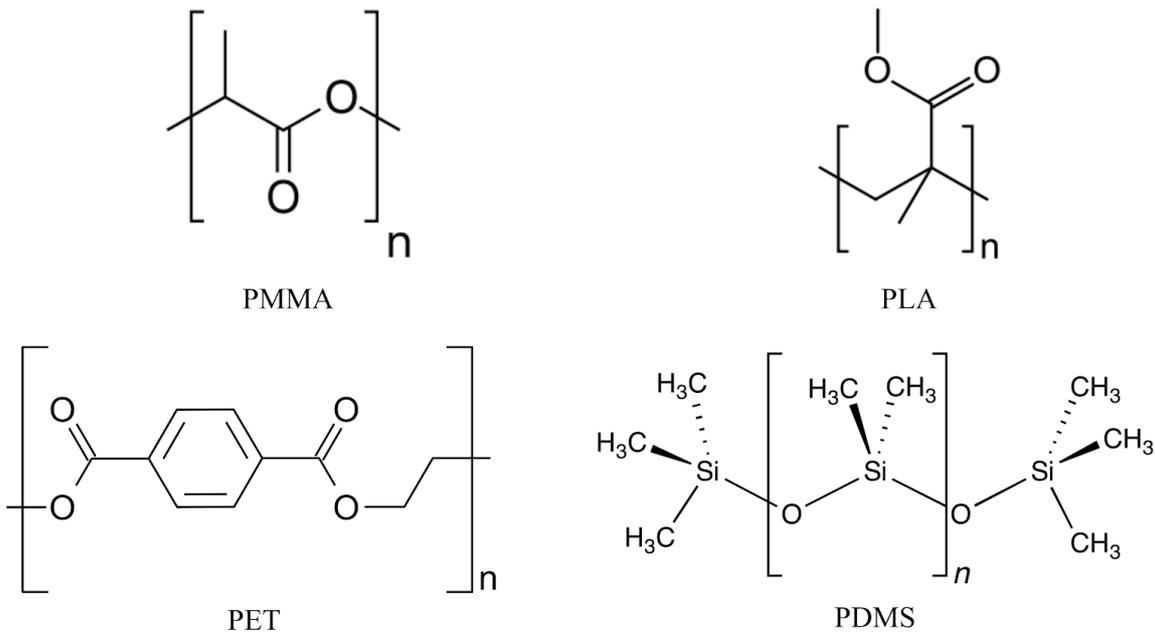


Figura 1.12. Estructura química de los plásticos utilizados

Además de las propiedades térmicas de los plásticos, es necesario conocer sus propiedades ópticas para saber qué efectos esperar en los procesos de manufactura con láseres. Es amplia la información sobre la interacción de láseres UV de pulsos muy cortos con polímeros [25] sin embargo, es de interés para este trabajo conocer su interacción con láseres IR.

Los láseres que emiten IR en región cercana al visible (NIR $800nm < \lambda < 1200nm$), interactúan con la mayoría los termoplásticos excitando a los electrones más externos de sus átomos [26]. Por otro lado, los láseres con emisión en la región de IR mediano (MIR $1200nm < \lambda < 2500nm$) además de hacer oscilar a los electrones exteriores, propician excitación vibracional de orden mayor de segmentos de moléculas del material (figura 1.13).

Un ejemplo de la interacción antes mencionada se produce en el caso del PET pues al contar con átomos de carbono debido a la molécula de benceno del que está compuesto, los electrones de valencia de los átomos de carbono forman dos anillos como nubes electrónicas por arriba y abajo de la molécula. A temperatura ambiente, los electrones de esa nube, se encuentran en un estado base de energía pero bajo la influencia de radiación electromagnética NIR, los electrones cambian a un estado de mayor energía. Ese cambio de estado energético de los electrones causa una disrupción en el estado de equilibrio de la fuerza de Coulomb dentro del átomo y por lo tanto, produce un cambio en el estado de equilibrio de las fuerzas de coulomb dentro de la molécula lo cual hace que la molécula experimente una oscilación que se transmitirá a lo largo de la cadena polimérica. Por lo tanto este proceso transforma la radiación electromagnética incidente en energía térmica en la cadena de moléculas del polímero.

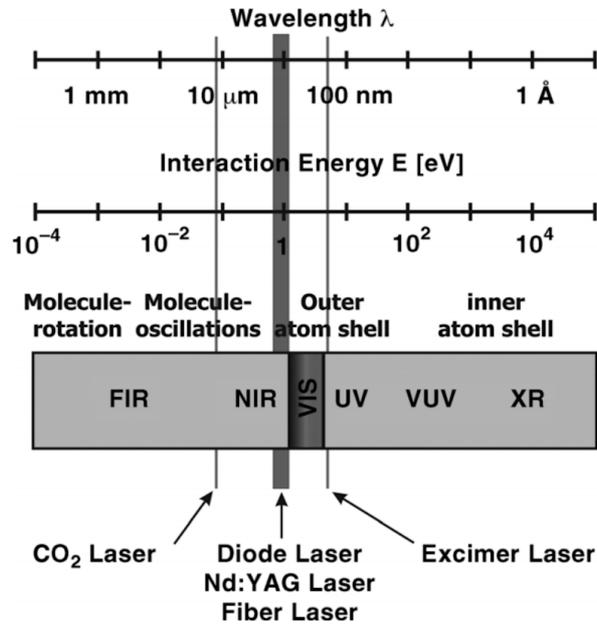


Figura 1.13. Interacción entre el espectro electromagnético y los materiales. Tomada de [26]

Por lo tanto, aunque los polímeros sean transparentes en el espectro NIR, la presencia de átomos de carbono en el polímero, permitirán una mayor interacción con la luz ya que éstas aumentan la absorción de la radiación transformándola en energía térmica que se transmitirá en la cadena de moléculas del polímero.

2. Recubrimiento: Nanopartículas de carbono

La conductividad térmica κ , [$\frac{W}{Km}$] es la capacidad que tienen los materiales para conducir energía en forma de calor. El carbono es un elemento químico muy abundante en la naturaleza y que está presente en diversas formas alotrópicas de las cuales hay un gran desarrollo de los procesos para sintetizarlas [27]. La conducción de calor en materiales de carbono está determinada por la interacción de fonones (cuasipartículas asociadas a las vibraciones) en su red atómica ya que las redes están formadas (en su mayoría) por fuertes uniones covalentes sp^2 entre los átomos de carbono que resultan ser eficientes conductores de calor [28]. Particularmente, la conductividad térmica de las diferentes formas alotrópicas del carbono abarca un rango de hasta cinco órdenes de magnitud a temperatura ambiente; desde carbón amorfo con $\kappa \sim 0.01 \frac{W}{Km}$ hasta nanotubos de carbono con $\kappa \approx 3500 \frac{W}{Km}$. En comparación, el cobre (uno de los mejores metales conductores de calor) tiene una conductividad térmica de $\kappa \approx 400 \frac{W}{Km}$.

Las propiedades ópticas del carbono son interesantes ya que es un material altamente absorbente en un amplio rango de longitudes de onda particularmente en el espectro visible e infrarrojo, razón por la que es de color negro y en forma de gas (por ejemplo) como CO_2 en la atmósfera absorbe la radiación IR del sol provocando el efecto invernadero.

En interacción con la luz, se ha reportado que el carbono, debido a sus propiedades ópticas y térmicas, da lugar a fenómenos tales como emisión de luz [29], [30], incandescencia [31] y

ablación [32] todos ellos inducidos por luz láser, lo cual es de gran interés debido que en combinación con láseres de baja potencia se pueden obtener resultados similares a los obtenidos por láseres de alta potencia pulsados como se muestra en los grabados realizados y presentados en la sección 2.

iii. Fenómenos producidos por la interacción láser-materia:

1. La ablación láser

Es un fenómeno en el que se genera una pluma de plasma (figura 1.13) debido a procesos fototérmicos o fotoquímicos dada la absorción de la luz de muy alta intensidad producida por un láser en una región muy localizada de un material (objetivo) y que a causa de él, se retira materia de forma controlada y local.

Dependiendo del material, el mecanismo de absorción es distinto ya que en materiales opacos la absorción es lineal mientras que para materiales transparentes, ocurren procesos no lineales pero las propiedades ópticas (la reflectividad, absorción lineal y el coeficiente de absorción) y térmicas (ya sea la conductividad o difusividad térmica) son las que repercuten en el fenómeno determinando el tamaño de la región modificada o en la cantidad de energía necesaria para dar lugar al fenómeno.

Para el análisis y descripción del fenómeno de ablación láser se considera el caso límite adiabático en el que la absorción de la luz láser, el calentamiento y vaporización del objetivo ocurren de forma simultánea y la formación del plasma es mucho más rápida que la expansión del material ablacionado [33], [34]. Bajo esa suposición, el proceso es dividido en dos etapas:

1. la evaporación del objetivo y la formación del plasma por el láser
2. la expansión de la nube de material ablacionado ya sea en vacío o en una atmósfera de gas.

Esta aproximación adiabática es una simplificación en la que la energía depositada por el pulso láser primero es convertida en energía interna del objetivo y de la nube y posteriormente decae parcialmente por la transferencia de energía cinética de las partículas ablacionadas.

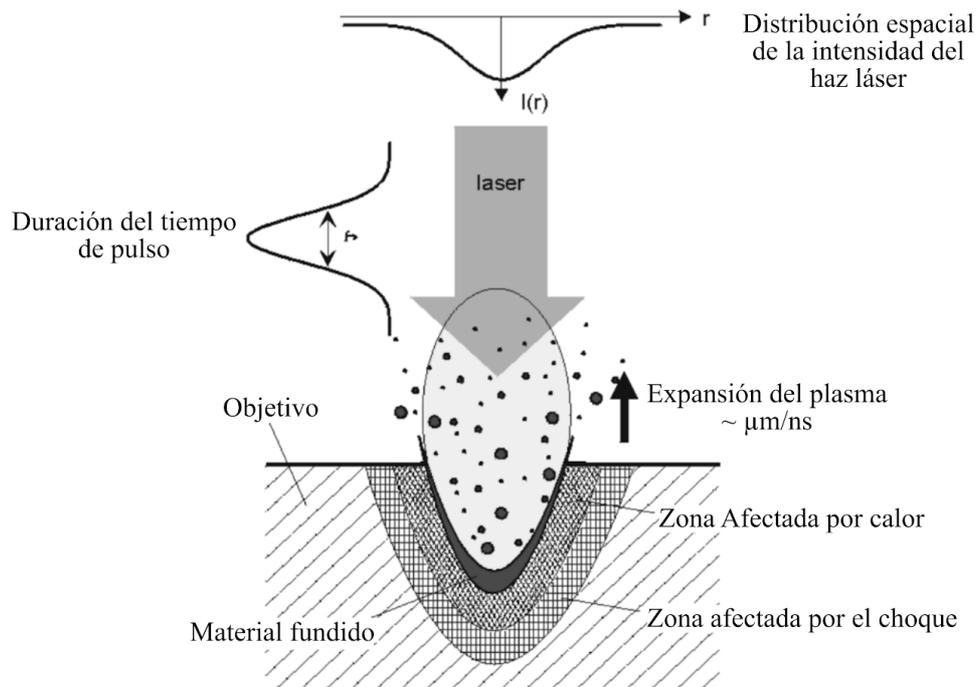


Figura 1.13. Pluma láser producida por un láser de femtosegundos. Tomada de [25].

A su vez, existen dos categorías principales de ablación dependiendo del tiempo de pulso del láser [35]:

- i) Mayor a picosegundos; el proceso físico general involucra la conducción de calor así como el derretimiento y vaporización del objetivo, produciendo una nube (que no atenúa al láser) la cual genera una presión de retroceso que presiona al material derretido y lo expulsa radialmente fuera del centro para generar una cavidad.
- ii) Del orden de picosegundos o menor, la temperatura del vapor es lo suficientemente alta como para excitar a los átomos del objetivo y ionizarlos. Entonces se forma un plasma tan intenso que evapora completamente el objetivo antes de que el calor pueda ser conducido a él y lo derrita. por lo tanto, la zona radiada no es afectada por el calor.

La ablación de polímeros [36] ha sido abordada anteriormente en trabajos en los que se utilizaron láseres UV con tiempos de pulso de nano y femtosegundos [37] ya que los plásticos transparentes tienen una alta absorbanza en dicha región del espectro también se han utilizado láseres NIR pulsados en femtosegundos [25] y en ambos casos se mostró la viabilidad de la modificación de plásticos transparentes para micromaquinado ya que a partir de efectos de absorción no lineal generan la ablación del material debido a que los haces son muy energéticos.



Figura 1.14. Grabados hechos por ablación láser en PMMA con un láser de Ti:Sa de 800nm a 150fs modificando el número de pulsos N: a) N=1. b) N=5. c) N=100.

Sin embargo, resalta el trabajo de [32] donde utiliza una fina capa de carbono depositada en un sustrato de PMMA y que al incidir un láser IR pulsado de Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) en la interfase entre el plástico y la capa, produce dos plumas de ablación, una generada por el recubrimiento de carbono y otra por el plástico (figura 1.15), demostrando que el carbón al ser un material muy absorbente para IR da lugar a la generación de una pluma de plasma y que puede ser utilizada para la modificación de plásticos que son transparentes a dicha longitud de onda.

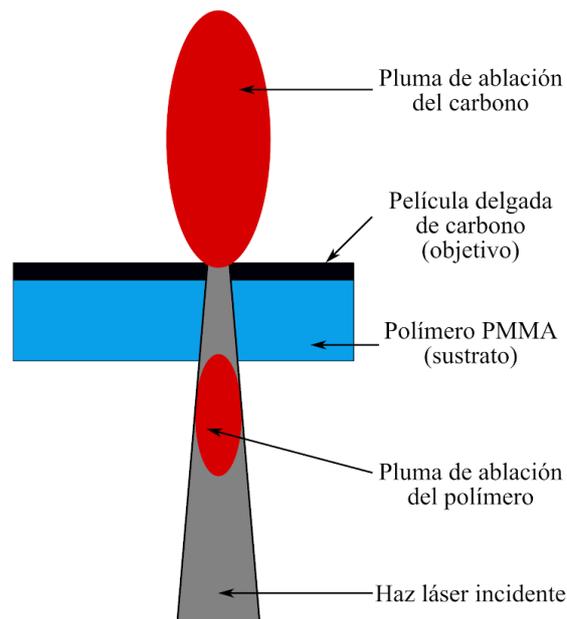


Figura 1.15. Diagrama del experimento reportado en [32].

2. Emisión de luz e incandescencia inducidas por láser

Cuando los átomos o moléculas de un material absorben la energía de la radiación que incide en ellos, sus electrones pueden ser excitados a estados de mayor energía provocando emisión espontánea cuando vuelven a su estado basal de energía (lo cual ocurre en un intervalo de tiempo del orden de nanosegundos). En ese proceso de decaimiento, se emite un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado base y por lo tanto, la emisión tiene una longitud de onda específica dada por la ecuación de Planck. La luz emitida depende directamente de la temperatura del material y como primera aproximación se usa el modelo de cuerpo negro con el que se calcula la temperatura del material [38]

En diferentes trabajos se ha mostrado la generación de luz en el espectro visible debido a fenómenos térmicos inducidos por la interacción entre luz láser de baja fluencia a diferentes longitudes de onda (266nm, 355nm, 532nm, 785nm y 1064nm) y formas alotrópicas de carbono tanto en atmósfera de helio, en aire y en vacío [29], [38]–[40].

Se ha reportado también [41] que la emisión de luz blanca se debe a la alta temperatura que adquieren los átomos de carbono ya que al hacer incidir un láser de 655nm en un sustrato metálico recubierto con nanopartículas de carbono en un ambiente vacío, mediante una aproximación de radiación de cuerpo negro, se calculó que la temperatura alcanzada es de alrededor de 3800K (figura 1.16).

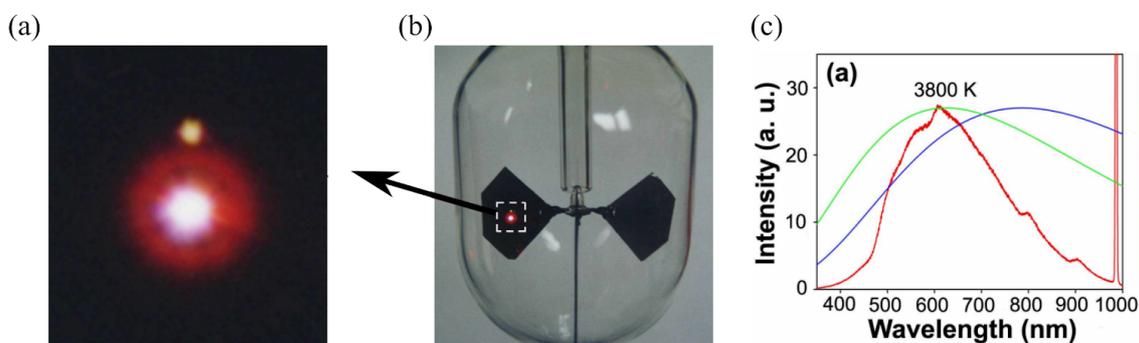


Figura 1.16. (a) Emisión de luz blanca al centro del spot de un láser de 650nm. (b) Arreglo experimental. (c) Espectro de la emisión inducida por láser de las partículas de carbono (en rojo) aproximación teórica por modelo de radiación de cuerpo negro (azul) y radiación de nanopartículas de carbono a 3800K. Adaptada de [41]

La incandescencia es un caso particular de emisión de radiación térmica en la que se emite luz visible. Se produce por un fenómeno termo-óptico dependiente de la intensidad y el perfil del láser así como del tamaño de las partículas, su temperatura y la temperatura ambiente principalmente [31]. En este caso cuando incide luz muy intensa en un material, éste la absorbe y transforma en energía térmica debido a que se inducen colisiones entre interacciones electrón-fonón que aumentan la energía cinética de la red atómica del material [42]. Cuando la intensidad del haz incidente excede cierto valor umbral, además de generar incandescencia, se produce una pluma de plasma debido a la alta temperatura que llegan a alcanzar las partículas de carbono del recubrimiento [30], [32], [42]

Como antecedente del presente trabajo, en la primera versión del prototipo [43] las curvas de los espectros de emisión de la incandescencia obtenidos fueron muy similares fueron reportadas por [29], sin embargo, el modelo de radiación de cuerpo negro usado para calcular la temperatura de las nanopartículas no se ajusta a lo observado, por lo que fue imposible determinar la temperatura local alcanzada durante la incandescencia (y se queda como estudio pendiente).

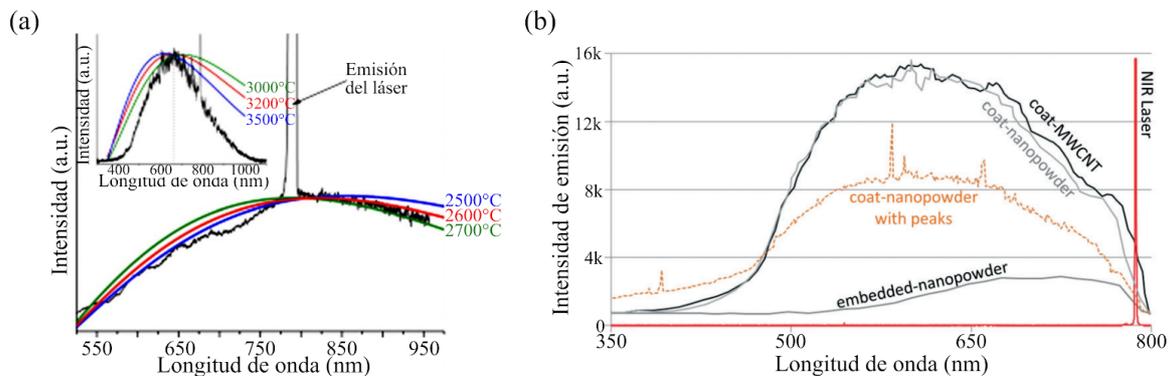


Figura 1.17. (a) Espectro de emisión de la pluma generada con el equipo de microfabricación y aproximaciones de temperatura por el modelo de cuerpo negro. (b) Espectro de emisión de diferentes nanopartículas de carbono. Tomada de [43]

Es importante mencionar sin embargo que los materiales en los que se ha logrado la ablación por este método presentan niveles de temperatura de ablación muy altos (del orden de los miles de grados Celsius también) e incluso los productos derivados de la ablación local en el caso del PDMS por ejemplo, se obtienen típicamente a estas temperaturas muy altas, confirmando un aumento local de miles de grados inducidos por láseres de baja potencia en sustratos recubiertos con diversos tipos de nanopartículas de carbono [44].

2. Proceso de microfabricación

a. El equipo de microfabricación (μ Fab)

La producción de basura electrónica es un problema de gran relevancia a nivel mundial por lo que la comprensión y entendimiento del funcionamiento de la tecnología involucrada en sus componentes permite el aprovechamiento de esa “chatarra” para el desarrollo de nuevas herramientas. Con esa visión se desarrolló el primer prototipo de un equipo de microfabricación descrito en [45] con el que se aprovechó el arreglo óptico y los componentes electrónicos de la unidad óptica de un lector-quemador CD-DVD.

El primer prototipo (figura 2.1) demostró tener un gran potencial en la fabricación de estructuras microscópicas mediante sinterización y ablación de partículas de carbono ya que era posible fabricar máscaras ópticas, moldes a partir de estructuras con carbono sinterizado o grabar microcanales en un tipo de elastómero [43], [46]. Sin embargo una gran desventaja era la ineficiencia de su proceso de grabado debido a que la plataforma barría el área pixel por pixel por lo que para realizar un grabado de 1024×1024 pixeles, el tiempo de fabricación se extendía en ocasiones hasta más de 18 horas. Por otra parte tampoco se tenía un procedimiento con el que se garantizara la repetibilidad y reproducibilidad en los grabados además de que se desconocía si el proceso podía aplicarse a diferentes sustratos (plásticos transparentes en particular) así como la repercusión del uso del recubrimiento a partir de nanopartículas de carbono en dichos sustratos.

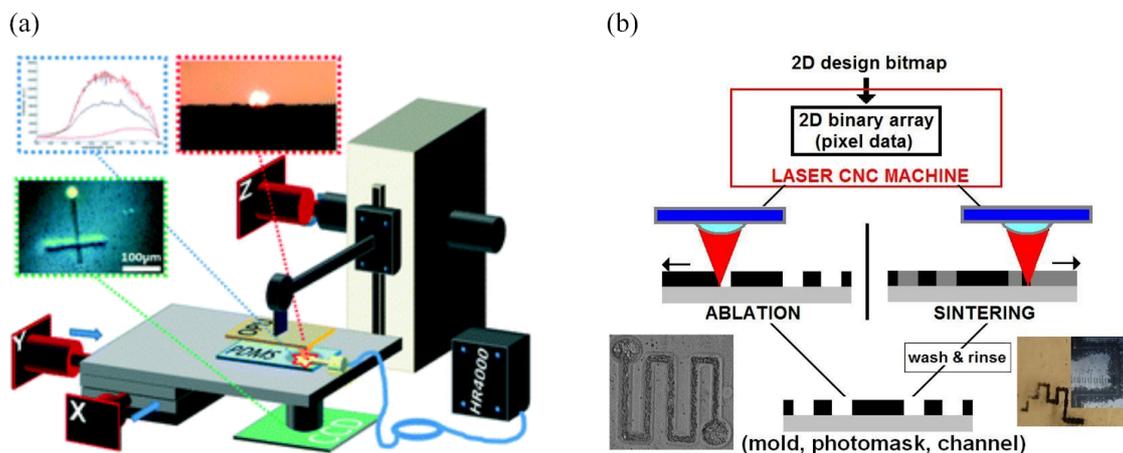


Figura 2.1. (a) Diagrama del primer prototipo [43]. (b) Diagrama de las técnicas de fabricación del primer prototipo.

Con el fin de mejorar la resolución del equipo, hacer más eficiente el tiempo de fabricación y ofrecerlo como una herramienta de prototipado rápido de alta resolución y bajo costo a partir de una técnica de manufactura sustractiva por medio del proceso de ablación láser de baja potencia de materiales plásticos transparentes cuyas estructuras fueran utilizadas para aplicaciones de tipo LoC, fue necesario realizar una serie de actualizaciones donde se implementaron mejoras sustanciales que a continuación se describen y se muestran en la

figura 2.2, así como toda la caracterización del proceso de fabricación para garantizar su repetibilidad y reproducibilidad.

Las mejoras hechas en el armado del equipo fueron:

1. Una plataforma motorizada XY controlada por medio de control numérico computarizado (CNC) en la que se coloca el sustrato que se desea grabar y un microscopio invertido que permite visualizar la muestra y el proceso de fabricación.
2. Una unidad óptica de un lector-quemador de CD-DVD montada en un eje motorizado en la dirección Z con un sistema de autoenfoco para la interfase sustrato-recubrimiento.
3. Hardware de control para los ejes motorizados y la unidad óptica:
 - a. Un microcontrolador y una etapa de potencia que se encargan de la interpretación de instrucciones para el control del movimiento de los tres ejes: XY de la plataforma y Z de la unidad óptica.
 - b. Un circuito integrado para el control de la corriente de alimentación de los diodos láser, un circuito monoestable con el que se controla el modo pulsado del láser y por último una etapa de amplificación y operación de la señal para el autoenfoco.
4. Una PC con la que se realiza el diseño de las estructuras, la conversión de los diseños y la operación y configuración del equipo para las rutinas de CNC.

Además de la instrumentación aplicada para mejorar el prototipo se realizó un procedimiento para el tratamiento de los sustratos antes y después de que fueran procesados así como la caracterización de todo el proceso para tener el control de las características de los grabados obtenidos: ancho, profundidad y área principalmente.

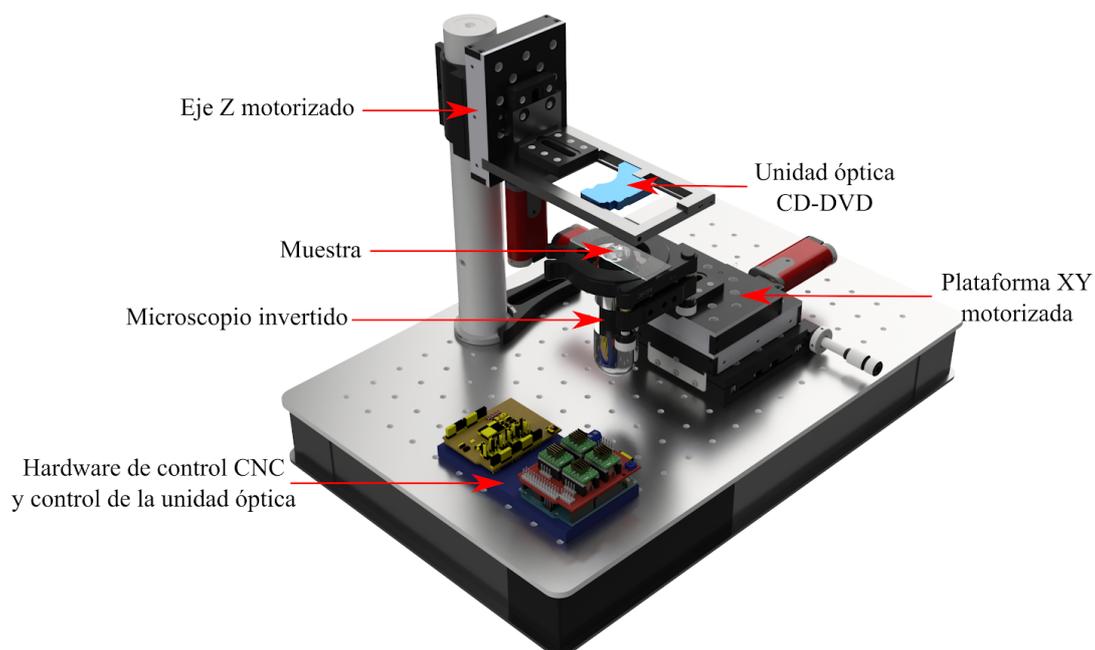


Figura 2.2. Diagrama del equipo de microfabricación.

i. Plataforma XY y automatización CNC

Sobre una mesa antivibratoria se montó una plataforma XY y un eje Z en donde se monta la unidad óptica. Los tres ejes están motorizados mediante motores a pasos bipolares *Thorlabs ZFS25B* los cuales tienen dentro de sus características principales: un desplazamiento lineal máximo de 25mm con resolución de 5µm por paso y repetibilidad <5µm, carga máxima de 40N y velocidad máxima de 3mm/s.

Para controlar el desplazamiento de los motores se utiliza control numérico computacional, un sistema de automatización que controla a una herramienta mediante códigos o instrucciones previamente programadas en un lenguaje llamado G-code diseñado específicamente para máquinas de manufactura sustractiva (tornos, fresadoras, cortadoras hidráulicas, de láser o plasma, etc), por esta razón es necesario una computadora en la que se programen las instrucciones deseadas (es decir, generar archivos en G-code) y un intérprete que lea y realice tales instrucciones, en nuestro caso, una tarjeta Arduino UNO con un microprocesador ATmega328 que se comunica con la computadora mediante comunicación serial.

Con el software Universal Gcode Sender instalado en una computadora se configuraron los parámetros generales para la plataforma: relación de número de pasos y desplazamiento lineal del motor, velocidad de desplazamiento, desplazamiento máximo y posición de inicio (homming). Con ese mismo software se visualiza el diseño que se desea fabricar, se controla manualmente la máquina, y entabla la comunicación con la tarjeta Arduino cuyo microcontrolador (ATmega328) está precargado con el firmware Grbl v1.1 que se encarga de interpretar los comandos de G-code enviados desde la PC para realizar la rutina de desplazamiento de los motores para que la plataforma realice el trazo de las trayectorias deseadas de una manera mucho más eficiente. En la figura 2.3 se muestra el flujo de trabajo del uso del software para la generación de los diseños y el control del equipo.

Debido al consumo energético de los motores (12VDC, 1.2A), se utilizó un módulo CNC Shield que consiste en una tarjeta específicamente diseñada para Arduino UNO que cuenta con 3 controladores de motores a pasos basados en el circuito integrado A4988 que además de determinar la dirección del movimiento, interpreta pulsos en secuencias de pasos para mover los motores.

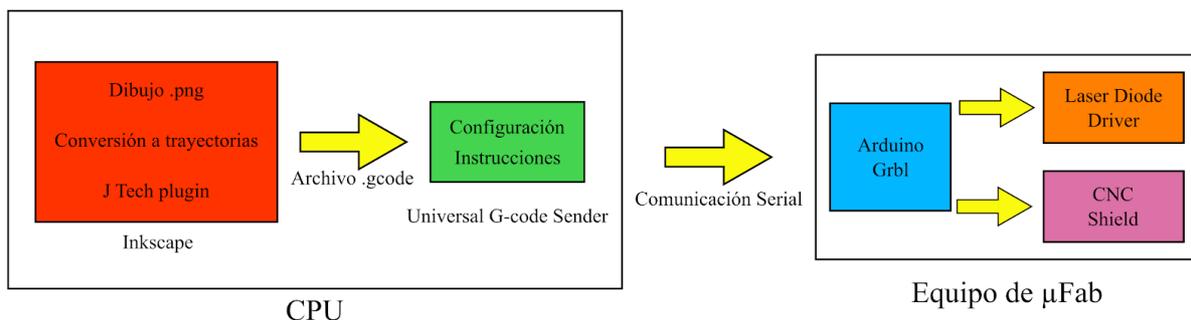


Figura 2.3. Diagrama de bloques del uso del equipo de microfabricación.

ii. Generación de archivos G-code de los diseños a grabar

Como se mencionó anteriormente, las instrucciones para realizar el trabajo de manera automatizada deben de ser previamente programadas en un lenguaje particular llamado G-code. Para generar tales archivos en formato .gcode, se utilizó un software que permitiera convertir dibujos a trayectorias y posteriormente a comandos de G-code.

Para ello, los diseños de los grabados se hacen con el software de código libre *Inkscape v0.92* en donde se dibuja la geometría que se desea grabar. Posteriormente, se utiliza el plug-in *J-Tech Laser Tool Plugin V2* el cual se encarga de transformar la imagen a instrucciones para el posicionamiento de la plataforma para el trazado de la geometría en cuestión y configurar parámetros de para el láser.

iii. Controlador y configuración del diodo láser

La señal que activa el pulso láser es un pulso proveniente del pin digital 11 de la tarjeta Arduino; 1 lógico para indicar encendido, 0 lógico para indicar apagado. Mediante un circuito externo se controla la corriente de alimentación del láser, el modo de operación (continuo o pulsado) y el tiempo de duración del pulso. El control de corriente para el diodo láser se logra con el circuito integrado MAX9483 "Laser Diode Driver" que a partir de un voltaje de alimentación de 0 a 1.2V en sus pines de entrada IN1, IN2 e IN3, modula la corriente de alimentación del diodo láser de 0 a 150mA. Por otra parte, el ajuste del tiempo de pulso del diodo se hace mediante un circuito monoestable SN74121 que cuenta con un arreglo de resistencias y condensadores que al conectarlos entre sí, puede elegirse el tiempo de pulso: 28 μ s, 261 μ s, 1.28ms y 5.8ms.

En la figura 2.4a se muestra el diagrama de conexión de los circuitos integrados responsables del control del diodo láser y de la gráfica en la figura 2.4b podemos observar una relación lineal entre el voltaje de alimentación y la corriente del diodo láser que permite modificar los valores de corriente de 0 a 140mA.

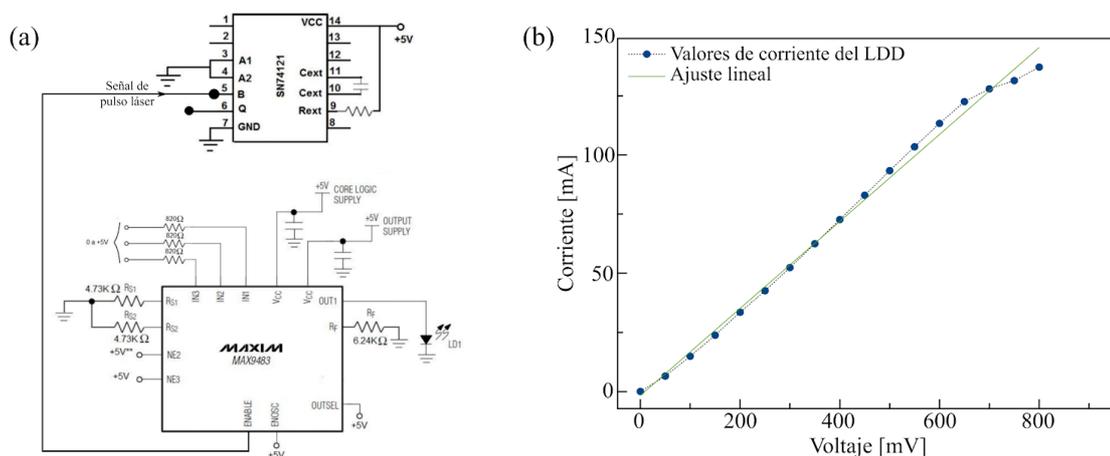


Figura 2.4. Diagrama eléctrico de: (a) Circuito Monoestable SN74121y Laser Diode Driver MAX9483. Tomado de . (b) Control de corriente con respecto al voltaje de alimentación

iv. Arreglo óptico de la unidad óptica CD-DVD

La unidad óptica de CD-DVD (Super Multi DVD Rewriter LG, Modelo GH22NP20) está compuesto de una gran cantidad de circuitos integrados, componentes electrónicos y ópticos cuyo diseño original está pensado para leer, o grabar información almacenada en discos compactos a un alta frecuencia de muestreo y procesamiento, sin embargo, el comprender su funcionamiento permite aprovechar todo el sistema para su uso otras aplicaciones y como es nuestro caso, para ablacionar plásticos. A continuación se describen sus componentes y su funcionamiento tal como se muestra en la figura 2.5.

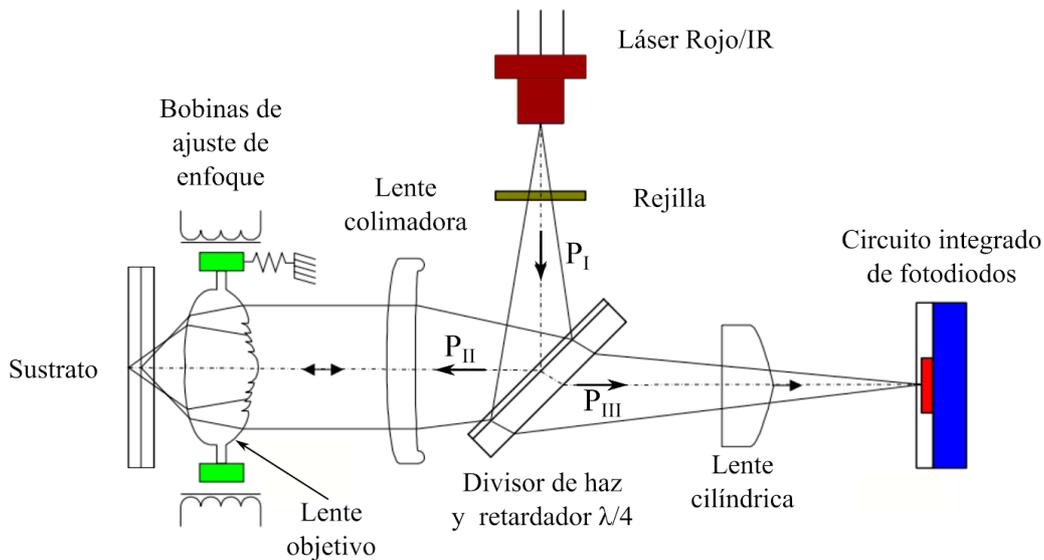
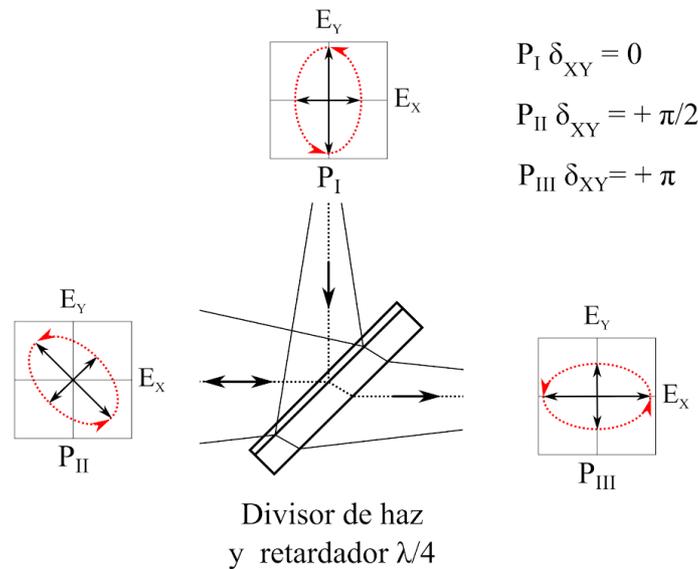


Figura 2.5. Arreglo óptico de la OPH. Adaptada de [47]

La unidad cuenta con dos diodos láser que generan un haz con longitud de onda $\lambda_{IR}=785\text{nm}$ y $\lambda_R=650\text{nm}$ para CD y DVD respectivamente y una dirección de polarización P_I . Para que el haz incida sobre el sustrato debe viajar a través de un sistema óptico compuesto por diversos elementos en la siguiente secuencia:

- Una rejilla de difracción que difracta el haz para que sólo el modo longitudinal de primer orden sea el que incida en el sustrato.
- Un divisor de haz que refleja el haz hacia el sustrato y debido al retardador de $\lambda/4$, el haz sale con una polarización P_{II} desfasada $\pi/2$ con respecto a P_I .
- Una lente colimadora diverge el haz de forma paralela a su eje óptico a una lente objetivo.
- La lente objetivo enfoca el haz en su punto focal a una distancia que depende de la longitud de onda; 1.94mm para 785nm y de 1.7mm para 650nm.
- Una vez que el haz incide en el sustrato, una pequeña cantidad de luz es reflejada a través del camino óptico original y al incidir en el divisor de haz por efecto del retardador de $\lambda/4$ el haz adquiere un nuevo estado de polarización P_{III} perpendicular al del haz emitido (P_I) lo cual lo distingue como haz reflejado y únicamente ese haz se dirige al sistema de detección. Los cambios en la polarización del haz debido al divisor de onda con retardador de $\lambda/4$ se muestran en la figura 2.6.



$$P_I \delta_{XY} = 0$$

$$P_{II} \delta_{XY} = +\pi/2$$

$$P_{III} \delta_{XY} = +\pi$$

Figura 2.6. Polarización del haz láser

- Mediante una lente cilíndrica se produce un efecto de astigmatismo del haz reflejado para conocer el enfoque del haz en el sustrato.
- Dependiendo de la posición del sustrato con respecto a la distancia focal de la lente objetivo la forma del haz se modifica que con un circuito integrado de fotodiodos compuesto por un detectores de cuadrantes; un arreglo de cuatro fotodetectores con el cual se obtiene una señal de ajuste de enfoque con la que se hacen correcciones para hacer coincidir la distancia del sustrato con la distancia focal de la lente objetivo.

El entendimiento tanto del funcionamiento del sistema óptico como el de la electrónica involucrada en su control permitió controlar de manera externa la potencia del láser, el número de pulsos y su tiempo de duración, así como la obtención de las señales de los fotodetectores para su enfocamiento.

v. Etapa de autoenfoque

Para mejorar la resolución del equipo era necesario enfocar el haz láser de manera precisa en la interfase del sustrato y su recubrimiento ya que se observó que las dimensiones del grabado variaban según la distancia con respecto al punto focal de la lente. Por tal razón fue necesario identificar los componentes del detector de cuadrantes para poder obtener las señales necesarias a partir de las cuales se implementara una rutina de autoenfoque independiente de la forma del sustrato.

Como parte del sistema de autoenfoque, la unidad óptica cuenta con un circuito integrado de fotodiodos que se encarga de producir una señal a partir de la posición en la que se encuentre el sustrato con respecto al punto focal de la lente objetivo de la unidad óptica. Ésta señal se le llama señal por error de enfocamiento (FES, por sus siglas en inglés de "focus error signal") y se produce como a continuación se describe:

Como se vió en la sección anterior, el haz reflejado se dirige hacia el sistema de detección que consiste en una lente cilíndrica y un circuito integrado de fotodiodos colocado en el plano focal de dicha lente. Cuando el haz incide en la lente cilíndrica debido a que se trata de un elemento óptico asimétrico, produce un efecto de aberración llamado astigmatismo debido a que las imágenes que ésta lente produce se encuentran en una “línea focal” (virtual) distribuida a lo largo de cada eje de su plano focal y no en un punto focal como ocurre con lentes convencionales (lente objetivo) modificando la forma del spot del láser según la posición del objeto (distancia del sustrato con respecto a la distancia focal de la lente objetivo). Por lo tanto, en el sistema óptico Lente objetivo-Colimador-Lente cilíndrica, se produce una diferente distribución de la intensidad del haz en el plano focal de la última lente donde coincide con el detector de cuadrantes del circuito integrado como se muestra en la figura 2.7 permitiendo saber si el sustrato está o no enfocado y además discriminar si se encuentra demasiado cerca o lejos de esa posición.

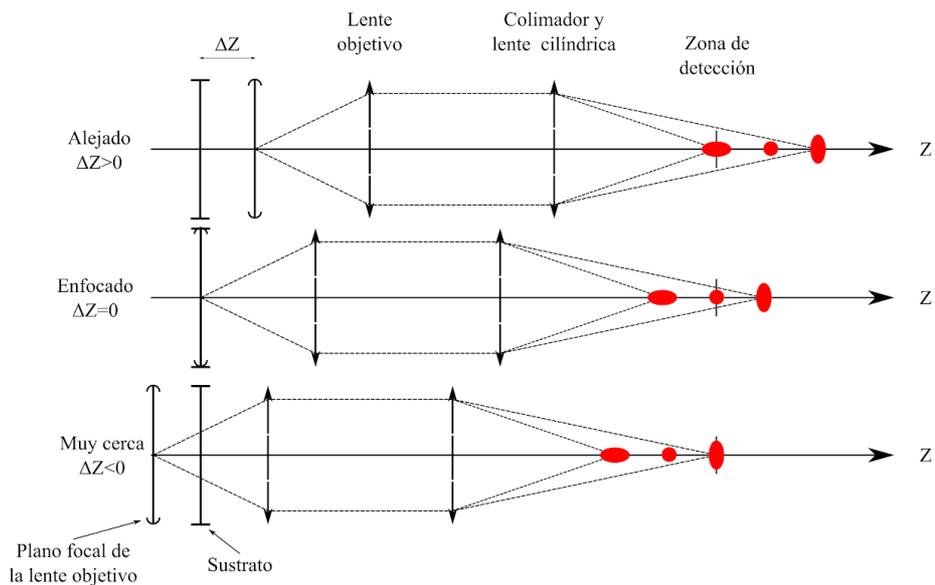


Figura 2.7. Efecto de Astigmatismo del sistema de detección de enfoque.

El fotodetector de cuadrantes está compuesto por cuatro fotodiodos (A, B, C y D) los cuales generan señales proporcionales a la cantidad de luz que reciben y su geometría en la que están acomodados coincide con el efecto de astigmatismo producido por los componentes ópticos previos, por lo tanto los cuatro fotodiodos del detector captan diferente cantidad de luz según la posición en la que se encuentre el sustrato generando la FES. Las terminales del fotodetector de cuadrantes son conectadas a dos etapas de amplificadores operacionales que se encargan de transducir, amplificar y operar las señales para obtener así un voltaje característico: $V_{FES} = (V_A + V_C) - (V_B + V_D)$ [48] con el que se obtuvo la curva S con la que podemos determinar si el sustrato está enfocado o se encuentra en una posición diferente como se muestra en la figura 2.8.

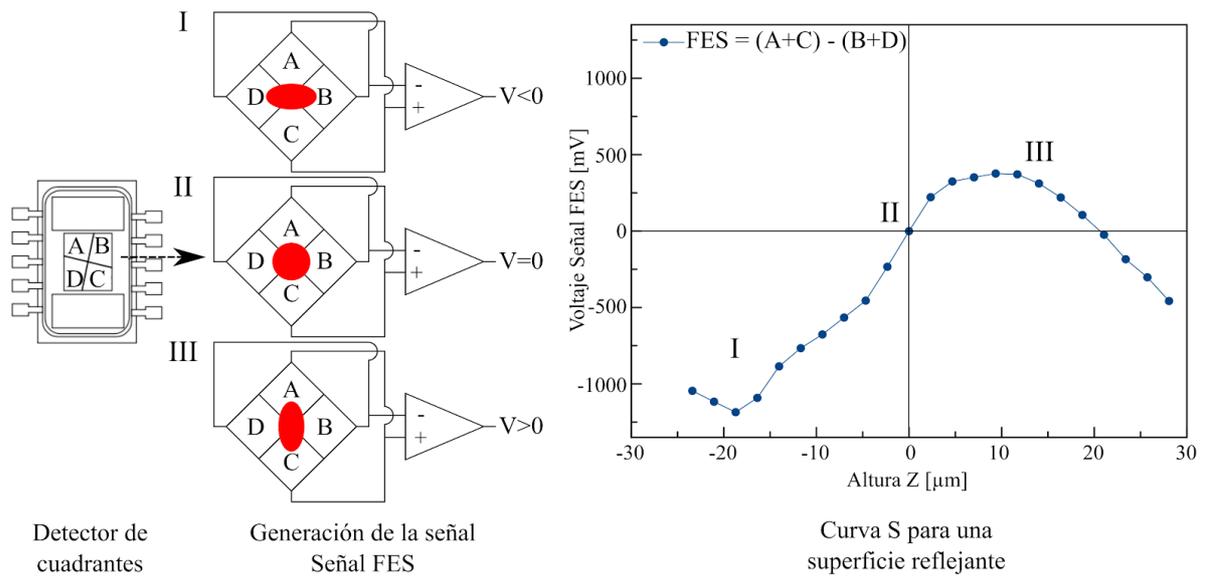


Figura 2.8. Circuito integrado detector de cuadrantes, amplificadores operacionales para la generación de la FES y curva S medida para una superficie reflejante.

Dado que la distancia focal depende de la longitud de onda y se conoce la diferencia de distancias focales para el haz rojo e infrarrojo (1.7mm para 650nm y 1.94mm para 785nm respectivamente), se creó una rutina automática para enfocar el sustrato: con una aproximación gruesa se aproxima la unidad óptica al sustrato, se activa el haz rojo (para evitar dañar el sustrato) y se capta la señal FES entonces se hace una aproximación fina en el eje Z para encontrar la distancia focal. Cuando se encuentra el foco para el haz rojo, se compensa la diferencia de altura dada la diferencia de distancia focal entre el haz rojo e infrarrojo que es de $240\mu\text{m}$ aproximadamente, entonces se utiliza el láser infrarrojo y realizar el grabado. Como se observa en la figura 2.8, el cambio de la señal FES para identificar la distancia focal está en un rango de $40\mu\text{m}$ pero la resolución en el desplazamiento del eje Z es de $<1\mu\text{m}$ por lo que no hay problema en corregir la posición para aproximarse al sustrato a la distancia focal.

vi. Montaje, alineación y visualización de la muestra.

La muestra recubierta se coloca sobre una montura de autocentrado *KSC1SC* de Thorlabs que está previamente nivelada y sujeta a la plataforma XY. El portamuestras está alineado de manera colineal con un microscopio óptico USB colocado en la parte inferior y con la OPH en la parte superior (figura 2.9). Con el microscopio se enfoca la interfase del sustrato y el recubrimiento de la muestra y se hace la rutina de autoenfoco para proceder a la rutina de grabado. Debido a que las plataformas motorizadas están limitadas a un desplazamiento máximo de 25mm, se implementó un eje extra en la dirección X que sirve para el posicionamiento de sustratos rectangulares de hasta 75mm, éste eje que se posiciona manualmente y permite colocarse en una región diferente en el sustrato para aprovechar la mayor área del mismo. El microscopio además de ayudar a visualizar el avance del proceso, permite identificar marcas de alineación para grabados compuestos por varios diseños.

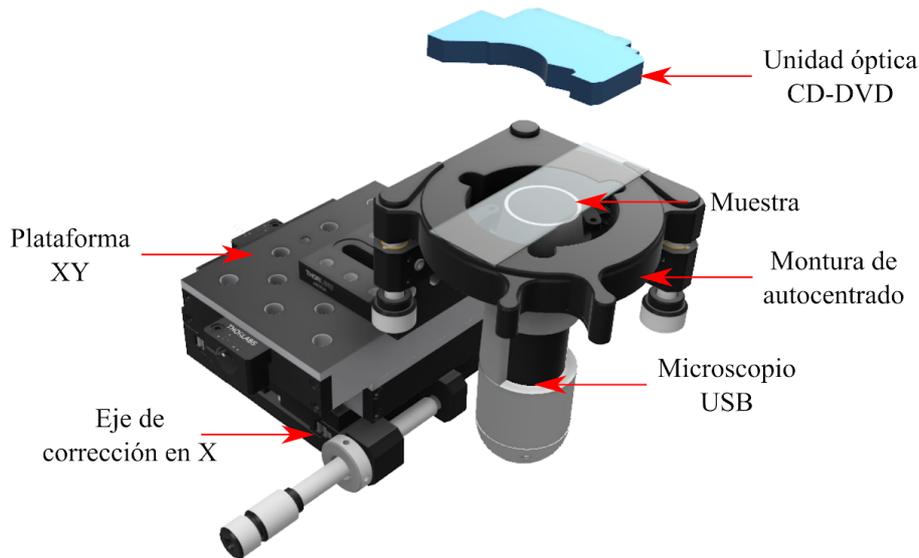


Figura 2.9. Componentes para la colocación y visualización de la muestra.

b. Preparación de muestras

El trabajo se hizo con dos materiales principales; el sustrato plástico y el recubrimiento absorbente. Debido a que los plásticos utilizados como sustrato (polimetilmetacrilato (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS), poliláctico (PLA), polietileno tereftalato (PET)) son transparentes a la longitud de onda de nuestra fuente láser (NIR), se utilizó un recubrimiento altamente absorbente compuesto de nanopulvo de carbón (633100, Sigma Aldrich) cuyo tamaño de grano es $\leq 100\text{nm}$ para poder generar el fenómeno de ablación. Por tal motivo, fue necesario hacer un procedimiento para el recubrimiento del sustrato con el carbón que produjo capas muy delgadas y homogéneas de carbón.

i. Proceso de recubrimiento

1. Se limpia del sustrato con un baño de alcohol isopropílico y se seca con aire comprimido hasta que el alcohol sea evaporado en su totalidad.
2. Se hace una mezcla de nanopulvo de carbón y alcohol isopropílico en proporción 1:10 en peso, se revuelve hasta observar que el polvo queda completamente suspendido en el alcohol y sin grumos.
3. Mientras está líquida la mezcla, se deposita sobre el sustrato y se esparce a lo largo de su superficie con una varilla metálica lisa hasta cubrir la mayor área posible.
4. Se verifica a contraluz que el recubrimiento sea homogéneo, es decir, que sea completamente opaco y no permita el paso de la luz.
5. En caso de que se evapore el alcohol y no se haya cubierto el sustrato, se puede volver a colocar una pequeña cantidad de alcohol para repetir el proceso aprovechando el nanopulvo ya colocado en el sustrato.
6. Una vez cubierto el sustrato, se coloca en el soporte del equipo.

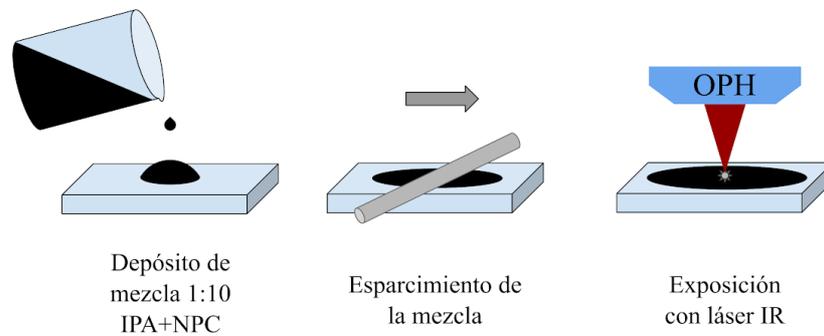


Figura 2.10. Proceso de recubrimiento de los sustratos.

Una vez realizado el grabado, se retira el recubrimiento de NPC con un hisopo humedecido con alcohol isopropílico hasta quitar todo el excedente, posteriormente se aplica un chorro de agua destilada y se seca con aire comprimido.

Cabe destacar que debido a las dimensiones de los grabados (<10 micrométricos), en ocasiones el lavado no es suficiente para retirar el NPC de los canales por lo que se recomienda en tales casos, realizar una réplica con PDMS para retirar la mayor cantidad de residuos.

3. Caracterización del proceso

Para garantizar la viabilidad de un proceso de fabricación es necesaria la repetibilidad y reproducibilidad del mismo, por lo tanto, es fundamental determinar si existe una dependencia entre la geometría de los grabados y los parámetros que pueden controlarse en el equipo así como del sustrato utilizado. Debido a que se observó una dependencia de las características de los grabados (ancho y profundidad) con respecto a la corriente del diodo láser y por ende la potencia óptica de emisión y la fluencia incidente (debida al sistema óptico del equipo) en la superficie del recubrimiento del sustrato, fue pertinente la caracterización de tales parámetros ya que al conocer la forma en que se relacionan permiten el control y aprovechamiento del proceso.

a. Potencia óptica del diodo láser

En un diodo láser la emisión de luz depende de la corriente aplicada por lo que es de gran interés conocer la corriente umbral, es decir, el valor de la corriente eléctrica a partir de la cual ocurre el proceso de emisión estimulada de fotones y al incrementar el valor de corriente se tiene un aumento lineal en la potencia óptica emitida por el diodo láser. Debido a que se aprovecharon los componentes electrónicos integrados en la OPH, no fue posible identificar particularmente cada uno de los componentes que la componen para consultar sus especificaciones particulares en sus hojas de especificaciones correspondientes y además, considerando que los componentes cambian según el modelo y la marca del DVD, fue necesario caracterizar las propiedades ópticas del diodo láser haciendo el siguiente experimento:

En la montura de autocentrado se colocó un sensor *S120VC* (*Thorlabs*) y se enfocó el láser en modo continuo al centro de su superficie. Con el medidor de potencia *PM100D* (*Thorlabs*) se midió la potencia óptica con respecto a la corriente de alimentación del diodo láser (controlado mediante el cambio de voltaje aplicado al *Laser Diode Driver LDD*).

De esta manera, es posible obtener una relación entre corriente aplicada al diodo láser y potencia óptica emitida (curva I-P de la figura 3.1a) con la que se puede calcular la corriente umbral (haciendo un ajuste como se muestra en la figura 3.1b) y entonces, saber la región de comportamiento lineal que permite el control de la potencia óptica.

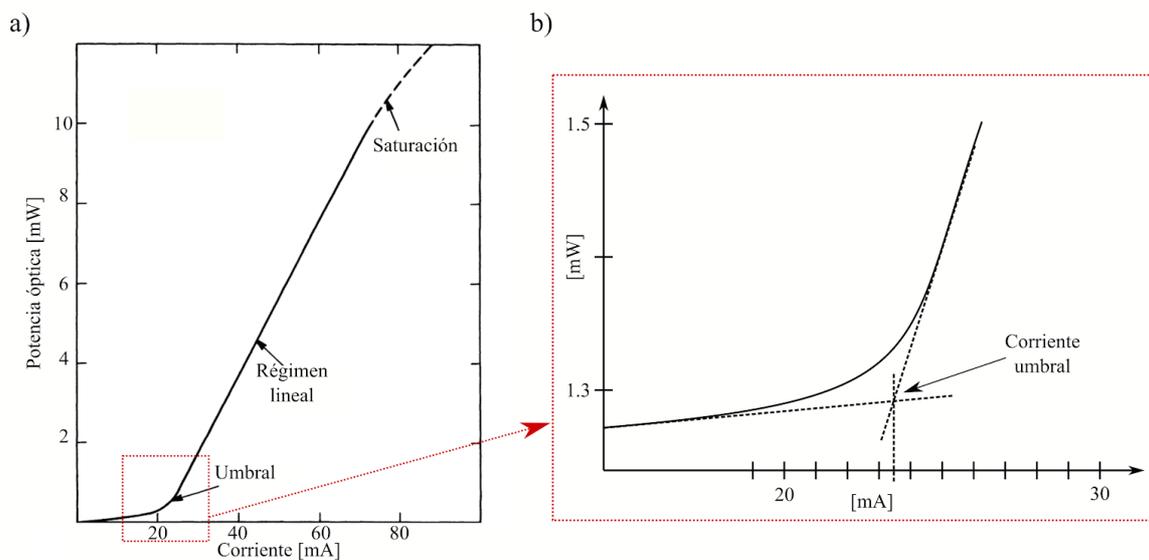


Figura 3.1. a) Curva I-P para un diodo láser de InGaAsP. b) Ajuste de dos segmentos para corriente umbral. Modificado de [49]

Debido a la limitación en la potencia óptica máxima de $50mW$ de medición del sensor *S120VC*, se restringió la corriente aplicada al LDD para no exceder la potencia óptica incidente y dañarlo. Variando la corriente de 0 a $44.3mA$ se midió la potencia óptica emitida para obtener la curva característica de corriente VS potencia óptica (I-P) mostrada en la figura 3.2(a).

A partir de los datos medidos, se calculó la corriente umbral a partir de un ajuste por dos segmentos que consiste en hacer un ajuste lineal para las dos regiones de emisión (espontánea y estimulada) y el valor de la intersección de las dos rectas corresponde a la corriente umbral del diodo láser.

Para la región de emisión estimulada se obtuvo la ecuación de una recta de la forma: $Y_1 = 5.8X - 215$ que al igualar a cero para encontrar su intersección con el eje X resulta un valor de $I = 37.07mA$ el cual es la primera aproximación para la corriente umbral.

Para la región de emisión espontánea se obtuvo una ecuación de la forma: $Y_2 = 0.00353X - 0.0025$

Entonces, al igualar las dos ecuaciones Y_1 e Y_2 se tiene una corriente umbral de $I = 37.09mA$

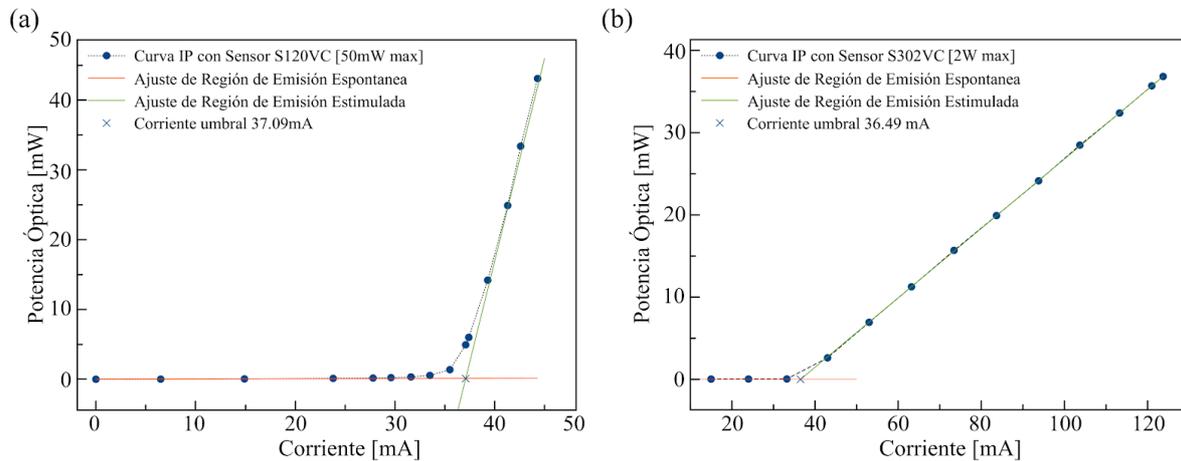


Figura 3.2. Curva I-P medida para diodo láser IR medidas con diferentes sensores: S120VC (a) y S302VC (b).

Debido a que las corrientes usadas para generar ablación en los diferentes plásticos son mayores que la corriente límite medida con el sensor S120VC, fue necesario utilizar un sensor con un rango de medición mayor para comprobar que a tales valores de corriente el diodo láser estuviera por debajo de la región de saturación. La gráfica mostrada en la figura 3.2b), se hizo con el sensor S302VC que soporta un máximo de $2W$ pero tiene la desventaja de contar con un chasis que protege al sensor y que impide enfocar el haz en su superficie, sin embargo, permite observar el comportamiento de la potencia emitida a mayores valores de corriente aplicada (máxima de $128mA$) y demuestra que a esos valores aún se encuentra el diodo por debajo de la región de saturación (figura 3.1a). También se hizo un ajuste por dos segmento para conocer el valor de corriente umbral cuyo valor fue de $I = 36.49mA$, valor muy cercano al obtenido con el sensor S102VC y con una diferencia de $1.40mA$.

Por lo tanto, a partir del valor corriente umbral obtenido con los datos del sensor S102VC sabemos que tendremos un comportamiento lineal en la potencia óptica emitida a partir de $I = 37.09mA$ y es posible aplicar la ecuación de la recta Y_1 para convertir el valor de la corriente eléctrica de alimentación a potencia óptica emitida por el diodo láser y éstos valores estarán por debajo de la región de saturación cuando sean menores a $128mA$.

b. Intensidad óptica y Fluencia del diodo láser

La ablación láser es un fenómeno resultante de la interacción materia-energía y debido a que el sistema óptico de la OPH cuenta con una lente objetivo en la que se concentra la luz del diodo láser en un área muy pequeña del sustrato, es necesario cuantificar la energía que incide en esa área cuando se encuentra a la distancia focal de la lente.

La intensidad óptica está definida como la potencia óptica por unidad de área. Como en nuestro caso, para calcular el área del el diámetro de la sección transversal del haz enfocado (spot), como el láser tiene una distribución gaussiana, entonces debe de

considerarse el área efectiva del spot, para ello se usa el criterio $1/e^2$, es decir, el radio ($d [cm]$) del haz cuando su intensidad se atenúa $1/e^2$ o 13.5% con respecto a su valor pico. Por lo tanto, la intensidad del diodo láser con perfil gaussiano está dada por:

$$I = \frac{P}{\pi d^2/4}, [W/cm^2]$$

La fluencia de un láser es la cantidad de energía aplicada por unidad de área sobre una superficie. Cuando un láser es pulsado, se habla de “fluencia pico” de un láser y se calcula cuando se conocen dos parámetros: la energía del pulso y el diámetro del spot.

Considerando que la energía $E [J]$ de un pulso emitido a una frecuencia $f [Hz]$ es $E = P/f$ donde $P [W]$ es la potencia óptica promedio del haz y si se trata de un haz gaussiano con diámetro $d_0 [cm]$, la fluencia pico está definida como:

$$F = \frac{8E}{\pi d_0^2}, [J/cm^2]$$

Para calcular la fluencia pico de nuestro equipo, fue necesario medir el diámetro del spot del diodo láser, para ello se enfocó sobre la superficie de un sustrato transparente, se visualizó con el microscopio USB por debajo y se midió un diámetro de $10\mu m$. Por lo tanto, conociendo la potencia óptica de salida del diodo láser, se calculó la fluencia dependiente de la corriente de alimentación mostrado en la figura 3.3(a).

Por otra parte, dado que las corrientes aplicadas para los grabados fueron mayores a los medidos con el sensor S120VC ($> 44mA$), en la figura 3.3(b) se muestran los valores de fluencia teóricos asociados a tales valores, mostrando un gran incremento en el valor de la fluencia y que justifican el por qué de la generación del efecto de ablación.

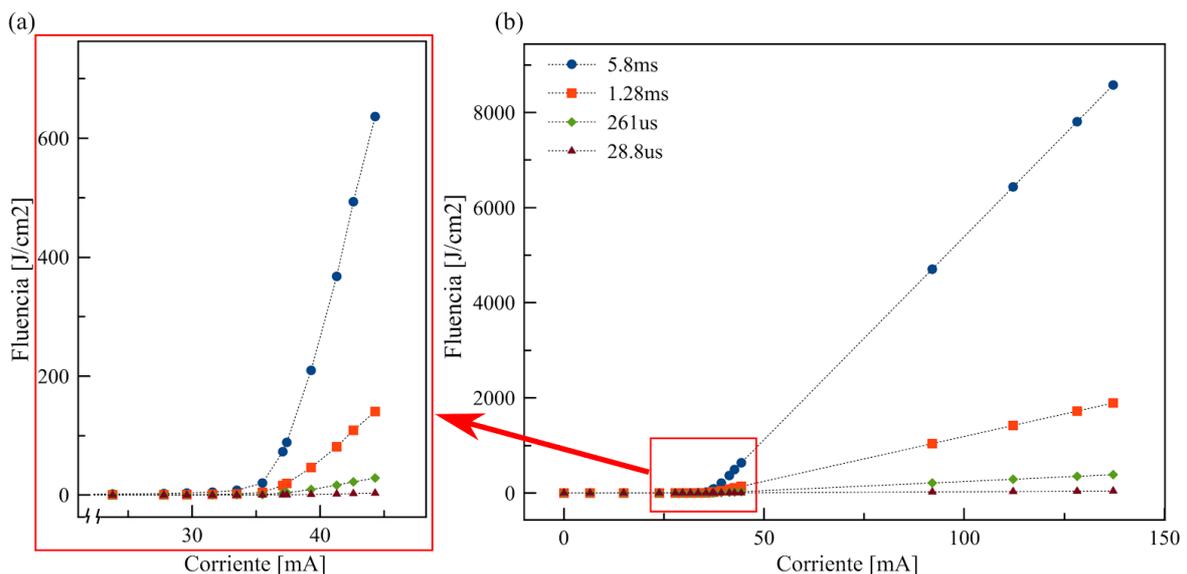


Figura 3.3. Grafica Corriente vs Fluencia para los diferentes tiempo de pulso. (a) Valores de fluencia calculados a partir de los valores medidos con el sensor S120VC. (b) Valores de fluencia extrapolados para valores de corriente en los que hay ablación.

De esta manera, conociendo la potencia óptica del diodo a partir de la corriente de alimentación y por ende, la fluencia en el punto focal de la lente, se tiene la caracterización del diodo láser de la OPH y el control de la cantidad de energía que incide en los sustratos para los diferentes tiempos de pulso disponibles que depende directamente de la corriente de alimentación del diodo láser.

c. Proceso de Ablación Láser

Como se reporta en [29], se sabe que debido a las propiedades de absorbanza del recubrimiento es posible generar incandescencia con láseres de baja potencia, por lo que al combinar la alta absorbanza del recubrimiento de nanopartículas de carbón en plásticos transparentes y la alta fluencia en el punto focal de la lente, se produce el efecto de ablación del material que deforma superficialmente al sustrato plástico ya que se remueve material en una región muy localizada [43].

Las primeras pruebas se realizaron enfocando el láser sobre PMMA recubierto según el procedimiento descrito anteriormente con NPC en modo continuo y pulsado a 5.8ms para conocer los rangos en los que sería conveniente hacer un análisis del proceso: para valores fijos de voltaje se hicieron líneas de 1mm de largo separadas 400 μ m entre sí. Debido a que se observaron ligeras variaciones en la corriente (de hasta ± 5 mA) cuando el haz incidía en el sustrato, se prefirió usar incrementos de voltaje en lugar de incrementos de corriente; de 0.2 a 0.7mV, sin embargo, se midió la corriente de alimentación mientras se hacía el grabado y se consideró la potencia óptica promedio asociada a esa corriente. Una vez grabado el PMMA se limpió para su caracterización física mediante perfilometría y microscopía óptica. Los resultados se muestran en la figura 3.4.

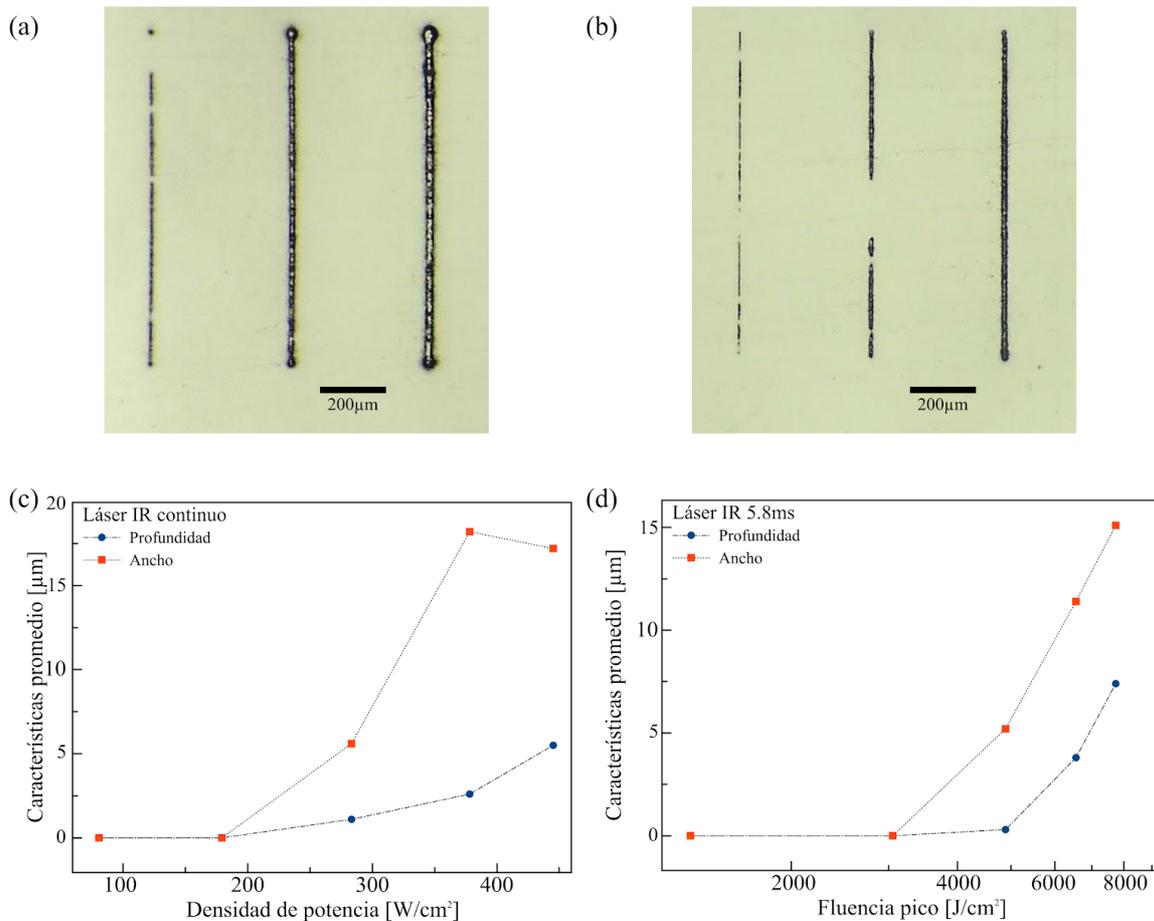


Figura 3.4. Pruebas de grabados en PMMA: Micrografía de grabados con láser continuo y pulsado a 5.8ms (a) y (b) respectivamente. Datos de la perfilometría de los grabados (c) y (d).

De esta prueba preliminar, únicamente se obtuvo grabado para valores a partir de 4.8 kJ/cm^2 (correspondiente a 0.5mV). Con estos resultados se demostró tener un control de las características de los grabados ya que existe una dependencia en la geometría del grabado con el valor de densidad de potencia y fluencia incidente. Dado que el objetivo es utilizar este proceso para aplicaciones LoC que necesitan estructuras con una razón de aspecto diferente, es conveniente lograr la mayor razón de aspecto posible. Entonces se escogieron 4 valores de voltaje por encima del umbral y aplicarlos para cada tiempo de pulso. Con la combinación de estos parámetros, se hicieron líneas de 1mm de largo separadas 500µm.

Además se probaron en diferentes tipos de plásticos como sustrato; PMMA, PDMS, PLA, PET y un adhesivo fotopolimerizado Loctite 3525 con el fin de encontrar el mejor material para ser utilizado que será aquel que presente los mayores valores de razón de aspecto. Todos los sustratos fueron recubiertos de la misma forma como se describió en la sección 2b.

i. Caracterización física de los grabados

Para conocer las características de la deformación superficial generada por la ablación fue necesario medir la profundidad y el ancho de los grabados en los diferentes sustratos. Ésto fue hecho con el equipo *KLA-Tencor Alpha Step D600 Stylus Profiler* mediante la técnica de perfilometría de contacto que consiste en la medición de alturas/profundidades en el eje Z mientras se barre la superficie del material por medio de una aguja (stylus) cuya punta con una geometría y medidas bien definidas está en contacto con el material a una fuerza constante (figura 3.5a). Dado que esta técnica proporciona los datos de interés tales como altura o profundidad vs distancia recorrida (figura 3.5 b y c), fue suficiente para la caracterización de los grabados hechos en los diferentes sustratos.

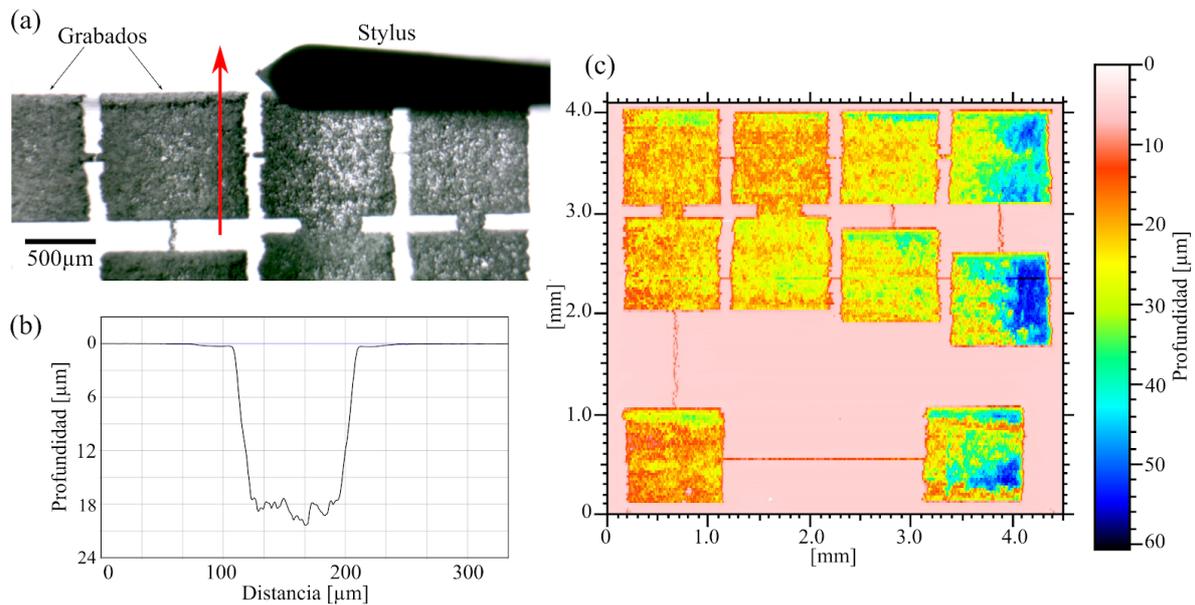


Figura 3.5. (a) Fotografía de un grabado y la dirección de barrido del stylus. (b) Perfil obtenido en la región deseada. (c) Mapa de profundidades a partir de un barrido en una región determinada.

A continuación se muestran las gráficas con las medidas de los grabados realizados con las combinaciones de parámetros previamente descritos para los diferentes sustratos utilizados, cada punto representa el promedio de 10 mediciones hechas para cada línea grabada.

1. PMMA:

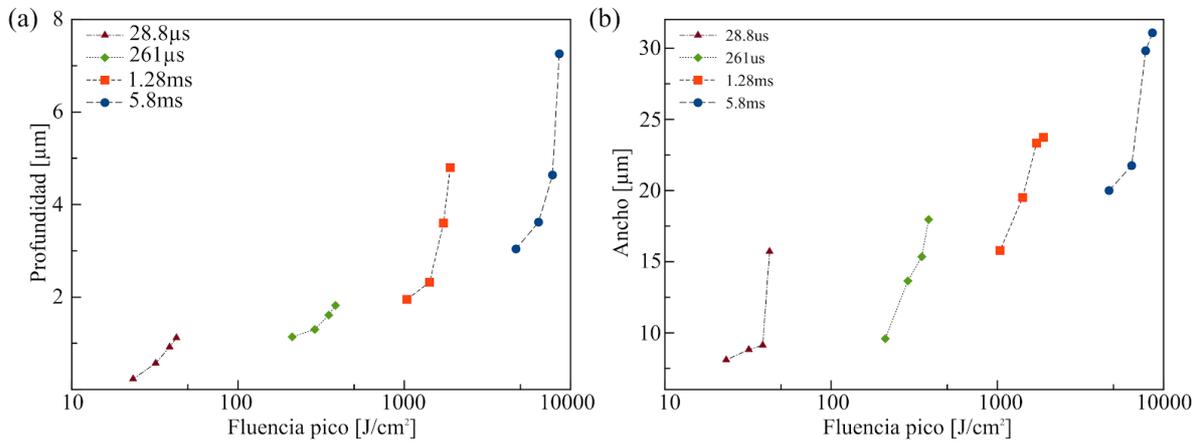


Figura 3.6. Fluencia pico VS Profundidad (a) y Ancho (b) para PMMA

2. PDMS:

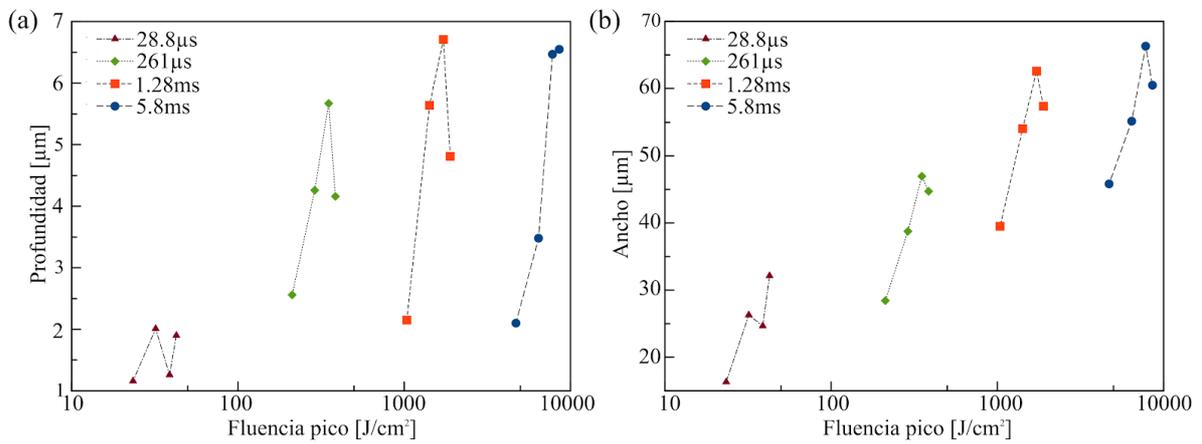


Figura 3.7. Fluencia pico VS Profundidad (a) y Ancho (b) para PDMS

3. PLA:

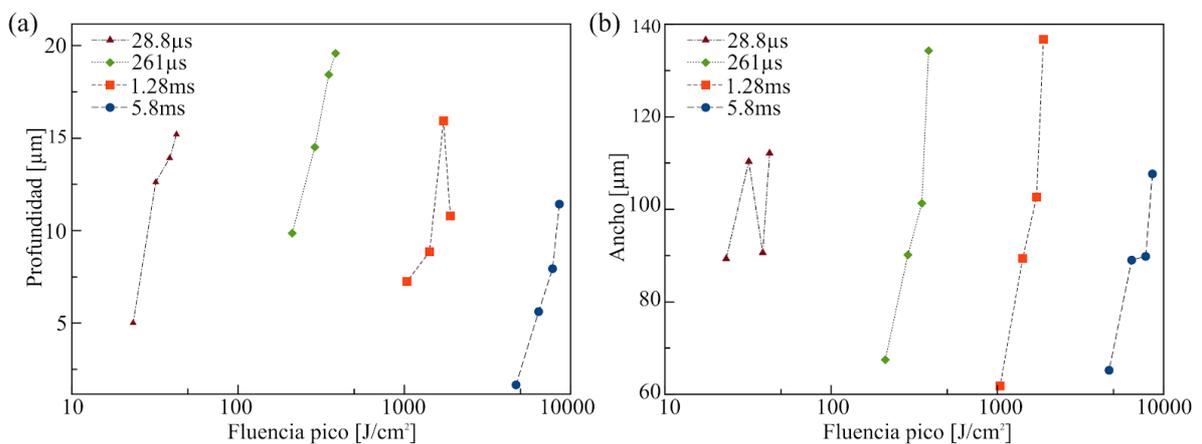


Figura 3.8. Fluencia pico VS Profundidad (a) y ancho (b) para PLA

4. PET:

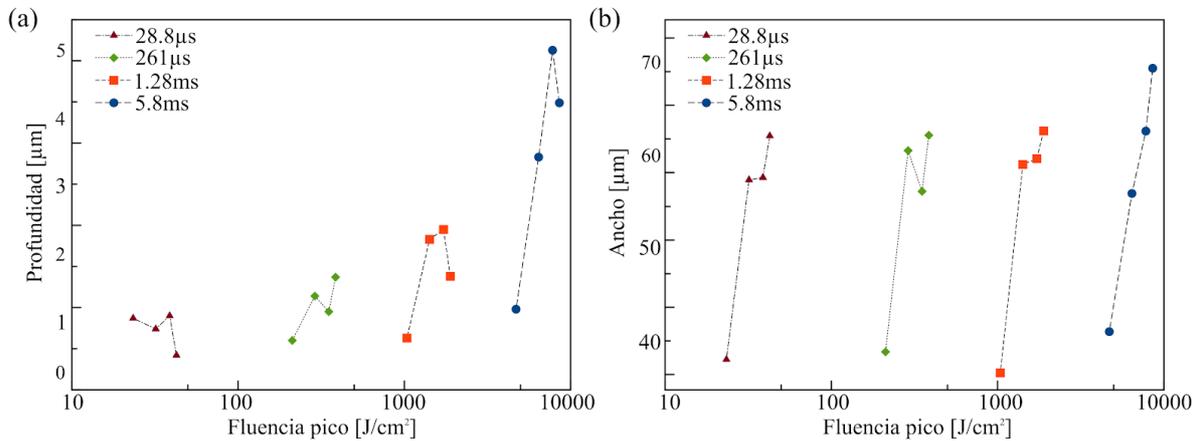


Figura 3.9. Fluencia pico VS Profundidad (a) y Ancho (b) para PET

5. Loctite 3525:

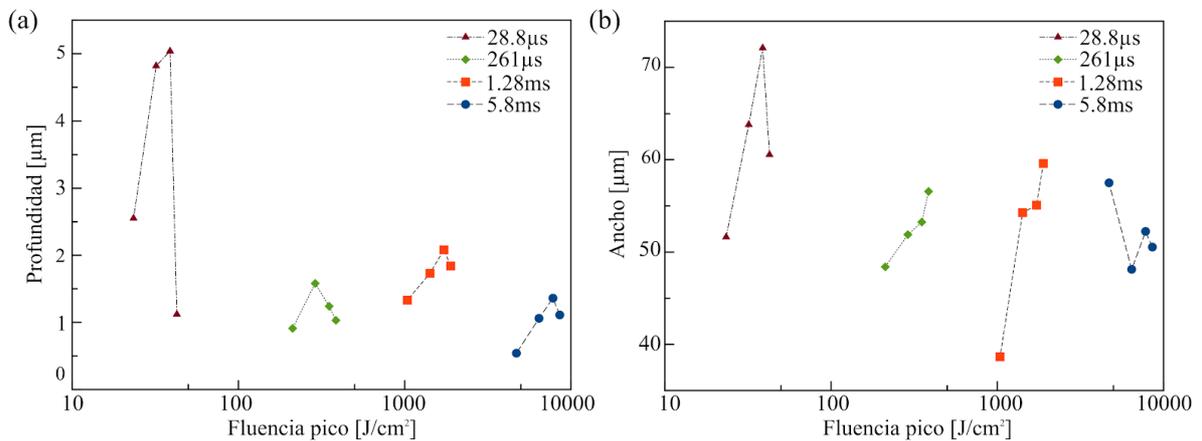


Figura 3.10 Fluencia pico VS Profundidad (a) y Ancho (b) para adhesivo Loctite 3525

Es claro observar que la fluencia y el tiempo de pulso repercuten directamente en el control del ancho y la profundidad de los grabados para todos los materiales probados y además la tendencia es la misma para todos los sustratos ya que a mayor tiempo de pulso y mayor fluencia, las características de los materiales tienen los valores máximos.

La diferencia en las mediciones de profundidad para los diferentes sustratos se debe a la forma de los perfiles ya que en comparación al PMMA, para el caso del PET (como se muestra en la figura 3.11 a y b respectivamente) debido a que el perfil no es homogéneo, el promedio de mediciones resulta con un valor inferior lo que sugiere que sería necesaria mayor potencia para lograr características similares a las obtenidas con PMMA.

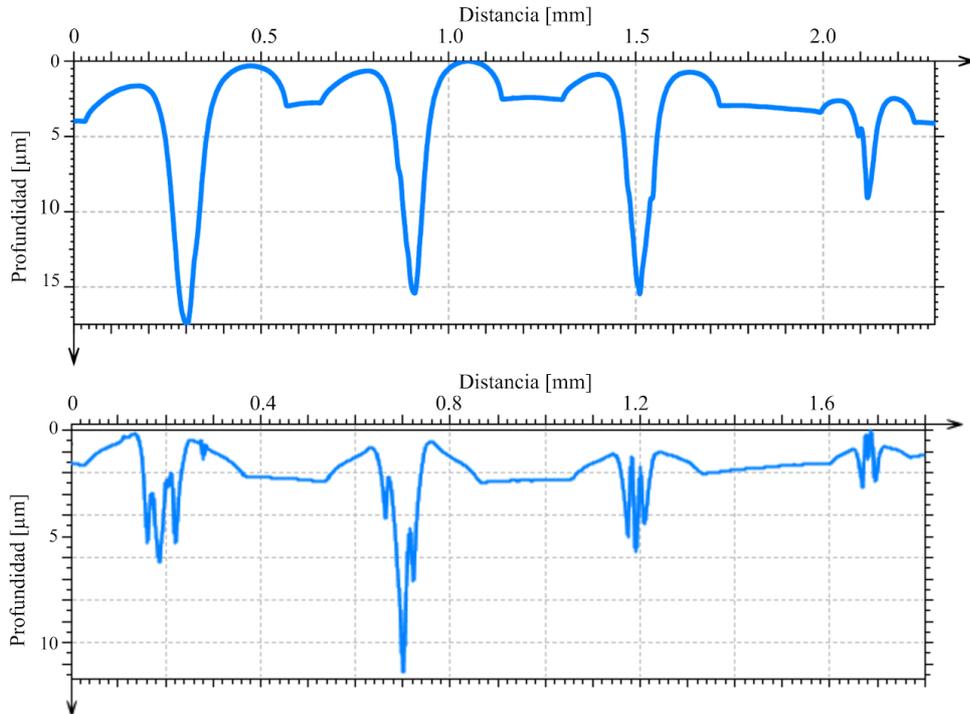


Figura 3.11. Perfil de grabados de PMMA (a) y PET (b).

Cabe destacar que la repetibilidad y la reproducibilidad de los grabados se mantiene siempre y cuando se haga de manera cuidadosa el recubrimiento de los sustratos y esté bien enfocado el láser sobre el recubrimiento del sustrato.

La **razón de aspecto** de los grabados realizados es un parámetro definido como $RA = \text{profundidad}/\text{ancho}$ para un tipo de estructura que nos indica la calidad del grabado y la estabilidad estructural de un material después de un micromaquinado ya que mientras mayor sea su valor, las características del grabado serán más útiles para las aplicaciones LoC debido a que se tratarán de grabados con mayor profundidad pero menor ancho, es decir, serán los parámetros asociados a la mejor resolución del proceso de fabricación.

Como síntesis de los datos de las gráficas mostradas anteriormente para cada sustrato, en la tabla 1 se muestran las razones de aspecto logradas con las combinaciones de tiempo de pulso y fluencia.

Tabla 1. Mejores razones de aspecto para los diferentes sustratos. Los superíndices indican el valor de fluencia utilizada.

Materiales	Duración del pulso láser			
	5.8 ms	1.28 ms	261 μs	28.8 μs
PMMA	23% ¹	20% ¹	12% ⁴	10% ²
PDMS	11% ¹	11% ²	12% ²	8% ³
PLA	11% ¹	16% ²	18% ²	15% ²
Loctite 3525	3% ²	4% ²	3% ³	8% ³
PET	4% ²	1% ^{2,3}	N/A	N/A

¹@739kW/cm², ²@672kW/cm², ³@554kW/cm², ⁴@405kW/cm²

De esta forma se puede concluir que el material con el que se logra una mayor resolución en los grabados es el PMMA que, a diferencia del PET dada la baja razón de aspecto (23% vs 4%, respectivamente), la deformación de su superficie es mínima y por lo tanto, inútil.

Como prueba de concepto se eligió la configuración para la mayor razón de aspecto obtenida (máxima fluencia y tiempo de pulso de 5.8ms para PMMA) para grabar los diferentes sustratos usando el diseño de un circuito interdigitado. El resultado se muestra en la figura 3.12.

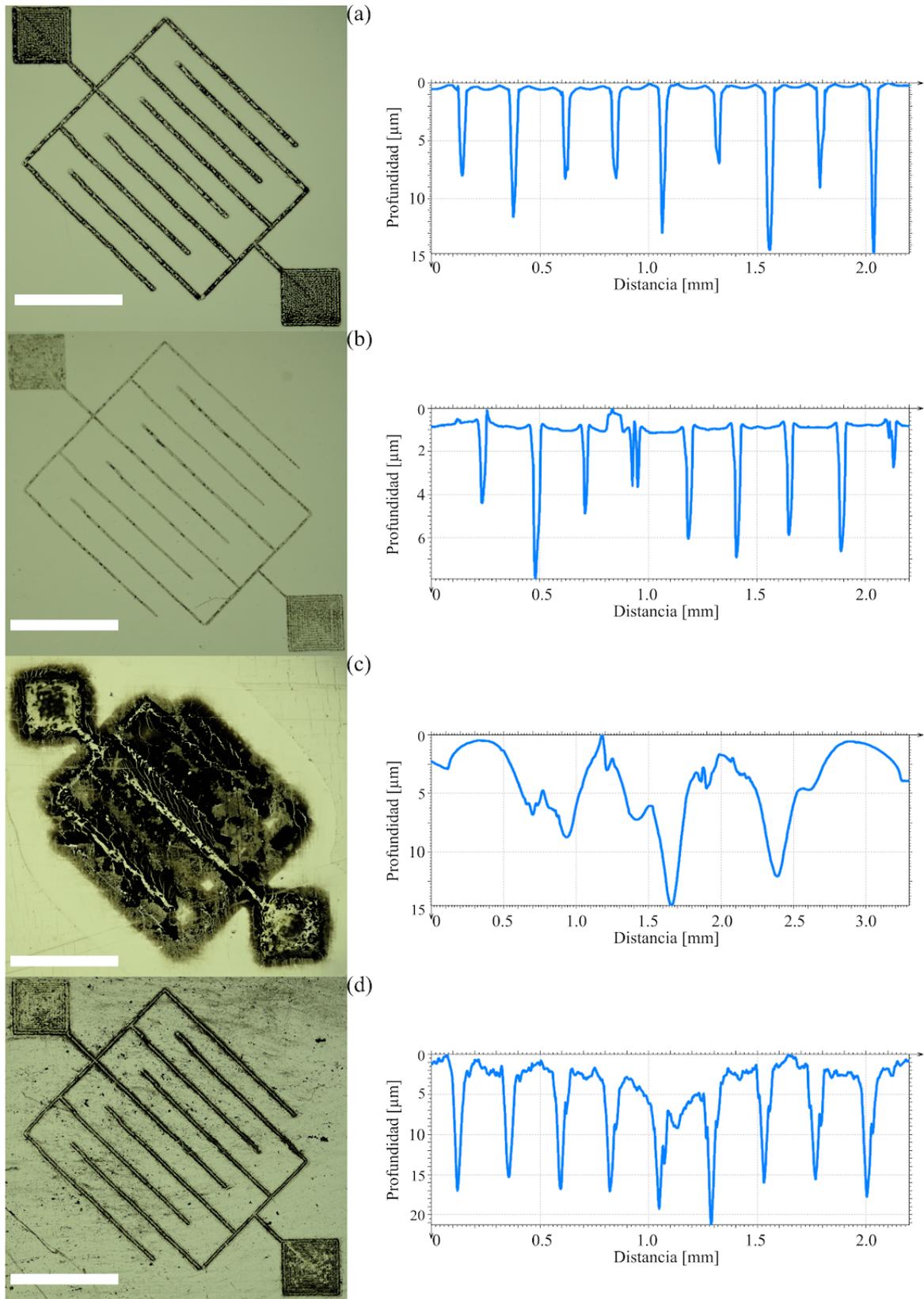


Figura 3.12. Comparación de grabados hechos en diferentes sustratos y sus respectivos perfiles
 Sustrato: (a) PMMA, (b) PDMS, (c) PLA, (d) Loctite. Barra de escala 1mm

ii. Control de profundidad y rugosidad

Una vez elegido el mejor sustrato y establecidos los parámetros con la mejor razón de aspecto, se buscó una manera de aumentar la profundidad de los grabados pues muchas de las aplicaciones que requieren de un molde maestro precisan de un volumen específico para sus canales y esto se logra controlando la profundidad de los mismos. Con esta idea, una vez grabada una región del sustrato, se repitió el proceso de recubrimiento, se alineó y con los mismos parámetros, se grabó sobre esa misma región en un área menor.

Con esa repetición del proceso, se obtuvo un aumento de la profundidad en la región previamente grabada y se observó que el aumento lineal de la profundidad dependía del número de repeticiones hechas, lo cual demuestra que se tiene el control de la profundidad en regiones específicas del sustrato según el número repeticiones del proceso hechas y además, se comprobó además que la rugosidad de la región en la que se repitió el grabado disminuye como se muestra en la figura 3.13.

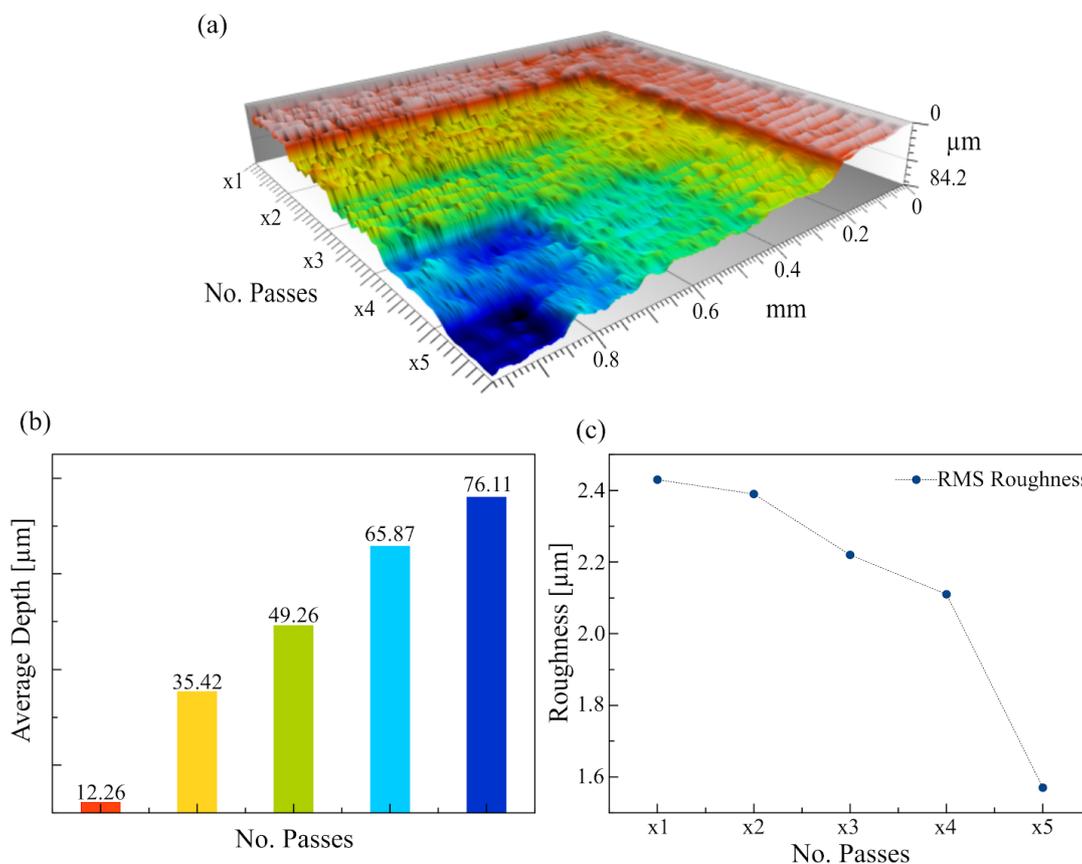


Figura 3.13. (a) Escaneo 3D de la región grabada. (b) Profundidad promedio de la región grabada según el número de repeticiones. (c) Reducción de la rugosidad

Con los resultados anteriores podemos entonces definir los parámetros más convenientes según la aplicación del diseño que se fabricará ya que se tiene un amplio rango de anchos, profundidades y geometrías para diferentes sustratos. Un ejemplo del resultado que se puede obtener se muestra en la figura 3.5c con un arreglo de pozos que sirvieron de reservorios de material conductor para la fabricación de microelectrodos .

4. Aplicaciones específicas para LoC

Una vez caracterizado el equipo, se ofreció como una herramienta de manufactura sustractiva y que fue ampliamente usada para la fabricación de moldes para diferentes aplicaciones. Además se capacitó a diferentes personas para su operación con lo que su uso fue llevado a diferentes aplicaciones como la modificación de superficies. A continuación se describen los servicios de fabricación de diferentes estructuras y cuyas aplicaciones están enfocadas en para el desarrollo de dispositivos LoC.

a. Manufactura sustractiva: micrograbados, moldes para litografía suave y sus aplicaciones:

i. Microelectrodos

En dispositivos electrónicos tales como sensores y biosensores, los microelectrodos son útiles y necesarios para obtener una señal de elementos no metálicos tales como células o analitos biológicos. En el de los biosensores para evitar cualquier tipo de bioactividad, los microelectrodos están hechos de materiales inertes como plata, oro, platino, acero inoxidable o pasta de carbón y son usados en aplicaciones como voltamperometría, amperometría o medición de impedancia.

La ablación láser se utilizó como una técnica para producir microcanales en sustratos de PMMA con diferentes geometrías. Estos microcanales fueron llenados con un material conductor que al secarse, adquirieron su forma y geometría particulares y posteriormente fueron caracterizados geométrica y eléctricamente. Para validar el proceso de fabricación de estos microelectrodos, se fabricaron en diferentes geometrías, tamaños y materiales conductivos (como se muestra en la figura 4.1) y fueron probados por amperometría y medición de impedancia.

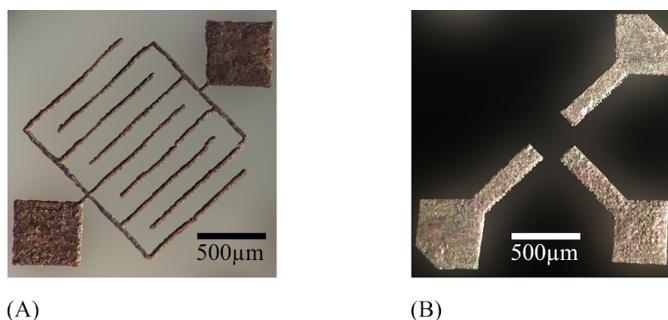


Figura 4.1. Ejemplos de microelectrodos: a) arreglo interdigitado de electrodos de pasta de carbón para aplicaciones de medición de impedancia. b) arreglo de tres electrodos para aplicación de voltamperometría.

Con esta técnica se produjeron electrodos de pasta de carbón y plata para diseñar un sensor de glucosa como se mostró en el trabajo [50]

ii. Microfluídica

El uso de chips microfluídicos tiene como una de sus principales aplicaciones, el desarrollo de chips para cultivo celular para el estudio de microambientes celulares.

Se fabricó un molde cuyo diseño está basado en el trabajo de [51] donde se biomimetiza un lóbulo de hígado compuesto por dos canales interconectados cada uno por pequeñas rendijas. En dicho trabajo el molde maestro fue realizado con métodos fotolitográficos pero en nuestro caso se buscó validar el método de fabricación descrito en la sección anterior utilizando un sustrato de PMMA con nuestro equipo láser.

El molde fabricado con nuestro proceso se muestra en la figura 4.2a y a partir de ese molde, por medio de un proceso de doble réplica con PDMS se obtuvo un chip microfluídico funcionalizado.

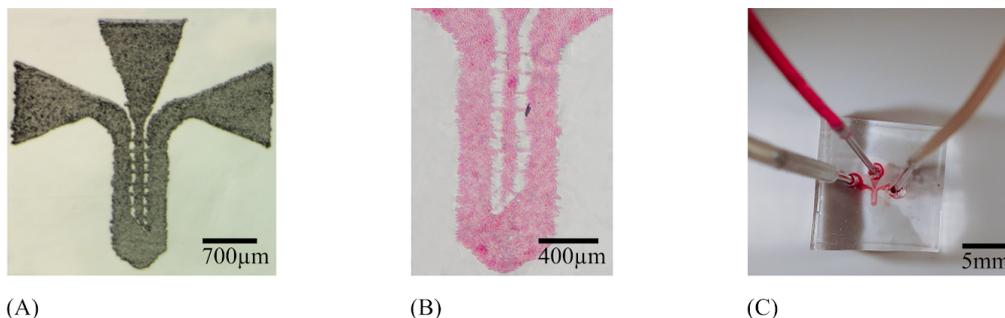


Figura 4.2. a) Molde de PMMA con un diseño de dos entradas y una salida. B) Microcanal de PDMS con líquido con colorante para la validación de sellado. C) Dispositivo microfluídico.

iii. Micropatrones para crecimiento celular regional selectivo

Para la investigación biomédica y el desarrollo de plataformas de ingeniería de tejidos basadas en polímeros, el crecimiento regional selectivo tiene gran relevancia debido a que las células son altamente sensibles a las restricciones mecánicas y geométricas de su entorno sin embargo, por las condiciones de los métodos clásicos de cultivo celular (superficies planas plásticas o de vidrio) muchos de esos estímulos mecánicos se pierden.

Estudios han mostrado que el confinamiento espacial a través de microestructuras como microcanales y micropozos pueden promover las interacciones célula-célula y polarizar las células en el sustrato [52] por lo tanto se ha buscado que con técnicas de microingeniería se modifiquen las propiedades a escalas subcelulares de los sustratos para cultivo celular buscando mimetizar las condiciones de ambientes in vivo [53]

Es por ello que el equipo de microfabricación resultó ser una herramienta de gran utilidad ya que por la resolución, el control de características como el tamaño y la geometría en las formas de los micropatrones fabricados, las células adaptan su forma a la geometría del microambiente que las rodea. También se observó que la adhesión celular mejoraba por la

presencia de nanodominios de carbono dentro de los canales grabados como resultado de la ablación con láser [44].

En grabados hechos sobre PDMS se hizo un cultivo de células hepáticas C9 teñidas con marcadores YAP (Yes-associated protein) / TAZ (Tafazzin), proteínas que dependiendo de dónde se encuentren en la célula se puede saber si ésta reaccionó a cambios externos tales como rigidez o confluencia. Células dentro de los micropozos grabados mostraron YAP/TAZ en el citoplasma lo cual es señal de proliferación celular mientras que las células fuera de los pozos mostraban YAP/TAZ en núcleo.

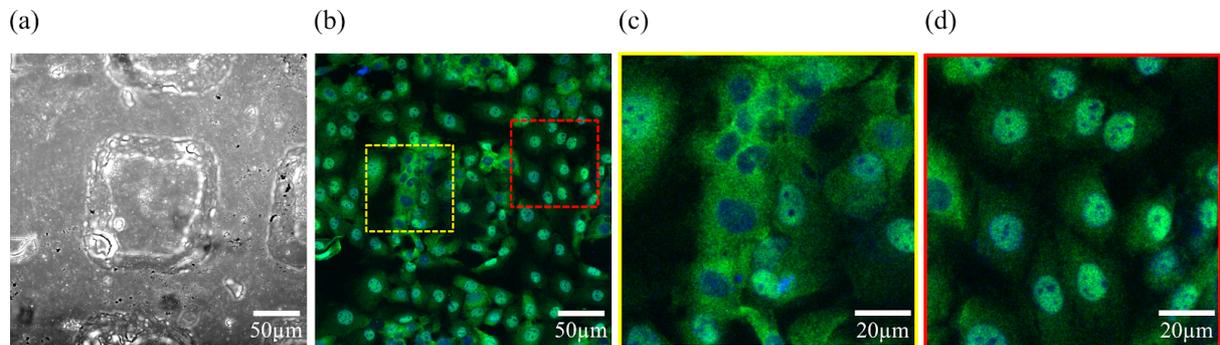


Figura 4.2. (a) Micrografía de campo claro que muestra un micropozo cuadrado. (b) Células C9 regionalizadas cultivadas en PDMS microestructurado con grabados. (c) Como respuesta al confinamiento espacial las células muestran presencia de YAP/TAZ (en verde) en el citoplasma indicando proliferación. (d) Células fuera del micropozo que muestran YAP/TAZ en el núcleo ya que está localizada con la señal azul correspondiente a DAPI.

iv. Sellos para impresión por microcontacto

Se fabricaron moldes de PMMA con líneas y círculos de diferente área y con profundidades de 50 μ m que fueron replicados con PDMS para obtener los sellos, posteriormente los sellos fueron incubados con Colágena tipo I a temperatura ambiente y la colágena fue transferida a sustratos de PDMS de distinta rigidez aplicando presión uniforme durante 5 minutos. Células HepG2 y hepatocitos primarios de rata fueron sembrados en los sustratos impresos con colágena para comprobar que el material transferido promovía el arreglo celular.

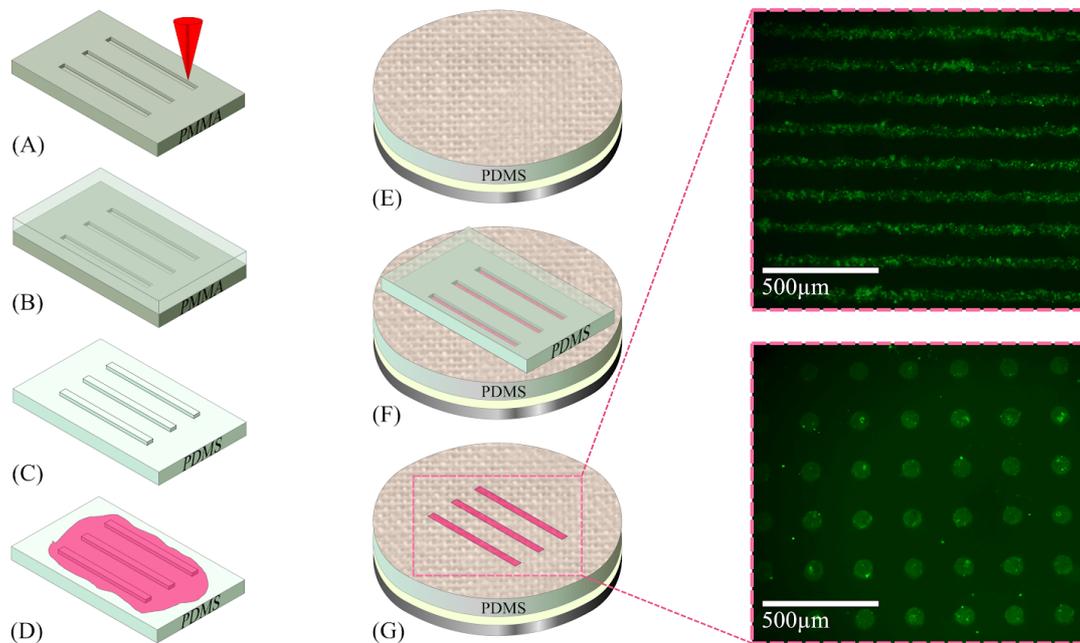


Figura 4.3 (a) Proceso fabricación del molde maestro con el patrón del sello. (b) y (c) Obtención de la réplica para el sello de PDMS. (d) Incubación del sello con colágena tipo I. (e) Funcionalización del sustrato. (f) Impresión por microcontacto de colágena tipo I. (g) Arreglo celular gracias al material transferido.

También se probaron sellos hechos a partir de moldes fabricados por técnicas de fotolitografía pero sorpresivamente las impresiones resultantes de los sellos hechos a partir de moldes fabricados con nuestro equipo resultaron en mejores transferencias. Los resultados fueron publicados en el trabajo [54]

v. Guías de onda poliméricas

Las guías de onda son dispositivos capaces de conducir luz a través de trayectorias específicas por lo que resultan útiles para aplicaciones LoC debido a que pueden transmitir señales a partes específicas del chip. Las guías de onda funcionan debido a una diferencia de índices de refracción entre el núcleo y el recubrimiento lo que produce que la luz viaje a través del núcleo debido al efecto de reflexión total interna.

Se fabricaron moldes en PMMA con diferentes geometrías que fueron replicadas con PDMS. Como las características ópticas del PDMS cambian según la proporción entre polímero y agente entrecruzante, se eligieron diferentes proporciones para fabricar los componentes de la guía de onda con lo que se obtuvieron guías de onda poliméricas como se muestran en la figura 4.4.

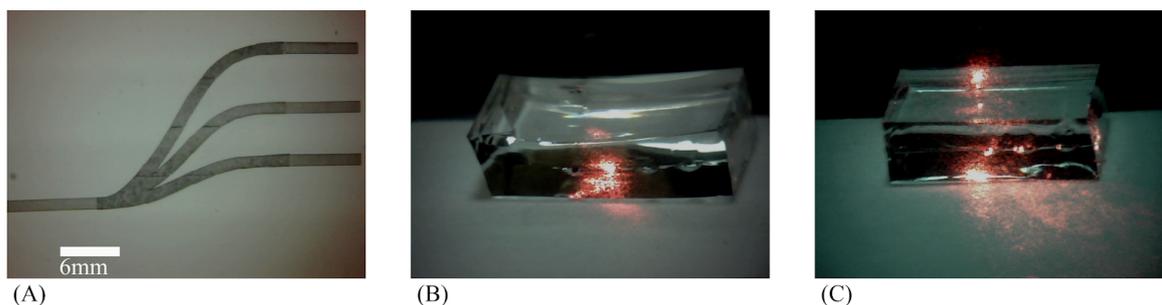


Figura 4.4. (a) Grabado de un multiplexor hecho en PMMA. Según el ángulo de entrada, se puede elegir la guía de salida (b y c).

Los resultados y la caracterización de estas guías de onda fueron publicadas en el trabajo [55].

b. Modificación superficial de materiales

Además de ser una útil herramienta de microfabricación, anteriormente se demostró que era posible modificar superficialmente diferentes materiales con resultados muy diferentes; obtener nanodominios de carbón por ablación selectiva de PDMS [56], modificación de películas de bismuto [57] y fabricación de rejillas de difracción por sinterización de carbón y por incandescencia inducida [45], [46]. Dos trabajos importantes se realizaron utilizando formas alotrópicas de carbón; reducción de óxido de grafeno y formación controlada de nanodominios de carbono embebidos en PDMS.

i. Reducción de Óxido de grafeno (rGOx)

La reducción de óxido de grafeno con el uso de tecnología Lighscribe estaba limitada a geometrías circulares [58] sin embargo, la versatilidad del control de geometrías en 2D proporcionado por la actualización del CNC permitió obtener resultados exitosos de reducción de óxido de grafeno.

Para caracterizar el proceso de reducción, se realizaron grabados de 2mm x 2mm en GO depositado en sustratos de vidrio. Los resultados obtenidos fueron interesantes debido a que en primer lugar observó un cambio de color muy notorio del material antes y después de ser grabado: de color ámbar a gris “metálico”. Mediante espectroscopía FTIR se observó que la intensidad de las bandas asociadas con grupos funcionales de oxígeno disminuyeron considerablemente con la intensidad, la cual es una señal de que en efecto hubo reducción [59]. Por otra parte la espectroscopía Raman mostró una disminución en el corrimiento Raman de las bandas D y G, un resultado consistente con la literatura [60] para una transición de mayor a menor grado de oxidación. Además de que hubo un incremento en la razón I_D/I_G asociado al desorden estructural de la red del GOx [61]

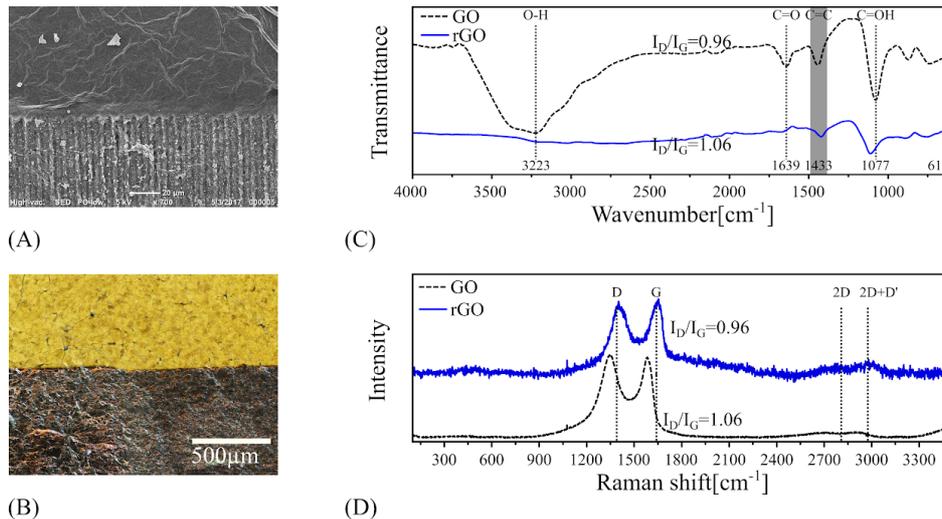


Figura 4.5. (a) Imagen de microscopía SEM de la región con y sin grabado. (b) Micrografía por microscopía óptica que muestra el cambio de color de la zona con y sin grabado. (c) Espectroscopía FTIR. (d) Espectroscopía Raman

ii. Formación controlada de nanodominios de carbono embebidos en PDMS

El grabado directo de PDMS utilizando recubrimientos de nanopartículas de carbono produce nanodominios embebidos por debajo de la superficie del polímero debido a que son resultado de la combustión producida por la ablación y por lo tanto no es posible retirarlos. Se observó que el color de la fluorescencia puede ser sintonizable según sea el tipo de recubrimiento utilizado y la potencia y longitud de onda del láser de excitación. Se utilizaron dos tipos de nanotubos de carbono; de pared simple y multipared y fulerenos C60 como recubrimiento. los datos se muestran en la tabla 2 [44]

Tabla 2. Longitud de onda de emisión para cada material de recubrimiento cuando es excitado con dos láseres a mínima (I_m) y máxima (I_M) potencia.

Materiales	Longitud de onda emitida [nm]			
	λ_{em} @ 325nm		λ_{em} @ 405nm	
	I_m	I_M	I_m	I_M
Nanotubos de pared simple	509	509	512	528
Nanotubos multipared	476	474	583	583
Fulerenos C60	547	547-690-810	606	460

Estas propiedades pueden ser adecuadas para aplicaciones en microscopía donde es necesario utilizar nanopuntos fluorescentes localizados sin embargo, la presencia de los nanodominios y su alta autofluorescencia puede ser un factor limitante en aplicaciones de cultivo celular debido a que las señales de inmunofluorescencia podrían ser opacadas por esas señales.

5. Conclusiones y trabajo a futuro

La comprensión de los procesos físicos involucrados en el proceso de fabricación en el que está basado el funcionamiento de nuestro equipo, es fundamental para poder saber las aplicaciones en las que puede tener un impacto como herramienta de microfabricación.

La instrumentación aplicada para la actualización del equipo fue muy importante y necesaria ya que debido a la implementación de una versión más eficiente de CNC redujo el tiempo de fabricación (de más de 18 horas a tan solo 4 horas para diseños completamente grabados), con el nuevo arreglo en la plataforma XY se aumentó el área de grabado (de 144mm² a 1875mm²), se continuó con la filosofía de uso de software libre que además tiene un gran auge debido a la popularidad de la impresión 3D ya que un gran número de personas contribuyen día con día en la mejora del software de control numérico computarizado.

Por otra parte, se demostró que conociendo el funcionamiento de los componentes electrónicos y mecánicos, se puede dejar a un lado la dependencia de software y hardware de los fabricantes pues en concreto, en el caso de los motores, Thorlabs proporciona hardware y software propios pero cuyo costo es casi tan alto como el del componente y además resulta ser de uso restrictivo pues no está diseñado para el control que uno desearía tener (CNC, por ejemplo). En el caso de la OPH, fue satisfactorio y muy ilustrativo ver cómo se conjunta la electrónica y la óptica para desarrollar un sistema muy complejo pero que al final, si se entiende su funcionamiento (y se tiene la paciencia para hacerlo), es casi intuitivo pensar en distintas aplicaciones que se le pueden dar más allá de para lo que fue diseñada en un principio y que indirectamente, se propone una alternativa a la reutilización de componentes “chatarra” a través de la ingeniería inversa.

La estandarización del proceso de recubrimiento de los sustratos tuvo un gran impacto debido a que permitió aplicar el proceso de ablación a plásticos transparentes sin necesidad de láseres de alta potencia con lo que se pidió una patente con número de expediente MX/a/2017/002707.

La caracterización del proceso de fabricación fue fundamental para conocer la repercusión de los parámetros de potencia de láser y tiempo de pulso en las características de los grabados en cada uno de los materiales con lo que se pudo determinar que el PMMA fue el mejor material para obtener los grabados con mayor razón de aspecto y además al encontrar que repitiendo el proceso sobre una región previamente grabada se aumentó la profundidad y se redujo la rugosidad del material dio lugar a que la aplicación de los grabados se extendiera para la fabricación de canales para microfluídica, reservorios para materiales conductores para obtener microelectrodos, moldes para guías de onda poliméricas, sellos para técnicas de impresión por microcontacto, o la estructuración de material para regionalizar el crecimiento de células o modificar químicamente otro tipo de materiales.

Usar el equipo para ofrecer servicios de fabricación y sobre la marcha ampliar sus aplicaciones fue también todo un aprendizaje. Comprender las diferentes aplicaciones en las que serían utilizados los grabados, las necesidades de las personas y las características necesarias según los experimentos que se deseaban hacer fue un aprendizaje que no se ve en ninguna clase y que en lo personal ha sido la mejor forma de aprender física y sus implicaciones y aplicaciones.

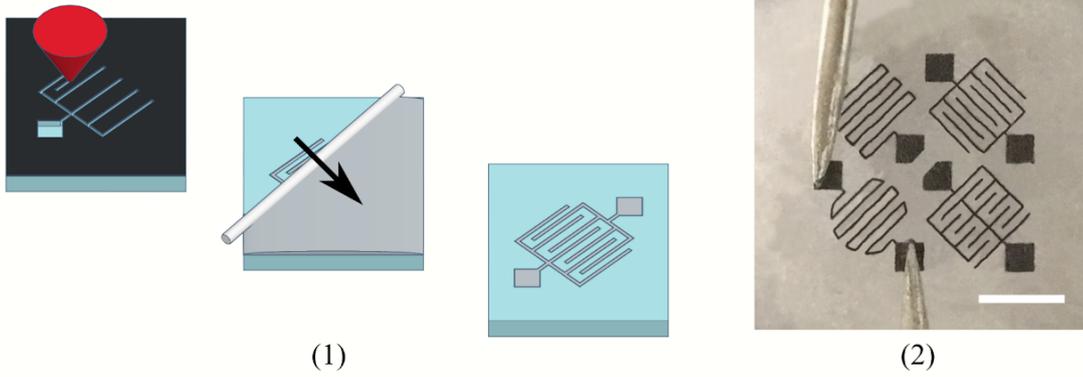
“Ser un técnico operador de un equipo” cambia totalmente de significado cuando se suma un factor de gran peso llamado “interdisciplinariedad” ya que pone a prueba todo de sí; la capacidad de entender nuevos conceptos, habilidad de proponer o sugerir cambios para asegurar el mejor resultado para la aplicación o función de lo que se fabricará. Es ahí donde sale la formación de físico pues después de haber cursado tantas materias de diferentes áreas, va cayendo el veinte poco a poco y se relacionan cosas, fenómenos, efectos, resultados. Todo se complementa.

Con la gran variedad de resultados y aplicaciones que se obtuvieron a partir de éste trabajo se está desarrollando un equipo comercial de microfabricación por manufactura aditiva y sustractiva, el cual incluirá además de la toda la instrumentación ya mencionada, en el mismo eje Z se añadirá una OPH de Blu-Ray que cuenta con un diodo láser violeta de 405nm con el que se hace el proceso de manufactura aditiva a partir de polimerización de resinas fotosensibles por impresión directa con láser y cuya caracterización, implementación e integración está en su última fase de prototipo y los avances están publicados en el trabajo más reciente [62].

(a)



(b)



(c)

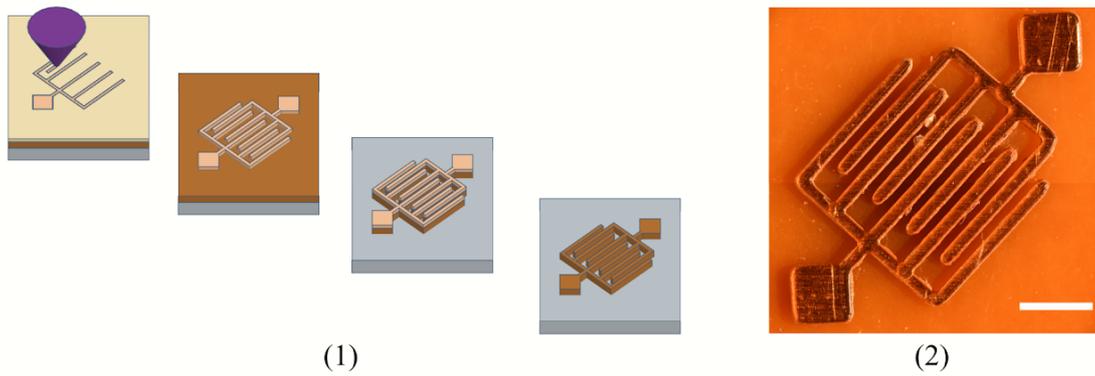


Figura 5.1. (a) Prototipo en fase final. (b) Fabricación de microelectrodo a partir de manufactura sustractiva. (c) Fabricación de microelectrodo a partir de manufactura aditiva. Barras de escala: (b2) 500 μ m y (c2) 1mm

Referencias:

- [1] A. Manz, N. Graber, and H. . Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1–6, Jan. 1990.
- [2] P. S. Dittrich and A. Manz, "Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery.," *Nature reviews. Drug discovery*, vol. 5, no. 3, pp. 210–218, Mar. 2006.
- [3] S. Gupta, K. Ramesh, S. Ahmed, and V. Kakkar, "Lab-on-Chip Technology: A Review on Design Trends and Future Scope in Biomedical Applications," *International Journal of Bio-Science and Bio-Technology*, vol. 8, no. 5, Oct. 2016.
- [4] K. . Oh, "Lab-on-chip (LOC) devices and microfluidics for biomedical applications," in *MEMS for Biomedical Applications*, Elsevier, 2010, pp. 150–171.
- [5] Y. Du *et al.*, "Mimicking liver sinusoidal structures and functions using a 3D-configured microfluidic chip.," *Lab on a chip*, vol. 17, no. 5, pp. 782–794, Feb. 2017.
- [6] K. Rennert *et al.*, "A microfluidically perfused three dimensional human liver model.," *Biomaterials*, vol. 71, pp. 119–131, Dec. 2015.
- [7] D. Yoon No, K.-H. Lee, J. Lee, and S.-H. Lee, "3D liver models on a microplatform: well-defined culture, engineering of liver tissue and liver-on-a-chip.," *Lab on a chip*, vol. 15, no. 19, pp. 3822–3837, Oct. 2015.
- [8] A. O. Stucki *et al.*, "A lung-on-a-chip array with an integrated bio-inspired respiration mechanism.," *Lab on a chip*, vol. 15, no. 5, pp. 1302–1310, Mar. 2015.
- [9] J. U. Lind *et al.*, "Instrumented cardiac microphysiological devices via multimaterial three-dimensional printing.," *Nature materials*, vol. 16, no. 3, pp. 303–308, Mar. 2017.
- [10] D. Huh, G. A. Hamilton, and D. E. Ingber, "From 3D cell culture to organs-on-chips.," *Trends in cell biology*, vol. 21, no. 12, pp. 745–754, Dec. 2011.
- [11] E. W. Esch, A. Bahinski, and D. Huh, "Organs-on-chips at the frontiers of drug discovery.," *Nature reviews. Drug discovery*, vol. 14, no. 4, pp. 248–260, Apr. 2015.
- [12] S. N. Bhatia and D. E. Ingber, "Microfluidic organs-on-chips.," *Nature biotechnology*, vol. 32, no. 8, pp. 760–772, Aug. 2014.
- [13] J. C. McDonald *et al.*, "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane).," *Electrophoresis*, vol. 21, no. 1, pp. 27–40, Jan. 2000.
- [14] E. Primiceri, M. S. Chiriaco, R. Rinaldi, and G. Maruccio, "Cell chips as new tools for cell biology--results, perspectives and opportunities.," *Lab on a chip*, vol. 13, no. 19, pp. 3789–3802, Oct. 2013.
- [15] Y. Xia and G. M. Whitesides, "SOFT LITHOGRAPHY," *Annual Review of Materials Science*, vol. 28, no. 1, Aug. 1998.
- [16] M. C. Gower, "Industrial applications of laser micromachining.," *Optics express*, vol. 7, no. 2, pp. 56–67, Jul. 2000.

- [17] F. Krujatz, A. Lode, J. Seidel, T. Bley, M. Gelinsky, and J. Steingroewer, "Additive Biotech-Chances, challenges, and recent applications of additive manufacturing technologies in biotechnology.," *New biotechnology*, vol. 39, no. Pt B, pp. 222–231, Oct. 2017.
- [18] D. J. Guckenberger, T. E. de Groot, A. M. D. Wan, D. J. Beebe, and E. W. K. Young, "Micromilling: a method for ultra-rapid prototyping of plastic microfluidic devices.," *Lab on a chip*, vol. 15, no. 11, pp. 2364–2378, Jun. 2015.
- [19] T.-C. Chen and R. Bruce, "Fundamentals of Laser Ablation of the Materials Used in Microfluidics," in *Micromachining Techniques for Fabrication of Micro and Nano Structures*, InTech, 2012.
- [20] J. C. McDonald and G. M. Whitesides, "Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices.," *Accounts of chemical research*, vol. 35, no. 7, pp. 491–499, Jul. 2002.
- [21] T. Kaufmann and B. J. Ravoo, "Stamps, inks and substrates: polymers in microcontact printing," *Polymer Chemistry*, vol. 1, no. 4, 2008.
- [22] E. Bou Chakra, B. Hannes, G. Dilosquer, C. D. Mansfield, and M. Cabrera, "A new instrument for automated microcontact printing with stamp load adjustment.," *The Review of scientific instruments*, vol. 79, no. 6, p. 064102, Jun. 2008.
- [23] L. A. Coldren, S. W. Corzine, and M. L. Mašanović, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits: Coldren/Diode Lasers 2E*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [24] H. Sun, *A Practical Guide to Handling Laser Diode Beams*. Springer Netherlands, 2013.
- [25] J. Krüger and W. Kautek, "Ultrashort Pulse Laser Interaction with Dielectrics and Polymers," in *Polymers and Light*, Springer Berlin Heidelberg, 2002, pp. 247–290.
- [26] R. Klein, *Laser Welding of Plastics: Materials, Processes and Industrial Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [27] P. . Karthik, A. . Himaja, and S. P. Singh, "Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives," *Carbon letters*, vol. 15, no. 4, Oct. 2014.
- [28] A. ~A Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nat. Mater.*, vol. 10, p. 569, 2009.
- [29] S. Osswald, K. Behler, and Y. Gogotsi, "Laser-induced light emission from carbon nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 7, 2006.
- [30] T. Shinozaki, T. Ooie, T. Yano, J. P. Zhao, Z. Y. Chen, and M. Yoneda, "Laser-induced optical emission of carbon plume by excimer and Nd: YAG laser irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 197–198, Sep. 2002.
- [31] C. Schulz *et al.*, "Laser-induced incandescence: recent trends and current questions," *Applied Physics B*, vol. 83, no. 3, Jun. 2006.
- [32] T. Noguchi, K. Suizu, and K. Nagayama, "Laser ablation of a thin carbon layer deposited on a polymer substrate by Nd: YAG laser," *Applied Surface Science*, vol. 197–198, Sep. 2002.

- [33] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 32, no. 14, Jul. 1999.
- [34] S. Amoruso *et al.*, "Characterization of laser ablation of solid targets with near-infrared laser pulses of 100fs and 1ps duration," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 13, Apr. 2006.
- [35] W. . Harp, J. . Dilwith, and J. . Tu, "Laser ablation using a long-pulsed, high-fluence, CW single-mode fiber laser," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 198, no. 1–3, Mar. 2008.
- [36] G. D. Mahan, H. S. Cole, Y. S. Liu, and H. R. Philipp, "Theory of polymer ablation," *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 24, Dec. 1988.
- [37] X. Liu, D. Du, and G. Mourou, "Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 33, no. 10, Oct. 1997.
- [38] E. A. Rohlffing, "Optical emission studies of atomic, molecular, and particulate carbon produced from a laser vaporization cluster source," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 89, no. 10, Nov. 1988.
- [39] M. Anselment, R. S. Smith, E. Daykin, and L. . Dimauro, "Optical emission studies on graphite in a laser/vaporization supersonic jet cluster source," *Chemical Physics Letters*, vol. 134, no. 5, Mar. 1987.
- [40] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, "Optical emission studies of species in laser-produced plasma from carbon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 12, Jun. 1997.
- [41] S. Wang, L. Hu, B. Zhang, D. Zhao, Z. Wei, and Z. Zhang, "Electromagnetic excitation of nano-carbon in vacuum.," *Optics express*, vol. 13, no. 10, pp. 3625–3630, May 2005.
- [42] K. Suizu and K. Nagayama, "High-Velocity Carbon Plume Generated by Nd: YAG Laser for Thin Carbon Film Deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. Part 1, No. 2A, Feb. 2002.
- [43] M. Hautefeuille *et al.*, "New perspectives for direct PDMS microfabrication using a CD-DVD laser.," *Lab on a chip*, vol. 13, no. 24, pp. 4848–4854, Dec. 2013.
- [44] M. González-Vázquez and M. Hautefeuille, "Controlled Solvent-Free Formation of Embedded PDMS-Derived Carbon Nanodomains with Tunable Fluorescence Using Selective Laser Ablation with A Low-Power CD Laser," *Micromachines*, vol. 8, no. 10, Oct. 2017.
- [45] M. Hautefeuille *et al.*, "Utilization of a digital-versatile-disc pickup head for benchtop laser microfabrication.," *Applied optics*, vol. 51, no. 8, pp. 1171–1177, Mar. 2012.
- [46] L. Cabriales, M. Hautefeuille, G. Fernández, V. Velázquez, M. Grether, and E. López-Moreno, "Rapid fabrication of on-demand high-resolution optical masks with a CD-DVD pickup unit.," *Applied optics*, vol. 53, no. 9, pp. 1802–1807, Mar. 2014.

- [47] K.-C. Fan, C.-L. Chu, J.-L. Liao, and J.-I. Mou, "Development of a high-precision straightness measuring system with DVD pick-up head," *Measurement Science and Technology*, vol. 14, no. 1, Jan. 2003.
- [48] M. Shinoda and H. Nakatani, "Analysis of focusing error signals by differential astigmatic method under off-center tracking in the land-groove-type optical disk," *Optical Review*, vol. 22, no. 2, Apr. 2015.
- [49] G. P. Agrawal and N. K. Dutta, "Laser Structures and Their Performance," in *Semiconductor Lasers*, Springer US, 1991, pp. 180–230.
- [50] J. López-Aparicio *et al.*, "Use of a CD laser pickup head to fabricate microelectrodes in polymethylmethacrylate substrates for biosensing applications.," *Biomedical microdevices*, vol. 19, no. 1, p. 5, Mar. 2017.
- [51] Y. Nakao, H. Kimura, Y. Sakai, and T. Fujii, "Bile canaliculi formation by aligning rat primary hepatocytes in a microfluidic device.," *Biomicrofluidics*, vol. 5, no. 2, p. 22212, Jun. 2011.
- [52] C. Strehmel, H. Perez-Hernandez, Z. Zhang, A. Löbus, A. F. Lasagni, and M. C. Lensen, "Geometric Control of Cell Alignment and Spreading within the Confinement of Antiadhesive Poly(Ethylene Glycol) Microstructures on Laser-Patterned Surfaces," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 1, no. 9, Sep. 2015.
- [53] M. Théry, "Micropatterning as a tool to decipher cell morphogenesis and functions.," *Journal of cell science*, vol. 123, no. Pt 24, pp. 4201–4213, Dec. 2010.
- [54] L. Escutia-Guadarrama *et al.*, "Fabrication of low-cost micropatterned polydimethyl-siloxane scaffolds to organise cells in a variety of two-dimensional biomimetic arrangements for lab-on-chip culture platforms.," *Journal of tissue engineering*, vol. 8, p. 2041731417741505, Dec. 2017.
- [55] D. Pérez-Calixto *et al.*, "Fabrication of large all-PDMS micropatterned waveguides for lab on chip integration using a rapid prototyping technique," *Optical Materials Express*, vol. 7, no. 4, Apr. 2017.
- [56] J. C. C. Alcántara, M. Cerda Zorrilla, L. Cabriales, L. M. L. Rossano, and M. Hautefeuille, "Low-cost formation of bulk and localized polymer-derived carbon nanodomains from polydimethylsiloxane.," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 6, pp. 744–748, Mar. 2015.
- [57] A. R. Contreras, M. Hautefeuille, A. E. García, O. O. Mejia, and M. A. C. López, "Inexpensive laser-induced surface modification in bismuth thin films," *Applied Surface Science*, vol. 336, May 2015.
- [58] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.," *Nature communications*, vol. 4, p. 1475, 2011.
- [59] C. Hu *et al.*, "One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide," *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 1, 2011.

- [60] K. N. a. Kudin . Ozbas, B. b. ., Schniepp, H. C. b. ., Prud'homme, R. K. b. ., Aksay, I. A. b. ., Car, R. a, "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 36–41, 2006.
- [61] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, "Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy.," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 368, no. 1932, pp. 5355–5377, Dec. 2010.
- [62] A. Cruz-Ramírez *et al.*, "Progress on the Use of Commercial Digital Optical Disc Units for Low-Power Laser Micromachining in Biomedical Applications," *Micromachines*, vol. 9, no. 4, Apr. 2018.