



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS CON PROPIEDADES MECÁNICAS Y
ÓPTICAS MODULABLES POR POLIMERIZACIÓN POR ABSORCIÓN DE DOS
FOTONES.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
AARÓN CRUZ RAMÍREZ

TUTOR PRINCIPAL
MATHIEU CHRISTIAN A. HAUTEFEUILLE
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, ABRIL 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. MARTYNYUK OLEKSANDR
Secretario: DRA. MEJÍA URIARTE ELSI VIOLETA
1 er. Vocal: DR. HAUTEFEUILLE MATHIEU CHRISTIAN ANNE
2 do. Vocal: DRA. NAVARRETE MONTESINOS MARGARITA
3 er. Vocal: DR. PÉREZ ALCÁZAR PABLO ROBERTO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIO NACIONAL DE SOLUCIONES BIOMIMÉTICAS PARA
DIAGNÓSTICO Y TERAPIA (LANSBIODYT), FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

TUTOR DE TESIS:

MATHIEU HAUTEFEUILLE

FIRMA

(Segunda hoja)

Agradecimientos

El autor agradece a:

- La Facultad de Ciencias y a su directora la Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach por su apoyo.
- Al Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para el Diagnóstico y terapia LaNSBioDyT por sus instalaciones y el apoyo ofrecido para la realización experimental de este trabajo.
- Al Laboratorio de Dispositivos de Fibras Ópticas a cargo del Dr. Juan Hernández Cordero del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a la doctora Mildred S. Cano Velázquez por la caracterización de las muestras mediante la técnica de interferometría Fabry-Perot de fibra óptica.
- Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE_ICAT_UNAM y a la doctora Selene Rubí Islas Sánchez por la caracterización de las muestras mediante la técnica de espectroscopía de dispersión Raman.

Índice

Resumen	4
1. Introducción	5
1.1 Motivación	5
1.2 Antecedentes	5
1.2.1 Manufactura aditiva	5
1.2.2 Nanolitografía láser sin máscaras	7
1.2.3 Polímeros	10
1.2.4 Resinas fotosensibles	11
1.3 Objetivos	12
2. Estado del arte útil al proyecto	14
2.1 Polimerización por absorción de dos fotones	14
2.2 Grado de conversión	15
2.3 Propiedades mecánicas de los polímeros	16
2.4 Índice de refracción de los polímeros	18
3. Desarrollo experimental	19
3.1 Diseño y fabricación de estructuras	19
3.2 Determinación de la resina fotosensible a utilizar	22
3.3 Determinación de los intervalos de los parámetros de fabricación para la resina fotosensible	23
3.4 Determinación de intervalos de dosis para la fabricación de estructuras	23
3.5 Diseño de estructuras para caracterización química, óptica y mecánica	25
3.5.1 Arreglo para determinar parámetros de fabricación	25
3.5.2 Estructuras para caracterización química, mecánica y óptica	26
4. Caracterización de estructuras fotopolimerizadas	28
4.1 Geometría y dimensiones	28
4.1.1 Prueba CubeSweep para determinar los parámetros de fabricación	28
4.1.2 Verificación estructural por microscopía óptica	29
4.1.3 Caracterización de la altura por perfilometría	31
4.2 Caracterización química para la obtención del grado de conversión de polimerización	34
4.2.1 Procesamiento de los espectros registrados	34
4.2.2 Análisis de los espectros de nuestra resina polimerizada	37
4.2.3 Cálculo del grado de conversión a partir de los espectros	41
4.3 Caracterización mecánica para la obtención del módulo de Young de la resina en función de la dosis/polimerización	44
4.4 Caracterización óptica para la obtención del índice de refracción	48
4.4.1 Interferometría Fabry-Perot de fibra óptica	48
4.4.2 Análisis de interferogramas	49
4.4.2.1 Transformada Rápida de Fourier (FFT)	50
4.4.2.2 Rango Libre Espectral (FSR)	51
4.4.2.3 Simulación de espectros	53

5.	Correlación de propiedades físicas y químicas de la resina fotopolimerizada	55
5.1	Correlación DC- Dosis (SS y LP)	55
5.2	Correlación E-DC	57
5.3	Correlación n-DC	60
5.4	Correlación n-E	61
6.	Conclusiones	62
6.1	Trabajo a futuro	64
7.	Anexos	65
7.1	Programa de análisis de espectros Raman	65
7.2	Bibliografía	69

Resumen

La polimerización por absorción de dos fotones es una técnica de fabricación basada en la fotolitografía láser sin máscaras que permite estructurar resinas fotosensibles con geometrías 3D a partir de la exposición del material con energía en forma de luz y modificar las propiedades ópticas y mecánicas de las resinas variando la dosis de exposición [1] esto permite estructurar materiales poliméricos de forma localizada y la modulación de las propiedades físicas de la resina podría aprovecharse en el desarrollo de dispositivos y sensores ópticos (como lentes GRIN, rejillas de Bragg o sensores basados en fibras ópticas) o en aplicaciones biomédicas tales como dispositivos lab on a chip o andamios celulares biomiméticos los cuales son de gran interés en diferentes grupos de investigación.

Ante el gran potencial que presenta la modulación de propiedades físicas de las resinas fotosensibles en diversas áreas, aún no se conoce completamente la manera en que se correlacionan las propiedades mecánicas (módulo de Young), ópticas (índice de refracción) y químicas (grado de conversión) con la dosis de exposición, en este trabajo se busca dicha correlación a partir de la caracterización de la resina fotosensible IP-Q y microestructurada con el equipo *Photonic Professional GT+* de Nanoscribe. Mediante espectroscopía micro Raman se obtuvo el grado de conversión (DC) de la resina, por microindentación mecánica se estudió el cambio del módulo de Young (E) de bloques sólidos polimerizados a diferentes valores de dosis y con la técnica de interferometría Fabry-Perot se analizó el cambio del índice de refracción (n) del material, se compararon diferentes métodos para el cálculo de n .

Se exploró la posibilidad de encontrar una correlación entre el índice de refracción y el módulo de Young, obteniendo un factor de correlación de 0.39 el cual respalda los comportamientos observados; el aumento de dosis aumenta el grado de conversión del material y conforme éste aumenta, también lo hacen tanto el módulo de Young como el índice de refracción, sin embargo la relación está lejos de ser una función lineal pero cualitativamente muestra una correlación creciente positiva entre los valores DC , E y n .

1. Introducción

1.1 Motivación

La modulación de las propiedades mecánicas y ópticas de la resina fotosensible abre un amplio panorama en su implementación en aplicaciones tanto de investigación como de uso comercial debido a que el proceso de fabricación miniaturizado que ofrece la polimerización por absorción de dos fotones está recientemente en auge debido al amplio desarrollo de aplicaciones en ramas de gran interés como en la bioingeniería con el desarrollo de dispositivos lab/organ on a chip o en la fotónica con los sensores basados en fibras ópticas.

1.2 Antecedentes

En las últimas décadas, la microelectrónica evolucionó hacia la microtecnología incorporando una gran variedad de materiales y técnicas de fabricación que han permitido más aplicaciones de la materia a microescalas. Eso ha abierto el camino a una filosofía de prototipado rápido y de bajo costo que facilita el desarrollo tecnológico por *no-expertos* y fomenta la prueba rápida de ideas/diseños de todos tipos (al estilo coloquialmente denominado como “*falla temprano, falla barato*”). Esta tecnología requiere el desarrollo de cierto nivel de habilidad y conocimiento para desarrollar las técnicas que permiten este cambio de paradigma en microtecnología. A continuación se resumen las tecnologías que sirven de base para el presente proyecto.

1.2.1 Manufactura aditiva

La manufactura aditiva (MA) permite la fabricación por prototipado rápido de piezas con geometrías tridimensionales complejas a partir de “un proceso de unión de materiales usualmente hecho capa por capa y opuesta a la manufactura sustractiva, para fabricar piezas a partir de datos de modelos tridimensionales” definición establecida el 14 de enero de 2009 por parte de los dos organismos reguladores y de estandarización internacional más importantes; la Organización Internacional de Normalización y la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ISO y ASTM por sus siglas en inglés).

Los procesos de MA se clasifican según el proceso de depósito del material [2]

- **Inyección de aglomerante:** donde se inyecta selectivamente un líquido aglomerante para unir materiales en forma de polvo. Es posible elegir diferentes colores añadidos al aglomerante
- **Depósito por energía dirigida:** una fuente de energía térmica (usualmente láser) se enfoca para derretir materiales y fundirlos en la zona expuesta.
- **Extrusión de material:** el material (principalmente un polímero calentado) es depositado selectivamente a través de una boquilla u orificio. Es de los procesos más económicos y se ha usado para aplicaciones biológicas.
- **Inyección de material:** el material de construcción es depositado en forma de gotas selectivamente. Fotopolímeros y ceras son los principales materiales usados.

- **Cama de fusión de polvo:** una cama de polvo (metálico principalmente) es expuesta selectivamente por láser o por un haz de electrones y se fusiona el material por la energía térmica incidente. El proceso involucrado se llama sinterización.
- **Empalme de láminas:** un material en forma de láminas se empalma para formar un objeto cortando el empalme de láminas.
- **Fotopolimerización en tina:** un fotopolímero líquido contenido en una tina es expuesto selectivamente con luz que activa la polimerización. También es conocida como estereolitografía.

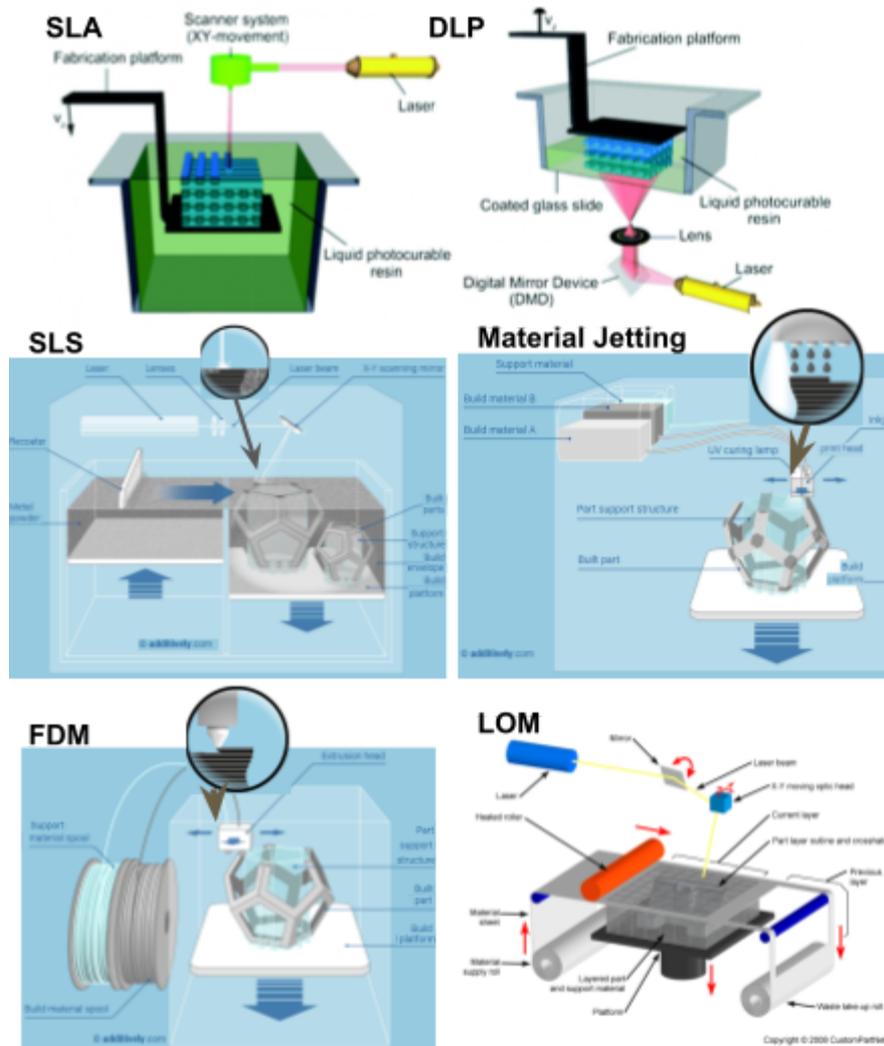


Figura 1. Diferentes tecnologías para la manufactura aditiva utilizando polímeros. [3-6]

Las primeras máquinas de MA utilizaron los procesos de estereolitografía, sinterización y extrusión de material pero los equipos comerciales surgieron a finales de la década de los 80 e inicios de los 90, debido a la entrada de las computadoras personales lo que permitió dirigir y controlar las máquinas así como diseñar y simular el proceso antes de la etapa de producción.

En los últimos años, el negocio de la MA ha tenido un crecimiento acelerado debido a diferentes factores dentro de los cuales se destaca una mayor accesibilidad y una mejor resolución. Por ejemplo, los equipos de fabricación resultan de bajo costo (como es el caso de las máquinas de

extrusión), los programas de diseño 3D son de fácil uso y de acceso gratuito o de bajo costo y existe la posibilidad de fabricar piezas o herramientas bajo demanda.

El costo total de la pieza fabricada por MA depende de cuatro factores principales: el costo del material utilizado, el costo del herramientaje utilizado, el costo del equipo y los costos generales, sin embargo, es posible comparar el costo total contra otros procesos de fabricación según el número de producción de piezas; para la MA el costo no depende del número de piezas producidas mientras que para el caso del moldeado por inyección de plásticos, los costos sólo son bajos mientras mayor sea el número de producción por lo que la MA es conveniente para áreas donde el número de producción es bajo y la resolución de la pieza final es muy alta (que cuenta con detalles muy pequeños) tales como la industria automotriz, la aeroespacial y recientemente la biomédica.

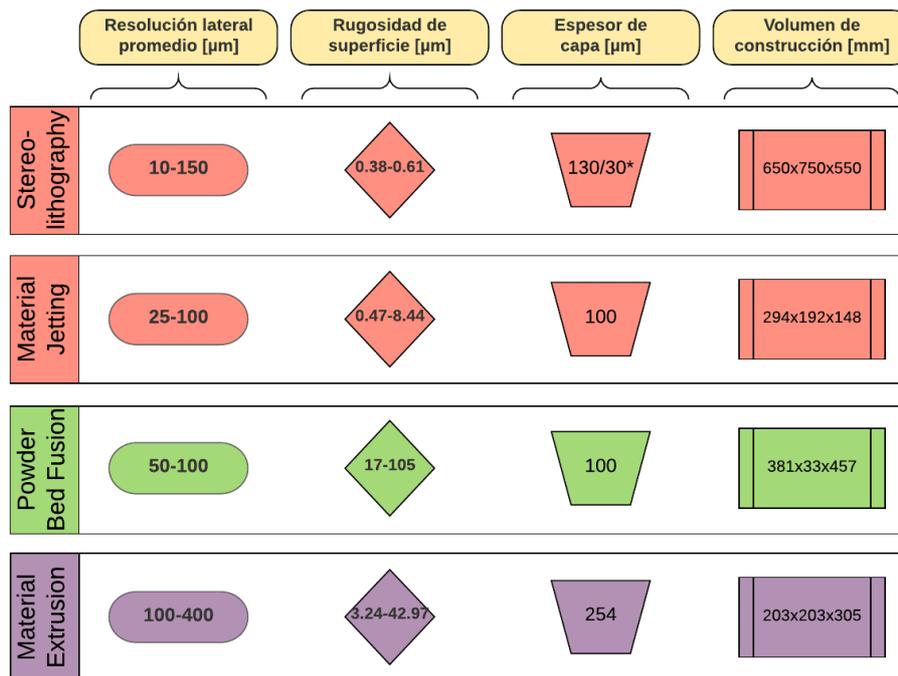


Figura 2. Comparativa de dimensiones para las diferentes tecnologías de manufactura aditiva.

Los procesos de MA basados en tecnologías láser (como es el caso de la estereolitografía) son los que ofrecen mayor resolución debido a los sistemas ópticos que utilizan ya que usualmente se cuentan con arreglos de lentes que permiten enfocar el láser en regiones muy pequeñas. Por otra parte, los materiales compatibles con este tipo de proceso son generalmente materiales poliméricos llamados resinas fotosensibles cuyas propiedades físicas se modifican cuando la luz (de una longitud de onda específica) interacciona con ellas, estructurándolas de forma muy localizada, por lo que las dimensiones resultantes son de muy alta resolución (micrométricas).

1.2.2 Nanolitografía láser sin máscaras

La fotolitografía consiste en la transferencia de patrones geométricos de resinas fotosensibles (diseñados en una máscara) a sustratos usualmente hechos de semiconductores a partir de la proyección de luz. Ésta es la técnica de fabricación utilizada principalmente en la industria de la electrónica, con ella han miniaturizado de los componentes electrónicos basados en semiconductores debido a que al aprovechar las propiedades de la luz y sistemas ópticos de alta

calidad, permiten transferir patrones a sustratos de silicio que, posteriormente luego de varios procesos de depósito de capas, dan lugar a componentes tales como transistores.

La fotolitografía láser sin máscaras (*maskless photolithography*) es una técnica de fabricación basada en fotolitografía que utiliza un haz láser enfocado directamente en la resina para polimerizarla en el punto focal del sistema óptico utilizado y mediante un arreglo mecánico u óptico desplazan el haz a lo largo de toda la región que se desea estructurar con el patrón en cuestión. En la región donde se enfoca el láser, se aprovecha un fenómeno óptico no lineal llamado proceso de absorción de dos fotones con el que se polimeriza resinas a escalas menores que 300nm [7] y en conjunto con sistemas de posicionamiento y desplazamiento de la muestra o del sistema de exposición permiten crear geometrías tridimensionales complejas. Debido a la resolución lograda se trata de un proceso de nanolitografía o de “alta resolución”.

Existen equipos comerciales que utilizan diferentes métodos de exposición sin máscaras por ejemplo:

- El equipo SF-100 XCEL de Intelligent Patterning LLC que cuenta con una fuente de arco de mercurio que mediante filtros permite elegir longitudes de onda específicas (bandas g, h, i) y mediante un dispositivo de microespejos digital (DMD) se genera el patrón que se proyecta en la resina. Utilizando objetivos de microscopio de 4x y 20x proyecta imágenes con resoluciones (aproximadas) de 5 y 1 micrómetros respectivamente. Además el equipo cuenta con una plataforma de 4 ejes: XYZ y giro en el plano XY, con el que se posiciona o alinea el sustrato a conveniencia. Debido a que el DMD tiene un tamaño de 1024x768 pixeles y con el sistema óptico, el área de estructuración está limitada por lo que para diseños grandes tienen que ser divididos en bloques. El equipo cuenta con una cámara CCD con la que puede observarse la muestra en tiempo real. En la figura 3 se muestran los componentes principales del sistema óptico del equipo.

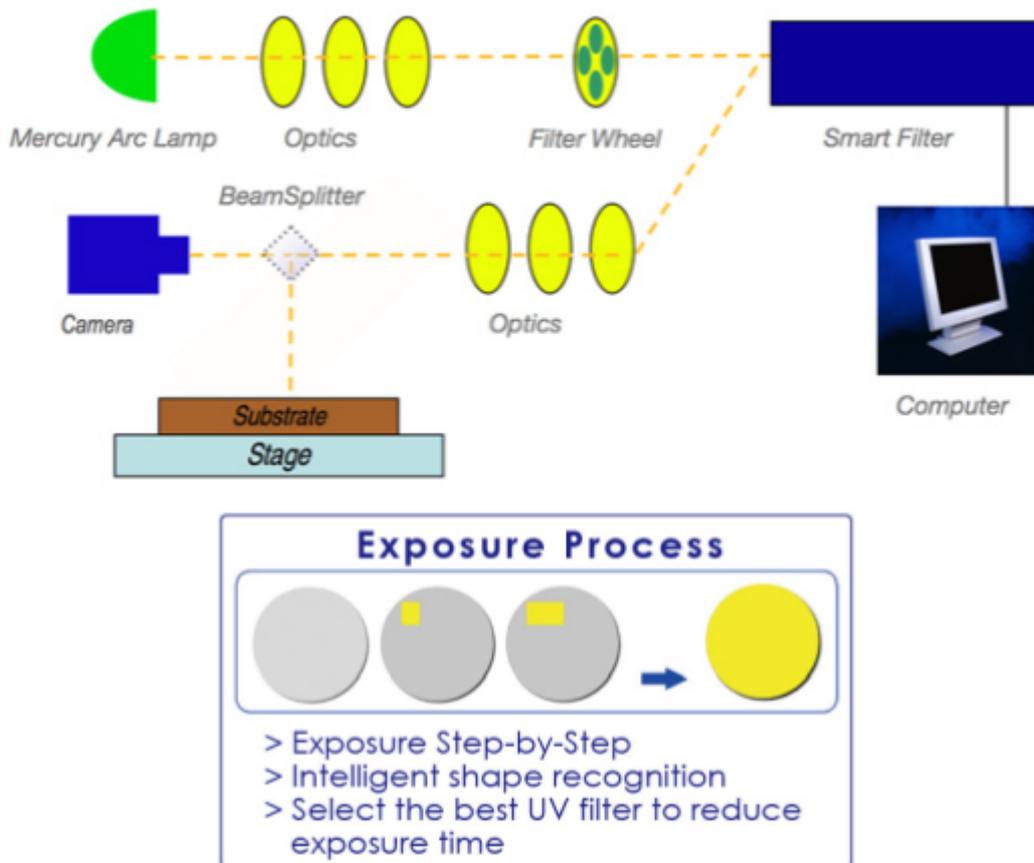


Figura 3. Diagrama de los componentes del equipo SF-100 XCEL de fotolitografía sin máscaras. [8]

Éste equipo presenta como principal ventaja el volumen de fabricación sin embargo se limita en la estructuración de materiales en 2.5D, es decir que no hay elementos sobresalientes (con diferencias en su altura) y se limita al espesor de la película de resina depositada.

- El equipo Photonic Professional GT+ de Nanoscribe cuyo diagrama simplificado se muestra en la figura 4, aprovecha la configuración de un microscopio invertido en el que una fuente láser infrarroja ($\lambda=780\text{nm}$) de femtosegundos (y repetición de 80MHz) es enfocada directamente en la resina fotosensible que está colocada en un soporte sobre dos plataformas motorizadas para desplazamiento grueso en el plano XY y fino en las direcciones XYZ (éste último es una plataforma piezoeléctrica con resolución de décimas de nanómetros) que permite la fabricación de estructuras en 3D. Además, cuenta con un sistema de espejos galvanométricos con los que se hace un barrido en un área que dependerá de los objetivos utilizados: 63x para alta resolución (líneas de $\sim 200\text{nm}$), 25x para estructuras mesoscópicas (volúmenes de algunos mm^3) y 10x permitiendo estructuras milimétricas en tiempos de fabricación menores del orden de algunas horas.

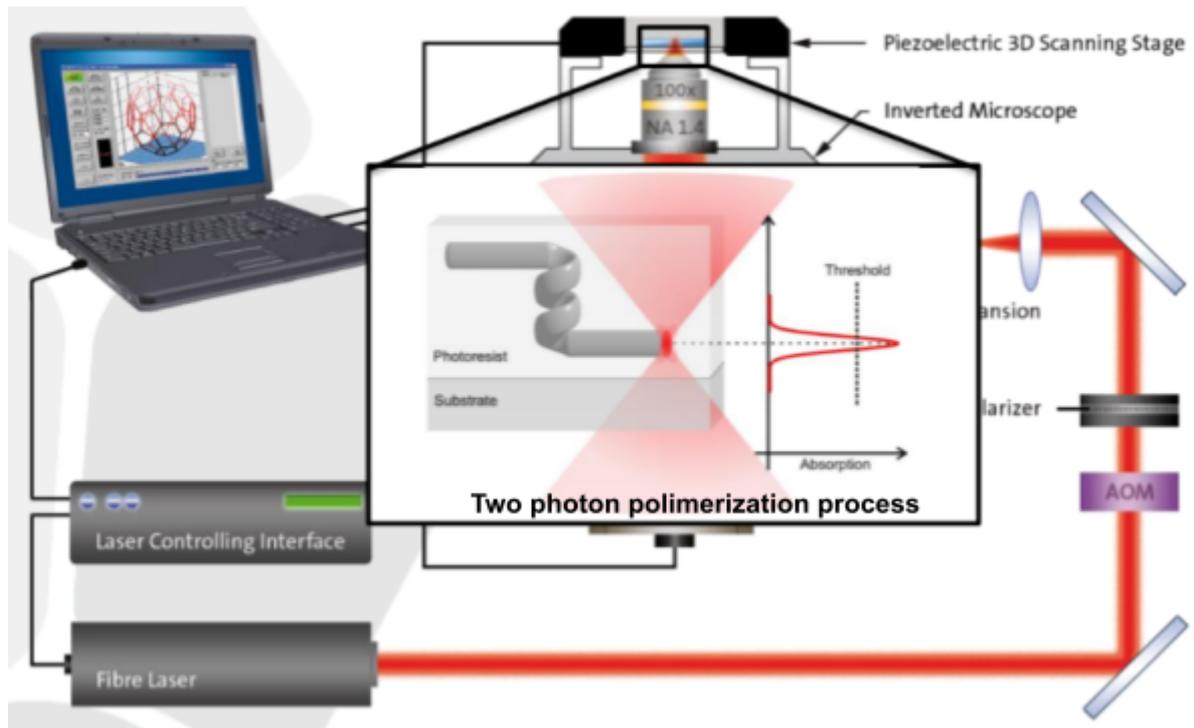


Figura 4. Diagrama de los componentes del equipo Photonic Professional GT. [1, 9]

Este equipo permite además variar la potencia del láser y la velocidad de barrido, parámetros clave en la dosis de exposición que influye directamente en la polimerización de la resina fotosensible. El proceso de polimerización que se utiliza con el equipo se describe en una sección posterior.

1.2.3 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por cadenas de monómeros los cuales están formados principalmente por átomos de carbono (en el caso de polímeros orgánicos) o por átomos distintos al carbono, principalmente silicio (polímeros inorgánicos).

Aunque en los polímeros las cadenas pueden enlazarse en paralelo y crear estructuras regulares, dada su gran longitud es altamente improbable que se alineen con regularidad y por lo tanto se deformen y empalmen unas con otras por lo que su estructura es amorfa.

La formación de los polímeros se da a partir de reacciones químicas en las que los monómeros se unen por enlaces covalentes, generando así cadenas de gran tamaño para que esto ocurra, los monómeros deben tener dos o más sitios de enlace para generar las cadenas y dado el número de sitios de enlace, pueden conformar redes moleculares lineales, ramificadas o entrecruzadas. El proceso en el que se generan las uniones de monómeros y las redes moleculares se llama polimerización. El entrecruzamiento de redes puede darse a partir de enlaces covalentes entre las cadenas por lo que son un factor de impacto en las características mecánicas del material. Dependiendo de la densidad de entrecruzamiento de la red polimérica, podemos determinar tres tipos de polímeros:

- Termoplásticos: sin entrecruzamiento de sus cadenas.
- Elastómeros: con una pequeña cantidad de entrecruzamiento.
- Durómeros (termoestables, o resinas): con una gran cantidad de entrecruzamiento.

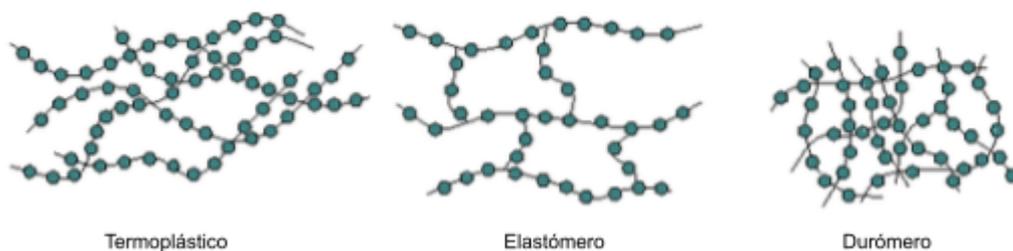


Figura 5. Tipos de polímeros y ejemplos de sus cadenas entrecruzadas.

Considerando la unión de los átomos de carbono enlazados uno a uno con su vecino más cercano, para el caso del cristal de diamante, la densidad de entrecruzamiento es máxima e igual a 1. Entonces, para los elastómeros, la densidad de entrecruzamiento relativa al diamante es de 10^{-4} a 10^{-3} mientras que para los durómeros es de 10^{-2} a 10^{-1} [7].

Los elastómeros y los durómeros son siempre amorfos debido a que es imposible hacer uniones regulares de sus redes poliméricas dado el proceso en el que son polimerizados y esta característica molecular da lugar a que sean materiales transparentes.

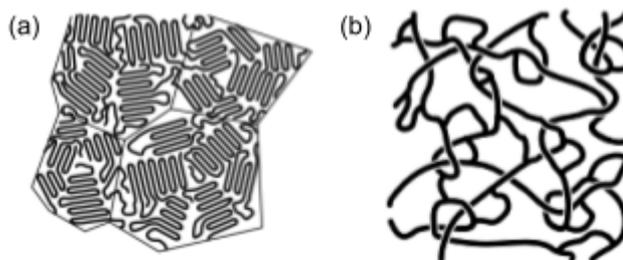


Figura 6. (a) Termoplástico semicristalino. (b) Durómero

1.2.4 Resinas fotosensibles

Las resinas fotosensibles son materiales poliméricos que cambian sus propiedades físicas cuando son expuestos a una región energética del espectro electromagnético (particularmente ultravioleta UV). Están compuestos por tres componentes principales:

- **Resina base:** un líquido compuesto por monómeros y oligómeros.
- **Fotoiniciador:** una molécula que crea especies reactivas (radicales libres, cationes o aniones) que intervienen en el proceso de polimerización.
- **Solvente:** permite esparcir la resina con mayor facilidad sobre el sustrato.

El cambio de estado físico que experimenta la resina al ser expuesta a luz UV se debe a un proceso de polimerización por adición la cual transcurre en tres etapas:

- **Iniciación:** Se crean radicales libres debido a la acción fotoquímica del fotoiniciador al ser expuesto a luz UV (particular al tipo de resina utilizada). Los radicales libres actúan sobre los monómeros formando monómeros activados.
- **Propagación:** Los monómeros activados se unen a otros monómeros formando cadenas activadas y el proceso ocurre en milésimas de segundo.

- **Terminación:** Ocurre cuando se acaba la actividad de las cadenas activadas y se detiene la formación del polímero ya que el cambio en el estado físico del material reduce la propagación.

La manera en que reaccione (cambio de estado) la resina al ser expuesta a la luz determinará su clase; positiva o negativa. Cuando una resina cambia de estado líquido a sólido se dice que es “negativa”. Ésto ocurre debido a que al ser expuesta a luz UV, se produce el entrecruzamiento de las cadenas presentes en la resina debido al fotoiniciador que la compone y lo cual incrementa el peso molecular del material reduciendo su solubilidad ante un solvente.

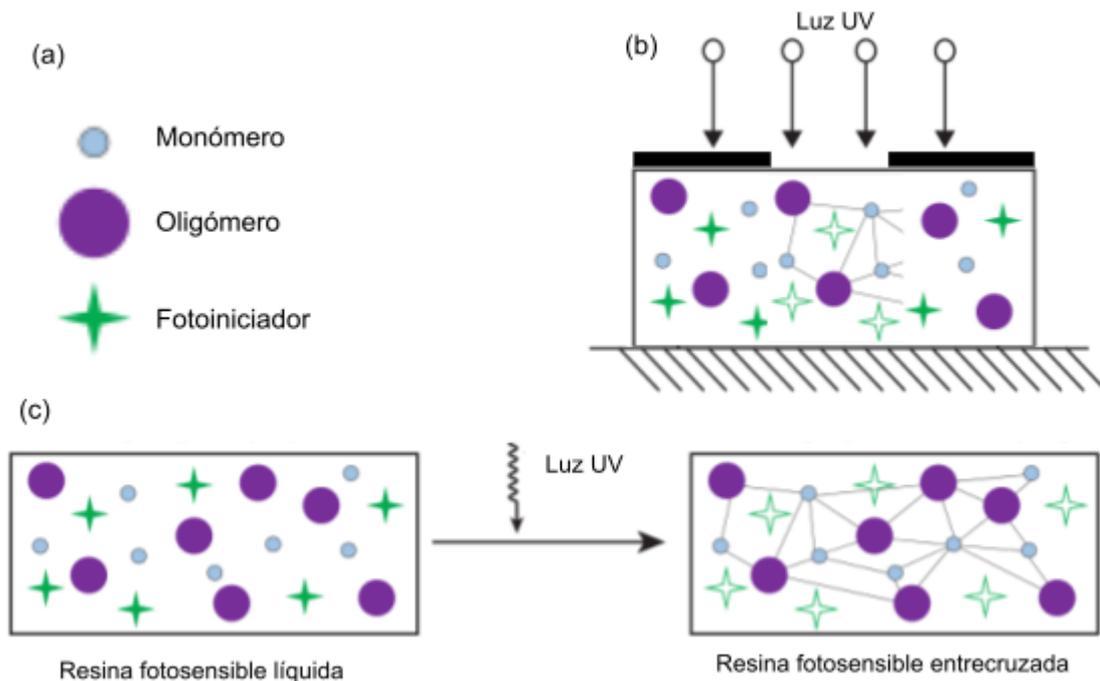


Figura 7. a) Composición de una resina fotosensible negativa. b) Entrecruzamiento debido a exposición de luz UV. c) Diferencias entre resina líquida y polimerizada. [10]

1.3 Objetivos

- Objetivo general

Estudiar el cambio de las propiedades ópticas y mecánicas de resinas fotosensibles inducido por el control de la dosis de exposición en el proceso de polimerización por absorción de dos fotones.

- Objetivos particulares

- Determinar el grado de polimerización en función de la dosis aplicada.
- Establecer la variación del módulo de Young de las resinas fotosensibles en función de la dosis aplicada.
- Identificar la variación del índice de refracción de las resinas fotosensibles en función de la dosis aplicada.

- Estudiar si existe una correlación entre las propiedades mecánicas y ópticas de las resinas como función del grado de polimerización debido a la dosis.
- Aprovechar los resultados anteriores para controlar la modulación del índice de refracción de forma local para el desarrollo de un dispositivo fotónico (como una lente GRIN o una rejilla de Bragg de largo periodo por ejemplo).
- Aprovechar los resultados anteriores para controlar la variación del módulo de Young para la fabricación de un dispositivo microestructurado integrando control de rigidez local.

Para cubrir los objetivos se siguió un plan de trabajo que se muestra en la figura 8, con el que a partir de determinar los parámetros clave en la polimerización del material, se realizó la caracterización de la resina para estudiar las propiedades físicas del material; Grado de conversión, Rigidez e Índice de refracción y comprobar la viabilidad de modular dichas propiedades para su aprovechamiento en alguna aplicación.

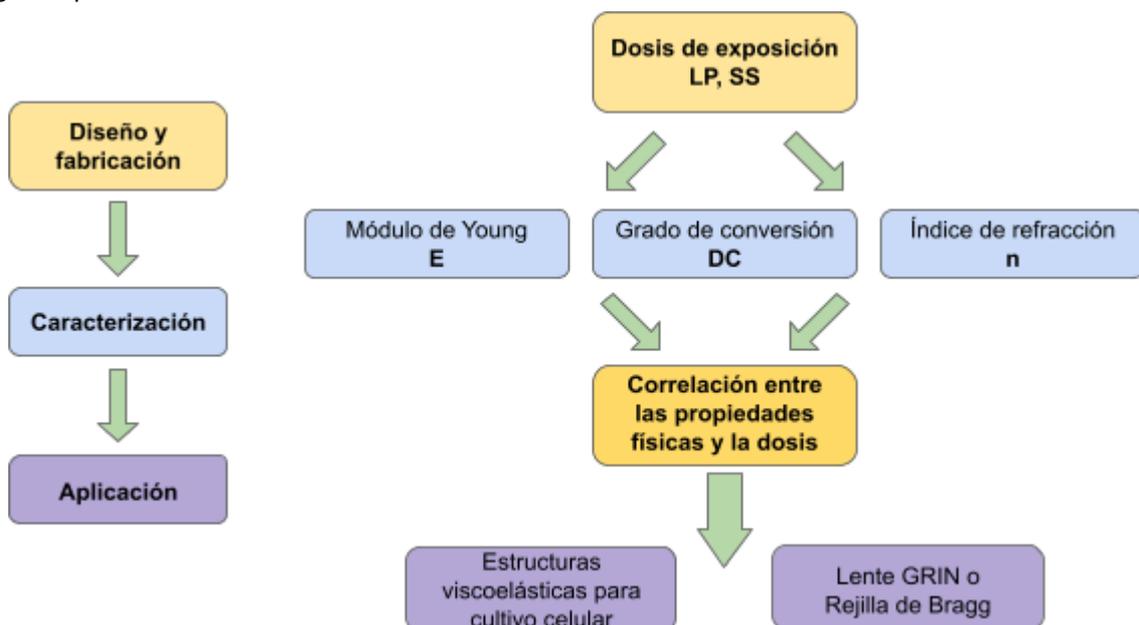


Figura 8. Flujo de trabajo del tema de investigación

2. Estado del arte útil al proyecto

2.1 Polimerización por absorción de dos fotones

La interacción entre la luz y la materia da lugar a diferentes fenómenos, tales como la reflexión, transmisión o la absorción. La absorción de luz (con energía suficiente) en resinas fotosensibles negativas propicia microscópicamente que el fotoiniciador libere radicales libres dando lugar al proceso de polimerización. Se dice que el proceso de absorción es lineal cuando la energía necesaria para producir dichos radicales libres es de la forma $E_1 = h\nu_1$, es decir que la energía necesaria es aportada por un solo fotón. En la fotolitografía este proceso ocurre excitando resinas fotosensibles con luz ultravioleta con una longitud de onda $\lambda < 390nm$ debido a que la longitud de onda utilizada determina la resolución de las estructuras fabricadas; a menor longitud de onda, se fabrican estructuras de menor tamaño (del orden de la longitud de onda incidente) y por lo tanto se logra una mayor resolución.

A inicios de la década de 1930, Maria Göppert-Mayer en su tesis doctoral predijo que era posible absorber la misma cantidad de energía cuando se hacen coincidir colectivamente dos fotones pero fue hasta la creación de los primeros láseres (a inicios de la década de 1960) cuando pudo ser comprobada su descripción teórica, dando lugar al campo de estudio de la óptica no lineal.

Existen fenómenos ópticos no lineales en los que es posible polimerizar una resina fotosensible irradiada por una fuente de luz con longitud de onda mayor (infrarroja $\lambda < 780nm$), es decir con menor energía que la que necesita para entrar a su estado de excitación (figura 9). Esto se debe a que es necesario utilizar una fuente luminosa con características particulares; un láser de alta intensidad, tiempo de repetición del orden de MHz y de pulsos del orden de femtosegundos.

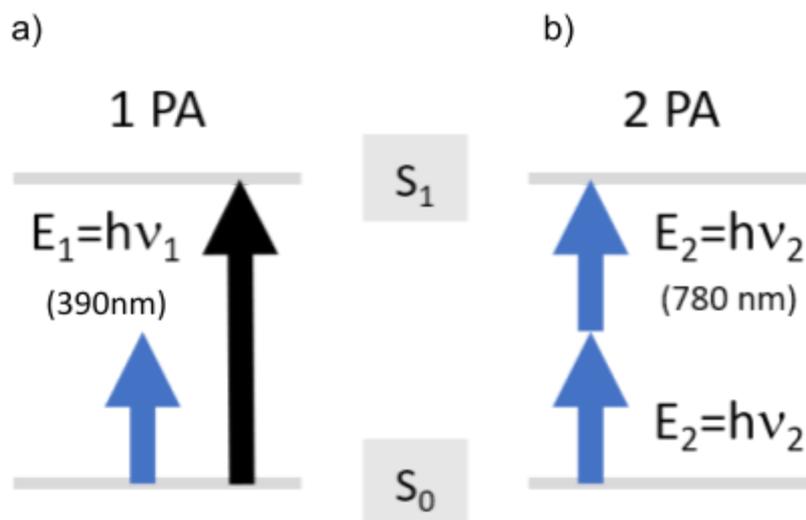


Figura 9. a) Diferencia entre procesos de absorción lineal (1PA) y absorción por dos fotones (2PA).

La combinación de todas estas características de la fuente de luz hacen que cuando el material absorbe un fotón de energía menor a la necesaria a un estado excitado, entre en un estado virtual (un estado energético intermedio que decae muy rápidamente) por lo que es necesario además de

irradiar rápidamente con fotones que eviten ese decaimiento que la luz se enfoque para crear una región de alta densidad de fotones para que la probabilidad de que el material absorba dos o más fotones en un mismo momento permita que la resina alcance un estado excitado desencadenando el proceso de polimerización.

La probabilidad (P_{mat}) de que el material absorba dos fotones es proporcional al cuadrado de la potencia óptica promedio (LP_{prom}) de la fuente luminosa por el tiempo de exposición (t) lo que a su vez es proporcional a la intensidad al cuadrado: $P_{mat} \propto LP_{prom}^2 * t \propto I^2$ [11].

Debido al perfil del haz láser (figura 10b) y la geometría que genera el sistema óptico que lo enfoca en la resina, la resina es polimerizada únicamente alrededor del foco de la lente en un volumen de forma elipsoidal llamado vóxel, cuyas dimensiones son submicrométricas [12].

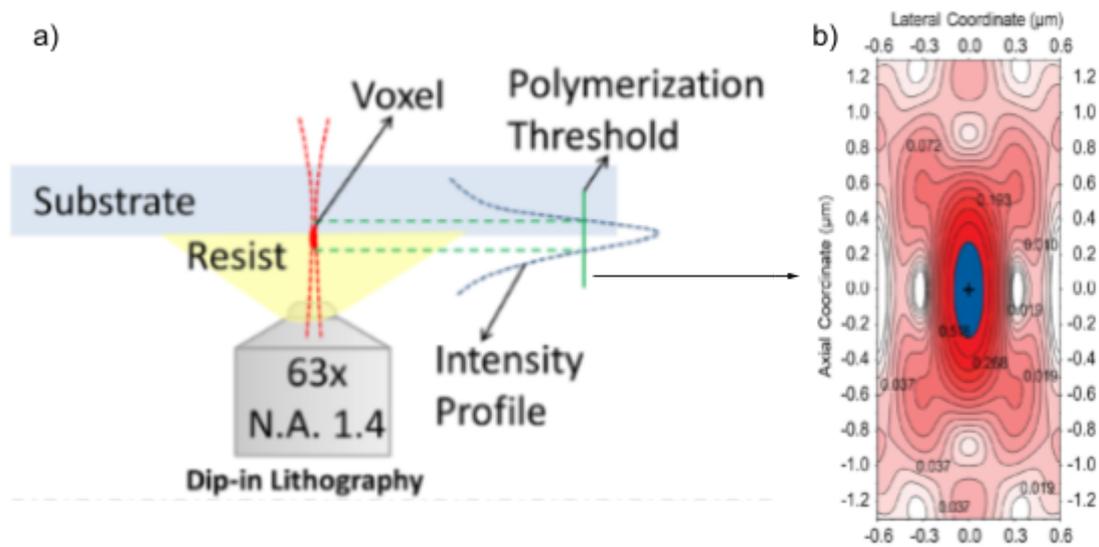


Figura 10. a) Diagrama de la configuración de impresión por inmersión y generación del vóxel.
b) Distribución espacial de la intensidad del haz láser en el punto focal. [1]

Existen trabajos en los que se ha estudiado la repercusión en las dimensiones del vóxel al modificar parámetros tales como potencia de láser, velocidad de escaneo y cinética de polimerización [12] además de que también se han estudiado las propiedades mecánicas de la resina polimerizada [13] y de estructuras con diferentes geometrías producidas con este método [14].

2.2 Grado de conversión

El grado de conversión (DC) para resinas fotopolimerizables basadas en acrilatos representa el número de uniones carbono-carbono consumidas durante el proceso de polimerización. Dado que las uniones $C=C$ componen las cadenas poliméricas de la resina la variación en su número repercute en la cantidad de entrecruzamiento entre ellas por lo que es el mayor afecta algunas de las propiedades físicas de la resina como su rigidez. Resulta ser una excelente medida cuantificable de la cantidad de materia efectivamente polimerizada en las resinas fotosensibles después del proceso de entrecruzamiento por exposición a la luz.

Para conocer el grado de conversión es necesario contar con una técnica que permita identificar químicamente la composición del material así como conocer cuantitativamente la cantidad de dichos elementos químicos en la materia que se caracteriza.

La espectroscopía Raman es una técnica que permite conocer modos vibracionales de las moléculas de los materiales y que permite determinar las uniones que nos interesa conocer, ya que haciendo incidir luz láser el material se excita en un estado virtual que decae en un modo vibracional excitado del material dando lugar a un fenómeno de esparcimiento. La luz se hace pasar a través de un monocromador y se captura en un fotodetector.

Mediante el análisis por microscopía Raman, se identifican bandas específicas que para las resinas, al tratarse de metacrilatos, se identifican los enlaces carbono-oxígeno ($\text{C}=\text{O}$ con banda centrada entre $1720\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$) así como los enlaces carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$ con banda centrada entre $1635\text{-}1642\text{ cm}^{-1}$) [15]. Entonces comparando las amplitudes de ambas bandas para cada dosis aplicada y con respecto a las de la resina sin polimerizar, permite cuantificar el grado de conversión de la resina polimerizada a cierta dosis como mostrado en la figura 11.

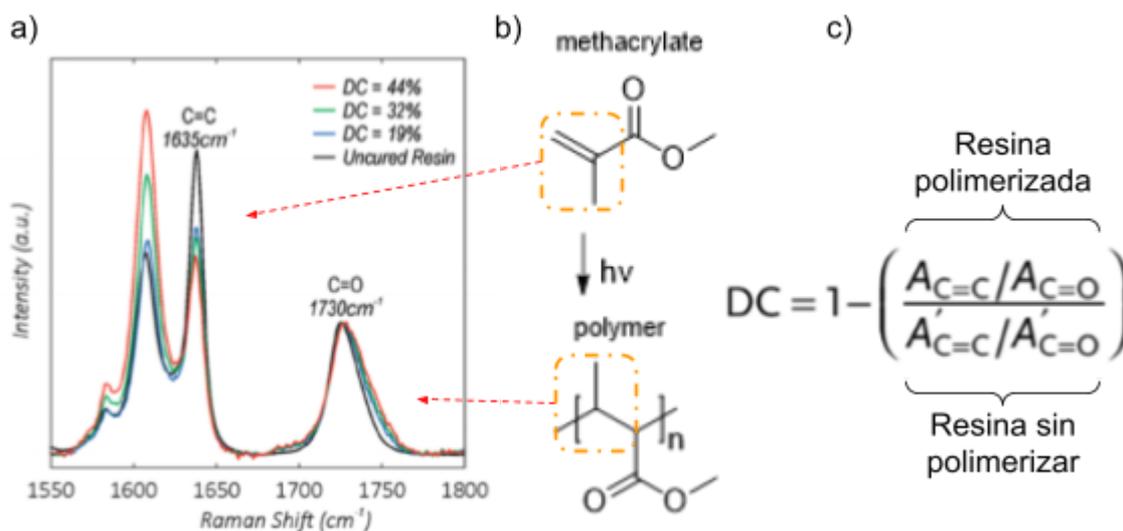


Figura 11. a) Espectros Raman de resina polimerizada con diferentes dosis. b) Cambio en los enlaces $\text{C}=\text{C}$ debido a la polimerización. c) Ecuación para calcular el grado de conversión; A corresponde a las amplitudes del espectro de la resina polimerizada y A' corresponde a las de la resina sin polimerizar. Tomado de [15]

2.3 Propiedades mecánicas de los polímeros

Las propiedades mecánicas de un material son aquellas que permiten describir qué tan rígido es, si es duro o suave (ductilidad), si puede ser comprimido o doblado (fuerza o resistencia) o cómo es su comportamiento según la carga a la que sea expuesto.

La fuerza o resistencia de un material es la cantidad de esfuerzo necesario que tiene que aplicarse al material para deformarlo y hay diferentes tipos según sea la manera en que se aplique dicho esfuerzo, por ejemplo, de compresión, estiramiento, torsión, flexión o impacto. Ejemplos de factores moleculares y estructurales que modifican la resistencia de los polímeros [16] son:

- Peso molecular; a menor peso molecular, menor cantidad de enlaces y por lo tanto mayor

movilidad de las cadenas poliméricas que reducen la fuerza del polímero.

- Entrecruzamiento; debido a que restringe el movimiento de las cadenas poliméricas por lo que a mayor entrecruzamiento, mayor la resistencia del material.
- Cristalinidad y morfología cristalina; dado que los enlaces intermoleculares debidas a las fases cristalinas son más significativas y aumentan la fuerza del material.
- Copolimerización, orientación molecular, materiales de relleno, mezcla de polímeros; estos casos involucran la mezcla de diferentes polímeros que en conjunto refuerzan al material.

Para determinar la ductilidad del material, se mide la deformación de su longitud según la cantidad de esfuerzo aplicado. El porcentaje de elongación a la ruptura se calcula midiendo el porcentaje de cambio de la longitud antes de la ruptura del material, por ejemplo, para las cerámicas los valores son menores al 1%. Para los metales entre 1 y 50%, para termoplásticos los valores son mayores al 100% y para plásticos termoestables valores menores al 5%.

Además, las variaciones en el ambiente o externas repercuten en el comportamiento mecánico del polímero, como son:

- Temperatura
- Tiempo, frecuencia y razón de esfuerzo y deformación aplicada
- Presión
- Amplitud de esfuerzo y deformación aplicada
- Tipo de deformación (de corte, de tensión, biaxial, etc.)
- Humedad.

A diferencia de los metales, las propiedades de los polímeros tienen una gran dependencia de la temperatura y al tiempo en el que el material es deformado [17]. Dicha dependencia como resultado un comportamiento viscoelástico, es decir que el material presenta el comportamiento de dos materiales diferentes;

- i. Un líquido viscoso cuya deformación depende tanto de la fuerza aplicada como del tiempo de respuesta además de que todo el trabajo hecho es disipado como calor, por lo que dicha deformación será de tipo plástica, es decir, irreversible o permanente.
- ii. Un sólido completamente elástico en el que la deformación es proporcional a la fuerza aplicada y todo el trabajo realizado se almacena como energía potencial por lo que la deformación es reversible o no permanente.

Entonces para determinar las características mecánicas de los materiales lo que se hace es analizar cómo se dan cambios en el tamaño o en la forma del material (deformación) debido a esfuerzos producidos por fuerzas que son aplicadas en él [16]. Se cuantifica la rigidez de un material conociendo su deformación según el esfuerzo aplicado en él para obtener un parámetro cuantificable de la mecánica del material de interés conocido como Módulo de Young (E). El módulo de Young o de elasticidad de un material se define como la razón entre el esfuerzo y la deformación de tensión en el régimen elástico.

Por ejemplo, existen polímeros que presentan valores de módulo de Young grandes pero se trata de materiales rígidos (figura 12 a), por otra parte polímeros elastómeros tienen valores bajos y son aquellos que tienen características como los de la goma (figura 12 c).

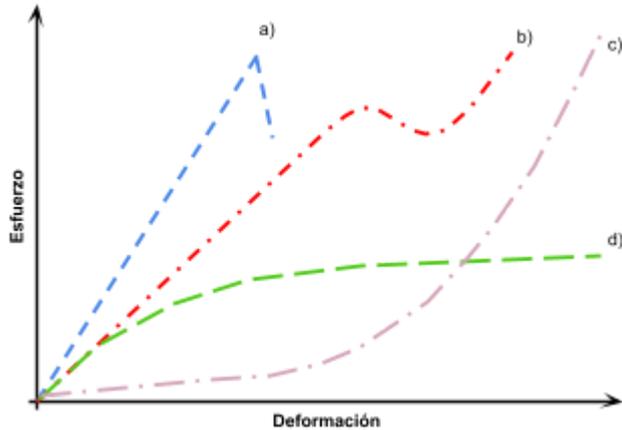


Figura 12. Comportamiento mecánico de los polímeros: tipos de respuesta esfuerzo-deformación.
a) Quebradizo, b) Semi-dúctil, c) Elastómero, d) Dúctil

En los materiales que nos interesan, el módulo de Young depende directamente del grado de polimerización y por lo tanto se propone entonces controlar la rigidez del material de forma local o global gracias a un control del grado de conversión que controlamos externamente por la dosis del láser empleado (combinación de potencia y tiempo de exposición).

2.4 Índice de refracción de los polímeros

El índice de refracción n , está directamente relacionado con la polarizabilidad de las moléculas del material por el número y movilidad de sus electrones. La polarizabilidad es función del peso molecular, el volumen y la densidad del polímero según la relación de Lorentz-Lorenz [18]:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{N_A \alpha}{3M} \rho_m$$

$$\rho_m = (M/N_A) \rho$$

- N_A : número de Avogadro
- M : peso molecular
- α : polarizabilidad molecular
- ρ_m : densidad de masa

Para el caso de materiales poliméricos, el índice de refracción también se ve modificado por la cantidad de cadenas entrecruzadas que a su vez dependerá del proceso de polimerización del material [19].

Cuando las resinas son expuestas a luz y son polimerizadas, su densidad aumenta y por ende su índice de refracción aumenta, lo cual permite observar las estructuras durante su fabricación pero eso también propicia distorsiones ópticas que influyen en el resultado final [17].

También se ha demostrado que existe una relación entre los parámetros de fabricación que determinan la dosis de exposición (potencia de láser y velocidad de barrido o tiempo de exposición) y el índice de refracción de la resina polimerizada [20]. Por lo tanto, se piensa que el control de la rigidez del material por control de la dosis láser mencionado antes será acompañado de un cambio del índice de refracción correspondiente. Será importante relacionar estos dos parámetros para poder caracterizar solamente uno de ellos en el futuro y facilitar la validación.

3. Desarrollo experimental

Para la fabricación de las estructuras que nos permitieron caracterizar las propiedades de la resina fotosensible se utilizó el equipo *Photonic Professional GT+* de marca Nanoscribe descrito anteriormente. Se utilizó resina IP-Q también del fabricante y se usaron sustratos de silicio. El flujo de trabajo para la fabricación de las estructuras y su caracterización se describe a continuación.

3.1 Diseño y fabricación de estructuras

El proceso de fabricación consiste en los siguientes pasos:

- i. Diseño y conversión de los archivos para generar una rutina de fabricación
- ii. Limpieza del sustrato
- iii. Depósito de resina y colocación en el equipo
- iv. Localización de la interfase sustrato-resina
- v. Fabricación (exposición de la resina)
- vi. Revelado
- vii. Inspección por microscopía
- viii. Caracterización física

El diseño de las estructuras se realiza con software de diseño tridimensional que permita exportar las geometrías en un modelo en formato *.stl*. Posteriormente, se tiene que hacer la conversión del modelo para que el equipo de litografía sea capaz de realizar el proceso de fabricación, para ello se utiliza el software “DeScribe” propio del fabricante con el que se obtiene un script en formato *.gwl* con la rutina de fabricación y con el que se pueden modificar todos los parámetros relevantes a ella y que se describieron anteriormente.

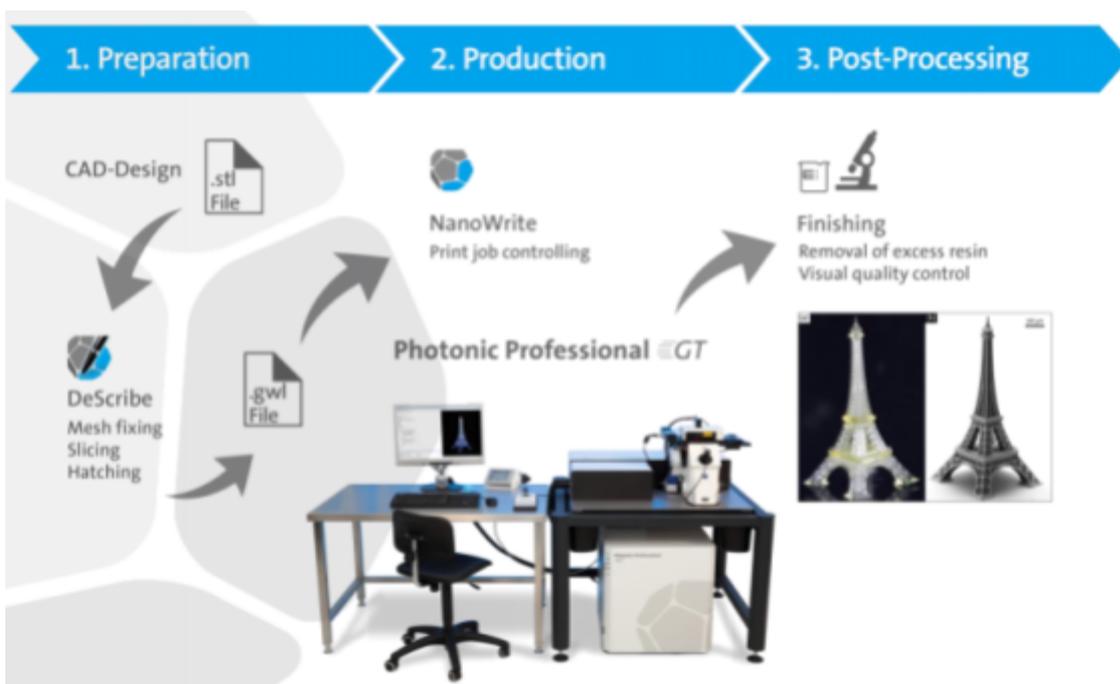


Figura 13. Proceso de diseño, conversión de archivos para generar la rutina de fabricación, fabricación y verificación. [21]

Debido a las dimensiones de las estructuras que se fabrican con el equipo y los cuidados en la limpieza de los materiales, todo el proceso de fabricación se realiza dentro de un cuarto limpio, una instalación con control de condiciones ambientales tales como temperatura, humedad, iluminación y principalmente, número de partículas dentro de la zona de trabajo.

Un paso importante es la limpieza del sustrato ya que de no hacerlo de la manera adecuada, no habrá adhesión entre el sustrato y la resina por lo que las estructuras se desprenderán del sustrato en el proceso de revelado. Por esta razón, se realiza el siguiente procedimiento:

- Los sustratos se limpian sumergiéndolos en acetona y posteriormente en alcohol isopropílico (IPA) durante 15 minutos en cada caso. Se seca el sustrato aplicando un chorro de aire comprimido inmediatamente después de retirar el sustrato de IPA. En caso de observar sedimentos en el sustrato se deberá repetir el proceso de limpieza. Los sustratos se manipulan en todo momento con guantes y pinzas, nunca se tocan los sustratos por sus caras.

Luego de verificar que el sustrato no tenga suciedad ni sedimentos de los solventes usados, se coloca el sustrato en un soporte, se fija con cinta adhesiva por los bordes y se coloca una gota de resina fotosensible procurando que no se generen burbujas. En caso de que haya burbujas, se puede esperar un poco para que floten a la superficie y luego sean reventadas al aplicar un chorro de aire comprimido. La configuración de impresión directa sin máscaras por láser del equipo tiene como ventaja el usar la misma resina que se polimerizará como medio de inmersión por lo que no es necesario realizar un proceso de spin coating para generar películas delgadas a diferencia de otros sistemas convencionales de litografía.

Dependiendo de las dimensiones de la estructura a fabricar se elige el tipo de resina y el objetivo para este trabajo se utilizó un objetivo 10x y resina IP-Q en un sustrato de silicio. Una vez colocada la resina, el soporte se coloca en la plataforma del equipo y se elige la estructura que se desea fabricar, los parámetros de potencia de láser, velocidad de escaneo y se comienza la rutina de exposición.

La manera de desplazamiento del láser que polimerizará la resina se puede elegir en dos diferentes modos:

- *PiezoMode*: El haz láser se deja fijo y la plataforma piezoeléctrica se desplaza para trazar las trayectorias XYZ que conforman la estructura deseada. Ofrece desplazamientos del orden de décimas de nanómetro en sus tres ejes, sin embargo, volumen de fabricación muy limitado ($300 \times 300 \times 300 \mu\text{m}^3$) así como la velocidad de desplazamiento (menor a $500 \mu\text{m/s}$) por lo que el tiempo de fabricación es muy prolongado (más de 100 horas para completar un milímetro cúbico).
- *GalvoMode*: El láser barre un área limitada en el plano XY (determinada por la amplificación del objetivo utilizado) mediante de un sistema de espejos galvanométricos cuya velocidad de desplazamiento es hasta tres órdenes de magnitud mayor que el modo piezoeléctrico (hasta $120,000 \mu\text{m/s}$) y como consecuencia el tiempo de fabricación se reduce drásticamente. Dado que el desplazamiento del láser está limitado en el plano XY, se utiliza en conjunto con la plataforma piezoeléctrica para desplazar la muestra en el eje Z para completar la estructura capa por capa. Según sea el objetivo utilizado variará el tiempo de fabricación, por ejemplo, para un milímetro cúbico, con el objetivo de 25x el tiempo será aproximadamente de 9 horas mientras que para el objetivo de 10x el tiempo de fabricación es aproximadamente de una hora.

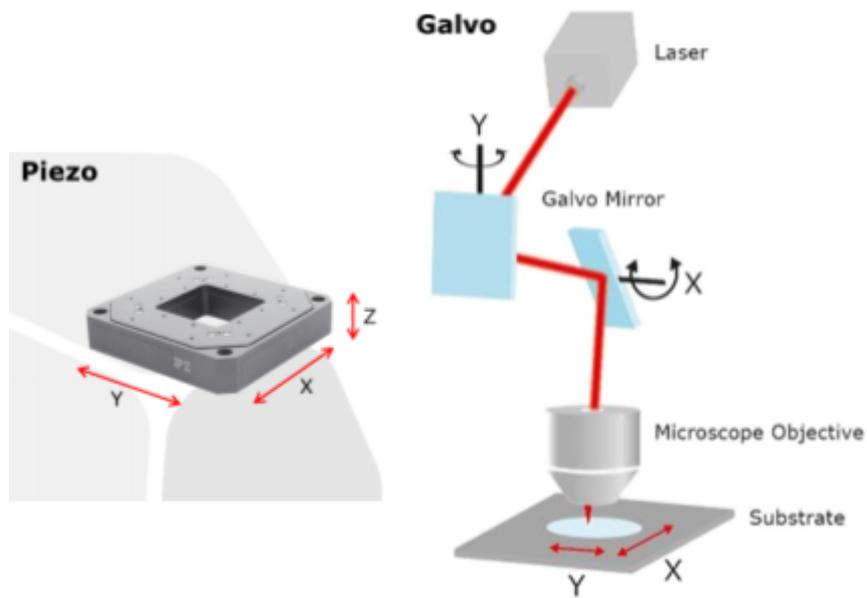


Figura 14. Diferentes modos de barrido del láser; mediante plataforma piezoeléctrica o sistema de espejos galvanométricos. [21]

Una vez expuesta la resina, ésta se polimeriza y se hace menos soluble por lo que debe de revelarse la muestra para retirar la resina sin exponer. Para ello, la muestra se sumerge en un baño de agente revelador: acetato de metil éter de propilenglicol (PGMEA) durante 15 minutos. Posteriormente se sumerge en IPA durante 10 minutos para retirar residuos de revelador y se seca con aire comprimido.

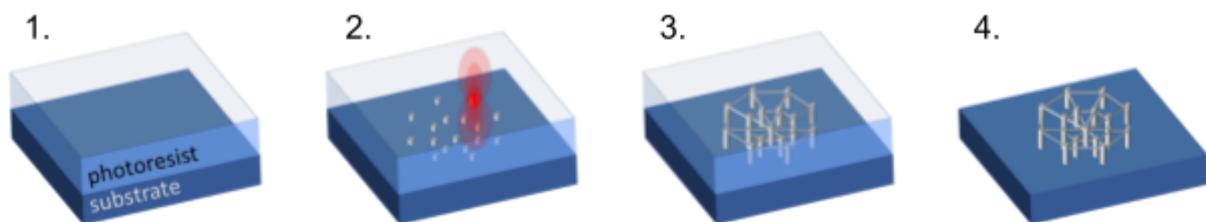


Figura 15. Diagrama de flujo de fabricación: 1 Depósito de resina. 2 Exposición. 3 Revelado. 4 Liberación. [21]

En el proceso de revelado hay que tener cuidado de no dejar por demasiado tiempo la muestra sumergida en el revelador ya que debilita a las estructuras fabricadas y retirarlas del sustrato. También un punto a cuidar es el secado, se debe evitar aplicar aire comprimido directamente ya que la fuerza del aire puede destruir las estructuras o hacerlas colapsar debido a cuestiones de alta razón de aspecto afectando su integridad mecánica.

Posterior al revelado un paso opcional es el de la post-exposición en la que las estructuras se someten a un proceso de exposición UV complementario en el que la resina termina de fotopolimerizar, sin embargo eso no fue necesario ya que el objetivo fue determinar el grado de polimerización en función de la dosis aplicada por el mismo equipo y no por otras fuentes de iluminación.

3.2 Determinación de la resina fotosensible a utilizar

Las resinas que se utilicen deben ser compatibles con el proceso de fabricación utilizado en el proyecto (polimerización por absorción de dos fotones), se escogió la resina IP-Q en configuración “dip-in laser lithography” (DiLL, litografía láser en inmersión) con objetivo de 10x debido a que con esta configuración se fabrican estructuras de tamaño de algunos μm^3 reduciendo el tiempo de fabricación y aumentando el volumen de las muestras que posteriormente fueron caracterizadas.

Según datos del fabricante [22], las propiedades físicas reportadas para la resina IP-Q son las siguientes, sin embargo no proporciona información sobre las características del material.

Información general de la resina IP-Q	
Propiedad	Descripción
Grupo reactivo	Metacrilato
Mecanismo de curado	Polimerización por radicales libres
Polaridad	Hidrofóbica
Resistencia química	La resina polimerizada no se derrite ni puede ser disuelta
Biocompatibilidad	Sin información
Características del proceso de fabricación para la resina IP-Q	
Propiedad	Descripción
Tipo de resina	Negativa
Pre/post horneado	No necesario
Spin coating	No necesario
Características físicas de la resina IP-Q	
Propiedad	Valor
Temperatura de degradación	Degradación: 242°C. Pérdida del 95% del material: 546°C
Color	Incolora al estar líquida. Amarillenta polimerizada
Fluorescente	Sí, observable entre 400-700 nm
Índice de refracción (líquida)	1.487 @ 589 nm, 20° C
Índice de refracción (polimerizada 2PP)	1.513 @ 589 nm, 20°C
Transmitancia (al estar polimerizada)	>95% de 633 nm a 2.4 μm
Módulo de Young	Sin información
Densidad	Sin información
Viscosidad	Sin información
Porcentaje de encogimiento	Sin información

3.3 Determinación de los intervalos de los parámetros de fabricación para la resina fotosensible

Las resinas poseen un valor umbral de dosis a partir del cual se polimerizan y una dosis máxima en la que se aplica tanta energía al material que se produce ablación (combustión de la resina) [1]. Por lo tanto, debe de definirse la resina un intervalo de trabajo para los parámetros de fabricación.

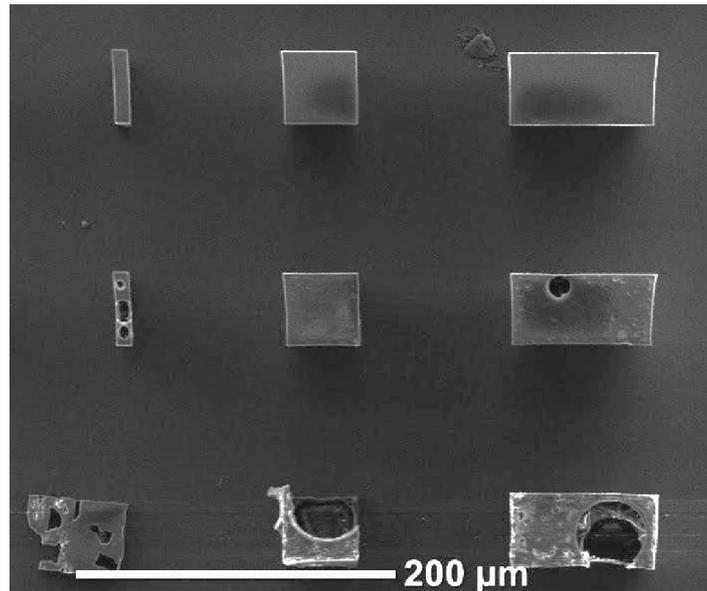


Figura 16. Micrografía de microscopía electrónica. Efectos de sobreexposición en resina.

3.4 Determinación de intervalos de dosis para la fabricación de estructuras

La dosis es el parámetro principal en el proceso de polimerización de una resina fotosensible ya que indica la cantidad de energía aplicada por unidad de tiempo a un material. Por lo tanto, la dosis depende de dos parámetros principales: la potencia óptica de la fuente luminosa y el tiempo de exposición. En el caso de los láseres pulsados, la potencia óptica se expresa como la potencia pico, es decir, la potencia promedio del láser por la frecuencia de repetición y el tiempo del pulso. A su vez, el tiempo de exposición depende de la velocidad de barrido de láser y de esta manera la dosis D se define como:

$$D[W * s] = P_{pico} * T_{exp} \text{ donde:}$$

- $P_{pico} = P_{prom} / (f_{rep} * \tau)$ es la potencia pico del láser calculada a partir de la potencia promedio, la frecuencia de repetición f_{rep} y el tiempo de pulso τ [23].
- $T_{exp} = l/SS$ es el tiempo de exposición determinado por la razón entre la longitud del lado del bloque (establecida experimentalmente como $l = 700\mu m$) y la velocidad de barrido SS que experimentalmente corresponde a cuatro diferentes valores: $10k$, $30k$, $50k$ y $100k$ [$\mu m/s$]. De esta manera los tiempos de exposición fueron: 0.070 , 0.023 , 0.014 y 0.007 segundos correspondientemente a cada velocidad de barrido.

Experimentalmente el equipo de litografía láser *PPGT+* permite controlar los parámetros de dosis a partir de la potencia de láser *LP* (a través de un modulador acusto-óptico) y con la velocidad de barrido *SS*, es decir con la velocidad con la que se mueven los espejos galvanométricos del sistema para cubrir un área particular de la muestra.

Las características del láser utilizado así son las siguientes:

$$\lambda = 780 \text{ nm}, P_{prom} = 50 \text{ mW}, f_{rep} = 80 \text{ MHz} \text{ y } \tau = 100 \text{ fs} [24]$$

Se tienen entonces los valores de dosis calculados para cada velocidad de barrido y potencia de láser:

LP [%]	Dosis @ SS 10k [W*s]	Dosis @ SS 30k [W*s]	Dosis @ SS 50k [W*s]	Dosis @ SS 100k [W*s]
0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	43.8	14.6	8.8	4.4
20	87.5	29.2	17.5	8.8
30	131.3	43.8	26.3	13.1
40	175.0	58.3	35.0	17.5
50	218.8	72.9	43.8	21.9
60	262.5	87.5	52.5	26.3
70	306.3	102.1	61.3	30.6
80	350.0	116.7	70.0	35.0
90	393.8	131.3	78.8	39.4
100	437.5	145.8	87.5	43.8

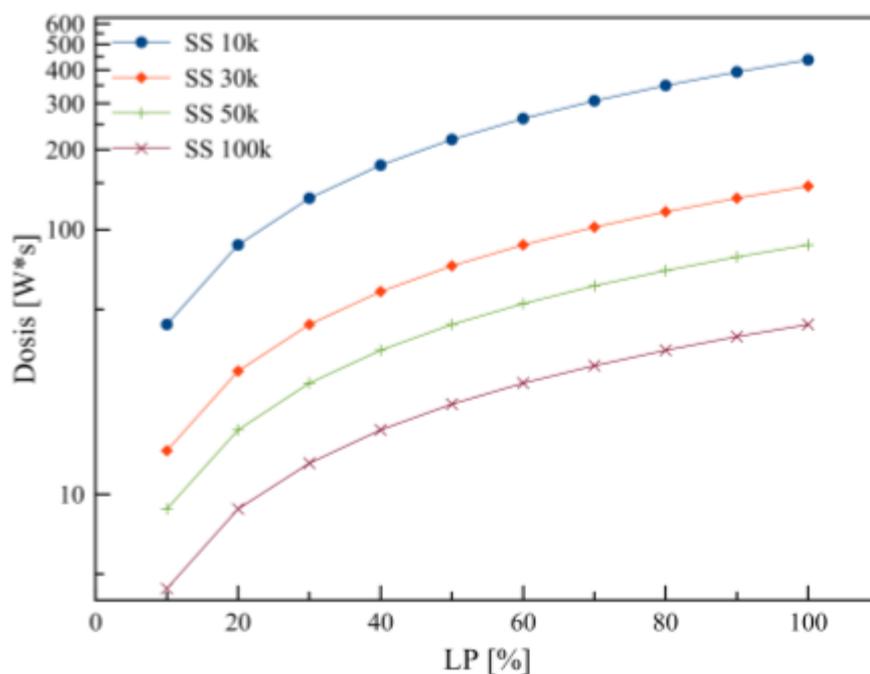


Figura 17. Gráfica representando la dosis vs LP de la tabla anterior para cada velocidad de barrido. Gráfica semilog en el eje Y

Por lo tanto, con los valores de *SS* elegidos se tiene una diferencia en la dosis aplicada al material de hasta 10 veces para el mismo valor de *LP*.

3.5 Diseño de estructuras para caracterización química, óptica y mecánica

Una vez conociendo los valores de dosis que el equipo permite controlar y cómo éstos repercuten en los resultados de la fabricación, fue necesario comprobar cuáles eran esos intervalos en los que se tiene el mejor resultado en las estructuras; mecánicamente estables para no colapsar por su propio peso y evitar la sobreexposición.

3.5.1 Arreglo para determinar parámetros de fabricación

Como se explicó anteriormente, los parámetros que afectan la polimerización de la resina son la velocidad de escaneo (SS) y la potencia del láser (LP), sin embargo, existen dos parámetros geométricos que también influyen en la dosis que el material recibe:

- Distancia entre capas (verticales) "slicing distance" (s) [μm]
- Distancia entre líneas horizontales en cada capa "hatching distance" (h) [μm]

Estas dos distancias influyen en efectos de proximidad, es decir, debido a la inhomogeneidad de la distribución de intensidad del haz láser asociada al arreglo óptico con el que se enfoca en la resina, cuando se escoge una separación mayor que la cintura del haz debido a que el proceso de polimerización no lineal es dependiente de la intensidad del haz dada su distribución espacial, la resina no recibe suficiente energía para polimerizarse y por lo tanto carecerá de las mismas propiedades que la resina completamente polimerizada [15] como se muestra con la distribución de colores en la figura 18.

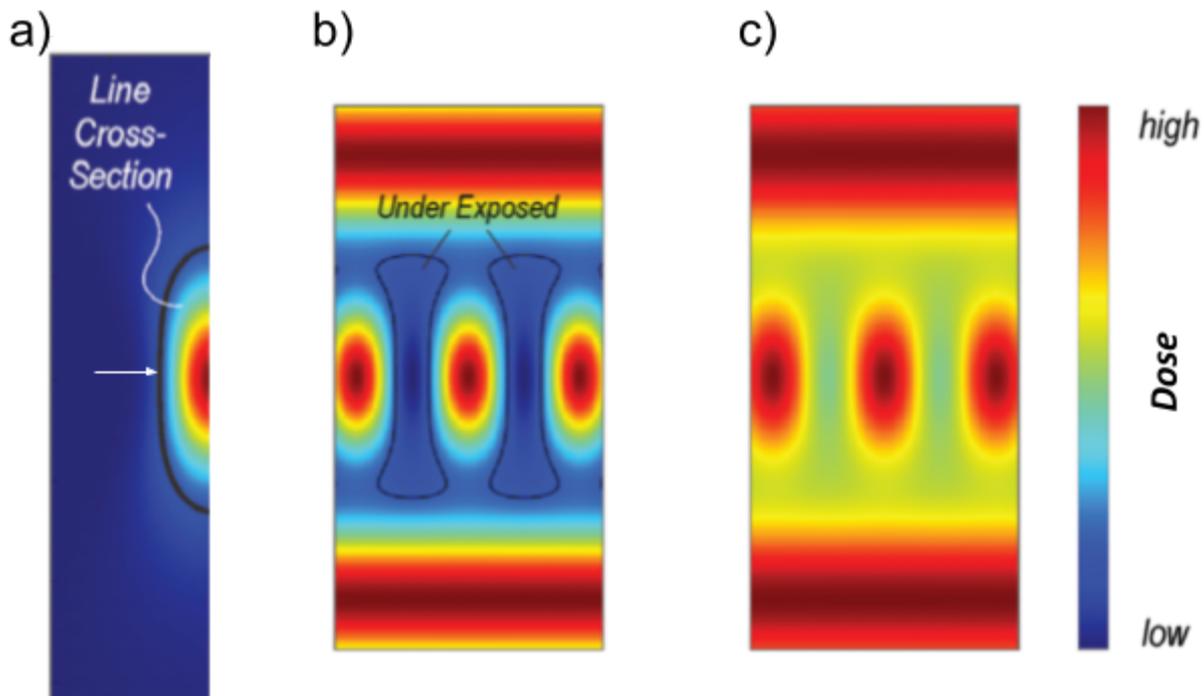


Figura 18. Dosis aplicada a la resina y su efecto debido a la separación entre líneas: a) sección transversal de la distribución de intensidad del láser. b) Zonas con baja exposición debido a una separación entre líneas mayor que el radio del haz. c) Zonas con exposición suficiente y sin llegar a la sobreexposición que generaría burbujas en el material. Adaptada de [15].

Para evaluar el efecto de todos los parámetros antes mencionados, se hizo el arreglo *CubeSweep_10x.gwl* que consiste en un grupo de cubos de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ (largo, ancho, alto), fabricados con los espejos galvanométricos (modo GalvoScan) en cuatro grupos según su velocidad de barrido (SS); 10k, 30k, 50k y 100k [$\mu\text{m}/\text{s}$]. Para cada SS se fabricaron las estructuras incrementando los parámetros de slicing y hatching (s [μm], h [μm]); de (3.0, 0.5) a (15.0, 2.5) y para cada combinación de (s, h), se modificó la potencia de láser LP de 20 a 100% en incrementos de 10%. El arreglo se muestra en la figura 19.

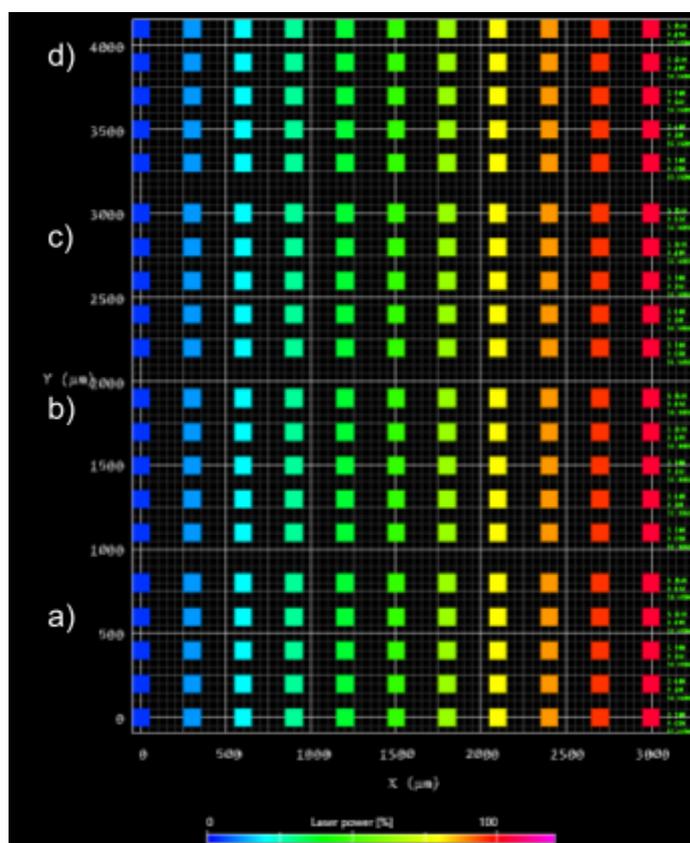


Figura 19. Distribución de las estructuras del archivo *CubeSweep10x.gwl*: a) SS 10k, b) SS 30k, c) 50k y d) SS 100k. El mapa de colores representa el aumento de la potencia del láser

3.5.2 Estructuras para caracterización química, mecánica y óptica

Gracias a los resultados de la prueba *CubeSweep*, se determinaron los intervalos para los parámetros de fabricación con los que se fabricarían las estructuras para la caracterización química, mecánica y óptica deseada. Se identificó el intervalo y las combinaciones de parámetros para obtener estructuras sólidas y polimerizadas sin defectos de sobreexposición o deformaciones geométricas debidas a bajas dosis.

Se determinó que para la caracterización del material una única geometría sencilla sería suficiente; bastó con hacer bloques sólidos de $700\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ de lado y $150\mu\text{m}$ de altura, pues las técnicas que se utilizaron para la caracterización requieren una cara plana para facilitar las mediciones y las dimensiones son lo suficientemente grandes para localizarlas sin complicación.

Los bloques se distribuyeron en un arreglo de cuatro columnas de acuerdo con el SS que se determinará de la prueba anterior, separadas 2.5mm entre sí y en cada columna se separaron los

bloques una distancia de 1.45mm. Las columnas del centro tienen un desfase de 1.45mm con respecto a las exteriores para ser visualizadas en la caracterización óptica.

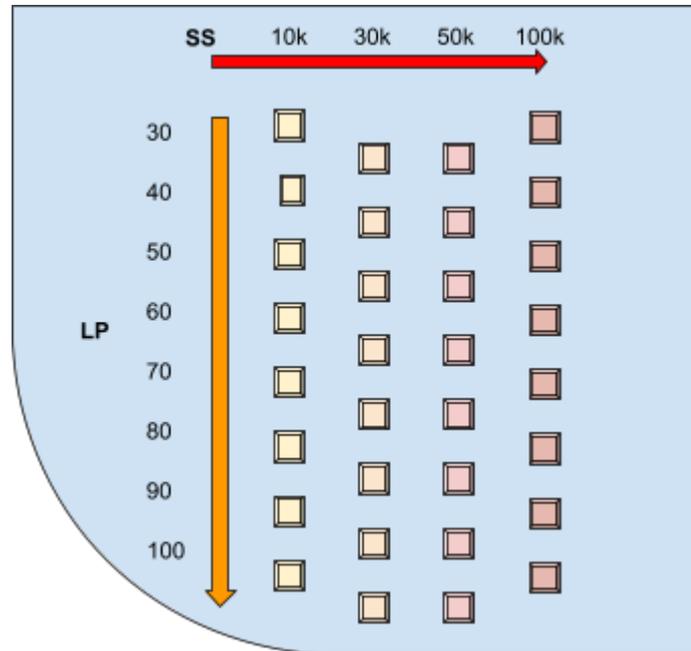


Figura 20. Distribución de los bloques. Los colores representan diferentes valores de dosis.

Cabe destacar que con una sola muestra, se realizaron las tres pruebas de caracterización ya que se tratan de pruebas no destructivas y se describirán en la sección posterior.

4. Caracterización de estructuras fotopolimerizadas

Para conocer las características físicas de las estructuras se realizaron diferentes procesos de

Gracias a esta prueba, se determinó usar la configuración de $5\mu\text{m}$ de slicing y $1\mu\text{m}$ de hatching (resaltados en el recuadro rojo de la figura 21) ya que para las cuatro diferentes SS fue la configuración con más bloques sin desprenderse del sustrato y que no muestra efectos de sobreexposición. La potencia inicial del láser se eligió de 20% pues es el mínimo valor con el que se observa una estructura polimerizada para todas las SS .

4.1.2 Verificación estructural por microscopía óptica

Las dimensiones y parámetros de fabricación a partir de la prueba anterior fueron los siguientes:

- Bloques de $700\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ de lado y $150\mu\text{m}$ de altura.
- Parámetros de conversión de $5\mu\text{m}$ de slicing y $1\mu\text{m}$ de hatching.
- La dosis se modificó con dos parámetros; velocidad de escaneo (SS) [$\mu\text{m}/\text{s}$] y potencia del láser (LP) [valores porcentuales de 50mW máximos]:
 - Velocidad de escaneo SS : 10k, 30k, 50k y 100k $\mu\text{m}/\text{s}$.
 - Para cada SS , el valor inicial de potencia de láser LP fue de 20% hasta 100% en incrementos de 10%.

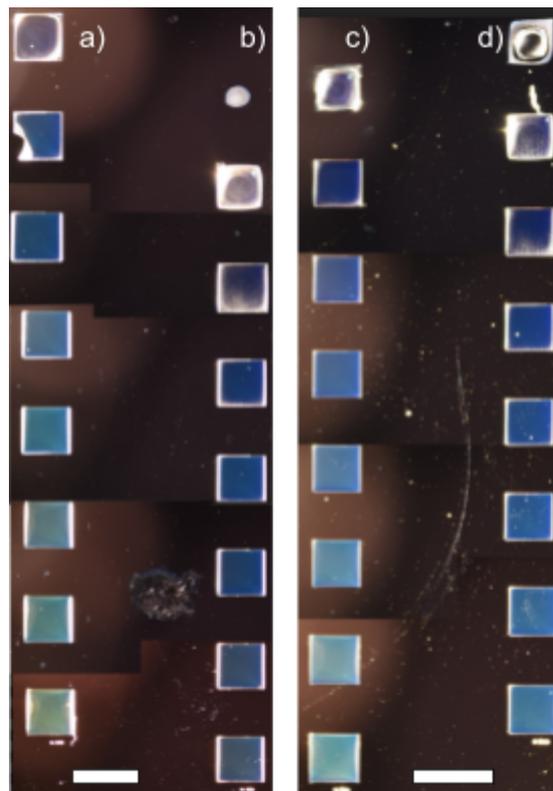


Figura 22, Micrografía 4x. Bloques para caracterización química, mecánica y óptica. Velocidades de barrido: a) SS 10k. b) SS 30k. c) SS 50k. d) SS 100k. Barra de escala 1mm.

Los bloques fabricados se observan en la figura 22 y se encontró que a partir del 30% de la potencia del láser las estructuras no están completamente polimerizadas y para el caso de 30k y 100k no sobrevivieron al revelado.

Mediante microscopía óptica se realizaron las mediciones y se muestra en la siguiente tabla el promedio de las dimensiones de los bloques fabricados.

Bloques sólidos SS10k			
LP	Medida esperada	Medida realizada [μm]	Discrepancia [μm] (%)
30	700	737.5	37.5 (5.4)
40	700	750.0	50. (7.1)
50	700	746.4	46.4 (6.6)
60	700	707.1	7.1 (1.0)
70	700	705.4	5.4 (0.8)
80	700	689.3	-10.7 (1.5)
90	700	696.4	-3.6 (0.5)
100	700	689.3	-10.7 (1.5)

Bloques sólidos SS30k			
LP	Medida esperada	Medida realizada [μm]	Discrepancia [μm] (%)
30	700	N/A	N/A
40	700	690.5	-9.5 (1.4)
50	700	739.3	39.3 (5.6)
60	700	703.6	3.6 (0.5)
70	700	697.6	-2.4 (0.3)
80	700	696.4	-3.6 (0.5)
90	700	688.1	-11.9 (1.7)
100	700	683.3	-16.7 (2.4)

Bloques sólidos SS50k			
LP	Medida esperada	Medida realizada [μm]	Discrepancia [μm] (%)
30	700	N/A	N/A
40	700	690.5	-9.5 (1.4)
50	700	703.6	3.6 (0.5)
60	700	703.6	3.6 (0.5)
70	700	697.6	-2.4 (0.3)
80	700	706.0	6.0 (0.9)
90	700	726.2	26.2 (3.7)
100	700	726.2	26.2 (3.7)

Bloques sólidos SS100k			
LP	Medida esperada	Medida realizada [μm]	Discrepancia [μm] (%)
30	700	N/A	N/A
40	700	651.2	-48.8 (7.0)
50	700	700.0	0.0 (0.0)
60	700	708.3	8.3 (1.2)
70	700	696.4	-3.6 (0.5)
80	700	706.0	6.0 (0.9)
90	700	723.8	23.8 (3.4)
100	700	728.6	28.6 (4.1)

Según las mediciones realizadas, no hay diferencia significativa entre las mediciones realizadas en ambos ejes (pues difieren en promedio menos del 2%) por lo que se muestra en las tablas un solo valor.

La máxima discrepancia en las dimensiones de las estructuras en el plano XY (entre las esperadas y las medidas) es menor al 10%, sin embargo, las medidas que son de gran importancia son las de la altura ya que es un valor para la caracterización óptica.

4.1.3 Caracterización de la altura por perfilometría

La caracterización de la altura de los bloques se hizo mediante perfilometría, la cual consiste en realizar un barrido a lo largo de una línea mientras una punta de prueba hace contacto con la superficie de la muestra. Mientras se realiza el desplazamiento a lo largo de la zona de interés, se mide la diferencia de altura de la punta prueba según sean las variaciones de la superficie. Para mejorar y refinar las mediciones se modificó la fuerza de contacto de la punta de prueba con la muestra y la velocidad del desplazamiento.

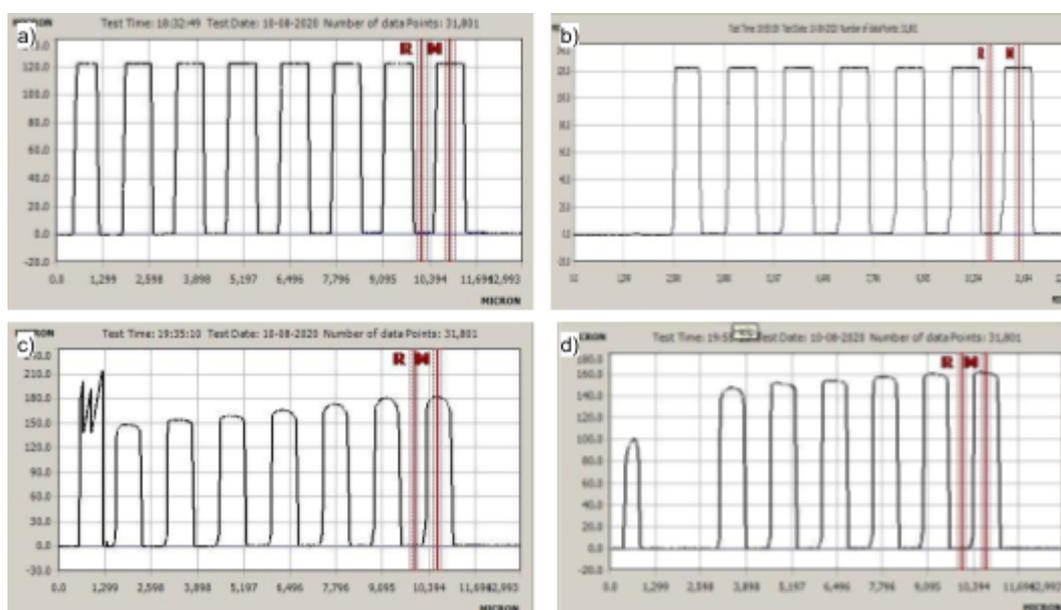


Figura 23. Perfiles de los arreglos según su velocidad de barrido:
a)SS 10k, b)SS 30k, c)SS 50k, d)SS 100k

A continuación se muestran los valores promedio de las alturas según la perfilometría:

LP	Altura [μm] SS 10k		Altura [μm] SS 30k		Altura [μm] SS 50k		Altura [μm] SS 100k	
	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv
30	122.5	0.0	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
40	122.4	0.0	122.4	0.1	147.7	0.3	NaN	NaN
50	122.3	0.0	122.2	0.0	153.8	0.3	147.4	0.3
60	122.1	0.0	122.0	0.0	158.1	0.9	151.9	0.0
70	121.9	0.0	121.8	0.0	164.2	2.1	154.4	0.3
80	121.7	0.0	121.7	0.1	170.6	5.0	158.7	1.3
90	121.5	0.2	121.6	0.1	176.9	9.3	163.2	3.1
100	121.5	0.0	121.6	0.0	184.6	3.5	166.0	4.1
Promedio	121.99	0.03	121.90	0.04	165.13	3.06	156.93	1.52

Algunos de los bloques se deformaron por la fuerza que ejerció la punta al hacer el barrido, en otros casos, se desprendieron las estructuras y no fue posible medirlas. Se observó que la punta deformó la superficie de los bloques de las velocidades de barrido más altas. Esta prueba se realizó después de las otras caracterizaciones por lo que dichas deformaciones no afectaron los resultados.

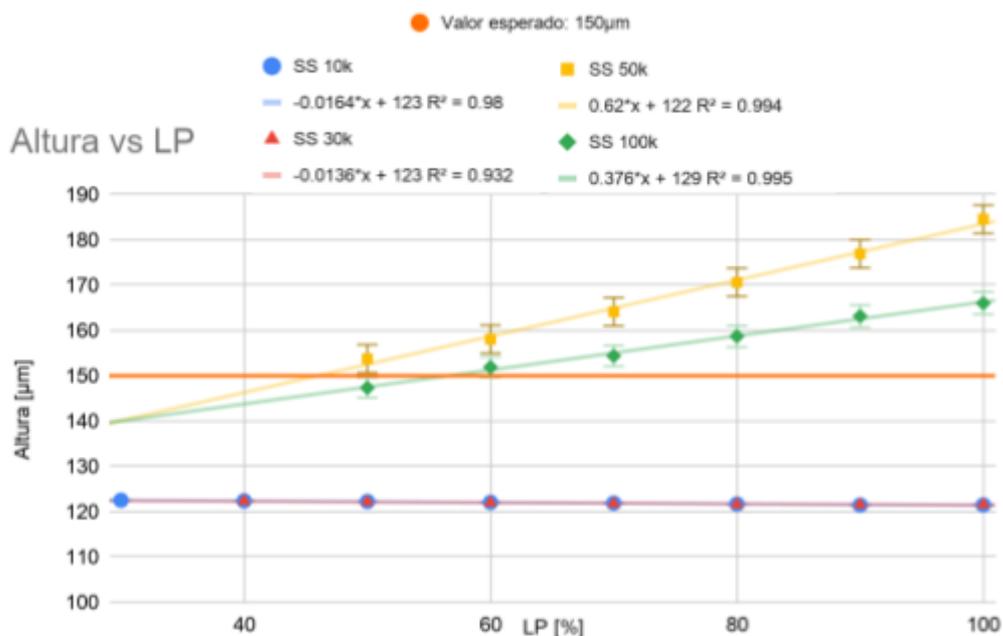


Figura 24. Distribución de alturas vs LP a diferentes valores de SS.

Las alturas se graficaron en la figura 24 y muestran una clara discrepancia entre el valor deseado y el medido de $150\mu\text{m}$:

SS	10k	30k	50k	100k
Altura Promedio [μm]	122.0	121.9	168.0	156.9
Diferencia [μm]	28.0	28.1	-18.0	-6.9
Error [%]	18.7	18.7	12.0	4.6
Diferencia por capa [μm]	0.93	0.94	-0.60	-0.23

El fenómeno de polimerización por absorción de dos fotones, es una función de probabilidad proporcional al cuadrado de la intensidad: $P \propto I^2$ [25], debido a que la dosis depende de los parámetros SS y LP , las dimensiones del vóxel se verán afectadas; a mayor dosis, mayor el tamaño pues habrá una mayor población de fotones (figura 25a). También, a mayor dosis, mayor es el efecto de encogimiento de la resina y con los resultados, se observa ese efecto a dosis altas y por ello la disminución de las estructuras conforme se aumenta la dosis.

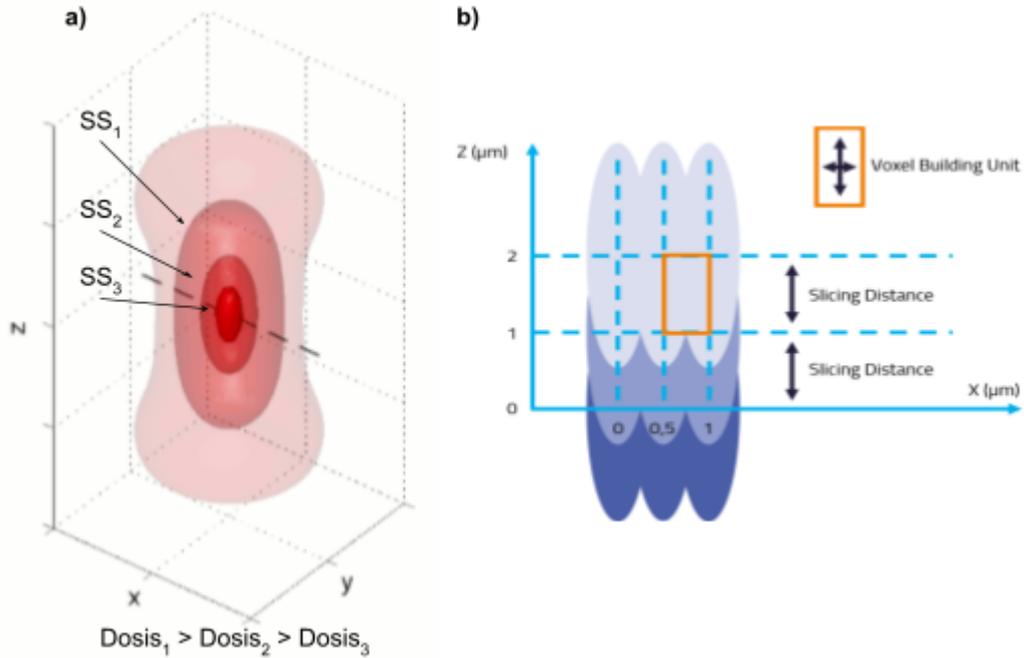


Figura 25. Dependencia del tamaño del voxel con la velocidad de barrido y potencia del láser.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, los efectos de borde influyen en la polimerización del material y tienen un peso mayor debido a la magnificación del objetivo utilizado (10x), el haz se enfoca en una región de mayor tamaño haciendo vóxeles de mayor tamaño sumado a que en los bordes de dichos vóxeles el material queda “ligeramente polimerizado” y con las pasadas posteriores del barrido se completa la polimerización aumentando aún más la cantidad de material polimerizado cuando la potencia del láser aumenta.

De esta manera se tiene la caracterización dimensional completa de las estructuras fabricadas y que fueron utilizadas para las pruebas de caracterización química y físicas.

4.2 Caracterización química para la obtención del grado de conversión de polimerización

La caracterización química de las estructuras se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) perteneciente al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT). Se utilizó un equipo confocal microRaman *Alpha 300AR - WITec* del del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE – ICAT) de la UNAM con la ayuda de la Dra. Selene Rubi Islas Sanchez. La muestra se colocó en la platina del equipo y para cada medición se enfocó la superficie de cada uno de los bloques del arreglo con un objetivo de 20x. Se utilizó como fuente, un láser de 532nm a una potencia de 14.4mW y se obtuvieron al menos tres espectros Raman en diferentes zonas para cada una de las estructuras con un tiempo de integración de 0.5s y con 50 acumulaciones. También se obtuvo el espectro para la resina sin polimerizar para tener el control de comparación. Cada espectro se guardó en un archivo .txt

4.2.1 Procesamiento de los espectros registrados

Los archivos se analizaron mediante un código programado en Matlab (el código se muestra en el anexo 7.1) cuyo algoritmo consiste en:

- i. Extracción de los datos del archivo .txt y visualización del espectro “bruto” (línea azul figura 26).
- ii. Selección del intervalo del espectro para realizar el análisis (línea verde figura 26).
- iii. Extracción del fondo (debida a fenómenos de fluorescencia) a partir de una curva tipo spline la cual corresponde a la línea base (línea amarilla figura 26) se usa la librería “*Raman Spectrum Baseline Removal*” [26].
- iv. Corrección y visualización del espectro original para remover el fondo y “aplanar” el espectro sobre el eje X sin alterar las amplitudes de las bandas (línea morada figura 26).

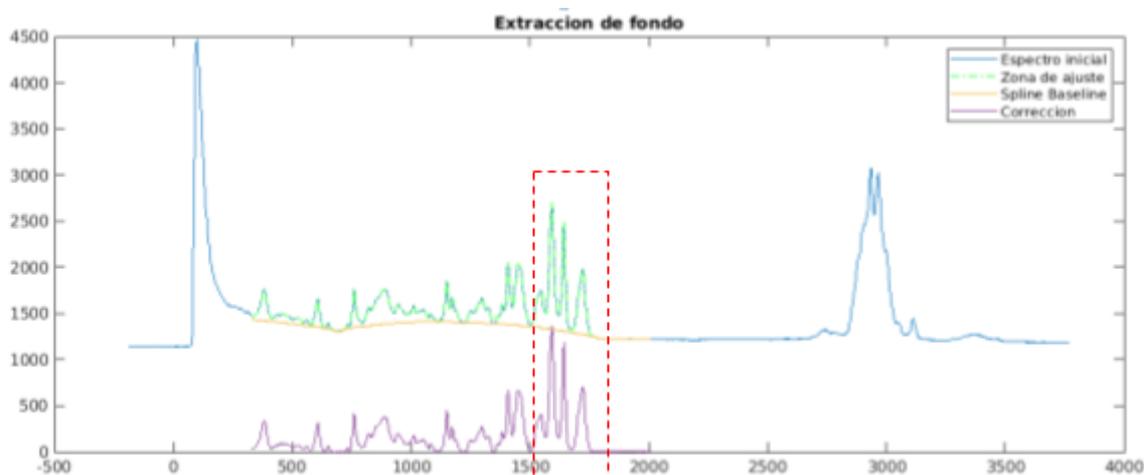


Figura 26. Ajuste de espectros con programa desarrollado en Matlab

- v. Elección del intervalo de 1550 a 1580 cm^{-1} del espectro aplanado, obtiene y muestra las posiciones y amplitudes de los máximos de ese intervalo (figura 27).

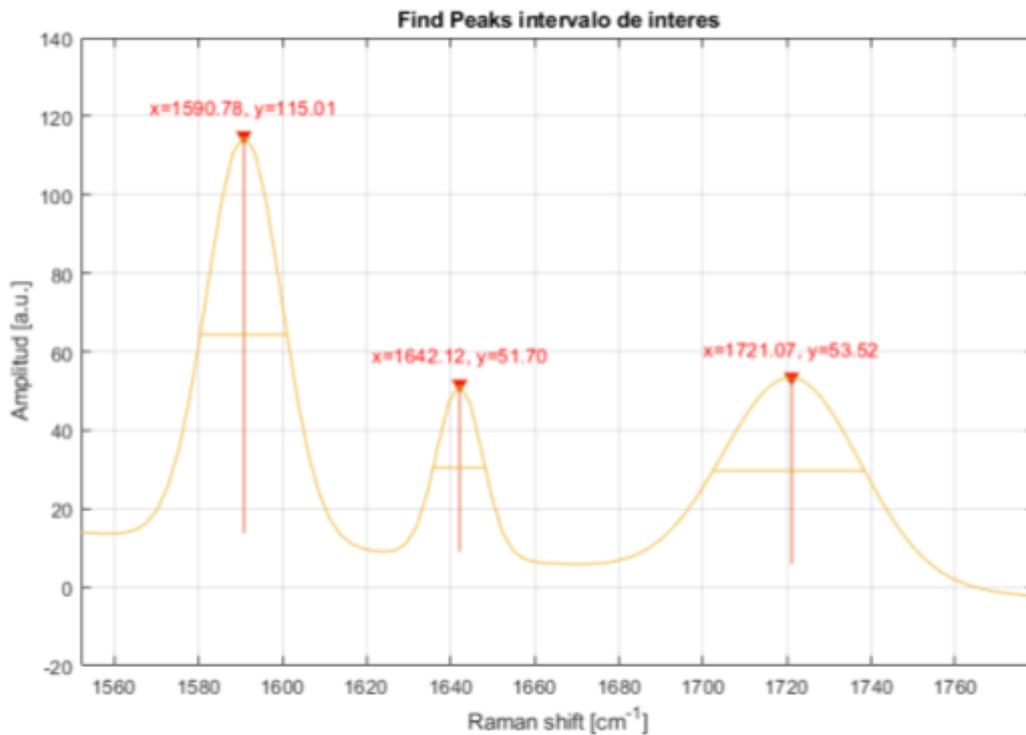


Figura 27. Localización visualización de las coordenadas de los puntos máximos del intervalo.

- vi. Debido a que no en todos los casos se tienen bandas con máximos bien definidos, a partir de las posiciones de los máximos encontrados, se usa la librería *“Peak fitting to either Voigt or LogNormal line shapes”* [27] para hacer un ajuste de tipo Voigt a las bandas del espectro en ese intervalo, el cual suaviza el espectro para identificar los máximos del espectro. Adicionalmente muestra el valor R^2 (recuadro de la figura 28) para tener una referencia de la calidad del ajuste aplicado así como la pendiente en caso de que la extracción de fondo haya dejado una pendiente remanente.

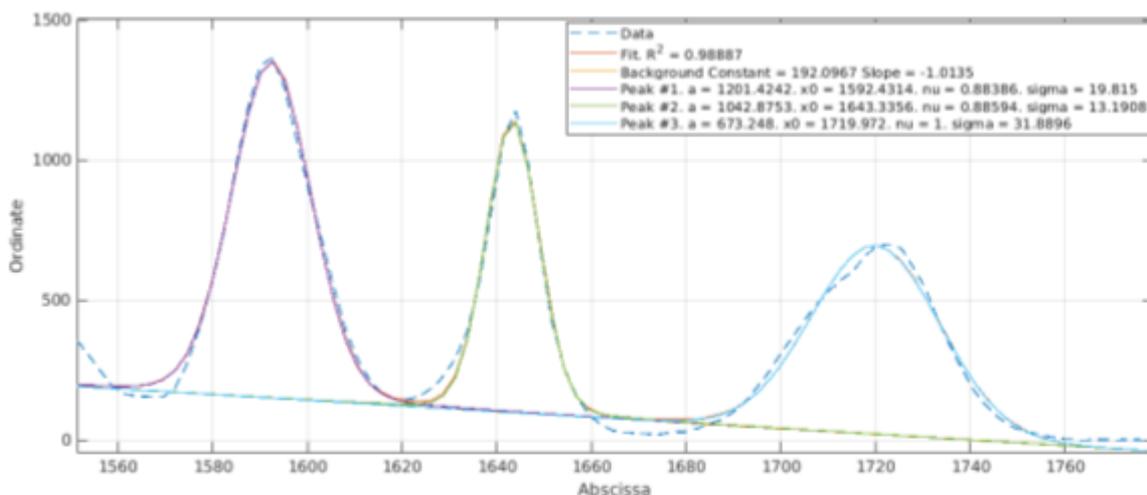


Figura 28. Espectro luego de aplicar el ajuste Voigt, la línea punteada muestra los valores originales y las líneas sólidas los ajustes.

- vii. Se guarda el nuevo espectro ajustado en tablas para su posterior análisis.
- viii. Se guardan los valores de posición y amplitud para cada una de las bandas.

Una vez ajustado el espectro,, se visualiza cada una de las configuraciones de fabricación agrupándolos por velocidad de escaneo (figura 29), de esa manera se analizaron todos los espectros obtenidos de cada una de las estructuras fabricadas cómo se describe en la siguiente sección.

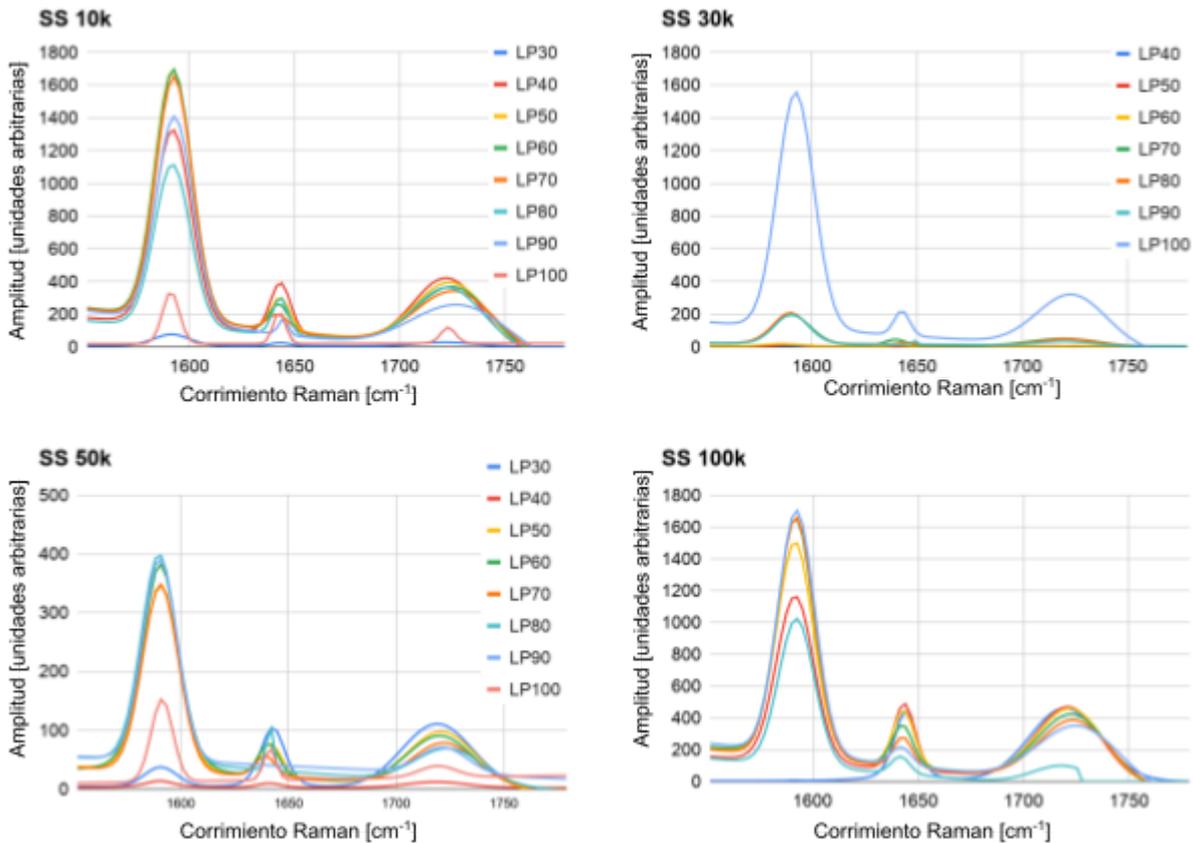


Figura 29. Gráficas de los espectros ajustados según sus parámetros de fabricación; *SS* y *LP*. Se pueden identificar tres bandas de diferente amplitud correspondientes a enlaces presentes en las moléculas que componen a la resina fotosensible.

El intervalo de interés de los espectros Raman corresponde de los 1550 a 1580 cm⁻¹ ya que según la literatura se localizan tres bandas de las cuales, una de ellas correspondientes a enlaces **C=C** de grupos metacrilatos en los 1644cm⁻¹ [29] cuya amplitud se ve modificada por el proceso de polimerización y servirá para el cálculo del grado de polimerización de la resina fotosensible.

La diferencia de amplitudes entre los diferentes espectros es debida a que en algunas combinaciones la señal de fluorescencia dificultó la obtención del espectro y se ajustaron los parámetros de adquisición.

4.2.2 Análisis de los espectros de nuestra resina polimerizada

En los espectros en el intervalo de interés de 1550 a 1780cm^{-1} se observan tres bandas características; $A=1592\text{cm}^{-1}$, $B=1644\text{cm}^{-1}$ y $C=1720\text{cm}^{-1}$ [15]. Eligiendo únicamente algunos valores de LP representativos se graficaron para cada valor de SS las siguientes figuras que demuestran un comportamiento particular en la amplitud de las bandas A y B según el cambio de LP . Se observa también que para la banda C , la amplitud prácticamente no cambia con respecto a LP y dada la definición de grado de conversión (descrita a detalle en la siguiente sección), se toma como referencia para observar los cambios de las otras bandas según los parámetros de fabricación, por lo que se normalizaron los espectros a dicha banda.

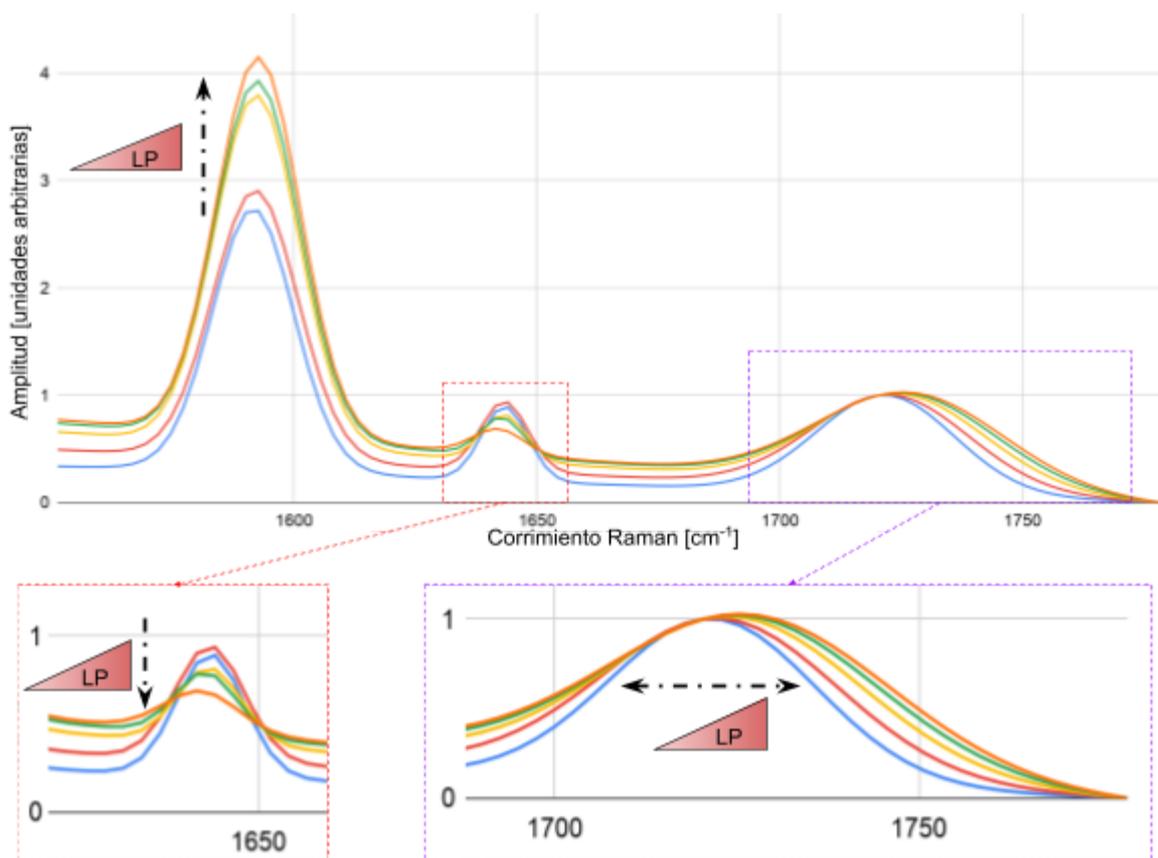


Figura 30. Gráfica de espectros representativos para SS10k normalizados en la banda C de 1720 cm^{-1} a diferente LP . Los recuadros muestran una ampliación para observar la variación de la banda B (en rojo) y C (en morado).

Para los espectros de SS10k de la figura 30 se identifica un aumento en la amplitud de la banda A conforme aumenta LP , para la banda B el comportamiento es contrario, la amplitud disminuye conforme aumenta LP y la banda C se identifica un ensanchamiento conforme aumenta LP .

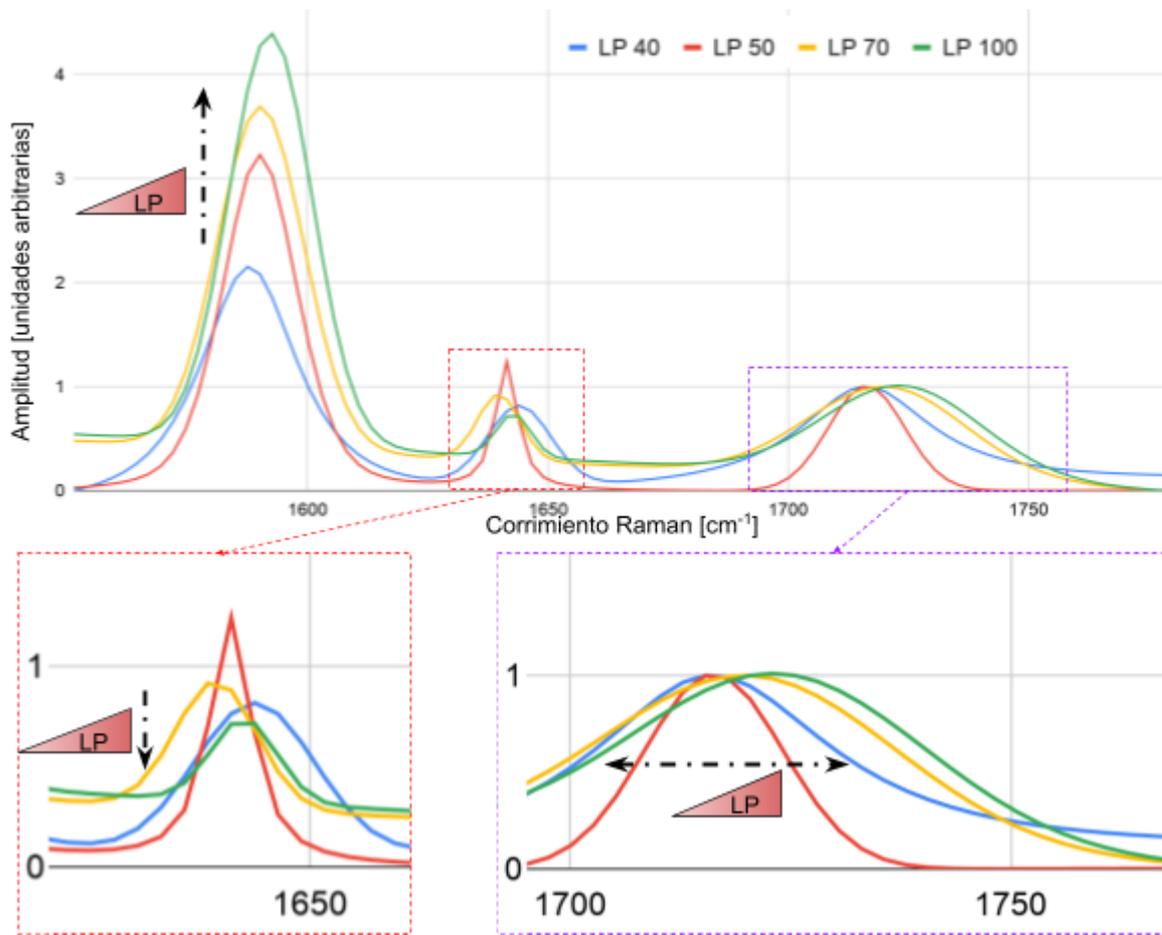


Figura 31. Gráfica de espectros representativos para SS30k normalizados en la banda *C* de 1720 cm^{-1} a diferente *LP*. Los recuadros muestran una ampliación para observar la variación de la banda *B* (en rojo) y *C* (en morado).

Para los espectros de SS30k de la figura 31 se puede identificar que en algunos casos hay presencia de fluorescencia ya que los espectros no están sobre el eje X, sin embargo se aprecia un aumento en la amplitud de la banda *A* conforme aumenta *LP*, para la banda *B* el comportamiento es contrario, la amplitud disminuye conforme aumenta *LP* y la banda *C* se identifica un ensanchamiento conforme aumenta *LP*.

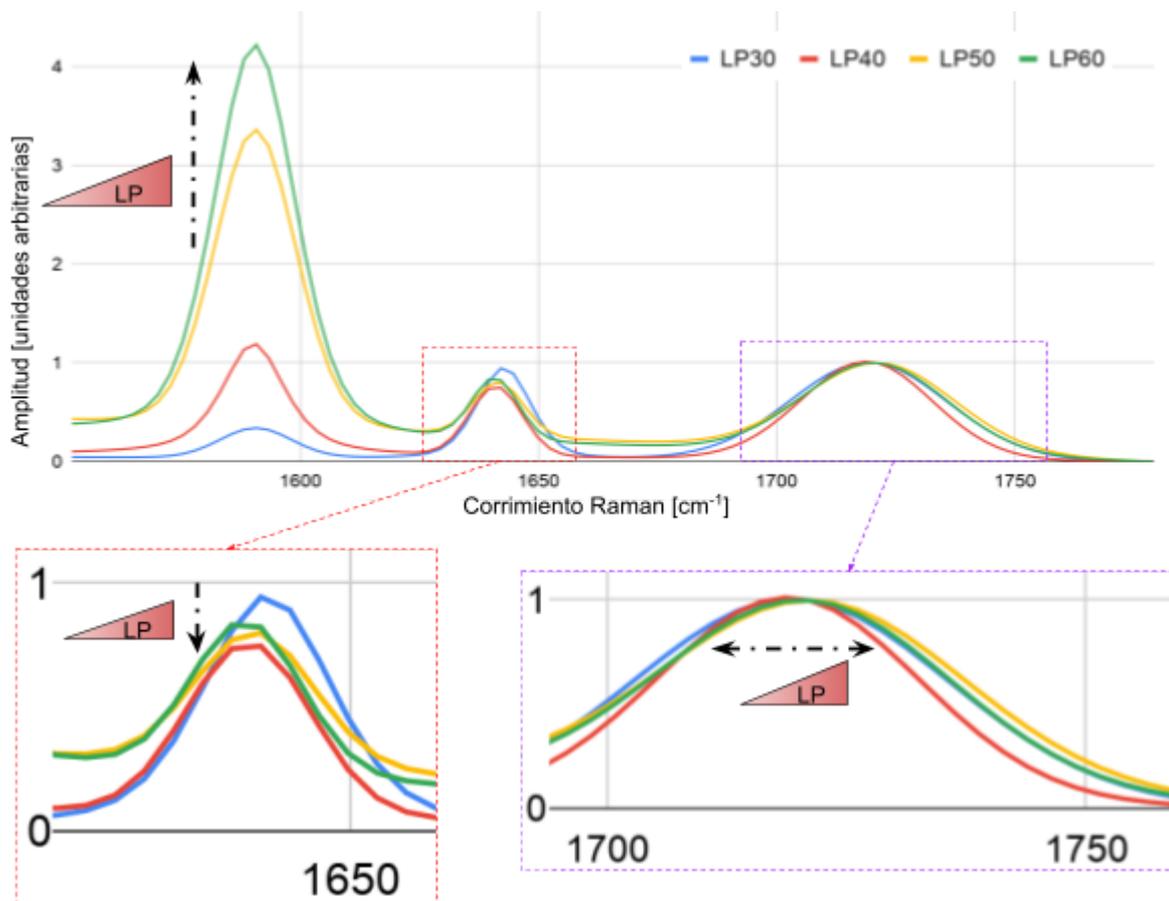


Figura 32. Gráfica de espectros representativos para SS50k normalizados en la banda *C* de 1720 cm⁻¹ a diferente *LP*. Los recuadros muestran una ampliación para observar la variación de la banda *B* (en rojo) y *C* (en morado).

Para los espectros de SS50k de la figura 32 se puede identificar que en algunos casos hay presencia de fluorescencia ya que los espectros no están sobre el eje X, sin embargo se aprecia un aumento en la amplitud de la banda *A* conforme aumenta *LP*, para la banda *B* el comportamiento es contrario, la amplitud disminuye conforme aumenta *LP* y la banda *C* se identifica un ensanchamiento conforme aumenta *LP*.

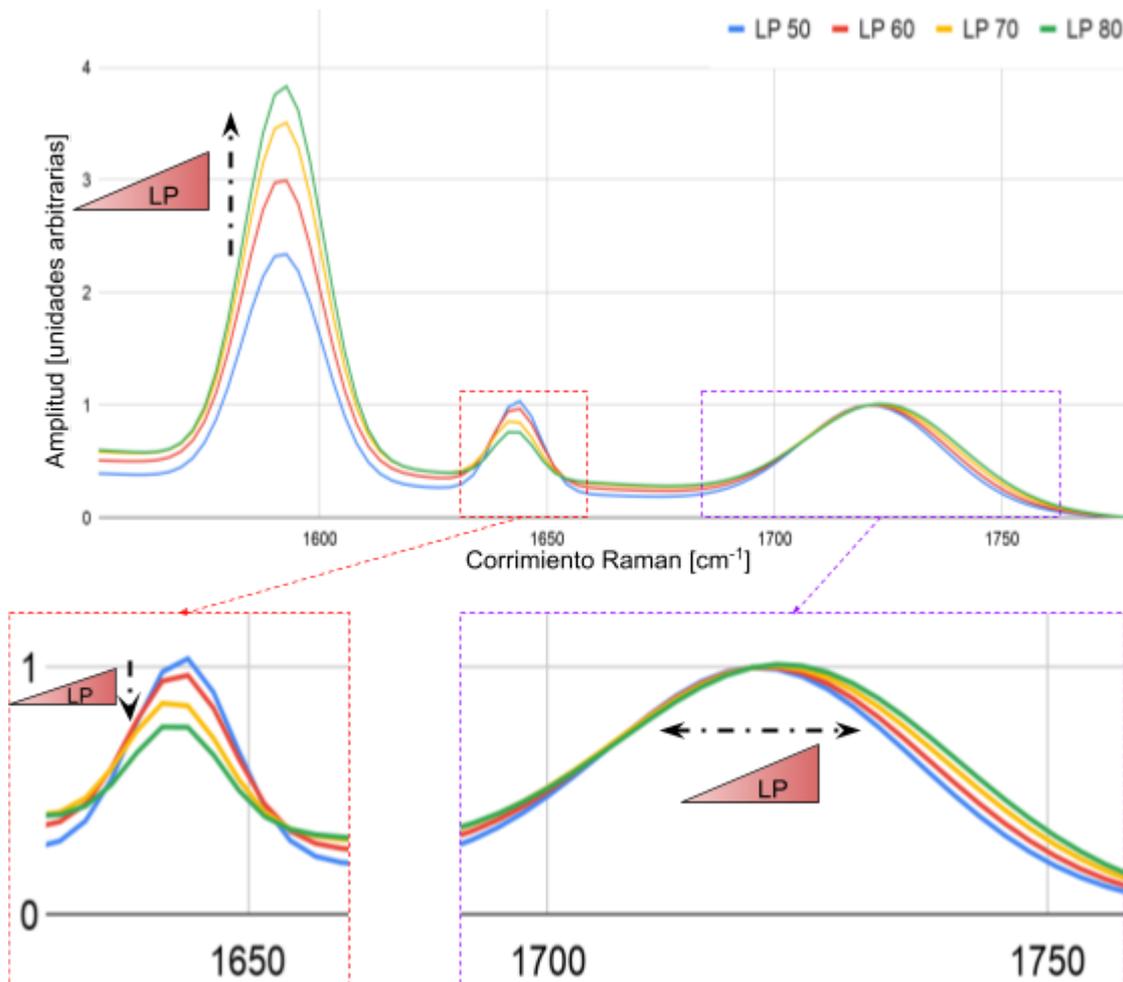


Figura 33. Gráfica de espectros representativos para SS100k normalizados en la banda C de 1720 cm^{-1} a diferente LP. Los recuadros muestran una ampliación para observar la variación de la banda B (en rojo) y C (en morado).

Para los espectros de SS100k de la figura 33 se aprecia un aumento en la amplitud de la banda *A* conforme aumenta *LP*, para la banda *B* el comportamiento es contrario, la amplitud disminuye conforme aumenta *LP* y la banda *C* se identifica un ensanchamiento conforme aumenta *LP*.

En resumen para los cuatro casos de *SS*, se tienen comportamientos similares para las tres bandas de interés:

- La banda *A* (1592cm^{-1}) corresponde a los modos vibracionales de tensión de los enlaces dobles **C=C** de grupos fenilo (asociados al fotoiniciador) cuya amplitud aumenta conforme incrementa la potencia del láser [28].
- La banda *B* (1644cm^{-1}) corresponde a los modos vibracionales de tensión de los enlaces **C=C** de grupos metacrilatos la cual decrece conforme se aumenta la potencia del láser lo cual va acorde a la teoría ya que la polimerización de la resina implica una disminución de los enlaces dobles de los grupos metacrilatos dando lugar a enlaces simples **C-C** [29].
- La banda *C* (1721cm^{-1}) corresponde a los modos vibracionales de tensión de los enlaces **C=O** los cuales varían (sin normalizar) muy poco en su amplitud ya que no participan en la reacción de polimerización. Sin embargo, esta tiene un ligero ensanchamiento [30].

4.2.3 Cálculo del grado de conversión a partir de los espectros

El número de onda y la amplitud para cada combinación de parámetros se guardan en una tabla de donde se saca un promedio y así calcular el grado de conversión, teniendo así un conjunto de datos del siguiente estilo:

Archivo .txt	Anillos	Doble enlace	Grupos	Anillos	Doble enlace	Grupos
	aromáticos C=C	C=C	carbonilo C=O	aromáticos C=C	C=C	carbonilo C=O
	1592	1644	1720	Amplitud	Amplitud	Amplitud
ResinaB	1592.7	1644	1720.4	1303.6	1135.1	693.9
ResinaB_1	1592.7	1644	1720.4	1357.2	1141.4	696.9
ResinaB_2	1592.7	1644	1720.4	1376.4	1141.6	703.8

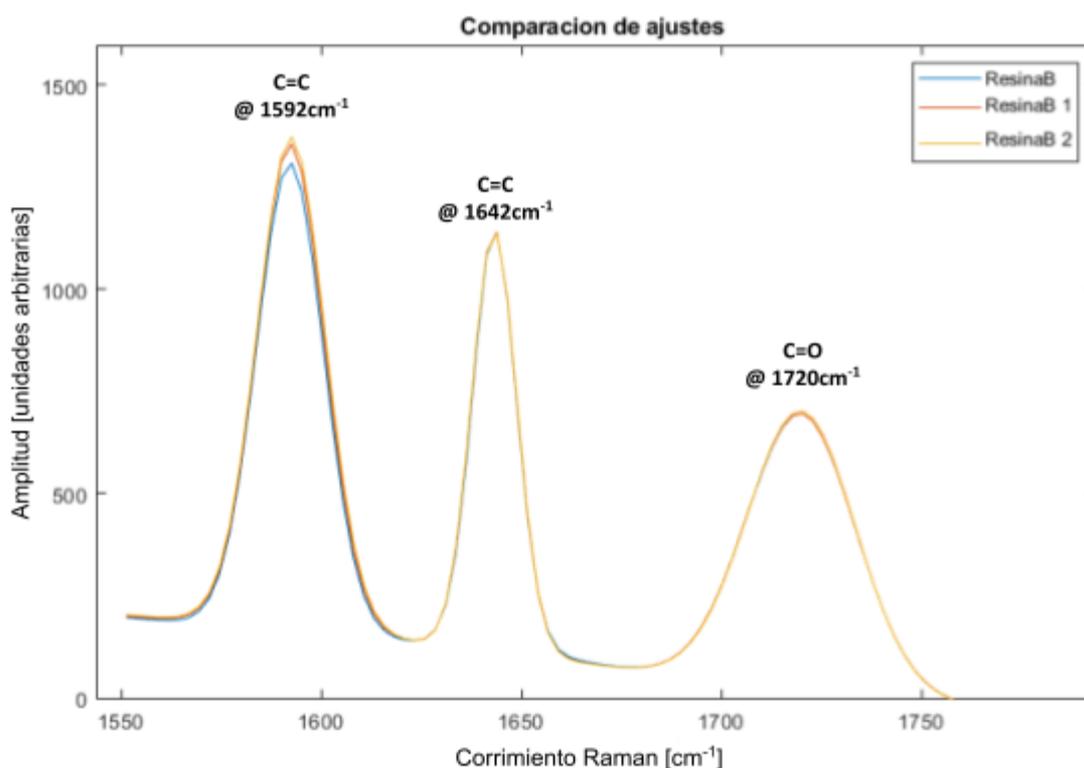


Figura 34. Comparación de espectros para la resina sin polimerizar

La figura 34 muestra los interferogramas de las tres rondas de medición para la resina sin polimerizar. Al tratarse de una resina basada en metacrilato, se toma como banda base la que se encuentra a 1721cm^{-1} que corresponde a enlaces **C=O** mientras que la banda centrada en 1642cm^{-1} correspondiente a enlaces **C=C**, es la que varía conforme la dosis aplicada ya que el proceso de polimerización altera a los enlaces **C=C** [30].

Para cada grupo de parámetros de fabricación (*SS* y *LP*) se tiene un conjunto de mediciones de las cuales se obtiene un promedio de las amplitudes de las tres bandas del intervalo $1550\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ considerando la siguiente ecuación se calculó el grado de conversión (*DC*) para cada configuración de fabricación:

$$DC = 1 - \left(\frac{A_{C=C}/A_{C=O}}{A'_{C=C}/A'_{C=O}} \right) \dots(1)$$

Donde $A_{C=C}$ es la amplitud de la banda centrada en 1642cm^{-1} , $A_{C=O}$ es la amplitud de la banda centrada en 1720cm^{-1} [15] los valores de las amplitudes A son para cada una de las configuraciones de fabricación mientras que las A' corresponden a los valores de la resina sin polymerizar.

LP	SS 10k		SS 30k		SS 50k		SS 100k	
	DC promedio [%]	desv est						
30	38.8	0.051	N/A	N/A	42.8	0.004	40.9	0.341
40	42.7	0.011	44.5	0.040	50.6	0.016	N/A	N/A
50	52.4	0.017	42.2	0.183	46.2	0.053	36.5	0.004
60	55.8	0.013	57.3	0.070	49.1	0.093	41.0	0.004
70	61.3	0.027	43.8	0.079	47.6	0.069	47.9	0.013
80	53.9	0.035	61.0	0.057	43.9	0.144	56.7	0.011
90	59.8	0.008	37.4	0.023	60.2	0.051	48.4	0.362
100	56.6	0.291	61.7	0.435	26.6	0.223	59.2	0.049

En la figura 35 se muestran las gráficas de los valores de la tabla anterior para cada combinación de parámetros de fabricación (SS y LP). Se observa el incremento de los valores de DC conforme incrementa LP , recordemos que el primer valor de LP corresponde al valor umbral de polymerización y para valores menores a éste no se obtuvo estructuras.

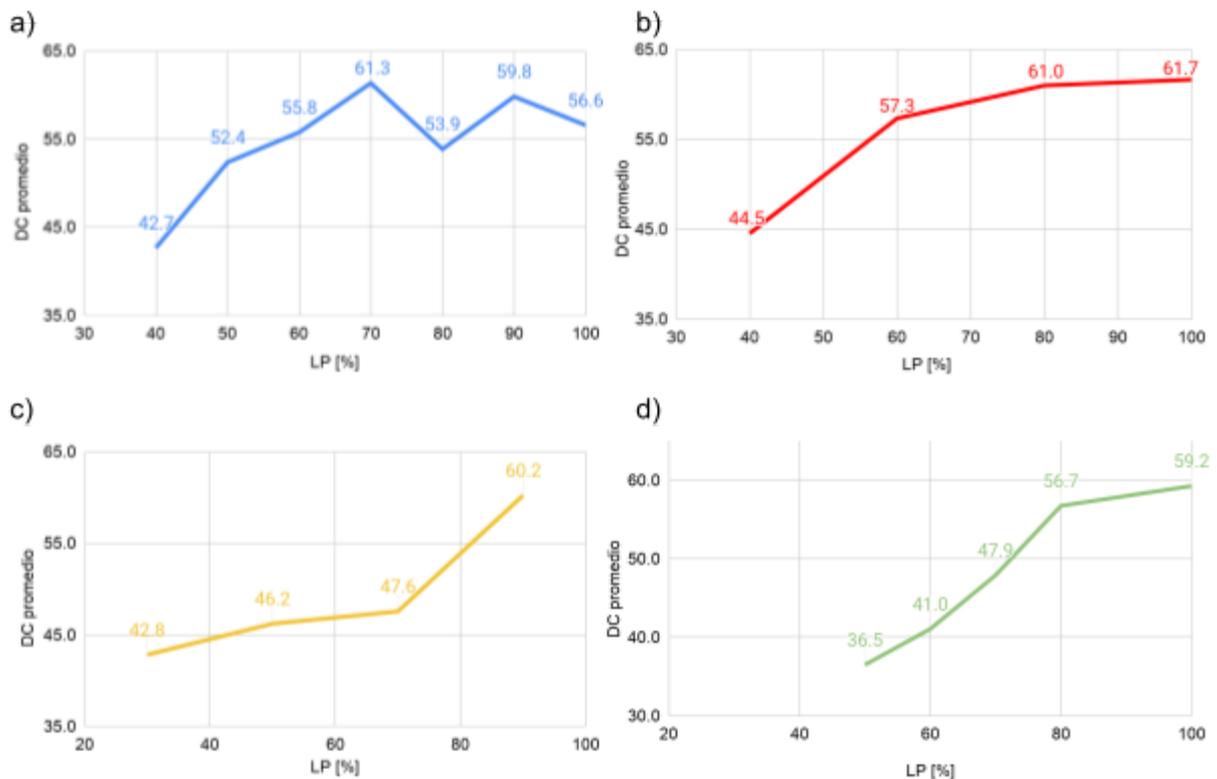


Figura 35. Cambios de grado de conversión según velocidad de barrido: a) 10k, b) 30k, c) 50k, d) 100k.

Con el fin de visualizar y comparar la forma en que cambia el DC según los parámetros de fabricación, se distribuyeron los valores en la figura 36 donde se grafica el DC contra la dosis

aplicada asociada a las cuatro diferentes velocidades de barrido. Se observa que el DC aumenta a diferente ritmo conforme cambia la dosis; para dosis baja (la SS más alta) la pendiente del cambio de DC es muy abrupto y rápidamente llega a un valor máximo cercano al 60% mientras que para la dosis altas (SS más baja) la pendiente es menor por lo que se puede tener un control más gradual en los cambios de DC .

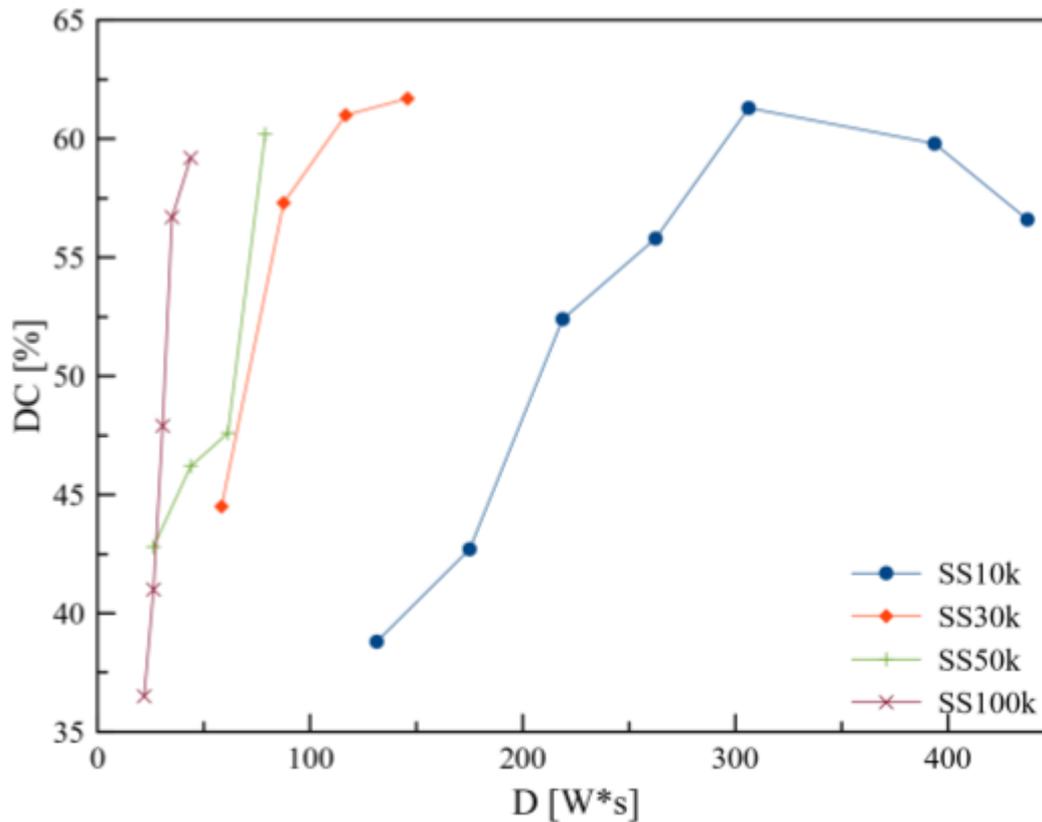


Figura 36. Distribución del grado de polimerización: a) según la potencia del láser, b) según la dosis aplicada.

Los cambios de grado de conversión para cada configuración de fabricación son los siguientes:

	SS10k	SS30k	SS50k	SS100k
DC mínimo [%]	38.8	44.5	42.8	36.5
DC máximo [%]	61.3	61.7	60.2	59.2
ΔDC [%]	22.6	17.1	17.4	22.8

Por lo tanto el grado de polimerización depende de la dosis aplicada, llegando a un máximo de alrededor del 60% para las cuatro diferentes SS y que en el caso de dosis muy altas (SS10k) después de llegar al máximo DC y continuar aumentando la dosis aplicada, el material disminuye su grado de polimerización debido a que el exceso de energía daña los enlaces $C=C$ y $C=O$ por igual disminuyendo entonces el DC , lo que indica la degradación del material.

4.3 Caracterización mecánica para la obtención del módulo de Young de la resina en función de la dosis/polimerización

Como se dijo anteriormente, el hecho que un material presente un comportamiento elástico significa que bajo la acción de una fuerza éste sufrirá una deformación reversible, es decir, que cambiará su forma y volumen pero regresarán a su estado original. La deformación se define como el cambio de posición que sufre cada uno de los puntos del material con respecto a alguno otro y se expresa por medio del tensor de deformaciones dado por la ecuación:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta u_i}{\delta x_j} + \frac{\delta u_j}{\delta x_i} \right) \quad \dots(1)$$

En donde u_i representa el desplazamiento del punto durante la deformación en una dirección y x_i representa una de las direcciones es decir alguno de los ejes (X, Y ó Z en coordenadas cartesianas) [31].

El cuerpo antes de ser deformado se encuentra en un estado de equilibrio mecánico, es decir todas las fuerzas que actúan sobre cualquiera de sus puntos debe sumar cero. Al sufrir una deformación el cuerpo deja de estar en equilibrio y si la deformación es reversible (es decir, presenta un comportamiento elástico), entonces hay una fuerza restauradora que regresa al cuerpo a su estado de equilibrio original, estas fuerzas se les conoce como esfuerzos internos, si no hay deformación no hay esfuerzos internos.

Los esfuerzos internos se deben a las fuerzas de interacción entre las moléculas del material, esas interacciones solo tienen una distancia de acción muy corta, por lo que cada punto del material solo ejerce este esfuerzo sobre los puntos del material que lo circundan, entonces se tiene que los esfuerzos ejercidos en cualquier punto del material por las zonas que la rodean sólo tienen acción en la superficie del cuerpo.

Debido a todas las variables que influyen en las características mecánicas de los polímeros es muy complicado medirlas, sin embargo, se han diseñado experimentos y métodos estandarizados que reducen la dependencia de algunos de esos factores para poder determinarlas.

El esfuerzo está definido como la fuerza aplicada sobre una cierta área y debido a que su dirección está dada por la orientación entre ellas, se representa mediante el tensor de esfuerzos de Cauchy:

$$\sigma_{ij} = F_j/A_i \quad \dots(2)$$

Donde el primer índice denota la dirección normal al plano de acción y el segundo índice la dirección del esfuerzo. En particular, cuando la fuerza aplicada es perpendicular al área, se define el esfuerzo normal como:

$$\sigma = F_{\perp}/A \quad \dots(3)$$

La estabilidad térmica de los polímeros es inferior a la de los metales o los cerámicos ya que por encima de la temperatura de transición vítrea sufren un cambio en el que se vuelven maleables, sin embargo, los durómeros son usados por encima de su temperatura vítrea ya que no fluyen de forma viscosa y mantienen su geometría.

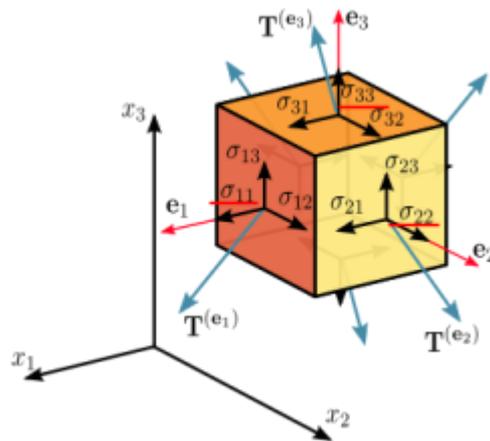


Figura 37. Componentes del tensor de esfuerzos σ_{ij} en 3D y las componentes normales del tensor.

El módulo de Young es un parámetro característico de un material ya que indica su rigidez dado que se define como el cambio en el incremento del esfuerzo aplicado y la deformación que experimenta el material; $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$ y en materiales elásticos tiene un comportamiento lineal.

Debido a las dimensiones que son posibles fabricar con esta tecnología, la técnica que permite conocer las propiedades mecánicas de nuestros materiales en una región muy localizada es la microindentación, la cual consiste en deformar la superficie de un material utilizando una punta con geometría conocida y midiendo la fuerza necesaria para realizar dicha deformación. Este tipo de mediciones únicamente deforman el material unas cuantas micras y lo hacen mediante compresión lo que permite conocer las propiedades de la superficie del material y en puntos muy localizados ya que las puntas con las que se realiza la indentación tienen superficies menores a 1 mm. Las mediciones localizadas y superficiales son muy útiles para revisar la homogeneidad de las propiedades del material.

Para conocer el módulo elástico de la resina IP-Q se realizó un ensayo de microindentación mecánica con el equipo *Femto-Tools MTA03* (figura 38) utilizando una punta esférica de 25 μm de diámetro (modelo: FT-S20000) [32].

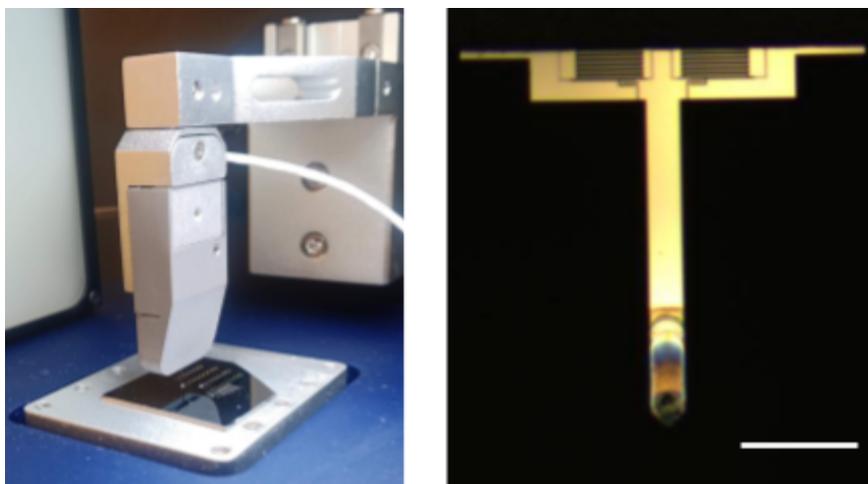


Figura 38. Microindentador Femto-Tools MTA02 y detalle de la punta de prueba. Barra de escala 500 μm

Se tomaron al menos 5 mediciones en diferentes posiciones en la superficie de los bloques para cada configuración. A los datos de fuerza contra distancia de indentación se les realizó un ajuste del

modelo de Hertz [33] (como se muestra en la figura 39) utilizando un coeficiente de Poisson de 0.22 como referencia (tomado de la resina fotosensible SU8) ya que no se conoce ni se especifica por el fabricante este parámetro para el material en cuestión. Sólo se analizaron los datos a una distancia de indentación que cumple con la relación del radio crítico de indentación 0.3, $r=7.5\mu\text{m}$ [34].

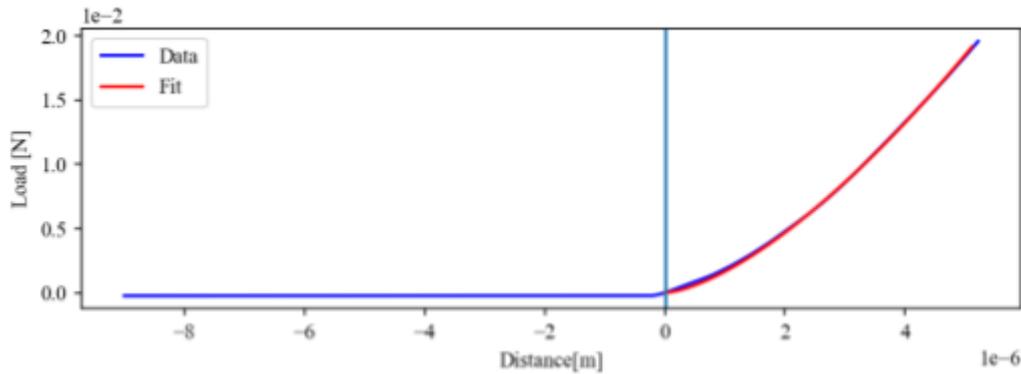


Figura 39. Ajuste de datos realizado con el modelo de Hertz

Haciendo el análisis de datos para todas las estructuras se obtuvieron valores promedio de las mediciones realizadas para cada valor de dosis aplicada, cuyos datos se muestran en la siguiente tabla:

LP	SS10k	SS30k	SS50k	SS100k
	E [MPa]	E [MPa]	E [MPa]	E [MPa]
30	496.4	N/A	N/A	399.4
40	650.0	343.6	550.1	N/A
50	687.7	557.4	610.5	487.5
60	674.7	644.2	494.1	561.8
70	667.9	644.3	613.1	585.0
80	623.5	607.8	567.2	560.8
90	607.6	604.3	540.8	549.4
100	525.4	541.5	507.2	494.4

Como en el caso del *DC*, se graficaron los valores E contra dosis aplicada como se muestra en la figura 40, donde para los cuatro casos de *SS*, hay un incremento en el valor de E conforme aumenta la dosis aplicada hasta llegar a un valor máximo y posteriormente decrece. Dicho valor máximo de E aumenta según la combinación de los parámetros de fabricación pues para mayores dosis, mayor es el valor máximo.

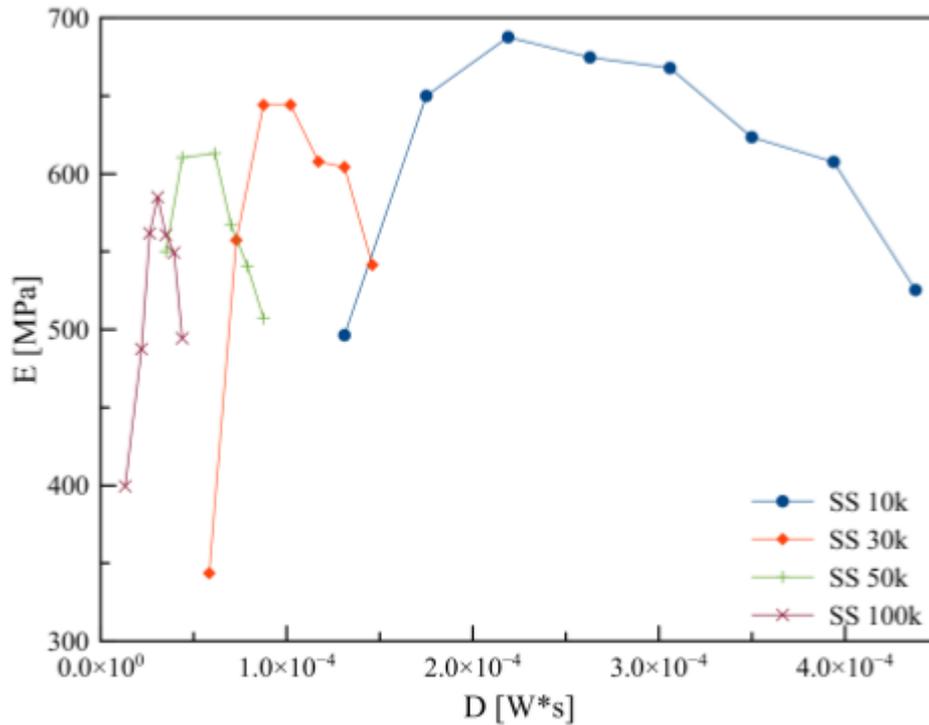


Figura 40. Valores del módulo de Young para diferentes configuraciones de fabricación

Es de gran interés ver que hay un punto máximo del módulo de Young y que posteriormente disminuye conforme aumenta la dosis para cada velocidad de barrido, confirmando que quizás se deba a la degradación del material cuando se aumenta la dosis por encima de un valor máximo a pesar de que las estructuras parezcan íntegras. De manera resumida, los valores máximos de E para cada configuración se muestran a continuación:

SS [μm/s]	E_{\min} [MPa]	E_{\max} [MPa]	ΔE [MPa]
10k	496	687	191
30k	344	644	300
50k	494	613	119
100k	399	585	186

Por lo tanto, con respecto al máximo valor de E , se puede modificar hasta 27%, 47%, 19% y 32% el módulo de Young de la resina para SS 10k, 30k, 50k y 100k respectivamente.

4.4 Caracterización óptica para la obtención del índice de refracción

La caracterización se realizó con un sensor hecho de fibra óptica (equipo Milmetrix [35]) cuyo funcionamiento está basado en el principio de interferometría por cavidad de Fabry-Perot desarrollado en el IIM-UNAM, en el Laboratorio de Dispositivos de Fibras Ópticas a cargo del Dr. Juan A. Hernández Cordero. El equipo cuyo diagrama se muestra en la figura 41 permite conocer el índice de refracción n de un material (con espesor conocido) en el que esté en contacto o inmersa la fibra óptica, la cual puede ser posicionada en diferentes posiciones de la muestra por estar montada en una platina motorizada. Utiliza un láser de longitud de onda sintonizable en el infrarrojo medio ($\lambda = 1550\text{-}1570\text{ nm}$) como fuente luminosa para la generación de espectros que son registrados por un interrogador SM125 y la información se almacena en una computadora. A continuación se describe el principio de su funcionamiento.

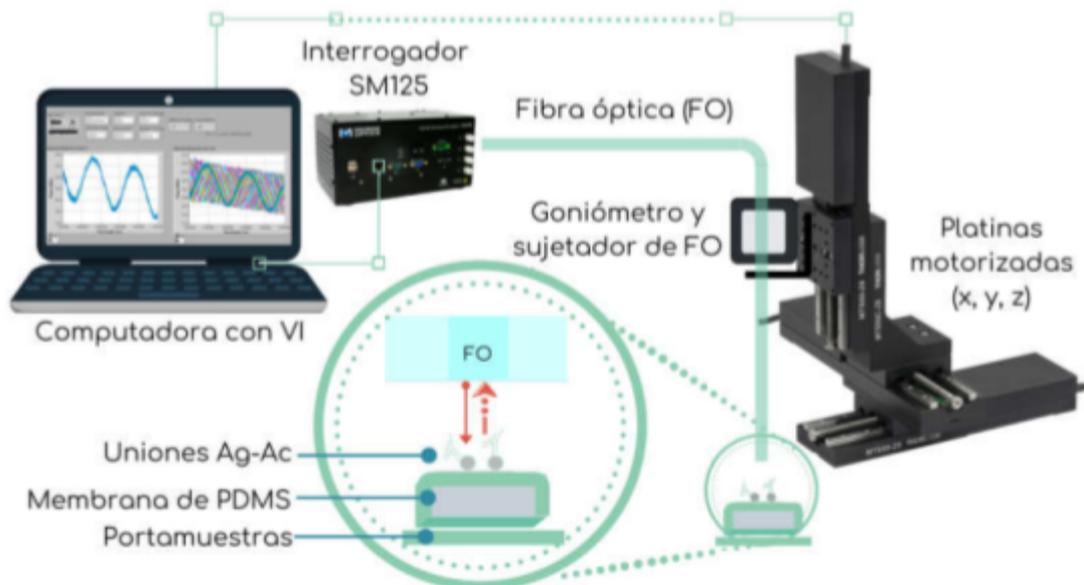


Figura 41. Diagrama del sensor Milmetrix. Tomado de [28].

4.4.1 Interferometría Fabry-Perot de fibra óptica

La técnica de interferometría Fabry-Perot (FPI) permite medir el índice de refracción (n) de un material específico a partir del análisis de interferogramas producidos cuando luz viaja por el camino óptico de una cavidad de dicho material con una longitud L dada la relación $OP = 2nL$. En particular se han desarrollado dispositivos de fibra óptica (FO) que permiten la medición del índice de refracción del material del que estén rodeados con una resolución muy alta y con ventajas dadas por la miniaturización dadas las dimensiones de las fibras ópticas.

Se utilizó el equipo Milmetrix cuyo diagrama se muestra en la figura 41, desarrollado por Cano Velázquez, Mildred S. como tema de doctorado del *Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Eléctrica (Instrumentación)* [35] el cual se trata de un sensor FPI-FO cuya cavidad de muestreo

(mostrado en el círculo verde de la figura 41) está formada por la cara de una fibra óptica, el medio en el que esté inmersa la fibra y una superficie reflectante. La fibra óptica se posiciona en contacto con el material por analizar (los bloques de resina polimerizada) y hace incidir el haz láser infrarrojo (haciendo un barrido en todo su espectro de emisión) en el material. La luz al viajar a través del material y ser reflejado por la superficie del sustrato (silicio) propicia la generación de espectros interferométricos que son registrados por un analizador de espectros óptico (“interrogador” SM 125) los cuales son almacenados en una computadora.

Para cada bloque de resina del arreglo fabricado con diferentes dosis, se colocó la FO al centro y en contacto con su cara superior (figura 42), de esa manera se obtuvieron 60 interferogramas de 10,000 datos cada uno almacenados en archivos de dos columnas; longitud de onda (en el rango IR de su láser) y la potencia de la señal reflejada. Se midió también la señal generada por el sustrato de silicio de la muestra con una separación con la FO de $160\mu\text{m}$.

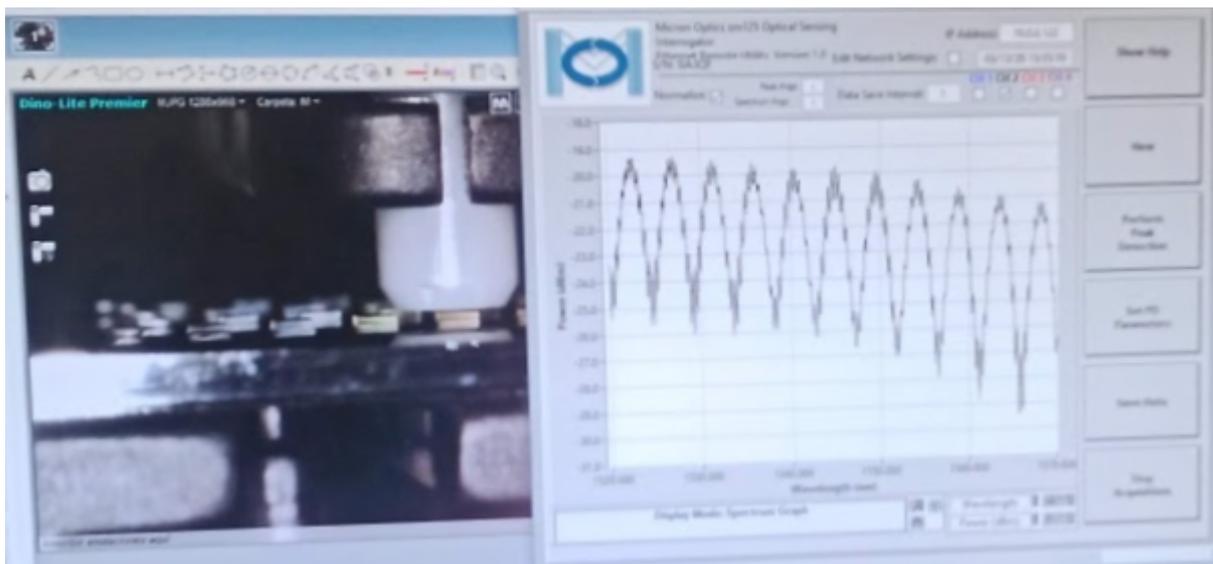


Figura 42. Medición con el equipo Milmetrix, la fibra óptica en contacto con un bloque y se genera un interferograma el cual se almacena en un archivo .txt

4.4.2 Análisis de interferogramas

En primer lugar se realizó un promedio de las 60 mediciones para tener así un solo espectro para cada condición de fabricación. La señal que se puede visualizar de los espectros para una cavidad es similar a una onda sinusoidal y mientras más cavidades haya en la muestra, las señales sinusoidales asociadas a cada una de esas cavidades se sobreponen haciendo una señal modulada más compleja.

A partir de los interferogramas promediados es posible calcular ya sea la longitud o el índice de refracción (L o n , respectivamente) de la cavidad analizada debido a su relación con el camino óptico $OP = 2nL$. Dado a que experimentalmente se pudo controlar el tamaño de la cavidad con la altura del bloque fabricado ($L \sim 150\mu\text{m}$), se utilizaron dos maneras de calcular el índice de refracción n . Se presentan los resultados de las dos técnicas a continuación.

4.4.2.1 Transformada Rápida de Fourier (FFT)

Este método es útil cuando se tiene una señal modulada debido a la presencia de varias (i) cavidades en una misma muestra. Al aplicar la FFT al interferograma, se obtienen las frecuencias base ($f_{FFT,i}$) asociadas a cada una de las cavidades con lo que es posible calcular el índice de cada cavidad (n_i) sabiendo el tamaño (L_i) de cada una de ellas y las longitudes de onda inicial y final (λ_1 y λ_2) en las que se realizó el espectro utilizando la ecuación [35, 36]:

$$OP = 2n_i L_i = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} f_{FFT,i} \dots(1)$$

Utilizando Matlab se hizo el análisis FFT de los espectros obteniendo valores de FFT como los que se muestran a continuación:

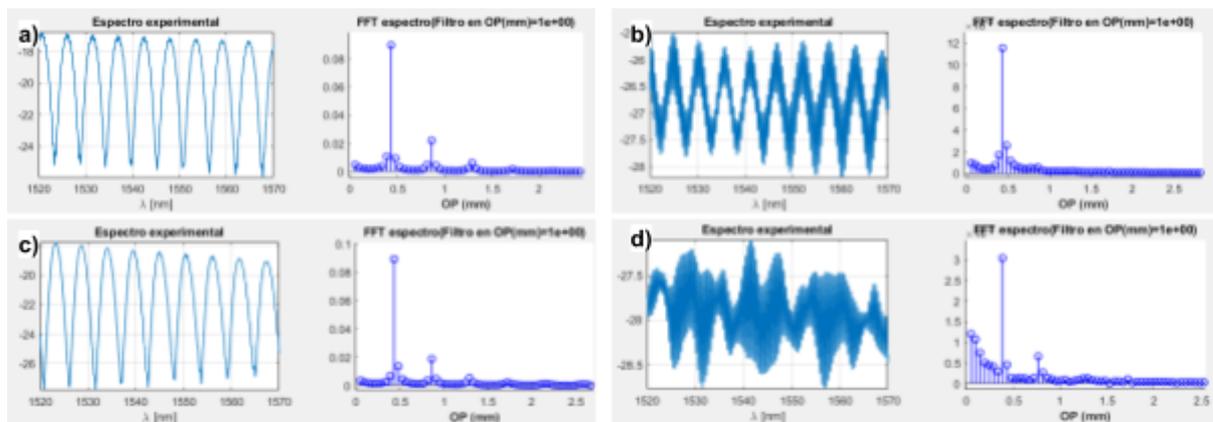


Figura 43. Espectros promedio y FFT para LP30 y: a) SS10k, b) SS30k, c) SS50k y d) SS100k

El valor de f_{FFT} corresponde al camino óptico (OP en mm) por el que viajó la luz, se calculó el índice de refracción n asociado con $A = 0.04773$ y tomando L según los valores de la perfilometría (ambas con unidades en mm) como se muestra en la tabla siguiente:

LP	$OP @ SS 10k$	$n @ SS 10k$	$OP @ SS 30k$	$n @ SS 30k$	$OP @ SS 50k$	$n @ SS 50k$	$OP @ SS 100k$	$n @ SS 100k$
30	0.4296	1.7535	0.4296	1.7621	0.4296	1.3008	0.3818	1.2164
40	0.4773	1.9498	0.4773	1.9498	0.4296	1.4543	0.4296	1.3687
50	0.4773	1.9513	0.4773	1.9529	0.4773	1.5517	0.4296	1.4573
60	0.4773	1.9545	0.5250	2.1516	0.5250	1.6603	0.4773	1.5711
70	0.5250	2.1534	0.5728	2.3514	0.5250	1.5987	0.4773	1.5457
80	0.5728	2.3533	0.6205	2.5493	0.5728	1.6788	0.4773	1.5038
90	0.6205	2.5535	0.6682	2.7475	0.5728	1.619	0.4773	1.4623
100	0.6682	2.7498	0.6205	2.5514	0.5728	1.5515	0.5250	1.5813

De la tabla anterior se graficó n contra dosis como se muestra en la figura 44:

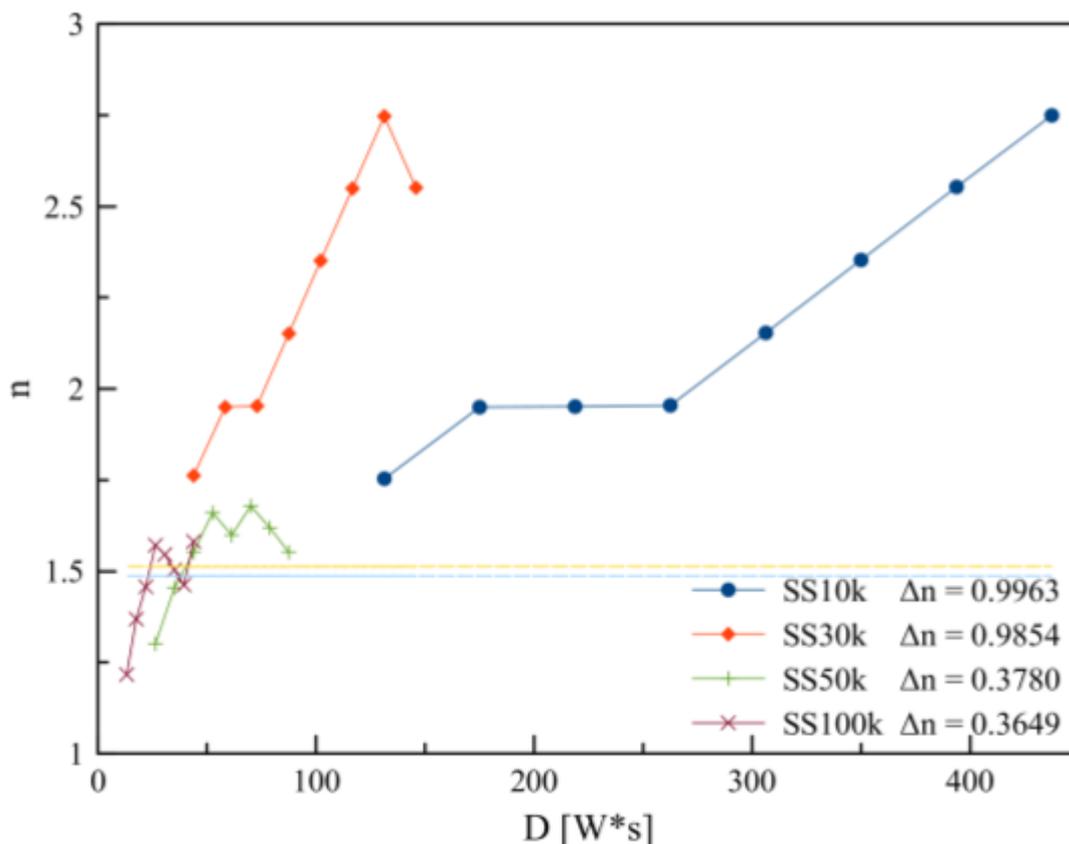


Figura 44. Valores de n a partir de los valores de f_{FFT} calculados con Matlab: n vs D

Además, para la medición de aire-silicio, se calculó: $OP = 1.146$ y $n = 3.82$ mientras que en la literatura se reporta que para el silicio $n = 3.48$ en el infrarrojo, por lo que se tiene un resultado mayor que el esperado. A partir de éste método de análisis se tienen valores de n para la resina que van desde 1.2164 hasta 2.7498, los cuales son valores superiores a lo reportado por el fabricante.

Para conocer si el método que se utilizó para calcular el índice de refracción es el causante de la discrepancia, se aplicó un análisis distinto que se describe a continuación.

4.4.2.2 Rango Libre Espectral (FSR)

Para un FPI, el rango libre espectral se define como la diferencia de longitud de onda entre dos máximos consecutivos en un interferograma. Considerando la longitud de onda del máximo más cercano (λ) y la longitud de la cavidad (L_0), podemos conocer su índice de refracción según la ecuación [35]:

$$FSR = \frac{\lambda^2}{2nL_0} \dots(2)$$

El FSR consiste en calcular el desfase entre dos máximos en un espectro y luego usarlo en una ecuación para obtener el valor del índice n . Se usó un código en Matlab para encontrar las posiciones (x,y) de los máximos de cada interferograma en todo el rango del láser IR $\lambda = [1520 - 1570]$.

Si el rango libre espectral se define como la diferencia de longitud de onda entre dos máximos consecutivos: $FSR = \lambda_2 - \lambda_1$, usando los valores de altura L_0 medidos por perfilometría, para cada bloque se modificó el valor $\lambda = \lambda_1$ considerándolo como el valor del primer máximo de la diferencia donde se obtiene debido a que cambia según los máximos seleccionados a lo largo de todo el espectro.

Para el interferograma del aire y silicio por ejemplo, considerando $L = 160\mu m$, $n = 3.635$ sin embargo, el valor reportado para $\lambda = 1550nm$ es $n = 3.48$ por lo que hay una diferencia de 0.155 en n .

Con las consideraciones anteriores se calcularon los valores de n :

LP	$n @ SS 10k$	$n @ SS 30k$	$n @ SS 50k$	$n @ SS 100k$
30	1.778	1.783	1.338	1.470
40	1.855	1.829	1.520	1.339
50	1.922	2.001	1.557	1.516
60	2.089	2.003	1.549	1.477
70	2.156	2.187	1.634	1.576
80	2.392	2.264	1.575	1.541
90	2.541	2.739	1.520	1.499
100	2.756	2.457	1.481	1.483

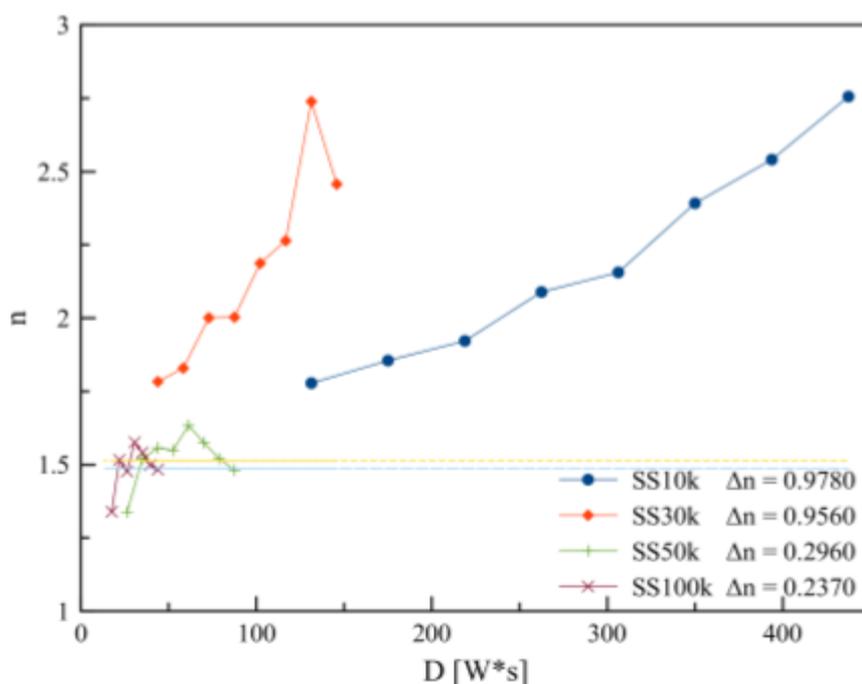


Figura 45. Distribución de n vs Dosis por FSR en el rango $\lambda = [1520 - 1570 \text{ cm}^{-1}]$ y con los valores de L para cada bloque.

En la figura 45 se indican los valores que el fabricante reporta del índice de refracción de la resina antes y después de ser polimerizada. Los valores calculados resultan ser mayores que el intervalo reportado por el fabricante entre 1.487 y 1.513 (líneas en cian y amarillo en la figura 45) y para cada SS se muestra la máxima diferencia del índice de refracción. Lo interesante es que a medida que aumenta la dosis aplicada, el valor de n aumenta hasta un valor máximo y que al aumentar la dosis hay una disminución en n , tal y como se observó en las propiedades del grado de conversión DC y del módulo de Young E .

Los valores absolutos obtenidos son más bajos en este método de análisis a comparación del de FFT y el comportamiento para dosis altas es similar para ambos métodos pues se tiene una mayor diferencia en el valor de n ya que según el método FSR entre máxima y mínima dosis se encuentra un $\Delta n_{SS10k} = 0.9780$ y $\Delta n_{SS30k} = 0.9560$ contra un $\Delta n_{SS10k} = 0.7953$ y $\Delta n_{SS30k} = 0.6363$ para el método de FFT. Para el caso de dosis bajas, las diferencias de n son menores para FSR; $\Delta n_{SS50k} = 0.2960$ y $\Delta n_{SS100k} = 0.2370$ contra un $\Delta n_{SS50k} = 0.4773 = \Delta n_{SS100k}$, sin embargo pese a ser menor el cambio obtenido con el método FSR, se puede apreciar un aumento de n hasta un máximo y luego su disminución como se ha observado para E y DC .

4.4.2.3 Simulación de espectros

Se utilizó un programa escrito en Wolfram Mathematica hecho por Mildred Cano según su trabajo de tesis doctoral para simular los interferogramas generados por cavidades de dimensión L e índices de refracción n con el objetivo de comprobar los resultados experimentales e identificar una posible causa de la discrepancia entre los valores obtenidos de n de los análisis anteriores y los que reporta el fabricante. En la figura 46 se muestra la comparación entre el interferograma simulado y el obtenido experimentalmente.

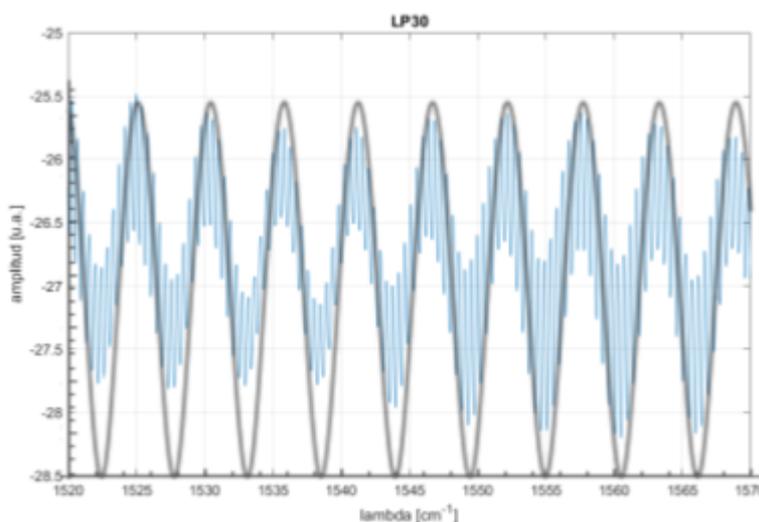


Figura 46. Comparación del interferograma original (azul) y del simulado (negro) para SS30k LP30.

A continuación se muestran los valores obtenidos con la simulación y la diferencia porcentual con respecto a los valores calculados por el método de FSR:

<i>LP</i>	<i>SS 10k</i> <i>n (%)</i>	<i>SS 30k</i> <i>n (%)</i>	<i>SS 50k</i> <i>n (%)</i>	<i>SS 100k</i> <i>n (%)</i>
30	1.7375 (2.33)	1.789 (0.34)	1.336 (0.15)	N/A
40	1.8315 (1.28)	1.839 (0.54)	1.519 (0.07)	1.3375 (0.11)
50	1.878 (2.34)	2.0025 (0.07)	1.5575 (0.03)	1.514 (0.13)
60	1.996 (4.66)	2.0055 (0.12)	1.550 (0.06)	1.479 (0.14)
70	2.063 (4.51)	2.186 (0.05)	1.6335 (0.03)	1.5745 (0.1)
80	2.370 (0.93)	2.264 (0.0)	1.574 (0.06)	1.5425 (0.1)
90	2.489 (2.09)	2.7415 (0.09)	1.519 (0.07)	1.500 (0.07)
100	2.769 (0.47)	2.4555 (0.06)	1.4805 (0.03)	1.4805 (0.17)

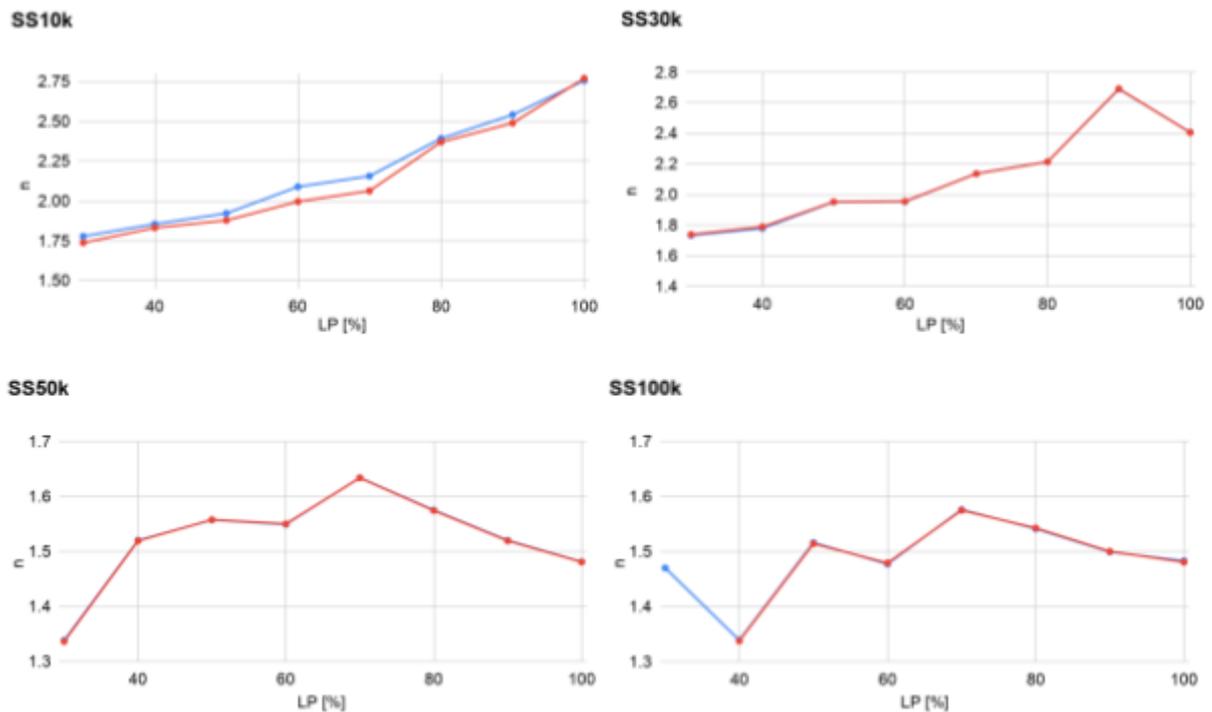


Figura 47. Comparativa de valores obtenidos por el análisis de FSR (azul) y por la simulación con Wolfram Mathematica (rojo)

En general, los valores obtenidos en la simulación resultaron menores que los calculados por FSR, sin embargo, las tendencias se mantienen prácticamente idénticas como se muestra en la siguiente tabla.

	<i>SS 10k</i>	<i>SS 30k</i>	<i>SS 50k</i>	<i>SS 100k</i>
<i>Método</i>	Δn	Δn	Δn	Δn
FFT	0.9963	0.9854	0.3780	0.3649
FSR	0.9780	0.9560	0.2960	0.2370
Simulación	1.0315	0.9525	0.2975	0.2370

Según la literatura [36], los sensores interferométricos debido al principio físico en el que se basan, son sensibles a las condiciones ambientales como la presión (p) y temperatura (t) en una relación de la forma $n = \alpha \frac{p}{t}$, por lo que una posible causa de la discrepancia de los valores sea que mientras se tomaron las mediciones al hacer contacto con el bloque, la presión aplicada repercutió en el valor de n además en consecuencia de aplicar presión para garantizar el contacto de la punta de la fibra óptica con la superficie de la estructura, pudo deformarla y modificar su altura y dado que los métodos usados dependen del camino óptico, una variación en el tamaño del bloque implica un cambio en el resultado final de la medición de n ya que pese a verificar por tres métodos diferentes los mismos datos, se obtienen valores similares lo cual sugiere que el problema de la discrepancia esté en la adquisición de los datos.

5. Correlación de propiedades físicas y químicas de la resina fotopolimerizada

Por los resultados mostrados en la sección anterior, se observa una relación entre las propiedades tanto físicas (E , n) como químicas (DC) del material según la dosis aplicada. Es de interés explorar las correlaciones entre dichas características para poder utilizar parámetros específicos en la fabricación según la aplicación a la que se usará.

5.1 Correlación DC - Dosis (SS y LP)

Anteriormente se demostró que incrementar la dosis de exposición, el valor de DC aumenta hasta un valor máximo y posteriormente decrece. Para conocer cómo es el incremento del DC en función de los parámetros de fabricación que determinan la dosis, se hizo un ajuste lineal para los valores previos al valor máximo de DC para cada SS según la potencia del láser utilizada. A continuación se muestran los ajustes para los valores de DC según la SS y LP de la fabricación, se consideraron los puntos dentro de los valores mínimo y máximo de DC .

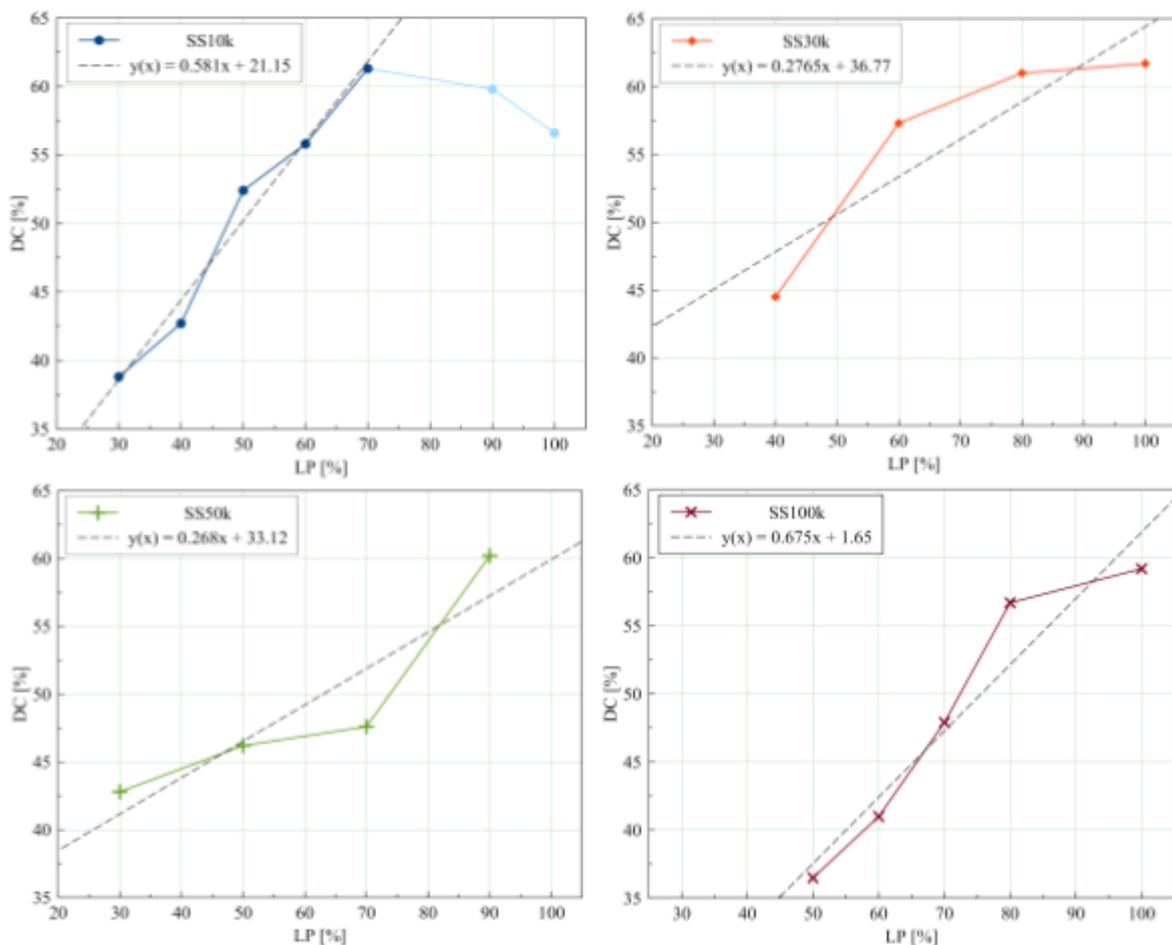


Figura 48. Ajuste lineal para la correlación DC-LP

Se obtuvieron las siguientes ecuaciones lineales para las curvas $DC - LP$:

- SS10k: $y(x) = 0.581x + 21.15$, $R^2 = 0.9767$ para $LP \leq 70\%$
- SS30k: $y(x) = 0.276x + 36.77$, $R^2 = 0.799$ para $LP \leq 100\%$
- SS50k: $y(x) = 0.268x + 33.12$, $R^2 = 0.8278$ para $LP \leq 90\%$
- SS100k: $y(x) = 0.675x + 1.65$, $R^2 = 0.9178$ para $LP \leq 100\%$

La caracterización por espectroscopía Raman demostró que al incrementar la dosis de exposición, el valor de DC aumenta hasta un valor máximo y posteriormente decrece, pareciendo indicar una degradación del material después de cierta dosis umbral. Para conocer cómo es la correlación entre incremento del DC en función de la dosis aplicada según los parámetros de fabricación, se hizo un ajuste lineal para los valores previos al valor máximo de DC para cada SS y LP utilizada. A continuación se muestran los ajustes para los valores de DC según la SS y LP de la fabricación, se consideraron los puntos dentro de los valores mínimo y máximo de DC .

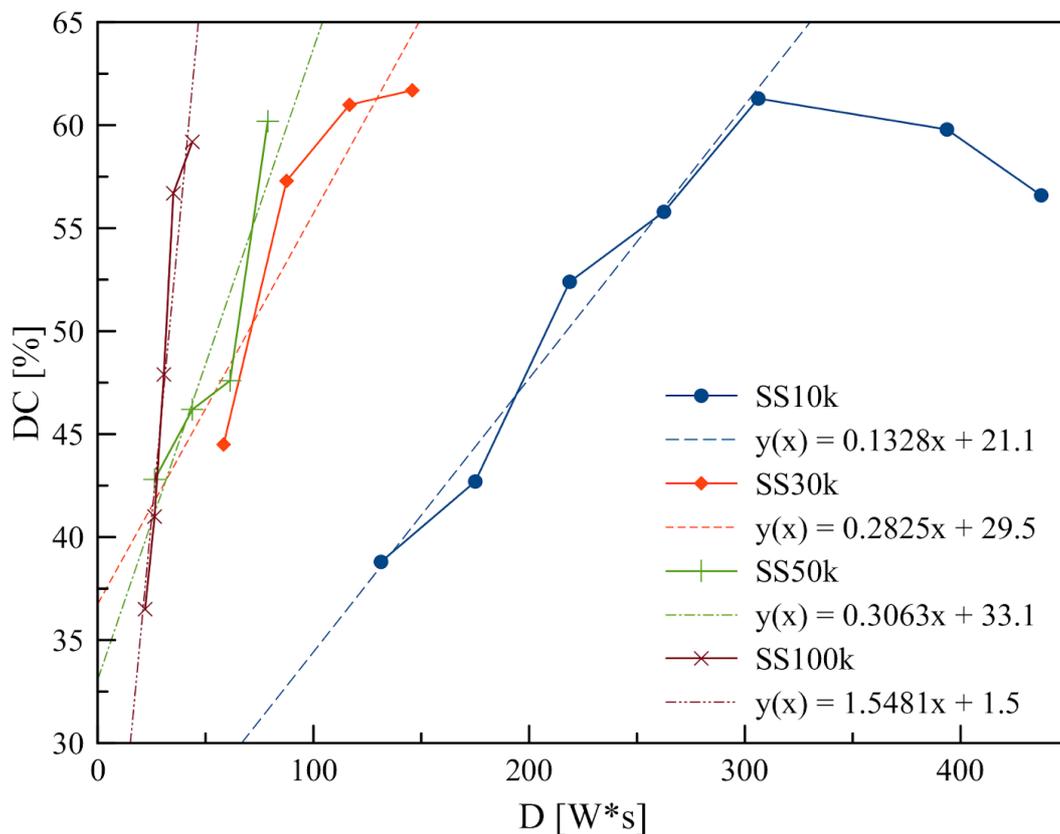


Figura 49. Ajuste lineal para la correlación DC-Dosis

Se obtuvieron las siguientes ecuaciones lineales para las curvas $DC - Dosis$:

- SS10k: $y(x) = 0.1328x + 21.1$, $R^2 = 0.9768$ para $LP \leq 70\%$
- SS30k: $y(x) = 0.2825x + 29.5$, $R^2 = 0.7995$ para $LP \leq 100\%$
- SS50k: $y(x) = 0.3063x + 33.1$, $R^2 = 0.8278$ para $LP \leq 90\%$
- SS100k: $y(x) = 1.5481x + 1.5$, $R^2 = 0.9178$ para $LP \leq 100\%$

De esta manera con las ecuaciones anteriores se puede estimar el valor de DC antes de la degradación del material para cada combinación de los parámetros de fabricación; para cada SS en un intervalo particular de LP .

La distribución de los datos en la figura 49 es muy similar a lo reportado en [15] donde se muestra una correlación lineal entre la densidad de radicales libres (producidos por el proceso de fabricación en la resina) y el grado de conversión, sin embargo, para fines prácticos estimar el grado de conversión según los parámetros de dosis permite elegir específicamente los parámetros que desde el equipo son configurables, en este caso SS y LP .

5.2 Correlación $E - DC$

Debido a que el grado de polimerización está determinado por el número de enlaces $C=C$ y $C=O$ de la resina y a su vez el módulo de Young depende de dichos enlaces, una manera de estimar esta propiedad mecánica del material es conociendo su correlación con el DC .

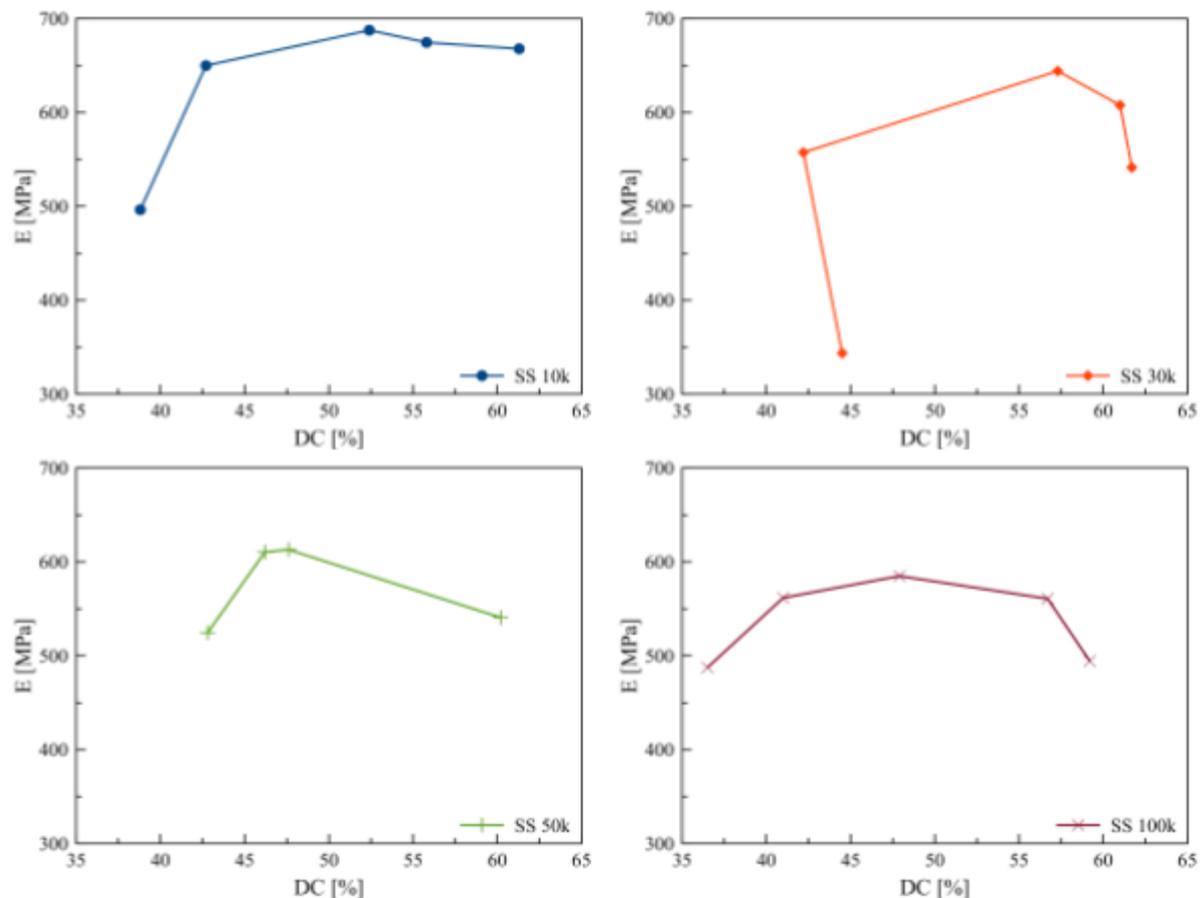


Figura 50. Gráficas E-DC para las diferentes SS

La tendencia de los datos sugiere que en un intervalo corto en el incremento de DC , el valor de E incrementa rápidamente, llegando a un máximo y posteriormente un decaimiento en su valor pareciendo confirmar una degradación del material. Recordemos que el valor de DC mínimo corresponde al valor umbral en el que ocurre la polimerización de la resina por lo que el valor mínimo en cada gráfica de la figura 50 corresponde a dicho umbral.

El rápido incremento de E nos hace recordar a la carga de un condensador en un circuito RC , cuya curva que describe a la carga al paso del tiempo t está descrita por la ecuación:

$$Q(t) = CV * [1 - e^{-t/RC}] \dots (1)$$

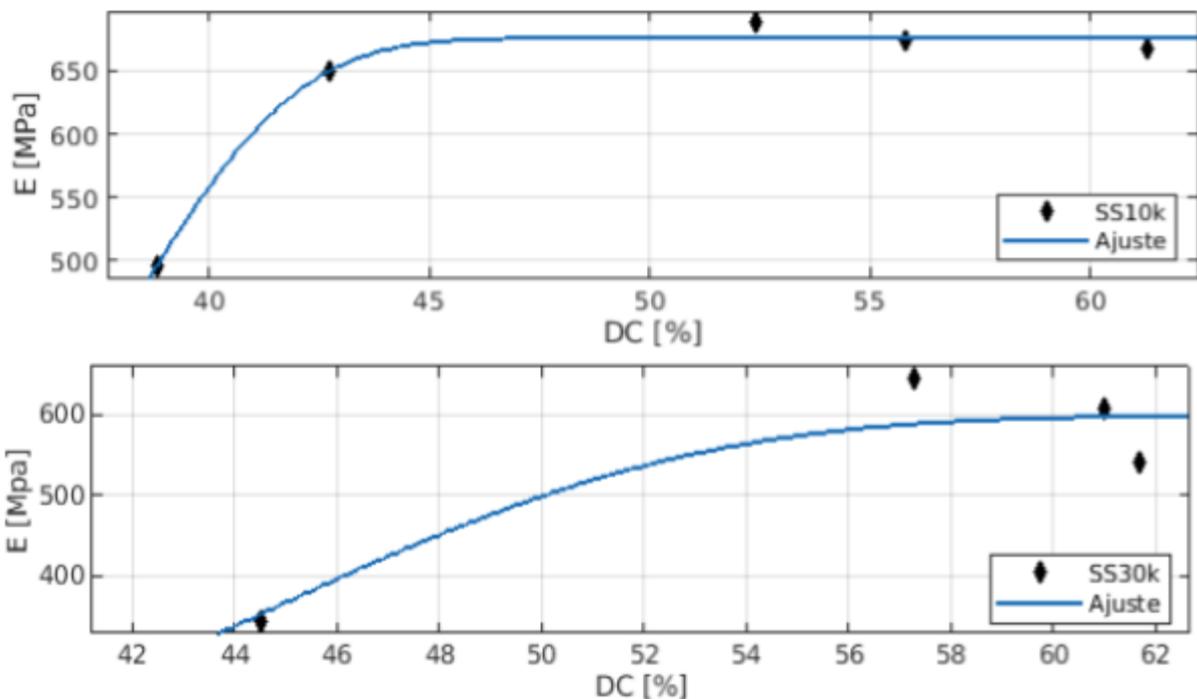
Las funciones logísticas son funciones utilizadas en sistemas de modelado que se saturan a determinados valores de x , tienen la forma de una "S" es decir, que tiene un crecimiento lento al inicio y que en un intervalo corto muestran un incremento acelerado hasta llegar asintóticamente a un valor máximo. El modelo de ajuste de Weibull es una función paramétrica de función logística de la forma:

$$y(x) = a * [1 - e^{-(x/b)^c}] \dots (2)$$

Notemos entonces que cuando $a = CV$, $b = RC$ y $c = 1$, se tiene el caso particular de la carga de un condensador (ecuación 1) por lo que la ecuación asociada al ajuste de Weibull es una generalización para comportamientos similares.

Las tres constantes del ajuste Weibull son: el punto asintótico a , la pendiente de crecimiento b y la razón de crecimiento de la curva c [37].

Para conocer las constantes específicas para cada curva según su SS , se utilizó la herramienta de ajuste de gráficas "Curve Fitting Tool" de Matlab [38] usando la forma general (ecuación 2) y así tener una expresión matemática para correlacionar el grado de polimerización y el módulo de Young para determinadas SS acorde con los datos experimentales. Las curvas ajustados a los datos experimentales se muestran a continuación:



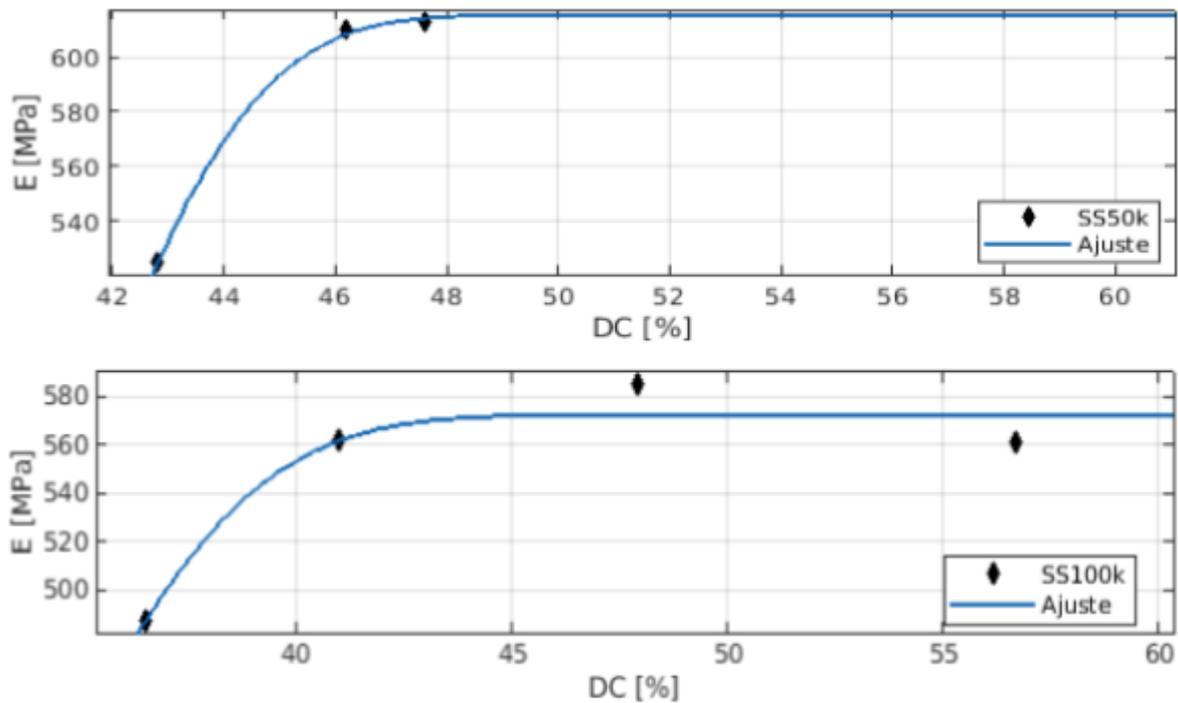


Figura 51. Ajuste de datos experimentales con el modelo de Weibull para conocer los valores de las constantes para la ecuación (2).

A continuación se muestran los valores de las constantes y el valor R^2 para cada uno de los ajustes:

- SS 10k: $a = 676.8$, $b = 37.65$, $c = 9.325$, $R^2 = 0.9919$
- SS 30k: $a = 598.3$, $b = 45.39$, $c = 7.0$, $R^2 = 0.6785$
- SS 50k: $a = 616.0$, $b = 40.35$, $c = 11.0$, $R^2 = 0.9455$
- SS 100k: $a = 572.9$, $b = 32.95$, $c = 6.294$, $R^2 = 0.8365$

Con las constantes determinadas se puede entonces estimar el módulo de Young a partir del grado de polimerización sustituyendo los valores en la ecuación 2, teniendo en cuenta que el valor máximo será el valor de la constante a .

5.3 Correlación $n - DC$

De igual manera, el cambio en el grado de polimerización implica un cambio en la estructura interna del material que está relacionado con el índice de refracción por lo que puede buscarse una correlación entre dichos parámetros.

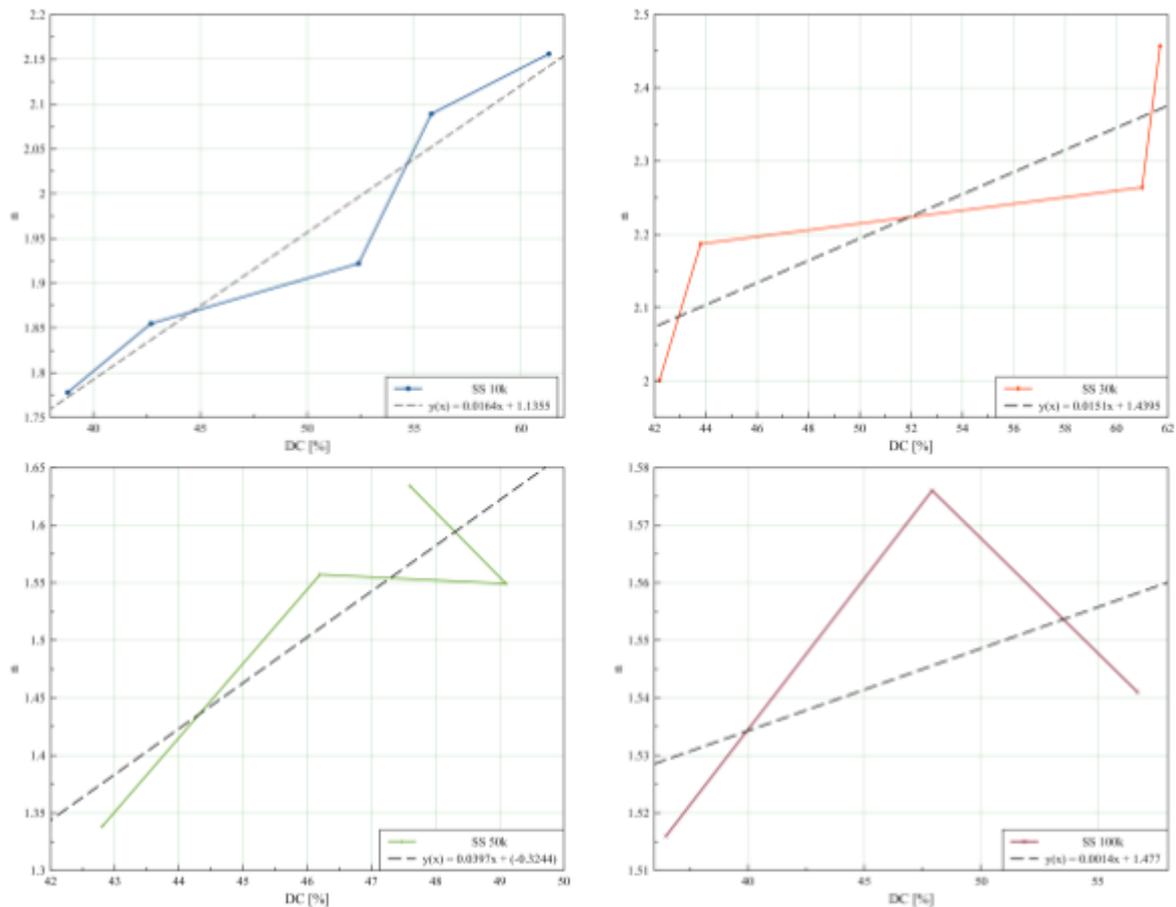


Figura 52. Gráficas E-DC para las diferentes SS

Se obtuvieron las siguientes ecuaciones lineales:

- SS10k: $y(x) = 0.0164x + 1.1355$, $R^2 = 0.8527$
- SS30k: $y(x) = 0.0151x + 1.4395$, $R^2 = 0.7209$
- SS50k: $y(x) = 0.0397x - 0.3244$, $R^2 = 0.7092$
- SS100k: $y(x) = 0.0014x + 1.477$, $R^2 = 0.2314$

Evidentemente los ajustes lineales obtenidos resultaron poco precisos debido a que los datos disponibles no muestran una correlación lineal para los valores de n y DC correspondientes y dado a que es necesario tener más puntos para poder asociar una función a su distribución, los ajustes anteriores no pueden tomarse como confiables.

5.4 Correlación $n - E$

Conociendo las correlaciones anteriores se busca una manera de relacionar las propiedades mecánicas y ópticas del material. Con los datos anteriores, se graficó la distribución de puntos n contra E y poniendo como etiqueta el valor del DC para dicha combinación de puntos como se muestra en la figura 53.

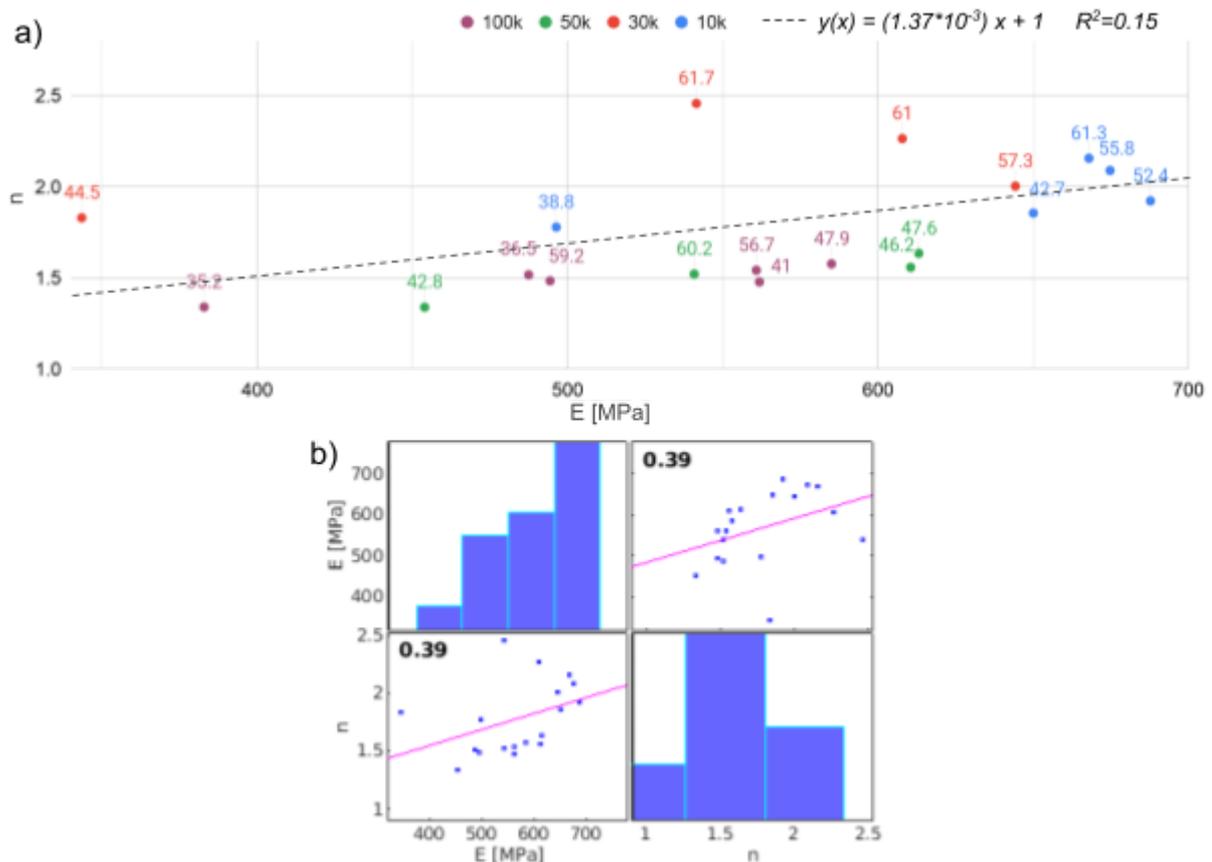


Figura 53. a) Distribución $n - E$ con DC como etiqueta para cada punto. b) Matriz de correlación entre n y E .

A simple vista, es difícil asegurar algún tipo de correlación más allá de la que se puede identificar con los colores que se asocian a las SS y la dosis aplicada (figura 53a); mientras aumenta la dosis, son mayores los valores tanto de n como de E . Por tal motivo se obtuvo la matriz de correlación (figura 53b) que confirma lo mencionado anteriormente, es decir que sí hay una relación entre E y n tal que el aumento en una de ellas implica un aumento en la otra debido a que el coeficiente de correlación (0.39) es positivo, sin embargo el ajuste mostrado indica que los valores están lejos de tener una relación lineal. Por otro lado, los histogramas muestran la frecuencia de aparición de los valores en el dominio de E y de n .

6. Conclusiones

En este trabajo se muestra la manera en que las propiedades fisicoquímicas de la resina fotosensible IP-Q de Nanoscribe cambian en función de la dosis aplicada al polimerizar el material por el proceso de absorción de dos fotones. Se fabricaron y analizaron bloques sólidos de resina polimerizada a diferentes valores de dosis, la cual depende de dos parámetros de fabricación controlables por el usuario; la potencia del láser (LP de 0 a 100% de un máximo de $50mW$) y la velocidad de barrido (cuatro valores diferentes; SS de $10k$, $30k$, $50k$ y $100k$ $\mu m/s$). Mediante tres técnicas se caracterizaron las propiedades del material para conocer los cambios producidos por la dosis aplicada y analizar si existe una correlación que permite deducir un parámetro de los demás:

I. Grado de conversión (DC)

Se comprobó que para las cuatro velocidades de barrido, las estructuras fabricadas con la menor potencia de láser, el valor del DC es mínimo, de $41\% \pm 4\%$. A su vez, el valor máximo de DC es aproximadamente $60\% \pm 1\%$ para las cuatro SS a diferente LP . Se observó que después de llegar al máximo de DC y se aumenta la dosis, el valor disminuye, lo cual indica que se dañan los enlaces $C=C$ y $C=O$ disminuyendo su conteo, indicando la degradación del material. Sorpresivamente el cambio de ΔDC entre los valores mínimo y máximo es del $20\% \pm 3\%$ para las cuatro SS .

Se obtuvieron ecuaciones que describen una correlación lineal DC -Dosis (figura 49, sección 5.1) para poder estimar el DC a partir de la configuración de los parámetros modificables en el equipo (los cuales determinan la dosis), lo cual es de utilidad ya que en la literatura [15], la correlación se hace con respecto a la densidad de radicales libres generados por el proceso de absorción de dos fotones que si bien es proporcional a la dosis aplicada, no es fácil de implementar al momento de configurar los parámetros del equipo. La SS tiene un peso en la pendiente del ajuste de correlación DC -Dosis ya que a mayor SS , la pendiente aumenta y el DC alcanza rápidamente su valor máximo en un intervalo corto de dosis, por lo que con estos resultados se puede sugerir el uso de $SS = 10k$ como velocidad estándar para tener un intervalo amplio de DC entre 39% y 61% variando la dosis con LP de 30% a 70%.

II. Módulo de Young (E)

Se encontró que E aumenta conforme incrementa la dosis aplicada hasta llegar a un valor máximo, se puede modificar hasta 27%, 47%, 19% y 32% el módulo de Young de la resina para SS 10k, 30k, 50k y 100k respectivamente. También se encontró que después de alcanzar el valor máximo se aumenta la dosis, el valor de E disminuye (figura 40, sección 4.3) que como en el caso de DC sugiere daños internos en la estructura del material pero sin que se observen cambios visibles, sin embargo el valor máximo de E no coincide con el valor máximo de DC (figura 50, sección 5.2).

A diferencia de la correlación lineal publicada en [15] entre E y DC , la distribución de datos experimentales obtenidos no pudo ser ajustada por una relación similar dado el rápido crecimiento de E en un intervalo corto de DC y que se llegaba hasta a un valor

asintótico, por ello se optó por hacer un ajuste tipo Weibull obteniendo ecuaciones del tipo $y(x) = a * [1 - e^{-(x/b)^c}]$ (ecuación 2 de la sección 5.2) con el cual se pudo determinar los valores máximos de E por el valor de la constante a y dependiendo de la SS se conoció el efecto de la constante c que describe la “rapidez” del incremento de E conforme aumenta DC ; mientras más pequeño el valor de c , más rápido se alcanza el valor máximo de E .

Entonces, para el caso práctico, si se desea fabricar una estructura con la mayor rigidez, se sugiere polimerizar la resina a E entre ~55% lo cual corresponde a los parámetros de fabricación SS 10k, y LP 55, resultando en valores de $E \approx 687 MPa$ a compresión.

III. Índice de refracción (n)

Se comprobó el mismo comportamiento que para las propiedades anteriores, es decir, que al aumento de dosis, n aumenta hasta llegar a un valor máximo y después de tal máximo los valores disminuyen conforme siga aumentando la dosis. Eso confirma que después de cierto valor umbral de dosis, el material se daña aunque no se aprecia.

El incremento del índice de refracción dado el aumento de dosis de exposición es congruente con la teoría, ya que el incremento coincide con los resultados para el grado de conversión y del módulo de Young. Los valores absolutos medidos para n resultan mayores a $n = 2$, un valor alto considerando que para los polímeros $n \approx 1.5$ a 1.8 y porque el índice reportado de la resina totalmente polimerizada según el fabricante es menor ($n = 1.513$). Probablemente se deba a que experimentalmente, la altura de los bloques de SS 10k y 30k son inferiores a los valores esperados en un 18% y dado que el cálculo de n depende de la altura L del bloque (por estar estrechamente relacionada con el camino óptico (sección 4.4.2)), el índice de refracción es inversamente proporcional a L por lo que para bloques pequeños, los valores de n incrementan. Por eso, los valores presentados no deben ser tomados estrictamente, sino relativamente. De nuevo, las tendencias son correctas y por eso el resultado parece prometedor aunque se tendrá que validar.

Se encontró un factor de correlación entre el índice de refracción y el módulo de Young de 0.39 el cual respalda los comportamientos antes descritos; conforme aumenta el módulo de Young aumenta el índice de refracción, sin embargo este coeficiente también indica una dispersión entre los valores resultando en un coeficiente de determinación $R^2 < 1$ para ajustes lineales, lo cual indica que la correlación $n - E$ está lejos de ser lineal.

La distribución de los puntos n vs E según la dosis aplicada es creciente, es decir que los valores con mayor E y n corresponden a los valores con mayor DC y pese a no ajustarse los datos a una curva debido a su alta dispersión, cualitativamente muestra una correlación entre los valores DC , E y n que es creciente positiva. La importancia en conocer las correlaciones de estas propiedades del material radica en que sólo con una medición, se puede conocer de manera indirecta los intervalos de cualquiera de sus propiedades fisicoquímicas sin necesidad de realizar diferentes estudios o análisis complejos que requieran de mucha infraestructura.

Conociendo la manera en la que cambian las propiedades físicas y químicas de la resina a partir de la dosis aplicada, se determinan los parámetros de fabricación para satisfacer una aplicación específica,

por ejemplo si es necesario fabricar estructuras con una rigidez alta, se conocen las relaciones para ajustar los parámetros de fabricación. De igual forma en el caso en que el índice de refracción tenga que ser modificado, con las ecuaciones de correlación entre la dosis y el índice se determina la combinación entre velocidad de barrido y potencia de láser necesaria para dicho rango de índice de refracción deseado. De esta manera, teniendo control en los parámetros de fabricación, es posible dotar a las estructuras propiedades mecánicas y/u ópticas dentro de intervalos de interés a su aplicación tanto en investigación como en industria añadiendo un valor agregado además de la alta resolución que el proceso de fabricación ofrece.

6.1 Trabajo a futuro

En la actualidad con el desarrollo de dispositivos tipo lab/organ on a chip (laboratorio u órgano en un chip) se busca la miniaturización de procesos de análisis y la mimetización de las condiciones in vivo de órganos o tejidos. Se sabe que las propiedades mecánicas de los materiales repercuten en el comportamiento celular [39,40] por lo que la modulación del módulo de Young en estos dispositivos es de gran interés ya que podría utilizarse como complemento para lograr mimetizar las condiciones del órgano o tejido que se esté estudiando [41-43].

En el caso de los sensores basados en fibras ópticas, la modulación del índice de refracción da lugar a que puedan fabricarse rejillas de periodo largo [49] o lentes con gradiente de índice de refracción (GRIN) [20] integrados a las mismas fibras ópticas reduciendo así el tamaño de los dispositivos o reduciendo problemas de acoplamiento y alineación entre varios elementos o el desarrollo de sensores basados en fibras ópticas [44-48].

Con este trabajo se tiene una estandarización en la caracterización de las propiedades de las resinas fotosensibles que resulta de interés para el estudio de nuevas resinas de diferentes fabricantes cuya composición sea diferente entre una y otra pero que ofrecen rangos variados tanto de E como n y permita hacer más específica la selección del material acorde a las propiedades deseadas tanto mecánicas como ópticas.

7. Anexos

7.1 Programa de análisis de espectros Raman

```
% Programa para el análisis de espectros Raman v4
% Aaron Cruz Ramirez 31/10/2019
% Analiza espectros almacenados en archivos .txt
% los archivos cuentan con datos en dos columnas;
% Amplitud y posición en  $\text{cm}^{-1}$ 

clear;
clc;
close all
set(0,'DefaultFigureWindowStyle','docked')
set(gcf,'color','w');

% Agregue una línea con el comando cd para seleccionar la dirección
% donde se almacenan los archivos por analizar
% por ejemplo:

% cd 'D:\Users\Documents\Raman\Análisis'

% Pide el nombre del archivo (sin terminación) a procesar
prompt = 'Indique el nombre del archivo por analizar \n';
Archivo = input(prompt + ".txt ", 's');

% Guardar en un vector los datos del archivo .txt
A = readmatrix(Archivo);

% Genera los vectores de la columna 1 y 2 del archivo .txt
Col1A= A(:,1);
Col2A= A(:,2);

% Graficar los valores del archivo .txt
figure, plot(Col1A,Col2A);
title('Datos brutos del espectro adquirido');

% Selección del rango de interés para extraer el fondo
hold on

fprintf(['\n Seleccione con el cursor la región del espectro',...
        '\n al que desea hacer la corrección de extracción de fondo'])

% En esta sección se guardan en dos vectores el intervalo del espectro
% que el usuario quiere analizar:

pts = ginput(2) ;
idx = knnsearch([Col1A Col2A],pts) ;
xi = Col1A(idx(1):idx(2)) ;
yi = Col2A(idx(1):idx(2)) ;
plot(xi,yi, 'r') ;
```

```

legend('Datos brutos','Datos por ajustar')
title('Selección de datos por ajustar');

% Uso de la función baseline para generar un spline y extraer el fondo
% Ayad Al-Rumaihi (2019). Raman Spectrum Baseline Removal
% (https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/69649-raman-spectrum-baseline-removal)
% MATLAB Central File Exchange. Retrieved September 26, 2019.

% Usar comando cd para seleccionar la ruta donde se guardó el programa
% baseline.m
% por ejemplo:

% cd 'D:\Users\Documents\Raman\Análisis'

[Base, Corrected_Spectrum]=baseline(yi);

% Gráfica de las curvas de fondo
figure, plot(Col1A,Col2A,xi,yi,'g-',xi,Base, xi, Corrected_Spectrum);
legend('Espectro inicial','Zona de ajuste','Spline Baseline', 'Corrección');
title('Extracción de fondo');

% Busca sólo la región entre los límites inferior y superior del eje X
% los siguientes valores deben estar dentro del rango que se analizará
% y que se eligió previamente
inf = 1550;
sup = 1780;

% Genera un nuevo vector para el eje X entre los valores inf y sup
I1=find(xi>inf & xi<sup); length(I1);
a1=I1(1);
a2=I1(length(I1));
q=xi(a1:a2);

% Nuevo vector con valores entre 1560 y 1750 del eje Y
r = Corrected_Spectrum(a1:a2);

% Gráfica de la extracción de fondo

figure, plot(q,r);
legend('Datos brutos','Corrección Baseline','Location','northwest');
title('Comparación de espectros');
hold on;

% Encuentra los puntos máximos para corrección de línea base
[pks2,locs2,widths2,proms2]=findpeaks(Corrected_Spectrum,xi,'MinPeakDistance',10,'MinPeakProminence',50,'MinPeakHeight',50,'Annotate','extents');
I2 = find(locs2>inf & locs2<sup); % Especificar el rango de los valores a etiquetar
for k = 1 : length(I2)
    for j = 1: length(I2)
        k2=I2(j);
        % Coloca etiquetas de los valores de posición y amplitud en los puntos máximos
        caption = sprintf('x=%0.2f, y=%0.2f', locs2(k2), proms2(k2));
        % Opciones del texto: 'right', 'center' % b:azul, r:rojo, g:verde, y:amarillo, m:magenta, k:negro, c:cian

```

```

    text(locs2(k2), pks2(k2), caption, 'HorizontalAlignment', 'center', 'Color', 'b');
end
end
figure, plot(locs2,pks2,'v','MarkerFaceColor','r')
title('Espectro de interes: picos maximos y banda');
% Indica los puntos máximos y sus amplitudes en la gráfica
findpeaks(r,q,'MinPeakHeight',50,'Annotate','extents')
legend off
hold off;

% Descargar la carpeta:
% Maxim (2021). Peak fitting to either Voigt or LogNormal line shapes.
%
(https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/52321-peak-fitting-to-either-voigt-or-lognormal-line-shapes)
% MATLAB Central File Exchange. Retrieved January 15, 2021.

% Usar comando cd para seleccionar la ruta donde se guardo la carpeta
% Peak fitting to either Voigt or LogNormal line shapes
% por ejemplo:

% %cd 'D:\Users\Documents\Raman\Analisis'

DC( [q,r,'range','all','np', 3, 'bg','bg3', 'IG', 'full', 'mode',1 )

fig = gcf;

dataObjsY = findobj(fig,'-property','YData')
y1 = dataObjsY(1).YData; % Banda #3
y2 = dataObjsY(2).YData; % Banda #2
y3 = dataObjsY(3).YData; % Banda #1
y4 = dataObjsY(4).YData; % Pendiente del Fondo
y5 = dataObjsY(5).YData; % Ajuste
y6 = dataObjsY(6).YData; % Datos originales

dataObjsX = findobj(fig,'-property','XData');
x1 = dataObjsX(1).XData;

% Grafica
figure, plot(x1,y5);

inf = min(x1);
sup = max(x1);

hold on;
[pks,locs,proms]=findpeaks(y5,x1,'MinPeakDistance',3,'MinPeakHeight',0.25,'Annotate','extents');
I = find(locs>inf & locs<sup); % Especificar el rango de los valores a etiquetar
for k = 1 : length(locs)
    for j = 1: length(I)
        k=l(j);
        % Coloca etiquetas de los valores de posición y amplitud en los puntos máximos
        caption = sprintf('x=%.2f, y=%.2f', locs(k), pks(k));
        text(locs(k), pks(k), caption, 'HorizontalAlignment', 'center', 'Color', 'r');
    end
end

```

```

end
legend off
plot(locs,pks,'v','MarkerFaceColor','r')
findpeaks(y5,x1,'MinPeakHeight',0.25,'Annotate','extents')
legend off
hold off;

% Usar comando cd para seleccionar la ruta donde se almacenara el workspace
% por ejemplo:

% cd 'D:\Users\Documents\Raman\Analisis'

% prompt = 'nombre del archivo para guardar con terminacion .mat \n';
% save(Archivo);

% Muestra los valores de las posiciones y amplitudes de las bandas de
% interes
Archivo
locs
pks

% En caso de querer almacenar todas las figuras que se muestran graficadas
% descomentar las siguientes lineas y especificar la ruta de FolderName

%FolderName = 'D:\Users\Documents\Raman\Analisis\figuras';

% FigList = findobj(allchild(0), 'flat', 'Type', 'figure');
% for iFig = 1:length(FigList)
%   FigHandle = FigList(iFig);
%   FigName = num2str(get(FigHandle, 'Number'));
%   set(0, 'CurrentFigure', FigHandle);
%   savefig(fullfile(FolderName, [Archivo FigName '.fig']));
% end

fprintf('\n Fin del analisis');

```

7.2 Bibliografía

- [1] M. G. Guney and G. K. Fedder, "Estimation of line dimensions in 3D direct laser writing lithography," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 26, no. 10, Oct. 2016.
- [2] International Organization for Standardization. *Additive Manufacturing: General: Principles: Terminology*. ISO, 2015.
- [3] Ko, DH., Gyak, KW. & Kim, DP. Emerging Microreaction Systems Based on 3D Printing Techniques and Separation Technologies. *J Flow Chem* 7, 72–81 (2017). <https://doi.org/10.1556/1846.2017.00013>
- [4] Additively. (2019). Overview over 3D printing technologies. [Figura]. Recuperado de <https://www.additively.com/en/learn-about/3d-printing-technologies>
- [5] CustomPartNet. (2008). Laminated Object Manufacturing (LOM). [Figura]. Recuperado de <https://www.custompartnet.com/wu/laminated-object-manufacturing>
- [6] Kawata, S., Sun, HB., Tanaka, T. et al. Finer features for functional microdevices. *Nature* 412, 697–698 (2001). <https://doi.org/10.1038/35089130>
- [7] L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical properties of polymers and composites", New York (1994).
- [8] Teltec Pacific. (2019). AMP- Maskless Lithography Systems. [Figura]. Recuperado de http://www.teltec.asia/index.php?main_page=index&cPath=81_85_116
- [9] Stoelman P. (2019). Hoe werkt een 3D printer?. [Figura]. Recuperado de <http://home.deds.nl/~pacostoelman1/werking.html>
- [10] Юкатан. (2015). Polymerization of photopolymer by UV-light. [Figura]. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photo-polymer_scheme1.svg
- [11] John T. Fourkas, Chapter 1.3 - Fundamentals of Two-Photon Fabrication, Editor: Tommaso Baldacchini, In *Micro and Nano Technologies, Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization*, William Andrew Publishing, 2016, Pages 45-61, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35321-2.00003-0>.
- [12] M. Farsari, M. Vamvakaki, and B. N. Chichkov, "Multiphoton polymerization of hybrid materials," *J. Opt.*, vol. 12, no. 12, Dec. 2010.
- [13] E. D. Lemma et al., "Mechanical properties tunability of three-dimensional polymeric structures in two-photon lithography," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, pp. 1–1.
- [14] J. S. Oakdale, J. Ye, W. L. Smith, and J. Biener, "Post-print UV curing method for improving the mechanical properties of prototypes derived from two-photon lithography," *Opt. Express*, vol. 24, no. 24, pp. 27077–27086, Nov. 2016.

- [15] Bauer, J., Guell Izard, A., Zhang, Y., Baldacchini, T., Valdevit, L., Programmable Mechanical Properties of Two-Photon Polymerized Materials: From Nanowires to Bulk. *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1900146. <https://doi.org/10.1002/admt.201900146>
- [16] Balani, K., Verma, V., Agarwal, A. and Narayan, R. (2014). Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In *Biosurfaces* (eds K. Balani, V. Verma, A. Agarwal and R. Narayan). <https://doi.org/10.1002/9781118950623.app1>
- [17] Ngai K.L., Plazek D.J. (2007) Temperature Dependences of the Viscoelastic Response of Polymer Systems. In: Mark J.E. (eds) *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_26
- [18] Yangang Liu, Peter H. Daum, Relationship of refractive index to mass density and self-consistency of mixing rules for multicomponent mixtures like ambient aerosols, *Journal of Aerosol Science*, Volume 39, Issue 11, 2008, Pages 974-986, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.06.006>.
- [19] Lin Q. (2007) Properties of Photoresist Polymers. In: Mark J.E. (eds) *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_57
- [20] Žukauskas, A., Matulaitienė, I., Paipulas, D., Niaura, G., Malinauskas, M. and Gadonas, R. (2015), Tuning the refractive index in 3D direct laser writing lithography: towards GRIN microoptics. *Laser & Photonics Reviews*, 9: 706-712. <https://doi.org/10.1002/lpor.201500170>
- [21] Nanoscribe GmbH. (2015). *Photonic Professional (GT) User Manual*. Eggenstein-Leopoldshafen. Alemania.
- [22] NanoGuide. (2020) Resins for Printing. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/sections/115001182529-Resins-for-Printing>
- [23] Thorlabs. (2020) Pulsed Lasers, Introduction to Power and Energy Calculations. https://www.thorlabs.com/images/tabimages/Laser_Pulses_Power_Energy_Equations.pdf
- [24] NanoGuide. (2020) Laser. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360010926139-Laser>
- [25] NanoGuide. (2020) 3D Printing using Two Photon Polymerization (2PP). <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360008908273>
- [26] Ayad Al-Rumaihi (2021). Raman Spectrum Baseline Removal <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/69649-raman-spectrum-baseline-removal>, MATLAB Central File Exchange. Retrieved January 15, 2021.
- [27] Maxim (2021). Peak fitting to either Voigt or LogNormal line shapes. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/52321-peak-fitting-to-either-voigt-or-lognormal-line-shapes>, MATLAB Central File Exchange. Retrieved January 15, 2021.

- [28] Houbertz, R., Domann, G., Schulz, J., Olsowski, B., Fröhlich, L., Kim, W.-S., Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic–organic hybrid polymers, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1105 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1647706>
- [29] Kim, W.-S., Houbertz, R., Lee, T.-H. and Bae, B.-S. (2004), Effect of photoinitiator on photopolymerization of inorganic–organic hybrid polymers (ORMOCER®). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42: 1979-1986. <https://doi.org/10.1002/polb.20063>
- [30] Lijia Jiang, Wei Xiong, Yushen Zhou, Ying Liu, Xi Huang, Dawei Li, Tommaso Baldacchini, Lan Jiang, and Yongfeng Lu, "Performance comparison of acrylic and thiol-acrylic resins in two-photon polymerization," *Opt. Express* 24, 13687-13701 (2016)
- [31] J. Rösler, M. Bäker, and H. Harders, "Mechanical behaviour of ceramics," in *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 227–255.
- [32] Femtotools. (2020) FT-MTA03 Micromechanical Testing. https://www.femtotools.com/fileadmin/pdf/Product_Brochures/FT-MTA03_Broschure.pdf
- [33] Lin, David C et al. "Spherical indentation of soft matter beyond the Hertzian regime: numerical and experimental validation of hyperelastic models." *Biomechanics and modeling in mechanobiology* vol. 8,5 (2009): 345-58. doi:10.1007/s10237-008-0139-9
- [34] Ding, Y., Xu, G.K. & Wang, G.F. On the determination of elastic moduli of cells by AFM based indentation. *Sci Rep* 7, 45575 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep45575>
- [35] Cano-Velázquez Mildred S. (2020). Desarrollo de un sensor óptico para el inmunodiagnóstico de tuberculosis. (Tesis para optar por el grado de Doctora en Ingeniería Eléctrica). CDMX, IIM-UNAM.
- [36] Ming Deng, Chang-Ping Tang, Tao Zhu, Yun-Jiang Rao, Lai-Cai Xu, and Meng Han, "Refractive index measurement using photonic crystal fiber-based Fabry-Perot interferometer," *Appl. Opt.* 49, 1593-1598 (2010)
- [37] Normand, Mark D, et al. (24 septiembre 2014). "Comparison of Six Sigmoid Growth Curve Models". Wolfram Demonstrations Project. <http://demonstrations.wolfram.com/ComparisonOfSixSigmoidGrowthCurveModels/>
- [38] Matlab. Curve Fitting Toolbox (2020). <https://la.mathworks.com/help/curvefit/>
- [39] C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, and D. Ingber, "Geometric control of cell life and death," *Science*, vol. 276, pp. 1425–1428, 1996.
- [40] C. C. DuFort, M. J. Paszek, and V. M. Weaver, "Balancing forces: architectural control of mechanotransduction.," *Nature reviews. Molecular cell biology*, vol. 12, no. 5, pp. 308–319, May 2011.
- [41] L. M. Murray, V. Nock, J. J. Evans, and M. M. Alkaiji, "The use of substrate materials and topography to modify growth patterns and rates of differentiation of muscle cells.," *Journal of biomedical materials research. Part A*, vol. 104, no. 7, pp. 1638–1645, Jul. 2016

- [42] M. T. Raimondi, S. M. Eaton, M. M. Nava, M. Laganà, G. Cerullo, and R. Osellame, "Two-photon laser polymerization: from fundamentals to biomedical application in tissue engineering and regenerative medicine," *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, pp. 0–0, May 2012.
- [43] A. Maggi, H. Li, and J. R. Greer, "Three-dimensional nano-architected scaffolds with tunable stiffness for efficient bone tissue growth.," *Acta biomaterialia*, vol. 63, pp. 294–305, Nov. 2017.
- [44] Naoto Tsutsumi, Junichi Hirota, Kenji Kinashi, and Wataru Sakai, "Direct laser writing for micro-optical devices using a negative photoresist," *Opt. Express* 25, 31539-31551 (2017)
- [45] Alex J. Thompson, Maura Power, and Guang-Zhong Yang, "Micro-scale fiber-optic force sensor fabricated using direct laser writing and calibrated using machine learning," *Opt. Express* 26, 14186-14200 (2018).
- [46] Aleksander Bogucki, Łukasz Zinkiewicz, Wojciech Pacuski, Piotr Wasylczyk, and Piotr Kossacki, "Optical fiber micro-connector with nanometer positioning precision for rapid prototyping of photonic devices," *Opt. Express* 26, 11513-11518 (2018)
- [47] Gissibl, T., Thiele, S., Herkommer, A. et al. Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives. *Nature Photon* 10, 554–560 (2016). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.121>
- [48] Prause, Korbinian, et al. "Concept for a highly miniaturized endoscopic point distance sensor." *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI*. Vol. 11056. International Society for Optics and Photonics, 2019.
- [49] Han, M., Guo, F., & Lu, Y. (2010). Optical fiber refractometer based on cladding-mode Bragg grating. *Optics Letters*, 35(3), 399-401.