



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO DE MICROGRABADOS CONTROLADOS EN
POLÍMEROS CONDUCTORES PARA APLICACIÓN EN
SENSORES**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA MECATRÓNICA**

P R E S E N T A:

EDNA LUZ SÁNCHEZ VERA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. MATHIEU HAUTEFEUILLE**

Ciudad Universitaria, D.F.

2013



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.

A mis padres, familia y amigos

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me ayudaron en el desarrollo de este proyecto, en especial a la Dra. Pilar Carreón y al Dr. Victor Velázquez por haberme apoyado mucho y haberme presentado a tan agradable equipo. A mi supervisor, el Dr. Mathieu Hautefeuille por todo el apoyo brindado y por siempre promover una atmósfera de trabajo muy agradable, donde la amistad y el trabajo se daban solos. A todo el equipo de trabajo del laboratorio, que me brindó no sólo apoyo profesional, sino que se volvieron también mis amigos, Adrián Aupart, Francisco Reyes, Jesús del Olmo, Óscar Leal, Gerardo Fernández y Lucía Cabriales, gracias por todos esos hermosos momentos.

Agradezco también mucho al Ing. Felipe Roberto Sánchez Hernández y a la Mtra. Edna Vera Ramírez y al Dr. Vladimir Bruevich por apoyarme siempre en todo.

A la Dra. Concepción Arenas del Departamento de Ingeniería Molecular de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por haberme proporcionado material y mucho apoyo para el desarrollo de este trabajo. A Mariana Cerda Zorrilla y Juan Carlos Castro Alcántara por la caracterización Raman.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández, la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega y al IQ. Mario Monroy por las sesiones de SEM en el Laboratorio Central de Microscopía.

También agradezco el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto a la DGAPA-UNAM, proyecto PAPIIT IN111711, del cual es responsable la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro, investigadora del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. A M. en Biblio. María Magdalena Sierra y Lic. en Biblio. Ma. de la Luz Escamilla Moya, Coordinadora y Jefa de de Servicios de Información, respectivamente, de la Unidad de Biblioteca e Información del ICN-UNAM, por el apoyo en la búsqueda bibliográfica.

Al Mat. Enrique Palacios Boneta y Sr. Martín Cruz Villafañe, de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática del ICN-UNAM, por todo el apoyo técnico en la instalación de software especializado y mantenimiento de redes.

Al Téc. José Rangel Gutiérrez, del taller mecánico del ICN-UNAM, por la elaboración de material de laboratorio especializado.

Por último agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi Alma Mater.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	6
Capítulo I, Introducción	7
1.1 Planteamiento de problema	7
1.2 Estado del Arte	7
1.2.1 Conducción de cargas	7
1.2.1.1 Conducción de cargas en polímeros conductores	9
1.2.1.2 Movilidad de electrones	9
1.2.3 Conductividad Eléctrica	10
1.2.4 Transductores y Sensores	11
1.2.5 Métodos para generar Películas Conductoras	12
1.2.5.1 Casting	12
1.2.5.2 Spin Coating	12
1.2.5.3 Deposición por Baño Químico	13
1.2.6 Medición de Resistencia	14
1.2.6.1 Método de las Cuatro Puntas	14
1.2.6.2 Método de las Dos Puntas	15
1.2.7 Métodos de Microfabricación	17
1.2.7.1 Fotolitografía	17
1.2.7.2 Litografía Suave	18
1.2.7.3 Microfabricación con Láser	18
1.2.7.3.1 Proceso de expansión dinámica de plasma	19
1.2.8 Polianilina	20
1.2.8.1 Efecto Fototérmico	20
1.2.8.2 Enlace cruzado (coss-linking)	22
1.2.8.2.1 Mecanismo de reacción	23
1.2.8.2.2 Repercusiones en la conductividad eléctrica ...	24
1.3 Objetivo general	25
1.4 Objetivos particulares	25
1.5 Justificación	25
1.6 Hipótesis	25
Capítulo II, Metodología	26
2.1 Metodología de la primera etapa	26
2.2 Metodología de la segunda etapa	27
2.3 Metodología de la tercera etapa	27

Capítulo III, Experimentación	28
3.1 Condiciones de las mediciones	28
3.2 Primera Etapa: Muestras depositadas por Casting	29
3.2.1 Objetivo de la Primera Etapa	29
3.2.2 Preparación de las muestras	29
3.2.3 Primeros grabados	29
3.2.4 Análisis de las muestras grabadas	31
3.2.4.1 Conductividad eléctrica	31
3.2.4.2 Microscopía	38
3.2.4.2.1 Óptica	38
3.2.4.2.2 SEM	40
3.2.5 Conclusiones de la Primera Etapa	42
3.3 Segunda Etapa: Baño químico <i>in situ</i>	43
3.3.1 Objetivos de la Segunda Etapa	43
3.3.2 Preparación de las muestras	43
3.3.3 Grabado	44
3.3.4 Análisis de las muestras grabadas	46
3.3.4.1 Conductividad eléctrica	46
3.3.4.2 Microscopía	49
3.3.4.2.1 Óptico	49
3.3.4.2.2 SEM	50
3.3.4.2.3 AFM	52
3.3.4.3 FTIR	54
3.3.4.4 Espectroscopía RAMAN	55
3.3.4.5 Respuesta a la temperatura	59
3.3.4.5.1 Lámpara infra roja	59
3.3.4.5.1 Parrilla	61
3.3.5 Conclusiones de la Segunda Etapa	62
3.4 Tercera Etapa: Fórmula general	63
 Conclusiones Generales	 66
 Fuentes Consultadas	 68
 Anexos	
A Fabricación de un equipo controlado de Spin Coater	70
B Gráfica de caracterización del láser. Densidad de Potencia vs Corriente	79

RESUMEN

Esta tesis reporta el estudio del efecto de la micro-ablación láser controlada sobre las propiedades eléctricas y la sensibilidad a ciertas condiciones ambientales de un polímero conductor: la polianilina (PANI).

En el **Capítulo I**, de introducción al proyecto y estado del arte, se presentan de manera general los conceptos básicos de este trabajo. Se define y explica la conducción de cargas en polímeros conductores, se define un sensor, se presentan algunos materiales de fabricación de sensores y se explican algunas técnicas utilizadas para la microfabricación.

El **Capítulo II** presenta la metodología seguida para cada etapa del proyecto con el fin de cumplir los objetivos de la presente tesis.

En el **Capítulo III** se presentan los resultados experimentales obtenidos. La primera parte del estudio consiste en la observación y análisis del efecto del tratamiento controlado de luz láser sobre muestras preparadas por depósito en *casting*, sobre la resistencia eléctrica y la superficie de las muestras. En la segunda parte se estudia el efecto del tratamiento controlado de luz láser sobre muestras preparadas por baño químico. Se analizaron los cambios de resistividad eléctrica medidos por resistencia eléctrica, de sensibilidad a la temperatura y las modificaciones de superficie de las muestras, reportando grabados de orden de $1\mu\text{m}$ de resolución. La tercera parte presenta una ecuación general propuesta que indica la potencia a utilizar de acuerdo al aumento de resistencia deseado.

En las **Conclusiones Generales** del presente proyecto se ofrece un resumen de las conclusiones principales del trabajo, insistiendo en la importancia de las variables consideradas durante la fabricación y caracterización, tanto para la muestra como para el grabado, las condiciones en las que se realizaron las pruebas para medir el cambio en la resistencia y la respuesta a la temperatura para considerar inter-correlaciones entre variables. Finalmente, se presentarán los posibles trabajos a futuro a realizar.

CAPÍTULO I, INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

El interés en los polímeros conductores ha crecido en los últimos treinta años debido a la amplia gama de aplicaciones que ofrecen, como la fabricación de transistores orgánicos de películas delgadas (OTFT) ⁽¹⁾, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDS) ⁽²⁾, presentes en pantallas comerciales desde enero de 2013, encapsulados tipo *Lab on a Chip* ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, actuadores ⁽⁵⁾, dispositivos electrocrómicos ⁽⁶⁾, sensores ⁽⁷⁾, etc. Sin embargo, muchas de estas aplicaciones requieren de una estructuración del polímero en la forma deseada según la aplicación (áreas microscópicas para transistores, circuito integrado, electrodos). Existen diferentes métodos para generar microcircuitos, como fotolitografía ⁽⁸⁾, litografía suave ⁽⁹⁾, impresión por micro contacto ⁽¹⁰⁾, entre otras. Cada una de estas técnicas implica varios pasos en los que generalmente se requiere de material adicional a manera de sustancias químicas o equipo especializado, lo cual conlleva mayor tiempo para obtener un microcircuito y mayores costos.

1.2 ESTADO DEL ARTE

1.2.1 CONDUCCIÓN DE CARGAS

La corriente eléctrica en materiales sólidos se debe en principio a la presencia de electrones libres de los átomos que forman su estructura, sin embargo no todos los electrones de un átomo se encuentran libres, sólo aquellos que pertenezcan a la banda de conducción.

La energía que puede tener un electrón toma valores discretos ⁽¹¹⁾, a los cuales se les conoce como niveles de energía o bandas, las cuales se separan en el caso de los materiales semiconductores, debido a que existen rangos de valores de energía que el electrón no puede poseer (intervalos prohibidos de energía).

La Figura 1 muestra estas dos bandas, banda de conducción y banda de valencia.

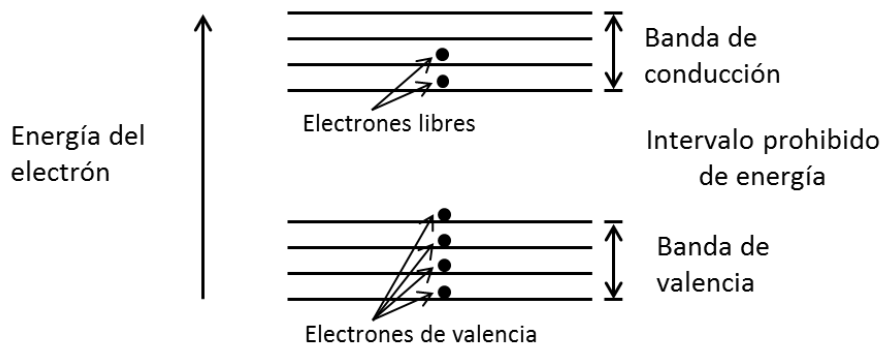


Figura 1 Diagrama de bandas de energía de los electrones de un átomo

Las bandas de valencia están compuestas de electrones en su estado fundamental; las bandas de conducción representan los niveles energéticos que puede tener un electrón al recibir energía externa y el intervalo prohibido representa la energía requerida para que los electrones de la banda de valencia de mayor energía, pasen a la banda de conducción de menor energía.

Los metales, aislantes y semiconductores, tienen distintas estructuras de bandas (Figura 2). La Figura 2a, representa una posible estructura de bandas de los metales, donde las bandas se encuentran traslapadas, esto se debe al enlace metálico que existe entre los átomos. Esta estructura implica la existencia de electrones libres (electrones en las bandas de conducción) aun cuando el material no recibe energía externa. Es por esto que al aplicar un campo eléctrico se producen corrientes eléctricas en los metales.

La Figura 2b, representa la estructura de bandas de un aislante, donde el intervalo prohibido de energía generalmente se encuentra entre 3eV y 7eV⁽¹²⁾, es decir, la energía necesaria para que un electrón de valencia pase a la banda de conducción más próximo es grande.

La Figura 2c, representa la estructura de bandas de un semiconductor, equivalente a la de polímeros conductores intrínsecos, donde el intervalo prohibido de energía es pequeño comparado con el de los aislantes, siendo generalmente de un valor entre 0.1eV y 2.2eV, aunque para la mayor parte de polímeros conductores tienen un intervalo prohibido de entre 1.5eV y 3eV⁽¹³⁾. Dicho intervalo depende no sólo de la composición química del polímero, sino de las impurezas que contenga o el tipo de dopaje con el que cuente, ya que estos dos factores generan un nuevo estado electrónico intermedio entre la banda de valencia y de conducción, permitiendo que los electrones pasen de una banda a otra con mayor facilidad⁽¹⁴⁾. En algunos semiconductores a temperatura ambiente, la energía que recibe el material en forma de calor, es suficiente para que algunos electrones de su banda de valencia pasen a la banda de conducción, lo que implica una mayor conducción de cargas o mejor conductividad a alta temperatura⁽¹⁵⁾.

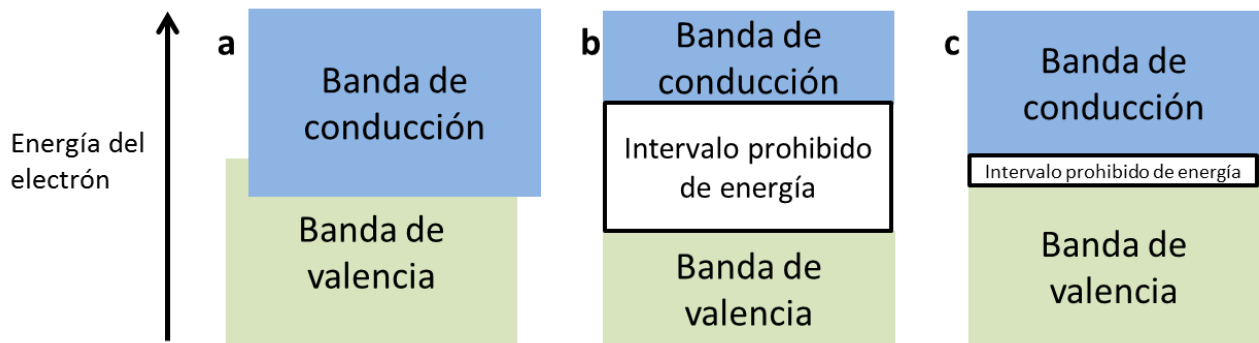


Figura 2 Diagrama de las posibles estructuras de bandas en sólidos a) metales, b) aislantes y c) semiconductores

1.2.1.1 CONDUCCIÓN DE CARGAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES

La conducción de cargas en los polímeros conductores⁽¹⁶⁾ se debe a la presencia de enlaces dobles conjugados entre carbonos de una cadena, es decir una sucesión de enlace sencillo – enlace doble – enlace sencillo – enlace doble, etc., como lo muestra la Figura 3.



Figura 3 Representación del enlace doble conjugado

Cada enlace doble se forma por un enlace localizado y químicamente fuerte entre dos electrones del carbono, llamado sigma (σ), y otro enlace de unión más débil donde dos electrones se encuentran relativamente sueltos o deslocalizados. A este enlace débil se le conoce como enlace pi (π).

Gracias a estos electrones de localizados en el al enlace doble y a la conjugación de esos enlaces (pi conjugados), los electrones pueden viajar libremente a lo largo de todo el sistema, permitiendo que exista una corriente eléctrica a través de ellos.

A demás de esta configuración especial, se necesita dopar el polímero para facilitar el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, para que la conducción de estos se logre más fácilmente⁽¹⁴⁾.

Los dos métodos más comunes de dopaje son⁽¹⁷⁾ la reacción de reducción, donde se añaden electrones y la reacción de oxidación, donde se quitan electrones.

1.2.1.2 MOVILIDAD DE LOS ELECTRONES

Para que los electrones se aceleren y exista una corriente eléctrica bajo forma de un flujo de electrones, se necesita de una fuerza que se ejerza sobre ellos; al aplicar un campo eléctrico, los electrones experimentan una aceleración en la dirección opuesta a éste debido a su carga eléctrica negativa.

De acuerdo con la mecánica cuántica⁽¹⁵⁾, la interacción entre un electrón acelerado y los átomos en un cristal perfecto es nula, esto implica que todos los electrones libres deben continuar acelerándose si se mantiene el campo eléctrico, sin embargo se sabe que la corriente que se genera, adquiere un valor constante casi en el mismo instante en el que el campo es aplicado, lo que quiere decir que existe una “fuerza de fricción”, que contrarresta la aceleración de los electrones. Esta fuerza se genera gracias a la interacción de los electrones con los defectos la estructura del material (impurezas, dislocaciones, vacantes, etc.) y provocan que el electrón pierda energía cinética. Es entonces que al movimiento neto de los electrones en la dirección opuesta al campo aplicado se le conoce como **corriente eléctrica**⁽¹⁵⁾.

La velocidad promedio v_p de los electrones estará determinada entonces por la movilidad electrónica que tengan μ_e y el campo eléctrico E que se les haya sido aplicado, de manera que:

$$v_p = \mu_e E \quad (1)$$

La constante μ_e de **movilidad electrónica** es un indicador de la frecuencia de los sucesos de dispersión o interacciones entre los electrones con los defectos estructurales del material, sus unidades es:

$$[\mu_e]_u = \frac{m^2}{V \cdot s}$$

1.2.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

De acuerdo a lo visto en la sección anterior, la conductividad eléctrica σ para muchos materiales puede expresarse como:

$$\sigma = nq\mu_e \quad (2)$$

Donde n es el número de electrones libres de conducción por unidad de volumen y q es el valor de la carga eléctrica de cada electrón (1.6×10^{-19} C), por lo que la conductividad eléctrica es proporcional al número de electrones libres multiplicado por su movilidad.

Son embargo, la conductividad eléctrica de una barra de material se puede medir a partir de la siguiente fórmula ⁽¹⁸⁾:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (3)$$

Donde l , es la longitud de la muestra, R es su resistencia y A es el área transversal de la muestra perpendicular a la dirección de la corriente, como se muestra en la Figura 4.

Sus unidades son:

$$[\sigma]_u = \frac{1}{\Omega m}$$

A la unidad $\frac{1}{\Omega}$ se le conoce como Siemens, por lo que las unidades de conductividad se expresan en:

$$[\sigma]_u = \text{Siemens}/m$$

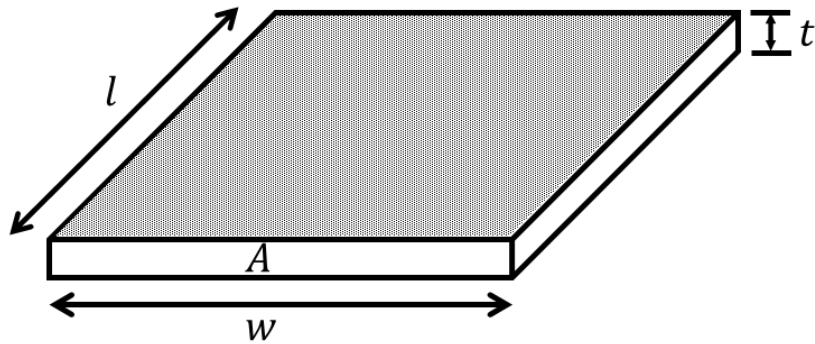


Figura 4 Diagrama de parámetros considerados para la obtención de la conductividad, donde L es el largo de la muestra, w es lo ancho de la muestra y t es el grosor de la muestra. A , representa el área transversal perpendicular a la dirección de la corriente ($w \times t$).

Al recíproco de la conductividad se le llama **resistividad** ρ .

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

Sustituyendo (3) en (4), se tiene:

$$\rho = R \frac{w \cdot t}{l} \quad (5)$$

Sus unidades son:

$$[\rho]_u = \Omega \cdot m$$

1.2.4 TRANSDUCTORES Y SENSORES

Los **transductores**⁽¹⁸⁾ son dispositivos que transforman cantidades físicas en cantidades eléctricas, mientras que los **sensores**⁽¹⁹⁾ son elementos que producen una señal relacionada con la cantidad que miden. Por ejemplo, la temperatura puede ser medida por medio de una distancia en un termómetro de mercurio calibrado o por un cambio en la resistencia eléctrica de un metal.

Existen otros cambios físicos en las propiedades de un material que permiten medir propiedades físicas, tal es el caso de los sensores piezoeléctricos, los cuales generan una diferencia de potencial eléctrico entre sus electrodos proporcional a la presión que se ejerce sobre ellos; o los sensores de foto-resistencia, los cuales varían el valor de su resistencia dependiendo de la cantidad de luz que reciban.

Actualmente se han usado algunos polímeros conductores para censar parámetros ambientales, como la concentración de un gas en el ambiente⁽²⁰⁾ o la intensidad luminosa de ciertas longitudes de onda de interés como el infrarrojo⁽⁷⁾ para censar el calor, entre otras.

Los **polímeros conductores**⁽¹⁵⁾ son materiales que tienen conductividades eléctricas menores a la de los conductores metálicos, sin embargo en ellos se han medido conductividades tan altas como 1.5×10^7 Siemens/m.

Los polímeros conductores en muchas de sus aplicaciones se encuentran depositados como películas delgadas en un sustrato, donde el grosor y la superficie de la película son muy uniformes.

1.2.5 MÉTODOS PARA GENERAR PELÍCULAS CONDUCTORAS

Existen distintos métodos para generar películas delgadas conductoras, como los depósitos por **casting**, **spin coating**, **baño químico**, entre otras⁽²¹⁾.

1.2.5.1 CASTING

Para generar una película delgada por **casting**, se debe preparar primero una solución con el polímero conductor disuelto, posteriormente con una pipeta se deja caer una gota de solución sobre un sustrato (Figura 5a) y por último se deja reposar la mezcla (Figura 5b) hasta que el solvente se evapore y que la película se seque sobre el sustrato.

Las películas delgadas resultantes suelen ser poco homogéneas y con una gran densidad de defectos, como lo muestra la Figura 5c.

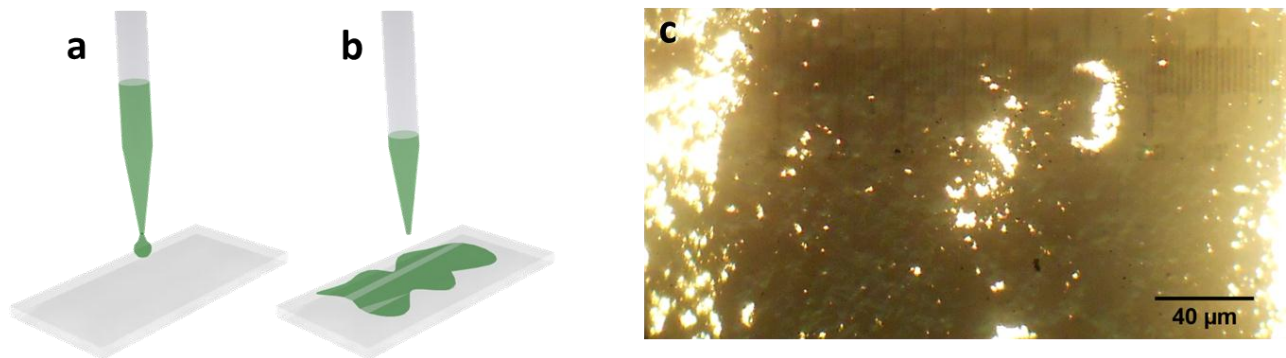


Figura 5 a) y b) Diagrama que muestra la realización de muestras hechas por *casting*. c) Fotografía de microscopio óptico con magnificación de 40x de una película delgada de polianilina preparada por casting en este proyecto

1.2.5.2 SPIN COATING

El método por **spin coating**, al igual que el método por casting, consiste en preparar una solución con el polímero conductor (Figura 6a), posteriormente dejar caer unas gotas de dicha solución en el centro del sustrato deseado (Figura 6b) y hacer que dicho sustrato gire a una velocidad constante (Figura 6c). Debido a la fuerza centrípeta aplicada se obtiene una película uniforme con un grosor específico que depende de la viscosidad, densidad del material y velocidad de giro⁽²²⁾.

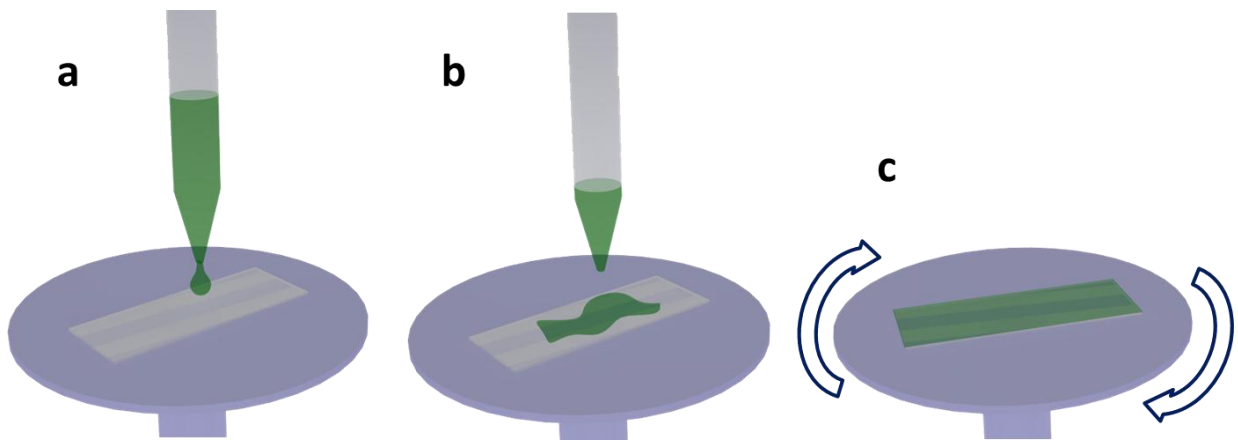


Figura 6 Diagrama que muestra el proceso de realización de una película hecha por *spin coating*. a) Se deposita la solución en una pipeta. b) Se deja caer una gota de solución sobre el sustrato. c) Se hace que el sustrato gire a una velocidad constante

1.2.5.3 DEPOSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO

El método de **deposición por baño químico** ⁽²³⁾ (CBD por sus siglas en inglés) o deposición de solución química, es un método utilizado principalmente para generar películas delgadas de hasta unas micras de espesor. Consiste en preparar una solución líquida la cual contiene precursores químicos que ayudarán a que la película delgada se forme en la superficie de un sustrato expuesto a la solución en el momento adecuado, como se muestra en la Figura 7a. Después de un tiempo, el cual depende de los reactivos y de su concentración, los precursores reaccionan para generar una capa sólida que crece poco a poco en cualquier superficie expuesta al baño químico, la cual es muy homogénea, como se aprecia en la Figura 7b.

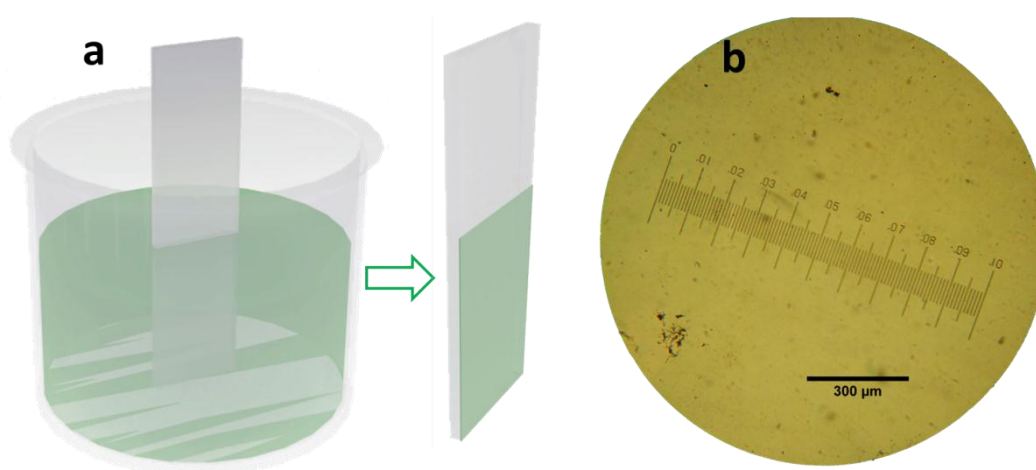


Figura 7 a) Diagrama que muestra la realización de deposición de polianilina sobre un portaobjetos por el método de baño químico. b) Fotografía de microscopio óptico con magnificación de 10x de una película delgada de polianilina preparada por baño químico para este proyecto, los defectos que se aprecian, son probablemente polvo y no defectos del depósito.

1.2.6 MEDICIÓN DE RESISTENCIA

Existen diversos métodos para obtener el valor de la resistencia de película delgada, como el método de medición por cuatro y dos puntas, entre otros. Los dos primeros son principalmente usados para medir la resistencia de una película delgada en forma circular o rectangular. En esta tesis sólo se utilizaron los primeros dos métodos, por lo que a continuación se dará una breve explicación de ellos.

1.2.6.1 MÉTODO DE LAS CUATRO PUNTAS

El **método de las cuatro puntas** ⁽²⁴⁾, consiste en colocar cuatro puntas colineales, sobre una muestra de dimensiones a y d , como lo muestra la Figura 8, separadas por una distancia s del orden del espesor de la película de interés. Las puntas de los extremos son las que proporcionan a la muestra una corriente constante conocida, mientras que las dos centrales miden la caída de voltaje.

Las puntas centrales no añaden corriente extra debido a su alta impedancia, por lo que la diferencia de potencial medida es la de la muestra, además la caída de voltaje debida a la resistencia de los cables conectados a la fuente de poder se elimina, lo que brinda una mayor precisión en la lectura de estos valores.

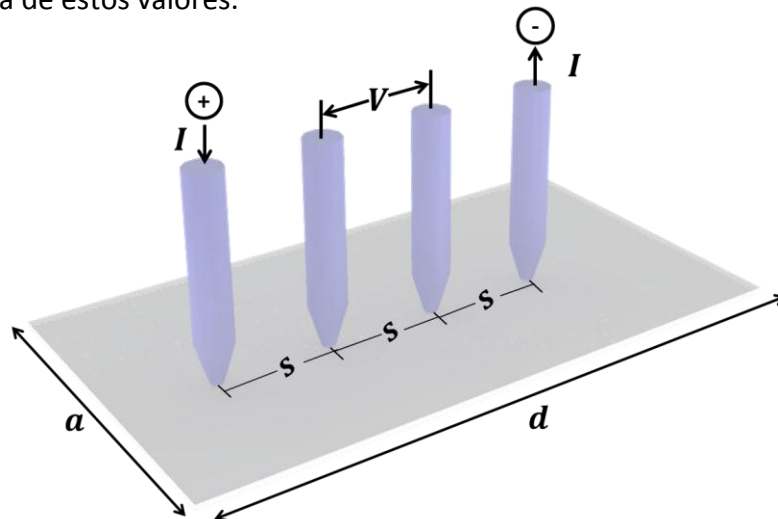


Figura 8 Diagrama del método de las 4 puntas. Las dos puntas externas se encuentran conectadas a una fuente de poder que proporciona una corriente constante, cual es medida con un amperímetro. Las puntas centrales miden la caída de voltaje.

Por la ley de Ohm, el valor de la resistencia de la película delgada o *sheet resistance* (R_s), se obtiene como:

$$R = \frac{V}{I} \quad (13)$$

Sin embargo, se debe considerar un factor de corrección que varía de acuerdo a las condiciones de la medición Error! Reference source not found..

- Relación $t/s < 0.4$
- Espacio s constantes entre las puntas
- Temperatura de medición a 23°C

En el caso en que estas condiciones se cumplan, este factor adicional será de $\frac{\pi}{\ln 2}$, de manera que:

$$R_s = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \frac{V}{I}$$

$$R_s = 4.5324 \frac{V}{I} \quad (14)$$

Para el caso en que las condiciones de la medición sean diferentes, se pueden consultar los factores de corrección en: ASTM F84-02 *Standard Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probe* (Withdrawn 2003)⁽²⁴⁾.

Este valor R_s también se relaciona con la resistividad, al despejar R de la ecuación (5), quedando la ecuación (15):

$$R = \frac{\rho \cdot l}{t \cdot w} \quad (15)$$

Sin embargo, debido a que el término $\frac{l}{w}$ se considera como el número de rectángulos en la película delgada, ya que éste es igual al número de cuadros de lado w que pueden ser sobrepuestos a lo largo de la película sin que se traslapen⁽²⁵⁾, la resistencia de la película delgada se calcula como:

$$R_s = \frac{\rho_s}{t} \quad (16)$$

Por lo anterior, pese a que el valor de R_s es Ω , el valor se expresa en:

$$[R_s]_u = \Omega / \square$$

Estas unidades usualmente, también se usan para indicar que esta medida fue obtenida con el método de las 4 puntas.

1.2.6.2 MÉTODO DE LAS DOS PUNTAS

El **método de las dos puntas** consiste en utilizar el mismo cable para medir la caída de voltaje que ocurre a lo largo de la muestra, debido al paso de una corriente conocida, esto genera que el valor de la resistencia medida incluya el valor de la resistencia del cable con que se hizo la medida, es

por esto que se recomienda utilizar este método cuando se estén midiendo valores de resistencia grandes, para que el valor de la resistencia del cable, pueda ser considerado despreciable.

Para obtener el valor de la resistencia total medida, al sustituir los valores en la ecuación (5), se debe tomar en cuenta que l , será la distancia que separe estas dos puntas, como se indica en la Figura 9.

$$\rho = R \frac{w \cdot t}{l} \quad (5)$$

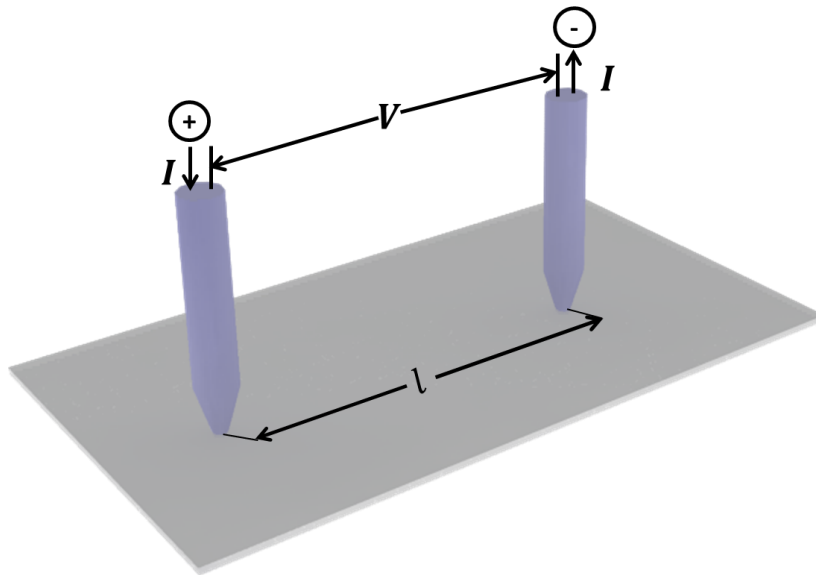


Figura 9 Método de las dos puntas para medir la resistividad de una muestra.

El valor de la resistencia se obtiene mediante la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (13)$$

O bien, con la ecuación (15):

$$R = \frac{\rho \cdot l}{w \cdot t} \quad (15)$$

Sus unidades son:

$$[R]_u = \Omega$$

1.2.7 MÉTODOS DE MICROFABRICACIÓN

Una vez que se tiene la película delgada a utilizar, si se desea crear microcircuitos en su superficie es necesario acudir a los métodos de microfabricación, como **fotolitografía**, **litografía suave**, **ablación láser**, entre otros⁽²⁶⁾.

La microfabricación es el término que se utiliza para describir la fabricación plana o tridimensional de estructuras y sistemas con dimensiones micrométricas. Estas tecnologías tienen su origen en la microelectrónica y se basan en la industria de semiconductores y circuitos integrados.

1.2.7.1 FOTOLITOGRAFÍA

La **fotolitografía**⁽²⁷⁾ es un método que consiste en iluminar con una fuente de luz UV una resina fotosensible a esas longitudes de onda a través de una máscara óptica, la cual generalmente está hecha de cromo u óxido de hierro y contiene patrones opacos sobre un soporte transparente, para transferir un patrón a la resina fotosensible.

Para generar un micrograbado con este método, primero se debe preparar la superficie (Figura 10a) quitando cualquier contaminante, deshidratarla y de ser necesario añadir un químico que promueva la adhesión de la resina. Posteriormente se hace uso de un equipo de spin coater para depositar de manera homogénea el material fotosensible (Figura 10b) y si se requiere mejorar la adhesión, se puede aplicar un horneado suave, o *soft bake*. Después se coloca la máscara que contiene el patrón deseado encima de la muestra y ésta es iluminada con luz UV (Figura 10c). Por último se disuelven las zonas solubles en un solvente particular a la resina de acuerdo al tipo de resina, positiva (con la exposición de la luz se hace más soluble) o negativa (se hace menos soluble) y se aplica un segundo horneado suave. La resina que se queda (Figura 10d) protege entonces la superficie a tratar de manera selectiva para poder atacarla únicamente en las zonas deseadas y remover localmente el material de ellas. La última etapa consiste en quitar los fragmentos de resina sobrantes y limpiar la superficie así grabada.

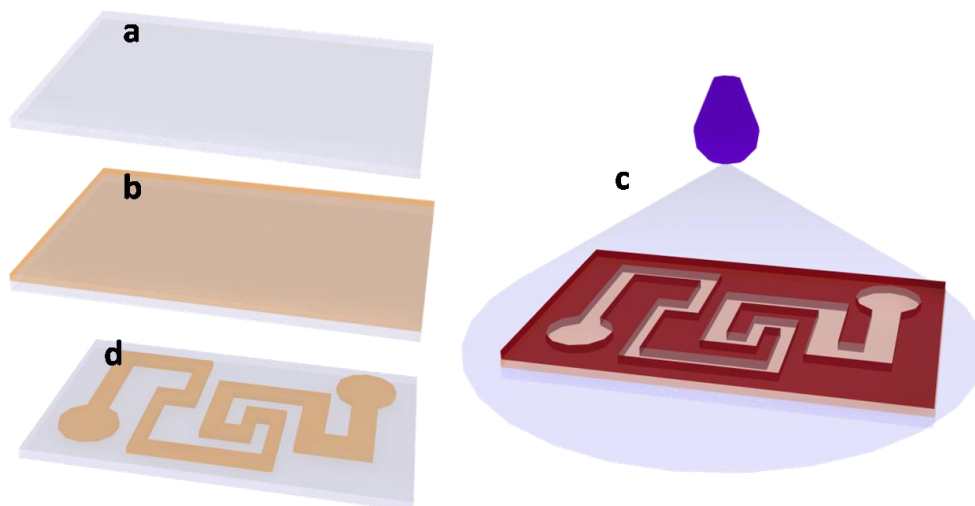


Figura 10 Diagrama que muestra el proceso para generar películas por medio de la fotolitografía. a) Preparación de la superficie, b) material fotosensible depositado sobre la superficie, c) máscara puesta sobre material foto sensible alumbrado por una lámpara UV, d) revelado

1.2.7.2 LITOGRAFÍA SUAVE

La expresión **litografía suave**⁽²⁶⁾ se refiere a un conjunto de técnicas de micro y nanofabricación que generan estructuras en tres dimensiones para una amplia variedad de polímeros, dando como resultado perfiles bien definidos y controlables. Estas técnicas son generalmente más rápidas, de menor costo y aplicables a una mayor variedad de materiales que las técnicas convencionales. Se utilizan por ejemplo polímeros compatibles con aplicaciones biológicas. Es por esto que estas técnicas de microfabricación son utilizadas en biología celular, microfluídica, sistemas microelectromecánicos y electrónica/fotónica flexible.

Algunas de las principales técnicas son:

- Monocapa de autoensamblaje (SAM: Self Assembly Nonolayer)
- Model/Replica (REM: Replica Molding)
- Impresión de Microcontacto (μ CP: Micro-Contact Printing)
- Micro moldeo con solvente (SAMIN: Solvent-Assisted Micro Molding)
- Moldeado de capilaridad (MIMIC: Microm-Molding In Capillaries)
- Moldeado de micro-transferencia (micro-transfer molding)
- Estampado (hot embossing)
- Moldeado por inyección (injection molding)

1.2.7.3 MICROFABRICACIÓN CON LÁSER

A diferencia de los métodos anteriormente descritos, la tecnología láser aplicada a la microfabricación es un método directo de alta resolución, donde no se requiere de contacto mecánico ni de etapas posteriores como el revelado en el caso de la fotolitografía, por lo tanto la microfabricación con láser generalmente es más rápida.

La tecnología láser ofrece la posibilidad de utilizar al láser ya sea para microfabricación local basada en ablación (remoción de material) o para la sinterización (adhesión de un material a un sustrato por calentamiento).

La tecnología láser aprovecha el calor producido por el haz de luz, el cual depende del enfoque del mismo y de la absorción del material a la longitud de onda luminosa utilizada.

La ablación láser⁽²⁷⁾ es utilizada para quitar de manera local y selectiva una parte de la superficie de un material al irradiarla (Figura 11) por encima de la energía mínima necesaria para generarle una alteración a la superficie, o umbral de ablación, con un rayo láser. La profundidad del grabado resultante dependerá de la intensidad de la luz o potencia del haz empleada y de la profundidad de penetración óptica, la cual es característica de cada material^{(28), (29)}.

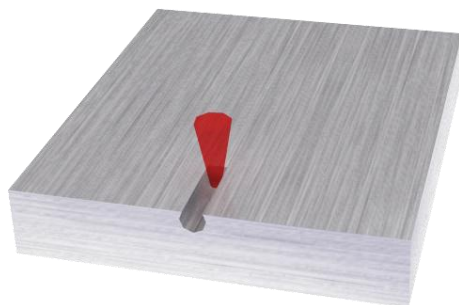


Figura 11 Diagrama que muestra el efecto del paso del láser sobre la superficie de una muestra.

1.2.7.3.1 PROCESO DE EXPANSIÓN DINÁMICA DE PLASMA

Cuando la densidad de energía es baja, la superficie del material aumenta su temperatura gracias a la absorción de energía de los fotones, provocando que ésta se sublime⁽²⁷⁾. Cuando la densidad de energía es mayor a la del umbral de ablación, es probable que ocurra un proceso de expansión dinámica de plasma (Figura 12), en dicho proceso primero la superficie del material, en un área igual a la cintura del haz o punto focal (Figura 12a), absorbe fotones provenientes del láser (Figura 12b) lo que deriva en el cambio de fase del sustrato y la expulsión de masa en estado líquido y gaseoso (Figura 12c), gracias al aumento de temperatura. Posteriormente se produce un plasma localizado de alta densidad que absorbe parcialmente la energía proveniente del haz y la trasmite al material sólido y fundido (Figura 12d y 12e), generando una microexplosión de éstos y haciendo que el plasma baje de densidad (Figura 12f). Por último la superficie colapsa.

Tanto la duración del proceso de expansión dinámica de plasma como la profundidad de penetración, dependen de las propiedades ópticas y termodinámicas del material.

El resultado de este proceso es la formación de un cráter de ablación (Figura 12g), el cual corresponde a la zona donde el material fue extraído.

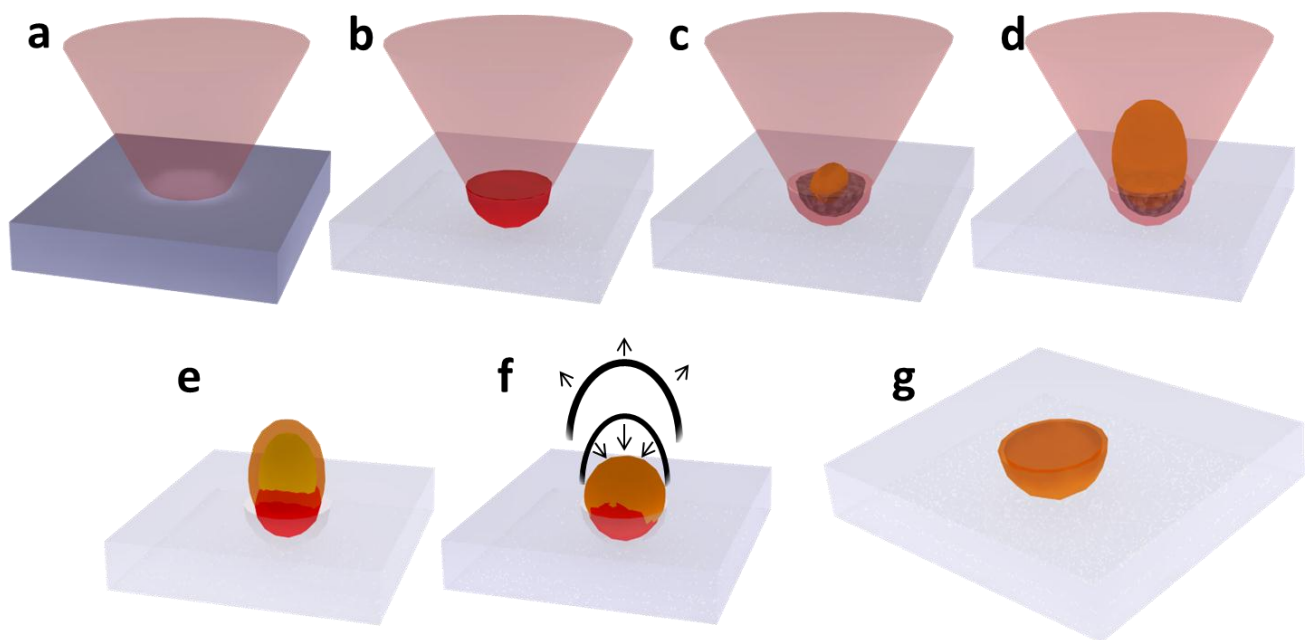


Figura 12 Diagrama de la formación de plasma durante la ablación láser.

1.2.8 POLIANILINA

La polianilina (PANI) ha sido uno de los polímeros conductores más estudiados de los últimos 30 años⁽³⁰⁾, por ser un semiconductor y por su capacidad única de ser dopado y de-dopado por medio de la interacción con ácidos y bases respectivamente por lo tanto se han fabricado con ella dispositivos electrocrómicos⁽⁶⁾, actuadores⁽⁵⁾, sensores⁽⁷⁾, entre otros.

La polianilina es un polímero conjugado constituido de bencenoides y quinoides (Figura 13), con colores muy característicos, cuando se encuentra de-dopada es de un color azul muy oscuro, y cuando es dopada con ácidos, se vuelve de un color verde oscuro (verde esmeralda). Estos colores permiten conocer su estado de conductor o aislante eléctrico fácilmente.

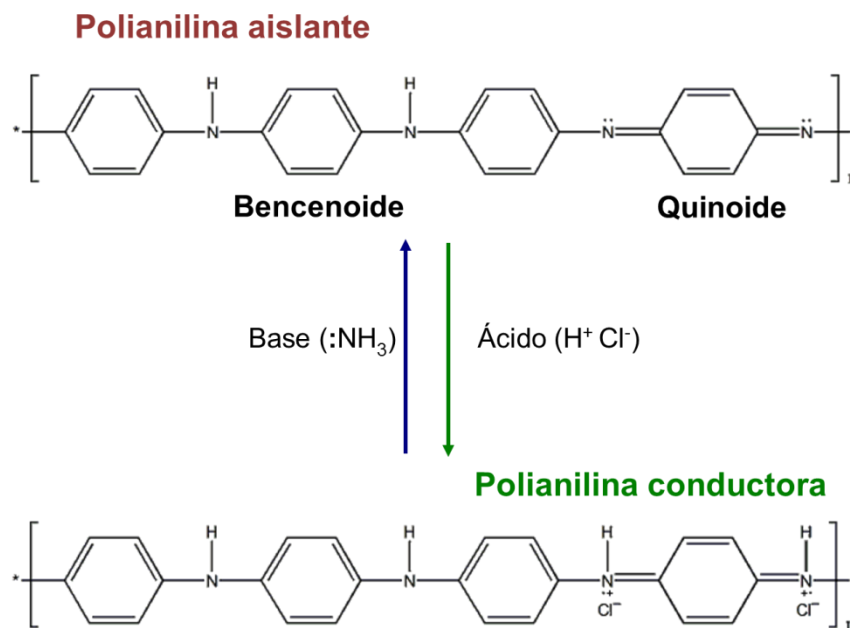


Figura 13 Estructura química de polianilina en estado desdopado (aislante) y en estado conductor. El cambio de color de azul (aislante) a verde esmeralda (conductor) es reversible al doparlo con un ácido o desdoparlo con una base.

1.2.8.1 EFECTO FOTOTÉRMICO

El efecto fototérmico⁽³⁾ se refiere al aumento de temperatura de un material debido foto-excitación hecha por una fuente de luz.

En el caso de foto-excitación de nanoestructuras de polianilina, la temperatura no es disipada ni por radiación ni por reacciones exotérmicas, lo que lleva a un derretimiento localizado del material.

La Figura 14, muestra el espectro de absorción en el rango ultravioleta-visible de nanofibras de polianilina dopadas (línea verde) y de-dopadas (línea azul), donde una línea a 788nm, es puesta para señalar la longitud de onda del láser infrarrojo utilizado en el trabajo de Kaner et al⁽³⁾ para derretir la polianilina localmente (línea roja punteada).

Esta gráfica indica que hay absorción por parte de las nanofibras de polianilina en la longitud de onda de infrarrojo (788nm), es decir, se presentará el efecto fototérmico en las nanofibras de

polianilina al ser puestas bajo el haz de un láser infrarrojo como el presente en la unidad óptica de un CD/DVD

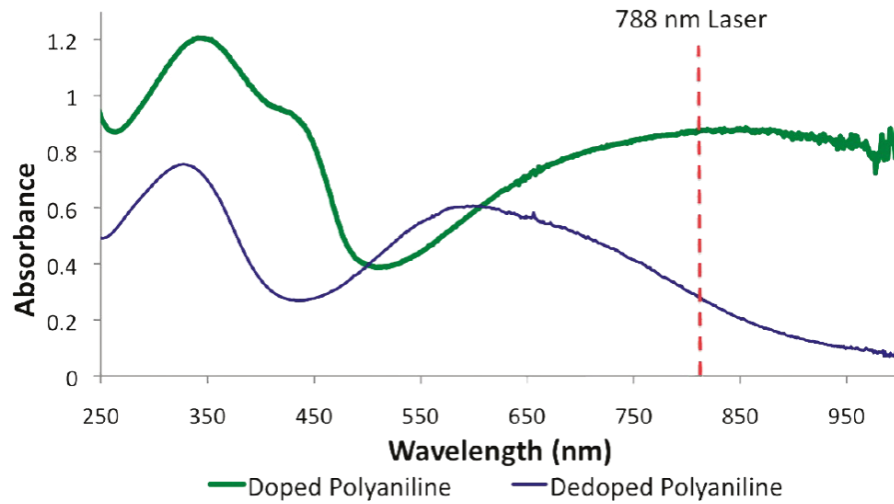


Figura 14 Espectro UV-vis de nanofibras de polianilina dopada (línea verde) y de dedopada (línea azul) comparadas con la longitud de onda del láser IR de la unidad óptica de un CD/DVD⁽³⁾.

La Figura 15 muestra la transmitancia en el rango ultravioleta-visible e infrarrojo cercano de varias películas delgadas de polianilina hechas por baño químicos, similares a las utilizadas en este proyecto, con diferentes dopantes⁽³¹⁾.

Esta gráfica indica que la absorción de las películas delgadas de polianilina en la longitud de onda de infrarrojo a 780nm (línea roja) es mayor a 0, esto quiere decir que el material absorberá luz a esta longitud de onda, por lo que también se presentará el efecto fototérmico en estas películas con el láser de la unidad óptica de un CD/DVD.

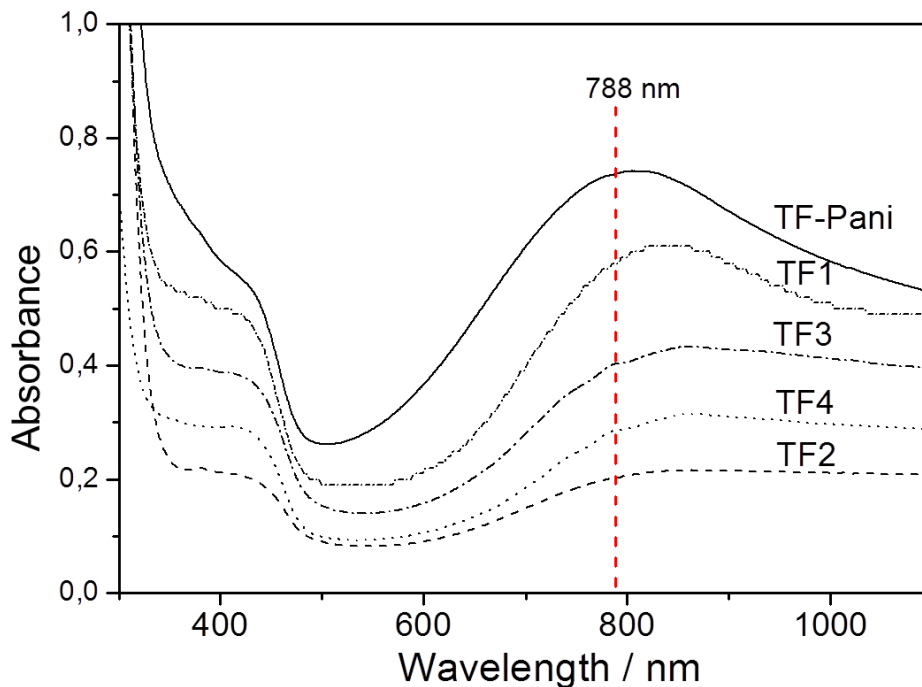


Figura 15 Gráfica de la absorbancia óptica en función de la longitud de onda⁽³¹⁾.

En materiales nanoestructurados, el calor generado en un proceso fototérmico, es almacenado entre las nanoestructuras, en tanto que la transferencia de calor entre nanoestructuras y el medio ambiente sea pobre ⁽³⁾.

Este aumento de temperatura provocado por una fuente de luz potente como un láser enfocado en la superficie de la muestra provoca una expansión dinámica de plasma, dejando a las nanofibras sobre las que el láser fue accionado, derretidas o soldadas, como lo muestra la Figura 16.

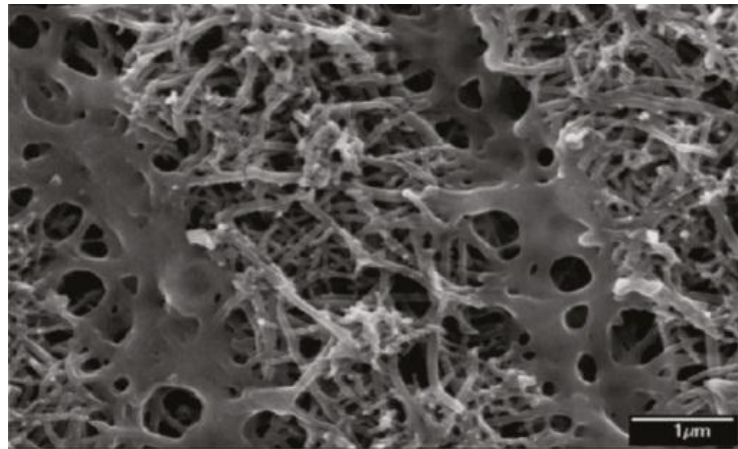


Figura 16 Fotografía tomada de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanofibras de polianilina derretidas con un láser infrarrojo de 788nm de longitud de onda ⁽³⁾.

1.2.8.2 ENLACE CRUZADO (CROSS-LINKING)

Después de que el láser ha sido accionado, gracias al efecto fototérmico inducido por el láser, en la polianilina se produce un efecto de unión entre cadenas poliméricas o *cross-linking* ⁽³²⁾. Dicho efecto se muestra en el diagrama hecho por Scheer et al. ⁽³³⁾ (Figura 17), donde se aprecia en rojo la manera en que una cadena queda unida a otra.

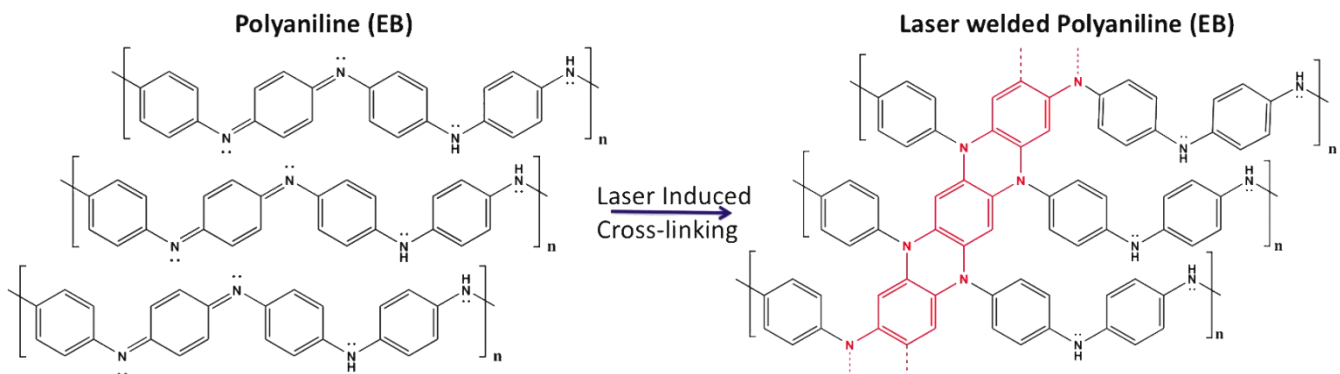


Figura 17 Diagrama del mecanismo propuesto para explicar el proceso de *cross-linking* que ocurre en las nanofibras de polianilina ⁽³⁾.

1.2.8.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN

Para entender mejor este proceso, a continuación se propone el siguiente mecanismo de reacción que consta de dos procesos simultáneos, los cuales ocurren una vez que la superficie del polímero es expuesta al rayo láser. El primero llamado *cracking* del enlace carbono-hidrógeno (Figura 18) y el segundo llamado *cross linking* generado por el ataque de nitrógenos hacia unos carbonos de los quinoides (Figura 19):

- Rompimiento o *cracking* de los enlaces simples de dos enlaces carbono-hidrógeno C-H (Figura 18b) del quinoides, generando dos radicales libres C \cdot (círculos verdes) y dos radicales libres H \cdot , como se aprecia en la Figura 18c. Los radicales libres H \cdot se unen para formar H₂, mientras que los C \cdot se encuentran listos para introducir su electrón al anillo y formar el tercer enlace π , lo que dará lugar a la transformación del quinoides en bencenoide.

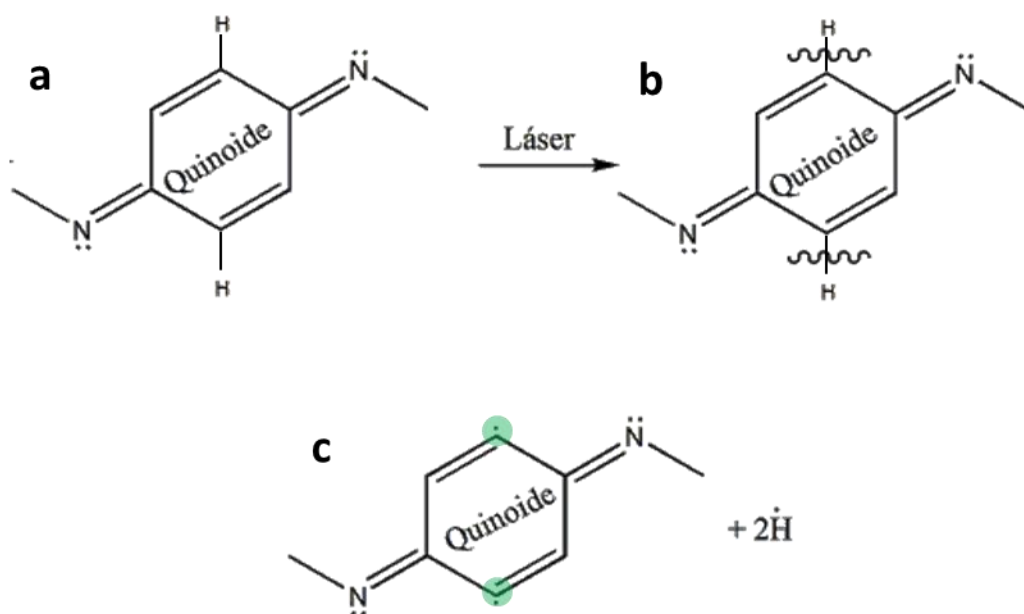


Figura 18 Primera parte de la propuesta del mecanismo de reacción

- Enlace cruzado o *cross linking*, éste ocurre en cadenas de polianilina adyacentes. Como se muestra en la figura 19a, el par de electrones no apareados del nitrógeno, le generan una carga parcialmente negativa (δ_- círculo azul), la que atrae al carbono del quinoides de la cadena adyacente por tener carga parcialmente positiva (δ_+ círculo rojo), además de ser el radical C \cdot que se formó en la etapa anterior (Figura 18c). Cuando el nitrógeno se une a este carbono, desplaza al electrón del radical C para formar el tercer enlace π del quinoides convirtiéndose en bencenoide y el nitrógeno queda con una carga positiva y el carbono al que se encuentra unido con el doble enlace tiene cinco enlaces, como lo señala la figura 19b, la que muestra una etapa de transición del mecanismo de reacción. El nitrógeno recupera su par de electrones al jalar el enlace π (flechas rojas) y libera al carbono de su quinto enlace (Figura 19c).
- Esto es lo que da lugar al rompimiento de los enlaces pi conjugados (Figura 17 y Figura 19d).

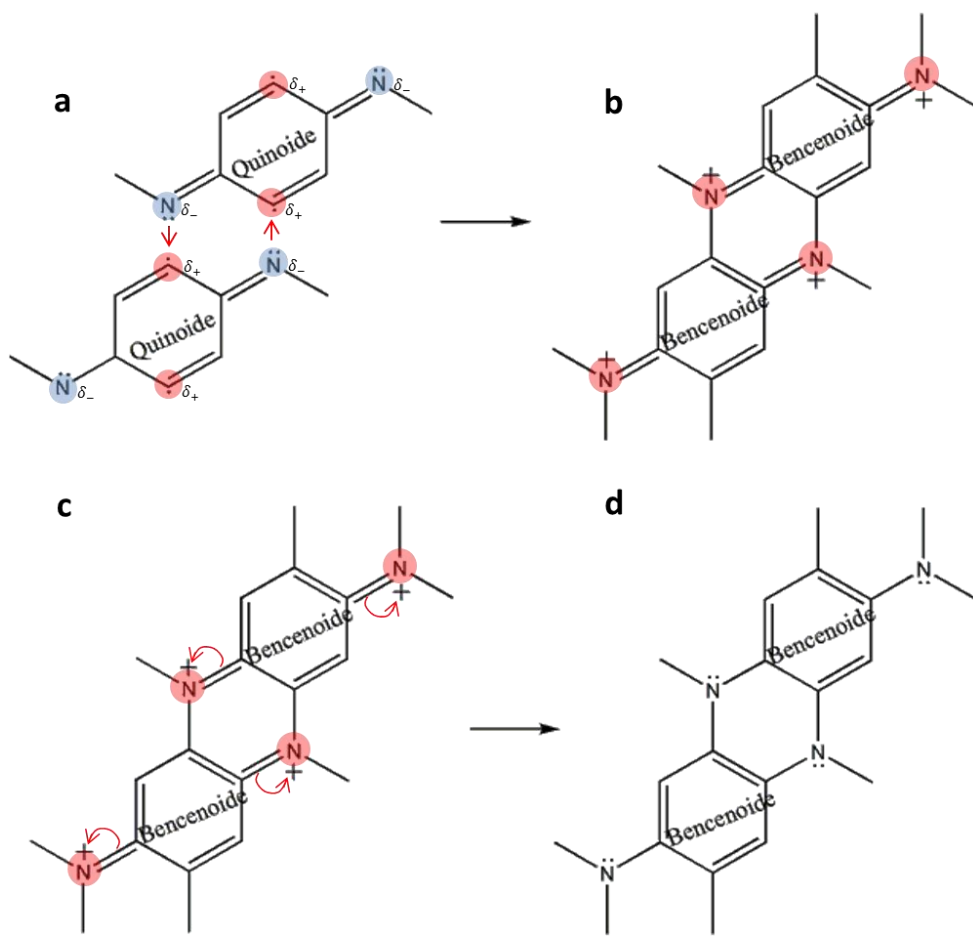


Figura 19 Segunda parte de la propuesta para el mecanismo de reacción

1.2.7.2.2 REPERCUSIONES EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

El derretimiento de la polianilina provocado por el láser tiene entonces repercusiones sobre la conductividad eléctrica. De acuerdo a la sección 1.2.3, la conductividad eléctrica se calcula con la ecuación (2), cuando ocurre el fenómeno de *coss linking*, debido a la pérdida de enlaces pi conjugados (Figura 20), se pierde la conducción de cargas, es decir, la movilidad electrónica disminuye de manera significativa, por lo que la conductividad eléctrica también disminuye. De acuerdo a la ecuación (4), la resistividad aumenta de manera significativa, y de conforme a la ecuación (15), la resistencia aumentará también.

En resumen., el área de la polianilina expuesta al láser presenta una pérdida de dopantes y de enlaces π conjugados, lo que repercute en una caída en la conductividad del material⁽³⁾.



Figura 20 Diagrama que muestra enlaces pi no conjugados

1.3 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la micro-ablación láser controlada con un láser infrarrojo de CD-DVD sobre las propiedades de conductividad eléctrica de una película de polímero conductor (PANI) para su aplicación en el diseño de microcircuitos y sensores.

1.4 OBJETIVOS PARTICULARES

1.4.1 Grabar películas de PANI con láser infrarrojo de 785nm y caracterizar la influencia de la densidad de potencia del láser utilizada sobre la conductividad de las películas.

1.4.2 Determinar las condiciones óptimas para la obtención de un microcircuito o un grabado local que permita aislar zonas eléctricamente.

1.4.3 Determinar la resolución óptima en función de la densidad de potencia del láser.

1.4.4 Caracterizar la respuesta del material a una señal de temperatura para el desarrollo de un microsensar.

1.4.5 Optimizar el proceso de micro-ablación láser directa para la implementación de patrones en micro circuitos y sensores.

1.5 JUSTIFICACIÓN

Existen diferentes métodos para realizar micrograbados, como fotolitografía, litografía suave, impresión por micro contacto, entre otras; estas técnicas requieren de diferentes etapas, lo cual implica mayor material y por lo tanto mayor costo y tiempo de prototipado.

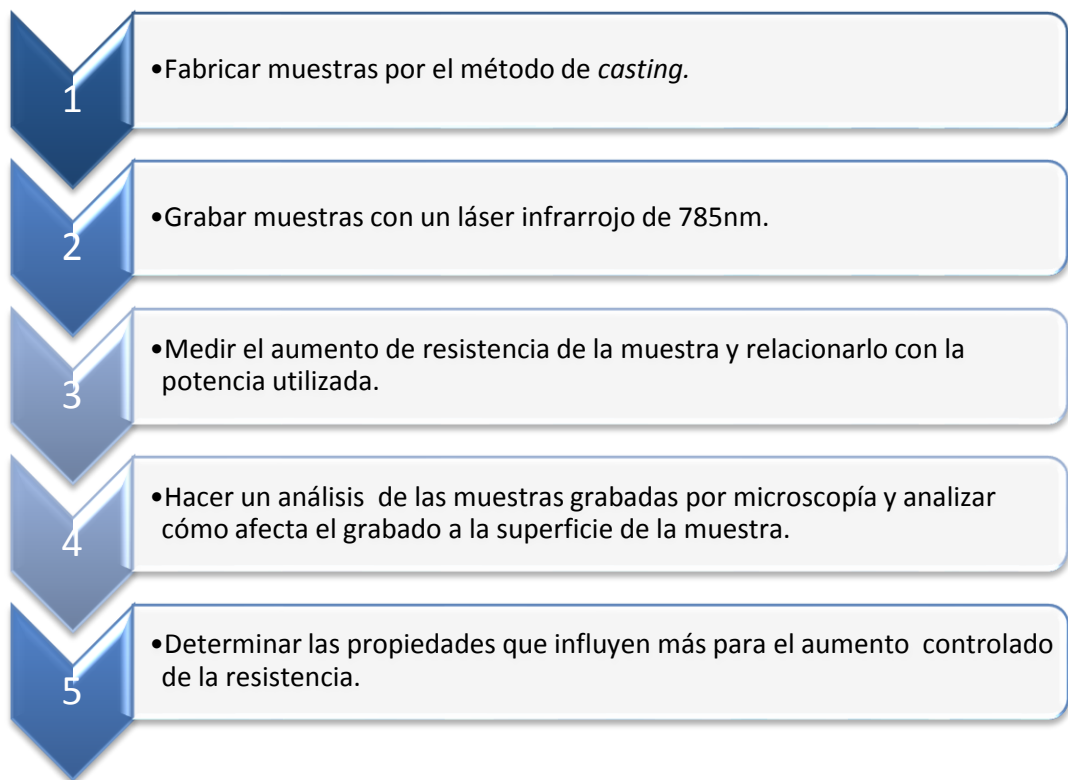
Para este proyecto se empleará el grabado directo y controlado de películas de un polímero conductor común por un equipo láser casero, el cual podría ofrecer una manera rápida y de bajo costo para generar micro circuitos en la superficie de un polímero conductor.

1.6 HIPÓTESIS

Se sabe que la micro-ablación láser cambia la conductividad de polímeros conductores como la polianilina, es probable que cambie también su sensibilidad a ciertos parámetros ambientales. Se propone verificar y caracterizar esos fenómenos.

CAPÍTULO II, METODOLOGÍA

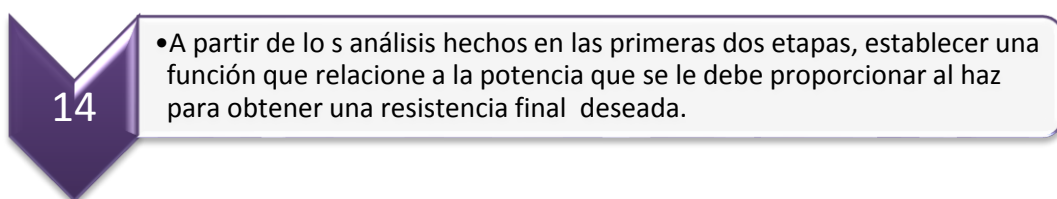
2.1 METODOLOGÍA DE LA PRIMERA ETAPA



2.2 METODOLOGÍA DE LA SEGUNDA ETAPA



2.3 METODOLOGÍA DE LA TERCERA ETAPA



CAPÍTULO III, EXPERIMENTACIÓN

3.1 CONDICIONES DE LAS MEDICIONES

Para la realización de todos los grabados, se utilizó un equipo láser basado en una cabeza óptica de un grabador CD/DVD infrarrojo de 785nm construido en el taller de láseres de la Facultad de Ciencias⁽³⁴⁾ para mayor información, consultar la Tesis de licenciatura del Ing. Alejandro Kayum Jiménez Zenteno, *Fabricación de microsistemas y máscaras de alta resolución con tecnología láser*. Las densidades de potencias utilizadas del láser fueron calculadas con la corriente de entrada del láser medida y gráfica de caracterización del láser utilizado en el presente trabajo (Anexo B)

Para medir los cambios de resistencia debidos a los grabados láser, se utilizó el método de las dos puntas. En cada experimento donde se realizaron mediciones, las muestras constaron de dos partes, ya que la medición depende directamente de la distancia entre las puntas: la zona de medición (rectángulos rojos) y la zona donde se realizó la ablación láser o grabados (rectángulo blanco), como se muestra en la Figura 21.

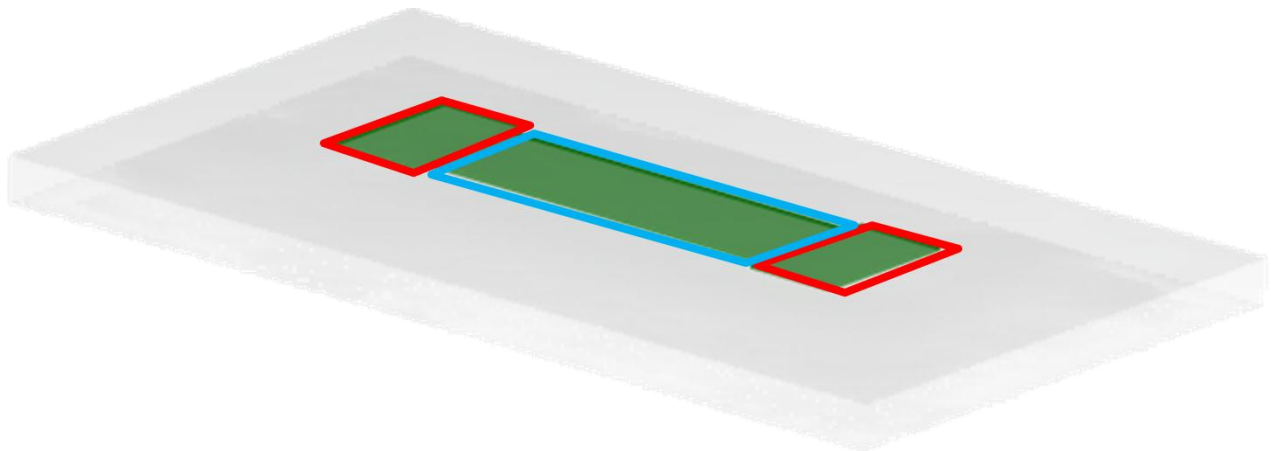


Figura 21 Diagrama de secciones de muestras. La zona roja marca donde se realizaron las mediciones, la zona blanca marca la zona donde se realizaron los grabados con ablación láser.

3.2 PRIMERA ETAPA: MUESTRAS DEPOSITADAS POR CASTING

3.2.1 OBJETIVO DE LA PRIMERA ETAPA

Debido a que un grabado láser provoca un fenómeno de enlazamiento cruzado entre cadenas del polímero (*cross-linking*), y esto a su vez genera una pérdida de conducción de cargas y una pérdida de movilidad de los electrones, observar un aumento en la resistencia de la muestra hecha por casting, provocada por una exposición local al láser infrarrojo.

3.2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se realizaron muestras de prueba por *casting* para probar la técnica de grabado láser sobre muestras muy fáciles de preparar aunque en ellas no se tenga un buen control de las características de las películas como para el baño químico.

Para la fabricación de las muestras realizadas por *casting*, se prepararon dos disoluciones:

- Polianilina (Sal esmeraldina dopada, Sigma Aldrich, No.: 561134) y cloroformo incorporando 1.6g de polianilina en 100 ml de cloroformo.
- Polianilina (Sal esmeraldina dopada, Sigma Aldrich, No.: 561134) y Polivinil alcohol (PVA de película separadora MPS-95⁽³⁵⁾) como matriz inerte receptora del polímero conductor, el cual fue saturado con polianilina para asegurar alta percolación y una conductividad eléctrica aceptable.

Con cada mezcla se preparó una muestra, dejando caer varias gotas de solución sobre el sustrato de vidrio y esperando a que el solvente se evaporara (Figura 22). El resultado obtenido en ambas muestras fue una baja homogeneidad, grandes formaciones de agregados y alta rugosidad en las muestras, esto se debió a que el material comercial se disuelve mal en solventes orgánicos.

3.2.3 PRIMEROS GRABADOS

Las muestras realizadas por este método son poco homogéneas (Figura 22a), con zonas muy claras sin material y zonas muy oscuras con agregados (Figura 22b). Crear un patrón de alta resolución sobre estas muestras requiere de un adecuado enfoque del haz láser en la superficie de ésta y para lograrlo se visualiza y enfoca la muestra desde la computadora gracias al CCD y objetivo de microscopio localizados debajo de la plataforma de soporte de la muestra y del láser. Posteriormente se manipula la distancia entre el OPU y la superficie de la muestra mediante el uso del Eje de posicionamiento vertical Z, obteniendo el mejor enfoque del láser cuando se visualiza en la computadora que la luz se encuentra concentrada en un punto (Figura 22c).

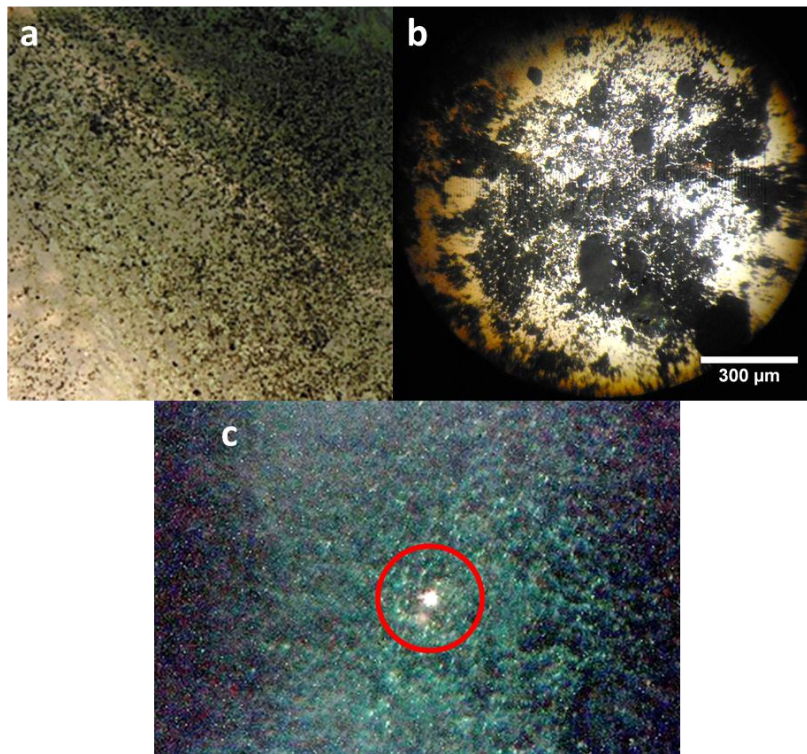


Figura 22 a) y b) Muestra preparada por el método de castign con cloroformo y Polianilina (emeraldine salt). La fotografía a) es la muestra sin aumento y b) es la muestra a 10x. y c) es una fotografía de la imagen obtenida en la computadora de una muestra preparada por el método de casting con polianilina (emeraldine salt) y PVA.

La Figura 23 muestra uno de los primeros grabados hechos sobre una muestra de polianilina preparada por casting utilizando la función de grabado a partir de una foto por control numérico por computadora (CNC) del equipo ⁽²⁷⁾. En la micrografía se pueden apreciar dos diseños con dimensiones de 500 x 470 μm y 150 x 180 μm hechos para caracterizar la resolución óptima alcanzable con el proceso de micrograbado láser directo, por pixel. Aunque la calidad del depósito no fue ideal, en este caso se logró grabar micropatrones con alta precisión.

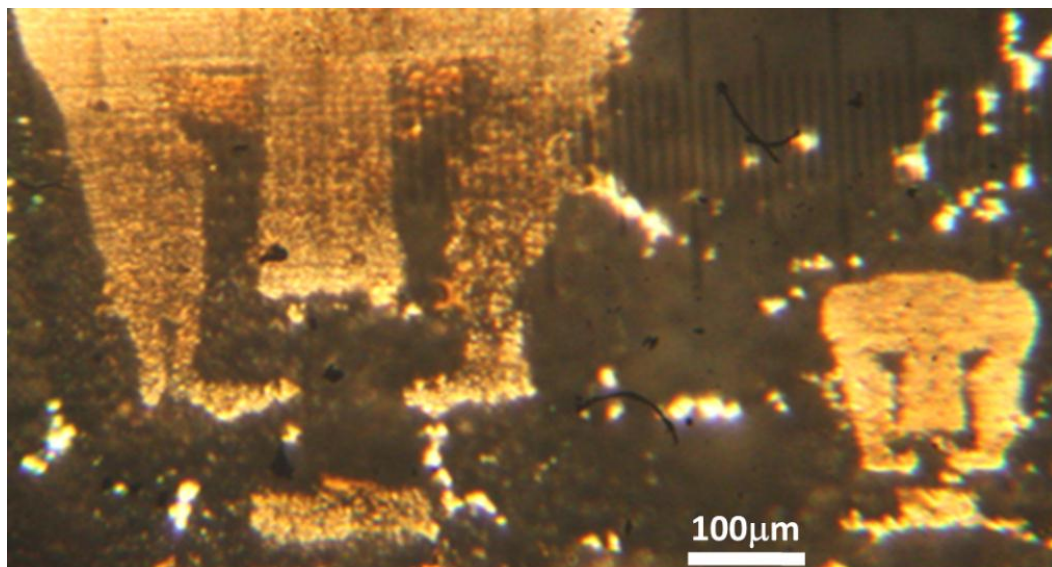


Figura 23 Grabados realizados en muestras de polianilina preparadas por casting. a) Dos PUMAs grabados, con dimensiones de 500 x 470 μm el primero y de 150 x 180 μm el segundo

Un fenómeno que ayuda al usuario del láser a confirmar que el éste se encuentra correctamente enfocado, son los destellos que provoca la expansión dinámica de plasma en la superficie de la muestra mientras ésta se desplazaba debajo del haz de luz. Este efecto es el que permite grabar el material y diseñar patrones en el plano, cambiando sus propiedades eléctricas localmente. El resultado de ese efecto es un cambio aparente de color del material, debido a la menor dispersión de la luz⁽³⁾. Efectivamente, aunque se vea transparente la muestra en la zona grabada, en realidad queda en ella material y solamente cambia su absorción de luz blanca utilizada para visualizar la muestra en el microscopio óptico.

3.2.4 ANÁLISIS DE MUESTRAS GRABADAS

3.2.4.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para estudiar el cambio de las propiedades eléctricas de la polianilina debido a la ablación con láser, en una de las muestras se realizaron líneas que la atravesaban por completo, como lo muestra la Figura 24. Diferentes líneas fueron grabadas a diferentes densidades de potencia del láser, comenzando por una intensidad baja, la cual fue incrementada de manera gradual para analizar la influencia de este parámetro sobre la resistencia eléctrica resultante.

Cabe mencionar que el equipo permite un control de la densidad de potencia óptica del láser infrarrojo de $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ hasta $72.04\text{mW}/\text{cm}^2$ gracias a un control de la densidad de potencia eléctrica del diodo láser.

La medida de la resistencia fue tomada con el método de las dos puntas.

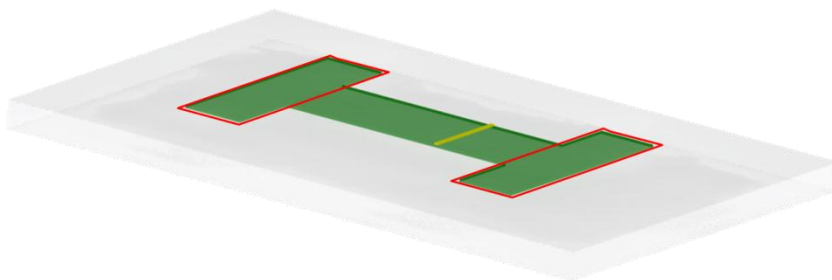


Figura 24 Diagrama de grabado sobre muestra de PANI hecha por casting. La línea amarilla representa el grabado, mientras que los rectángulos rojos señalan las zonas de medición de la resistencia.

El mayor problema que se tuvo con este experimento fue que a partir de cierta intensidad de grabado la resistencia resultaba tan alta que se salía del rango de medición del equipo o dejaba un circuito abierto.

Para explicar el fenómeno se divide a la muestra en tres secciones, y se considerará a cada una como una resistencia individual, como lo muestra la Figura 25a, donde R_2 representa la zona de la

muestra en la que se realizó el grabado. Este arreglo de resistencias se encuentran conectadas en serie entre los dos extremos de la medición (Figura 25b).

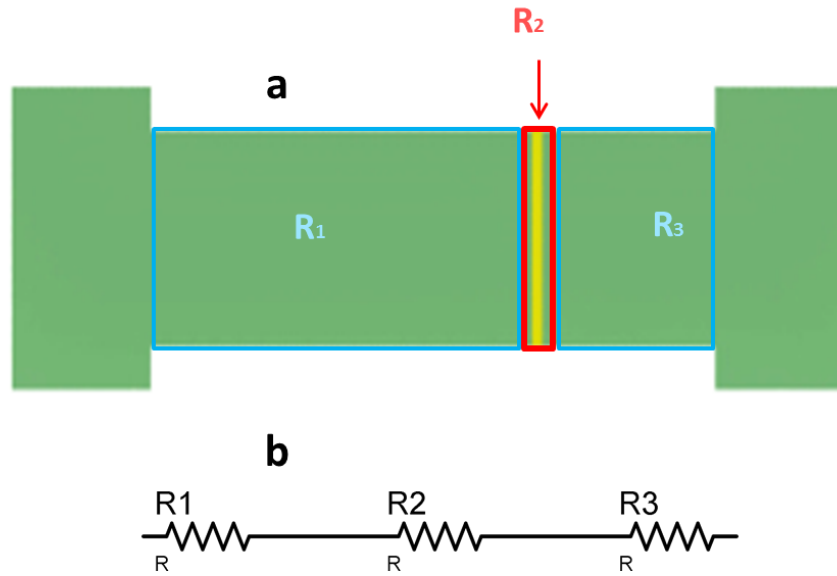


Figura 25 Diagrama de una muestra de polianilina con un grabado que la divide. a) Visualización de la muestra con el grabado. b) Equivalencia de arreglo de resistencias conectadas en serie.

La suma de las resistencias en este arreglo es:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 \quad (17)$$

Pero, debido a que la resolución del grabado es alta, es decir el cambio en la longitud l de la muestra que tiene la misma resistividad es despreciable, se puede considerar que:

$$R_0 \simeq R_1 + R_3 \quad (18)$$

Por lo que la ecuación (17) se puede reescribir como:

$$R \simeq R_0 + R_2 \quad (19)$$

De acuerdo con la ecuación (15) y la Figura 26

$$R = \frac{\rho \cdot l}{t \cdot w} \quad (15)$$

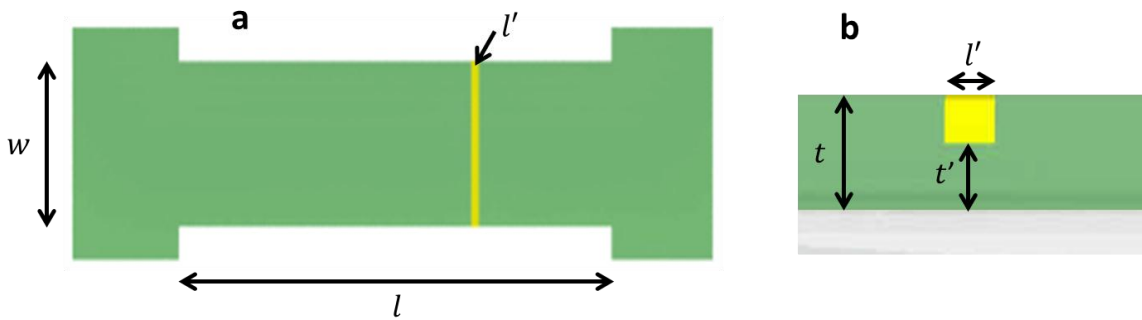


Figura 26 Diagrama de muestra de polianilina. a) Vista superior de la muestra, b) vista lateral de la zona donde se encuentra el grabado.

Para R_0 y para R_2 se considera:

$$R_0 = \frac{\rho \cdot l}{t \cdot w} \quad (20)$$

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot w} \quad (21)$$

Donde l' , es la resolución del grabado, el cual se considera homogéneo y la porción de material que queda por debajo del grabado de longitud t' , se considera con una resistividad igual a la de la muestra sin grabar, para que la relación sea cierta.

Como se puede concluir de la ecuación (21), si el decremento del grosor de la muestra es muy significativo, es decir que t' sea muy pequeño, el valor de R_2 será muy grande. Esto implica que el espacio por donde las cargas pueden moverse debajo del grabado es tan reducido, que la corriente que se forma a lo largo de la muestra, debida al voltaje aplicado podría no ser lo suficientemente grande como para ser registrada por el equipo de medición.

Para este experimento, en la segunda línea grabada a una densidad de potencia de $40\text{mW}/\text{cm}^2$, la resistencia final resultó tan alta que se salía del rango de medición del equipo, por lo que se optó por probar con líneas que tuvieran una brecha a la mitad de ellas, como lo muestra la Figura 27.

Esta configuración permite la existencia de un espacio efectivo por el cual aún exista el transporte de cargas necesario para generar una corriente medible.

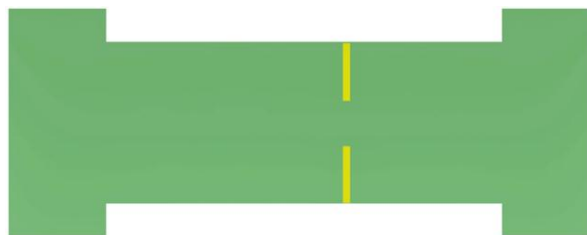


Figura 27 Diagrama de una muestra de polianilina hecha por casting, con un grabado de una línea con una brecha a mitad de ella.

Al dividir la muestra, ésta puede ser analizada como un conjunto de resistencias conectadas, como lo muestra la Figura 28a, donde la zona grabada es la resistencia R_2 y la brecha en medio de ella es R_3 . La Figura 28b es el arreglo equivalente de resistencias conectadas de manera mixta.

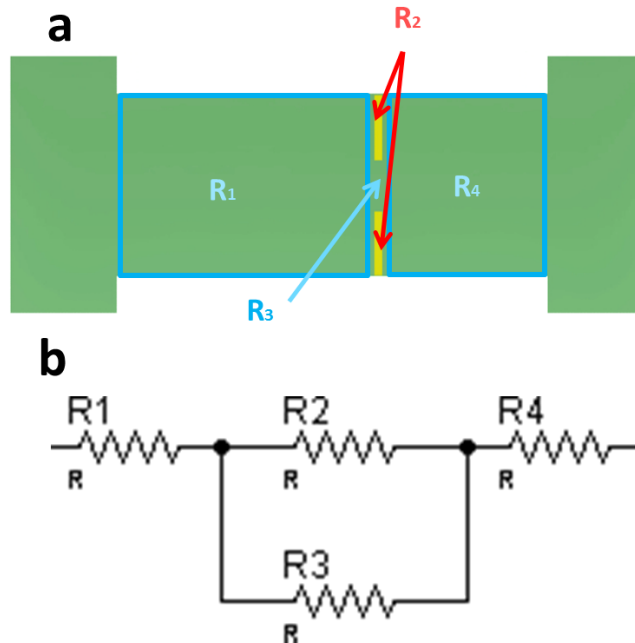


Figura 28 Diagrama de una muestra de polianilina con un grabado de una línea que contiene una brecha a la mitad de ella. a) Visualización de la muestra con el grabado. b) Equivalencia de arreglo de resistencias conectadas de manera mixta.

La suma de las resistencias en este arreglo es:

$$R = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}} + R_4 \quad (22)$$

$$R = R_1 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3} + R_4 \quad (23)$$

Como en el caso anterior, debido a que la resolución del grabado es alta, se puede considerar que:

$$R_0 \simeq R_1 + R_4 \quad (24)$$

Por lo que la ecuación (22) se puede reescribir como:

$$R \simeq R_0 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3} \quad (25)$$

De acuerdo con la ecuación (15), (20) y la Figura 29

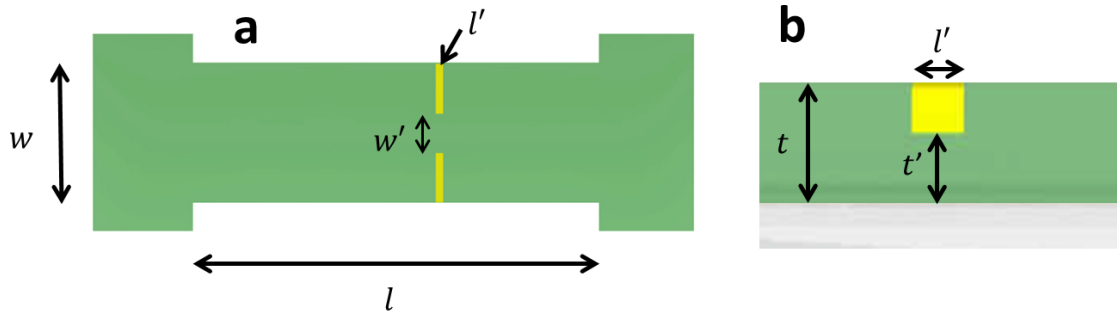


Figura 29 Diagrama de muestra de polianilina hecha por *casting*. a) Vista superior de la muestra, b) vista lateral de la zona donde se encuentra el grabado.

Para R_0 , R_2 y R_3 y considerando que los grabados son homogéneos en toda su longitud, se obtiene:

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot (w - w')} \quad (26)$$

$$R_3 = \frac{\rho \cdot l'}{t \cdot w'} \quad (27)$$

Donde l' , es la resolución del grabado y w' es el tamaño de la brecha.

Para averiguar cómo es la influencia de la densidad de potencia del grabado en las muestras hechas por *casting*, este experimento se dividió en dos partes:

- La primera donde se consideró una densidad de potencia constante (t' constante) de 40.02mW/cm^2 y un tamaño de brecha variable entre $200 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$ (w' variable), controlado por el programa del equipo, como lo muestra la Figura 30a. De manera se pudiera conocer un tamaño de brecha adecuado que permita medir la resistencia R .
- En la segunda, una vez que se tiene el tamaño de brecha adecuado, éste se mantiene constante (w' constante) y se averigua la influencia del aumento en la resistencia debido a la densidad de potencia (Figura 29b), al variar ésta entre 9mW/cm^2 y 60mW/cm^2 ; lo que resulta en la variación de t' .

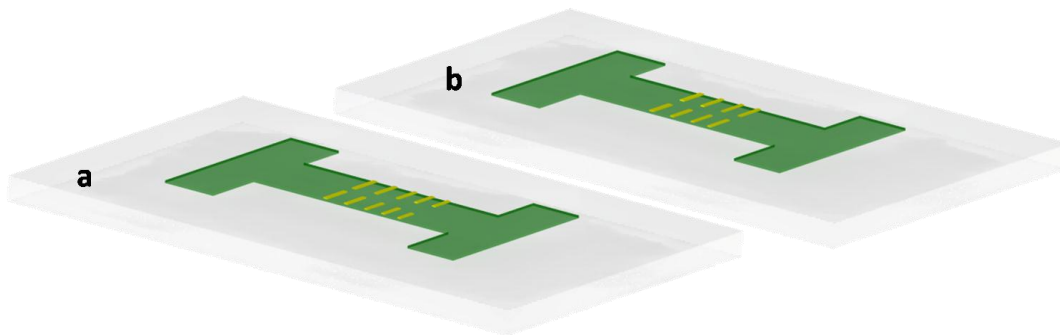


Figura 30 Diagrama de grabados hechos en muestras de polianilina preparadas por *casting*. a) Primera prueba, densidad de potencia óptica del láser constante con variación del tamaño de la brecha. b) Segunda prueba, tamaño de la brecha constante y variación de la densidad de potencia del haz. Los rectángulos rojos señalan las zonas de medición

Para establecer la relación entre el cambio en la resistencia con la longitud de la brecha, se consideró:

- La ΔR diferencia entre la resistencia medida antes y después del grabado.
- El porcentaje de la relación entre el tamaño de la brecha y el tamaño del ancho de la zona de grabado, es decir: $Brecha/W \times 100 = \% brecha$

Con estos datos se obtuvo la siguiente gráfica

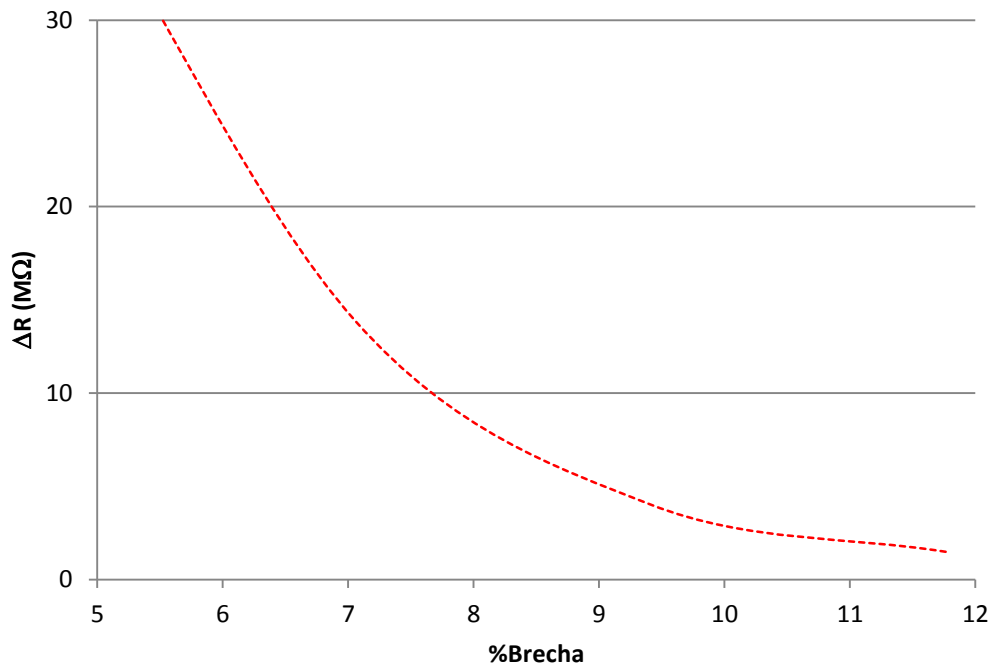


Figura 31 Variación de la resistencia de la película delgada de polianilina como función del porcentaje del tamaño del espacio sin grabar o brecha. Los datos de la resistencia fueron medidos con el método de las dos puntas.

De esta gráfica se concluye que efectivamente, entre mayor sea el tamaño del espacio sin grabar o brecha, el decremento de la resistencia, o el efecto del grabado será menor.

Para establecer la relación de la influencia de la potencia del grabado en la resistencia del material se consideró lo siguiente:

- La diferencia entre la resistencia medida antes y después del grabado, es decir ΔR
- La potencia del láser utilizada para una brecha de $200\mu m$.

Con estos datos se obtuvo la siguiente gráfica

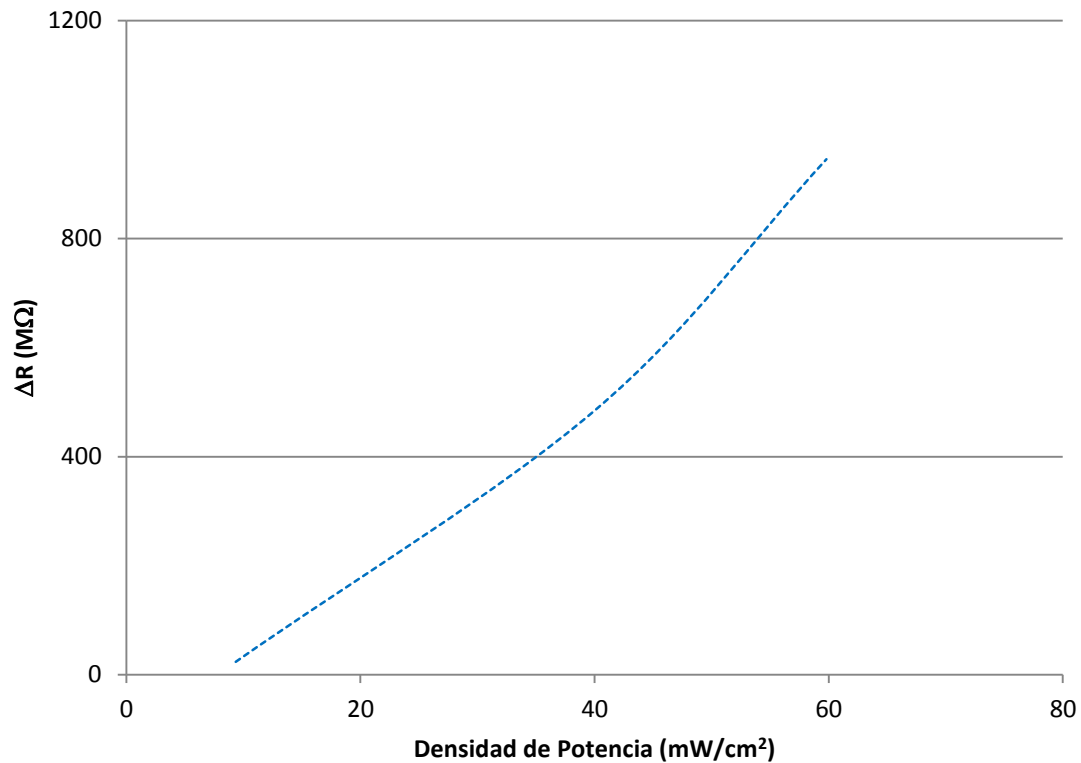


Figura 32. Variación de la resistencia de la película delgada de polianilina como función de la densidad de potencia del láser empleada. Los datos de la resistencia fueron medidos con el método de las dos puntas.

De esta gráfica se concluye que efectivamente, a tamaño de brecha constante, la resistencia obtenida es directamente proporcional a la intensidad del láser de grabado.

Juntando ambos resultados se confirma que entre menor sea la brecha dejada en una línea y mayor sea la densidad de potencia usada para trazarla, la resistencia final crecerá en forma ascendente.

Esto concuerda con la profundidad de penetración óptica ⁽²⁸⁾ y confirma lo observado de la ecuación (26), la que nos indica que el valor de R_2 será mayor cuando el valor de t' decaiga es decir, que el grabado se más profundo por la utilización de una densidad de potencia mayor, o el valor de w' sea cada vez menor (el tamaño de la brecha sea más pequeño).

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot (w - w')} \quad (26)$$

De todo esto se concluye que lo que genera la variación en la resistencia es el cambio localizado del espesor de la muestra, provocado por la micro-ablación láser, por lo que la resistencia eléctrica se puede controlar en un amplio rango de valores gracias a nuestro método, como lo esperado.

Sin embargo, la baja tasa de repetibilidad de nuestras muestras nos obligó a buscar el problema en la baja calidad de las muestras.

3.2.4.2 MICROSCOPIA

3.2.4.2.1 ÓPTICA

Haciendo uso de un microscopio óptico con un objetivo con magnificación de 10x, se observó lo siguiente:

- Cambio de color en las líneas grabadas (Figura 23 y 33)
- Cambio en los alrededores de algunas líneas grabadas (Figura 33a)
- Cambio en el ancho de las líneas a diferente densidad de potencia (Figura 33b, 33c y 33f)
- En algunas líneas sólo se aprecia un menor cambio de color del material (Figura 33d)
- En algunas líneas, se alcanzaba a apreciar material dentro de ellas (Figura 33e)
- Algunas líneas presentaban muchas interrupciones (Figura 33f)

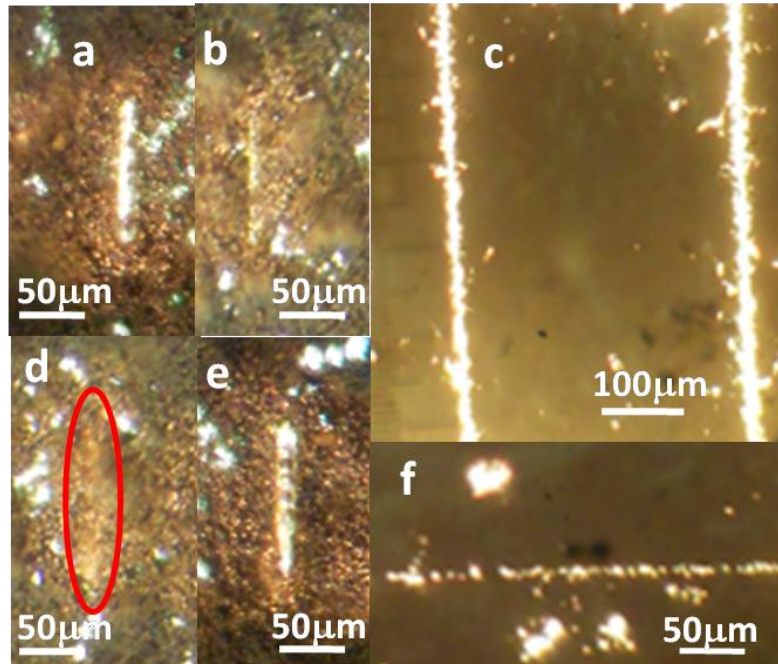


Figura 33 Fotografías de líneas hechas por micro-ablación láser. a, b, d y e muestras de polianilina +PVA realizada por casting. c y f muestras de polianilina + cloroformo hechas por casting. a) Línea grabada a $67.63\text{mW}/\text{cm}^2$. b) Línea grabada a $47.41\text{mW}/\text{cm}^2$ c) La primera línea fue grabada a $40.0\text{mW}/\text{cm}^2$ y la segunda con $59.8\text{mW}/\text{cm}^2$. d) El óvalo rojo señala una línea grabada a $34.18\text{mW}/\text{cm}^2$. e) Línea grabada a $68.47\text{mW}/\text{cm}^2$. f) Línea grabada a $15.864\text{mW}/\text{cm}^2$.

El rango de anchuras de las líneas obtenidas en el experimento de medición en el cambio de la conductividad eléctrica, variaron entre $9.8\mu\text{m}$ y $18\mu\text{m}$, y como se ve en la gráfica de la Figura 34, donde se aprecia una clara tendencia al decremento del ancho sin embargo, con esta gráfica no se

pudo establecer una relación directa entre la anchura de las líneas grabadas y la densidad de potencia del láser correspondiente.

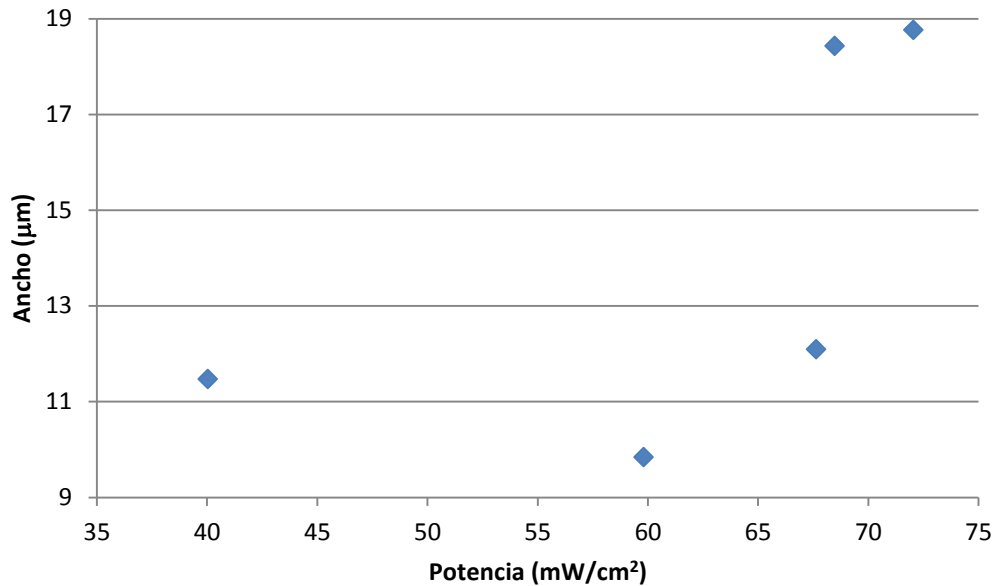


Figura 34 Variación del ancho o resolución del grabado hecho en función de la potencia del láser empleada en la superficie de un muestra de polianilina hecha por *casting*.

Esta gran diferencia en el ancho del grabado se debió a la baja homogeneidad de la muestra que se traduce en una rugosidad variable, como se aprecia en la Figura 35, lo que impide enfocar el láser correctamente en cada punto y modifica el grabado drásticamente.

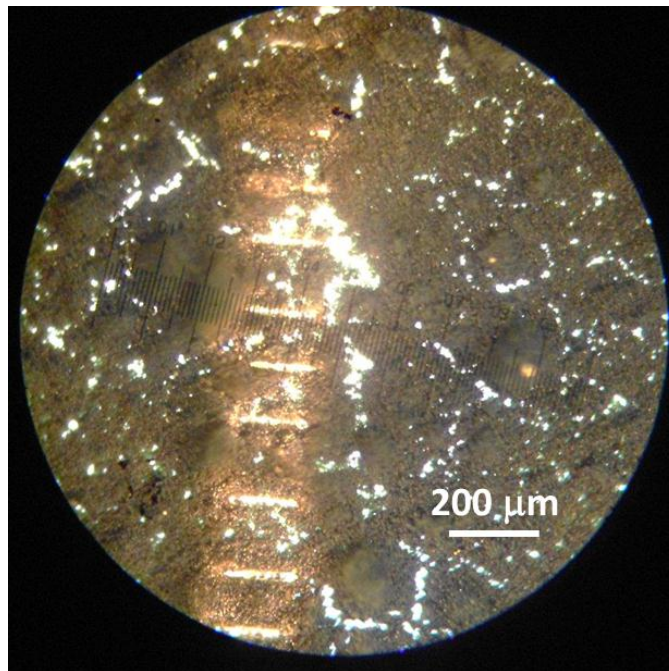


Figura 35 Muestra de polianilina hecha por *casting* donde se pueden apreciar diferencias en el ancho de las líneas grabadas, por la diferencias en la orografía de la muestra. Comenzando de abajo hacia arriba, las densidades de potencias de las líneas son: 68.63mW/cm², las siguientes cuatro líneas fueron hechas a 67.63mW/cm², las tres siguientes líneas fueron a 59.8mW/cm², y las dos últimas a 40.03mW/cm².

Para verificar que la rugosidad de la muestra afectaba el ancho de las líneas, se grabaron varias líneas usando la misma densidad de potencia del haz, $161.6\text{mW}/\text{cm}^2$ como lo muestra la Figura 36.

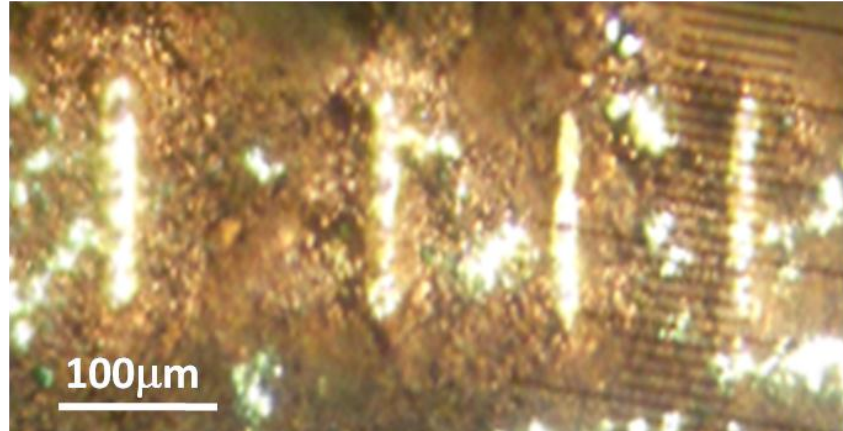


Figura 36 Líneas grabadas a una potencia de $161.6\text{mW}/\text{cm}^2$, donde se midieron las siguientes anchuras, de izquierda a derecha $10\mu\text{m}$, $7\mu\text{m}$, $11\mu\text{m}$ y $9\mu\text{m}$.

En este caso, las líneas grabadas llegaron a medir entre $7\mu\text{m}$ y $11\mu\text{m}$ de ancho, por lo que se confirma que la rugosidad de la muestra afecta al grabado.

3.2.4.2.2 SEM

Por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) JEOL JSM-5600LV, se analizaron los grabados realizados sobre las muestras de casting y se observó lo siguiente:

- Las muestras son efectivamente muy irregulares en su superficie (Figura 37a)
- Dentro de las líneas todavía hay material residual derretido (Figura 37b).
- El ancho de las líneas no es regular a lo largo de ellas. Se pudo medir el ancho utilizando el programa de análisis de imágenes ImageJ (Figura 37).

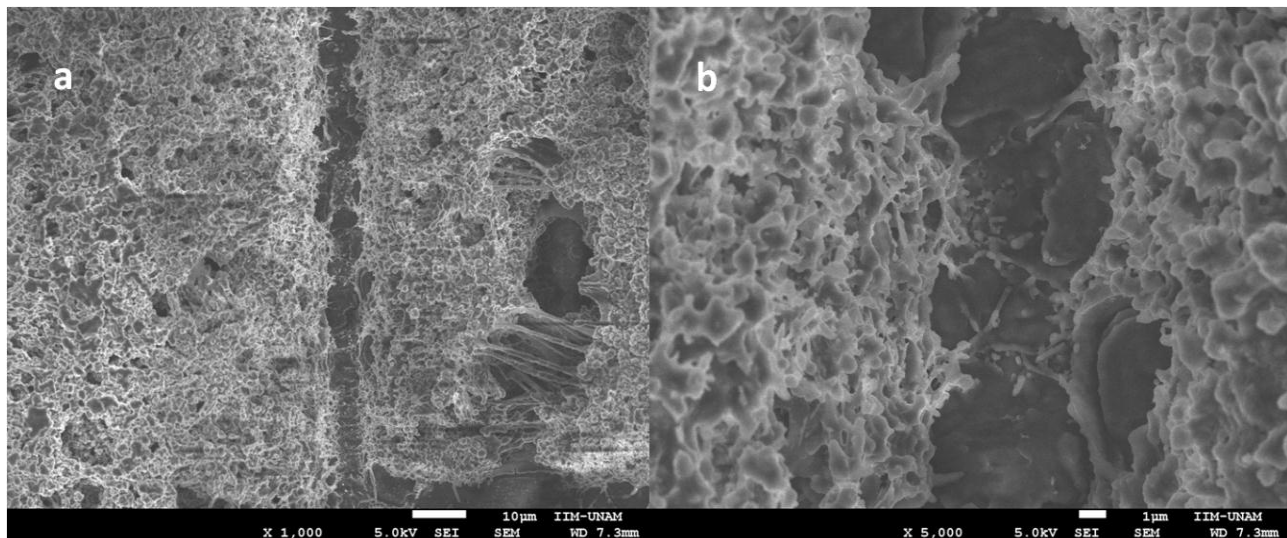


Figura 37 Fotografía SEM, de una muestra preparada por casting. a) En el centro se encuentra la línea grabada. b) Acercamiento hacia la línea, dentro de ella se aprecia polianilina derretida o "soldada".

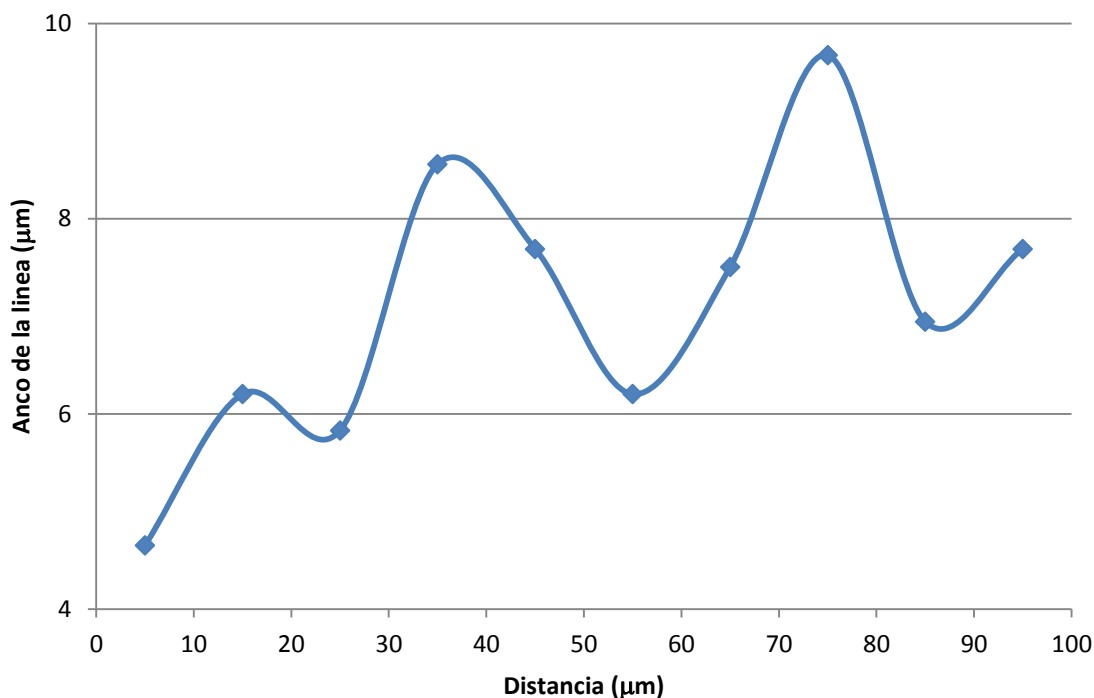


Figura 38 Variación del ancho de línea respecto de la distancia recorrida en el grabado de abajo hacia arriba en la superficie de un amuestra de polianilina hecha por casting de la Figura 37b.

Con esta gráfica se nota que el ancho de línea de la Figura 37b es sumamente irregular, variando de $6.2\mu\text{m}$ hasta $9.6\mu\text{m}$. Sin embargo, aunque se puede apreciar claramente un cambio de color alrededor de los grabados, aquellos no aparecen en los micrógrafos de SEM, demostrando que la textura de la superficie no está modificada en este caso.

Del análisis realizado por microscopía óptica y SEM, se concluye que el efecto de la micro-ablación láser es el de derretimiento localizado del polímero, lo que provoca un cambio en su superficie, pasando de ser sumamente rugosa a ser más homogénea y profunda. Dicho cambio es lo que genera una dispersión diferente de la luz, y esto es percibido como un cambio de color ⁽³⁾, sin embargo debido a las irregularidades presentes en la superficie de la muestra, el grabado resultante no es muy homogéneo en cuanto a su resolución, y podrá afectar en el grabado deseado y el control de los parámetros como la resistencia eléctrica.

3.2.5 CONCLUSIONES DE LA PRIMERA ETAPA

- El cambio de color en las líneas grabadas, se debe al derretimiento de la superficie afectada por el láser, el cual genera un cambio en la superficie del material con cierta profundidad, provocando una superficie más lisa y por tanto haciendo que la dispersión de la luz sea diferente⁽³⁾.
- El cambio de color y textura en los alrededores de las líneas grabadas ocurre principalmente en aquellas líneas que fueron hechas a una densidad de potencia mayor a 28mW/cm^2 . Esto se debe a que al ir incrementando la densidad de potencia, el material recibe más energía de la que requiere para derretirse, lo que provoca que esta energía sobrante sea radiada hacia las zonas aledañas y éstas obtengan la energía suficiente como para derretirse parcialmente, provocando el cambio aparente de color por la diferencia en la dispersión de la luz y por un de-dopamiento de la polianilina debida al calor^{(14), (36)}. Cabe mencionar que entre mayor sea esta energía recibida por las zonas circundantes al láser, mayor también será el alcance en profundidad de este derretimiento generado de manera secundaria; lo cual explica la diferencia en el ancho de los grabados.
- Las líneas que son hechas a una densidad de potencia menor a 20mW/cm^2 , debido a la gran rugosidad de la muestra, en ocasiones la energía que proporciona a la superficie no es la suficiente como para hacer que la suficiente cantidad de polianilina sea derretida y se provoque el cambio requerido para una diferente dispersión de la luz. Es por esto que algunas líneas se ven segmentadas y en algunas otras se aprecia material dentro de ellas.
- Por debajo del grabado existe todavía material conductor no grabado que permite que exista transporte de cargas por ambos lados del grabado⁽³⁾, siempre y cuando la densidad de potencia de éste no sea muy alta.
- La densidad de potencia del láser influye en la resolución del grabado, sin embargo, para generar un micrograbado de alta resolución es crucial que el enfoque del láser sobre la superficie del material sea bueno y éste a su vez depende de la rugosidad de la muestra y por lo tanto de su homogeneidad. Es por esto que se requiere de otros tipos de películas más homogéneas.

3.3 SEGUNDA ETAPA: BAÑO QUÍMICO *IN SITU*

Pese a que el método por *spin coating* presenta ventajas en la homogeneidad de las muestras, se optó por utilizar muestras obtenidas por baño químico *in situ*; debido a que no se contaba con un equipo de Spin Coater fue fabricado y donado al laboratorio. (Ver Anexo A).

3.3.1 OBJETIVO DE LA SEGUNDA ETAPA

Establecer una relación entre el aumento en la resistencia de la muestra hecha por baño químico *in situ* y la densidad de potencia del láser utilizada al crear un micrograbado sobre ella.

Establecer una relación entre la respuesta al cambio de temperatura de la polianilina y la densidad de potencia utilizada al crear un micrograbado sobre ella.

Estudiar los cambios ocurridos tanto físicos como químicos en la superficie de las muestras.

3.3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para preparar las muestras, se utilizó la polimerización acuosa por oxidación en un baño químico *in situ*⁽³¹⁾. En este proceso una solución de ácido clorhídrico (HCl) 2M y dodecilsulfato sódico (SDS) 2ml como dopantes binarios. Esta mezcla se mantuvo en agitación magnética hasta asegurar la completa incorporación. Posteriormente, la anilina fue agregada poco a poco a la mezcla con agitación magnética. Después de 10 minutos, se incorporó por goteo, el agente oxidante persulfato de amonio (APS) disuelto en agua destilada. Después de 10 minutos, se introdujo verticalmente el sustrato en la mezcla, una lámina delgada de polietileno tereftalato (PET) limpia y pegada a un sustrato de vidrio del mismo tamaño para evitar que se doble, ésta se mantuvo allí durante 30 minutos para obtener las películas delgadas. En la Figura 39, se aprecia una muestra de polianilina depositada sobre un sustrato de PET flexible después del proceso.

A simple vista (Figura 39a) y en el microscopio (Figura 39b), las muestras realizadas por este método son mucho más homogéneas, a comparación de las muestras obtenidas por casting; sin grandes cúmulos de material y translúcidas con coloración verdosa, traduciendo su conductividad eléctrica (cuando se desdopan, aparecen con coloración azul oscuro).

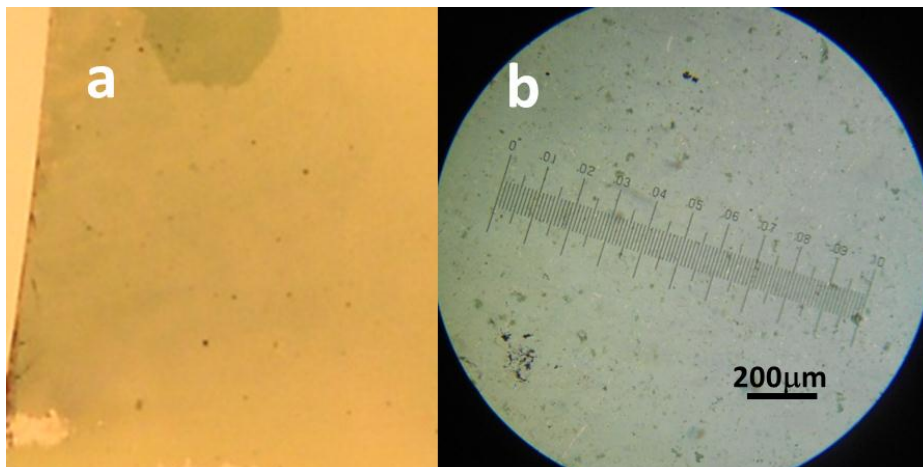


Figura 39 Fotografías de una muestra de polianilina preparada por baño químico *in situ*. a) Fotografía de la muestra sin aumento. B) Fotografía con un microscopio óptico a 10x.

3.3.3 GRABADO

Para crear grabados de alta resolución sobre la muestra se necesita, al igual que en las muestras anteriores, un adecuado enfoque del láser en la superficie de ésta. Para lograrlo primero se visualiza y enfoca la muestra en la computadora (Figura 40a) gracias al CCD y objetivo de microscopio de visualización localizados debajo de ella, posteriormente se manipula la OPU mediante el uso del Eje de posicionamiento vertical Z para controlar la distancia OPU-muestra, obteniendo el mejor enfoque del láser cuando se visualiza en la computadora que el haz de luz se concentra en un punto (Figura 40b).

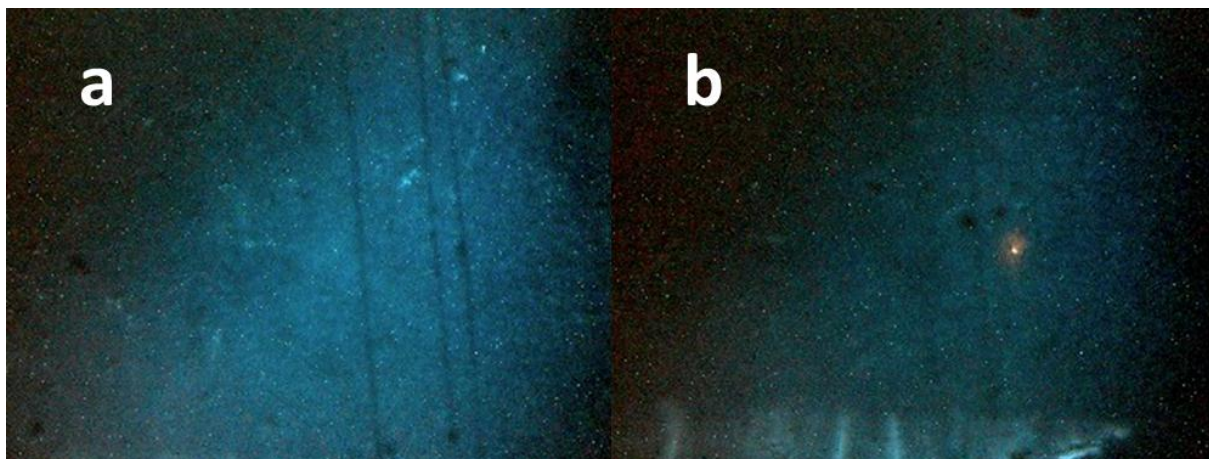


Figura 40 Fotografías de la imagen obtenidas con el CCD colocado debajo de las muestras de una muestra preparada por el método de baño químico *in situ*. a) Muestra enfocada. b) Muestra enfocada con láser enfocado

En la Figura 41, se muestran unos de los primeros micrograbados hechos en estas muestras, donde se pueden apreciar líneas grabadas a una densidad de potencia de $24.05\text{mW}/\text{cm}^2$ y $14.97\text{mW}/\text{cm}^2$, resultando en líneas de $3\mu\text{m}$ y $6\mu\text{m}$ respectivamente. También se pueden apreciar partículas de polvo, demostrando que las muestras deben manipularse con un cuidado especial para evitar su contaminación.

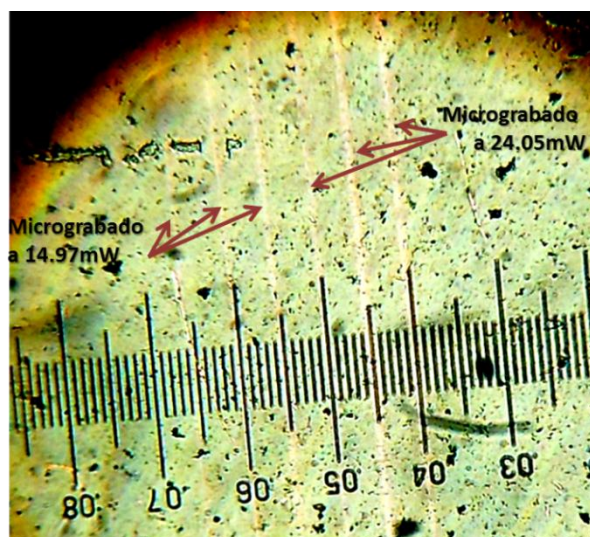


Figura 41 Micrograbado de líneas sobre muestra de polianilina hecha por baño químico *in situ*

La tabla siguiente muestra las medidas para cada ancho de línea y su respectiva densidad de potencia, tomadas de la Figura 41, comenzando de izquierda a derecha.

Línea	Densidad de Potencia (mW/cm ²)	Ancho(μm)
1	24.05	3.67
2	24.05	3.01
3	24.05	3.67
4	14.97	6
5	14.97	6
6	14.97	5.5

Tabla 1. Ancho de las líneas medidas de la figura 41. Líneas grabadas a 24.05mW/cm² y a 14.97 mW/cm²

Desde los primeros grabados realizados, se observa que:

- Con este tipo de muestras se obtienen grabados de alta resolución usando el láser a baja densidad de potencia.
- Debido a la poca fluctuación entre anchos de líneas hechos con la misma densidad de potencia, se concluye que la muestra permite realizar grabados más homogéneos. A continuación se estudiarán también las variaciones del ancho de las líneas por SEM.
- Se presentó el fenómeno de los destellos provocado por el efecto fototérmico inducido por el láser sobre la superficie de la muestra visto en la Primera Etapa, sin embargo debido a que la densidad de potencia utilizada fue mucho menor, los destellos no siempre fueron vistos en el momento de realizar los grabados, aunque se grabaran los canales.

3.3.4 ANÁLISIS DE MUESTRAS GRABADAS

3.3.4.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La medición de conductividad de las muestras se hizo primero con el método de las 4 puntas, con las muestras sin grabar, y los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla. La diferencia entre ellos se puede explicar por el método de fabricación de cada una de las muestras: ha podido variar el tiempo de depósito, la cantidad de agente dopante, etc.

Muestra	R_{\square} ($M\Omega/\square$)
1	8.38
2	2.25
3	0.49
4	0.68
5	0.146

Tabla 2. Resistencias medidas con el método de las 4 puntas para las muestras hechas con el método de baño químico *in situ*

Para medir el cambio en las propiedades eléctricas de la polianilina debido a la ablación láser, en muestras hechas por baño químico *in situ*, se realizaron líneas que cruzan por completo la muestra, como lo muestra la Figura 42.

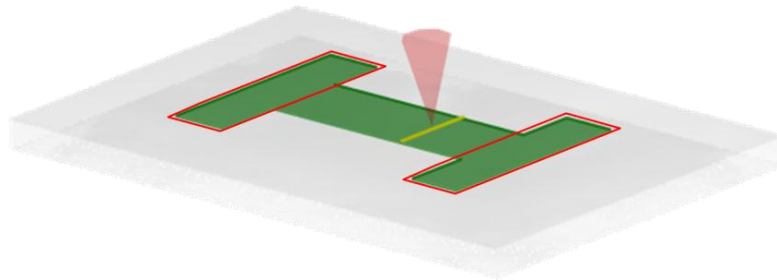


Figura 42 Diagrama de grabado sobre muestra de PANI hecha por baño químico *in situ*. Los rectángulos rojos señalan la zona donde se hicieron las mediciones de la resistencia con el método de las dos puntas.

Al igual que en la etapa 1, para entender el cambio en la resistencia total medida R , se hizo una consideración de un arreglo de resistencias conectadas en serie como lo mostró la Figura 24 de la sección 3.2.4.1, además se consideraron el mismo conjunto de ecuaciones obtenidas en esta apartado.

$$R \simeq R_0 + R_2 \quad (19)$$

Donde el valor de cada resistencia es obtenido como:

$$R_0 \simeq \frac{\rho \cdot l}{t \cdot w} \quad (20)$$

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot w} \quad (21)$$

Donde l' , es la resolución del grabado.

De (19)

$$R - R_0 \simeq R_2 \quad (28)$$

Para conocer este aumento en la resistencia total debida a la densidad de potencia utilizada para el grabado (R_2), se consideró:

- La diferencia entre la resistencia medida antes y después del grabado o ΔR
- La densidad de potencia del láser utilizada

Con estos datos, y gracias a la buena homogeneidad de las muestras se obtuvo la siguiente gráfica para una muestra 4 de PANI

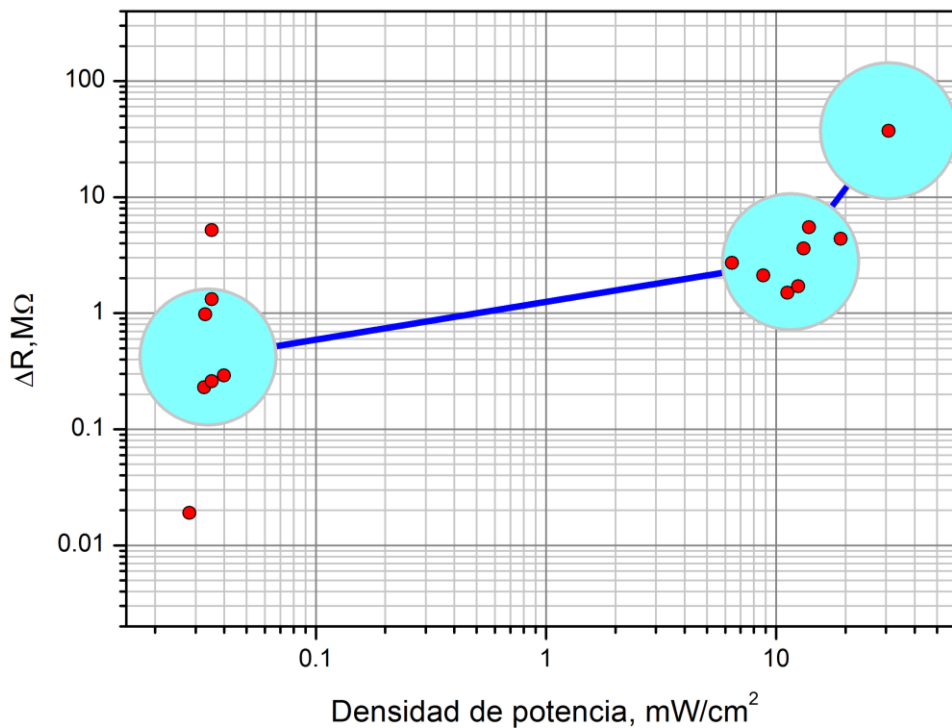


Figura 43 Gráfica de la variación de la resistencia de la película delgada de polianilina hecha por baño químico *in situ*, como función de la densidad de potencia del láser empleada. Los datos de la resistencia fueron medidos con el método de las dos puntas

Con esta gráfica se concluye que el aumento en la resistencia del circuito realizado es directamente proporcional a la densidad de potencia óptica utilizada, por lo que se confirma que con este método, se puede controlar el valor de la resistencia para un amplio rango de valores.

Utilizando el promedio de los puntos de la gráfica para hacer el ajuste por mínimos cuadrados, obtenemos la siguiente fórmula que relaciona a estas dos variables:

$$\Delta R = 0.2239\text{potencia} + 0.2872 \quad (29)$$

De las ecuaciones (21) y (28), se obtiene que

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot w} \quad (21)$$

$$R - R_0 = R_2 \quad (28)$$

$$\frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot w} = 0.2239\text{potencia} + 0.2872 \quad (30)$$

Debido a que la resistividad y el ancho de la muestra se considera que permanecen constantes, se despeja $\frac{l'}{t'}$:

$$\frac{l'}{t'} = (0.2239\text{potencia} + 0.2239) \left(\frac{w}{\rho} \right) \quad (31)$$

De esta fórmula se concluye que si la resistividad por debajo del grabado de la muestra no cambia, el aumento en la resistencia de la muestra, se deberá únicamente a la disminución localizada del grosor de la muestra debido la micro-ablación láser, lo que confirma los resultados obtenidos de la Primera Etapa.

3.3.4.2 MICROSCOPIA

3.3.4.2.1 ÓPTICA

Haciendo uso de microscopios ópticos se observó lo siguiente:

- Cambio de color en las líneas grabadas (Figura 44)
- Cambio en el ancho de las líneas a diferentes densidades de potencias (Figura 44a y 44b).
- Líneas muy definidas a densidades de potencias muy bajas (Figura 44c)
- En algunas líneas, se alcanzaba a apreciar material dentro de ellas (Figura 44d)

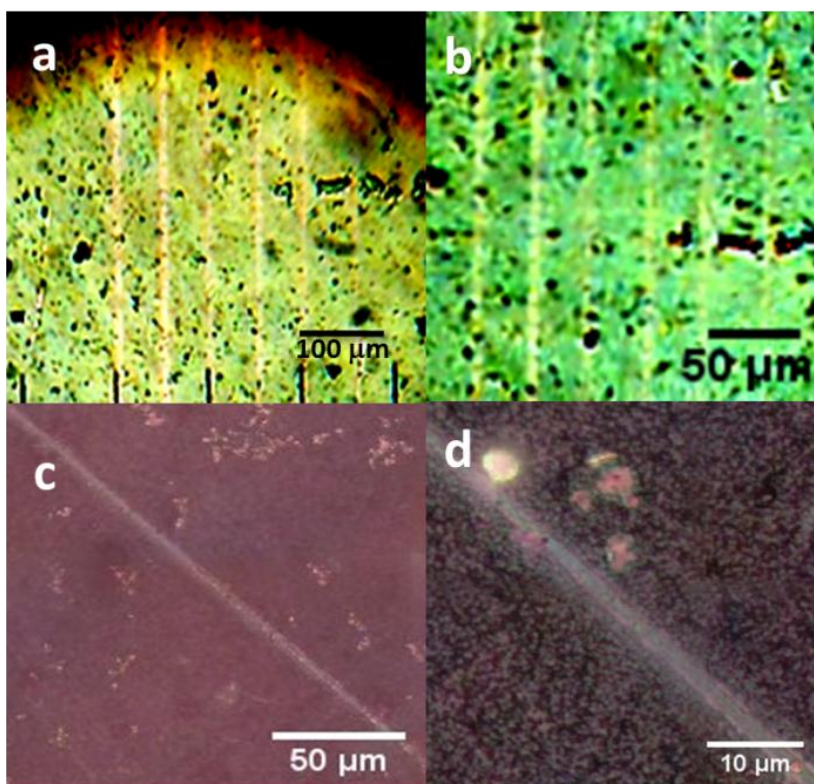


Figura 44 Muestras de PANI hechas por el método de baño químico *in situ*. a) y b) Son la fotografía de la misma muestra con líneas grabadas a $15.87\text{mW}/\text{cm}^2$ y $27.73\text{mW}/\text{cm}^2$; a) con un objetivo de magnificación de 10x, b) con el objetivo de 200x en un microscopio Intel qx3. c) y d) Son la fotografía de la misma muestra de un grabado a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$, con un objetivo de magnificación de 5x y 100x respectivamente en un microscopio NT-MDT.

También se observaron variaciones en el ancho de una misma línea, como lo muestra la Figura 45, donde el ancho se encontró en valores de entre $0.8\mu\text{m}$ y $1.32\mu\text{m}$. Estas variaciones se muestran en la gráfica de la Figura 46 y son mucho menores a las medidas en la primera etapa, siendo éstas de hasta $4\mu\text{m}$ y las medidas en esta segunda etapa de hasta $0.22\mu\text{m}$.



Figura 45 Fotografía de muestra hecha por baño químico *in situ* grabada a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$.

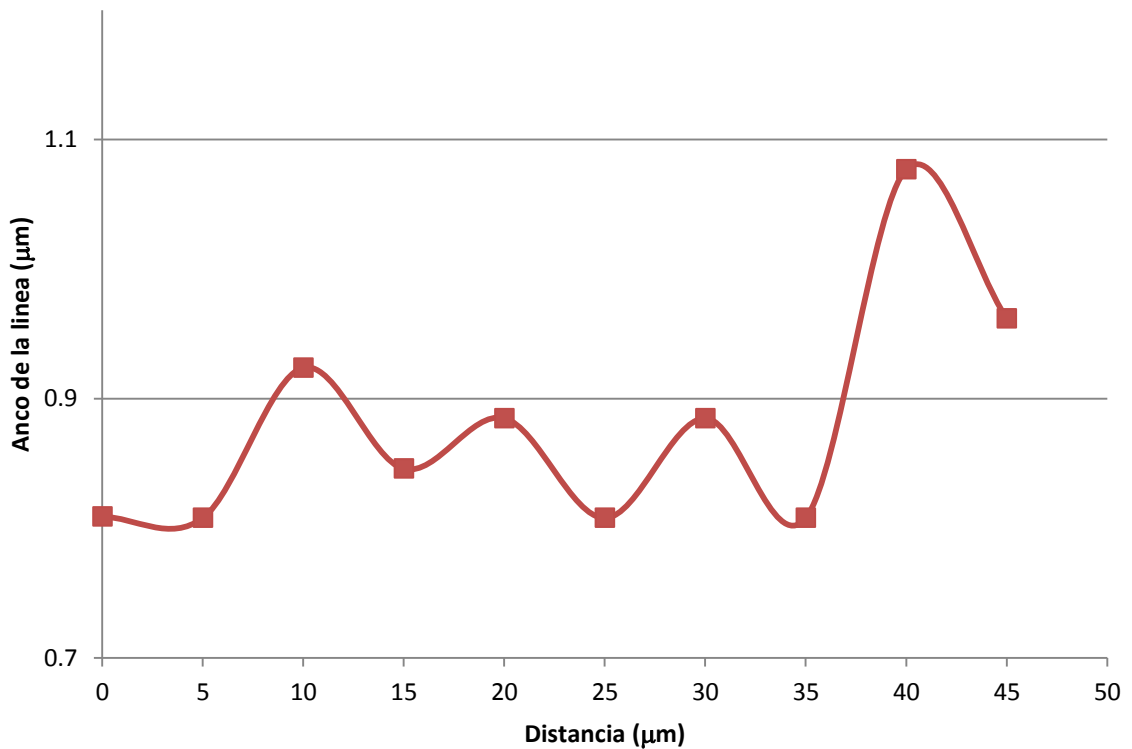


Figura 46 Variación del ancho de línea respecto de la distancia recorrida en el grabado de la fotografía 45, de izquierda a derecha, con mediciones aproximadamente cada $4\mu\text{m}$ en la superficie de un amuestra de polianilina hecha por baño químico *in situ*.

3.3.4.2.2 SEM

Por medio del mismo microscopio electrónico de barrido, se analizaron los grabados realizados sobre las muestras de baño químico *in situ* y se observó lo siguiente (Figura 47):

- Las muestras son menos irregulares en su superficie en comparación con las de *casting*.
- Dentro de las líneas todavía hay material residual derretido (círculos rojos Figura 47a).
- En las líneas analizadas se observaron líneas paralelas a los lados que en el microscopio óptica no se percibieron (Figura 47b).
- El ancho de las líneas grabadas es muy regular, en este caso la misma línea sólo varía entre $0.928\mu\text{m}$ y $0.782\mu\text{m}$, como se muestra en la gráfica de la Figura 48.

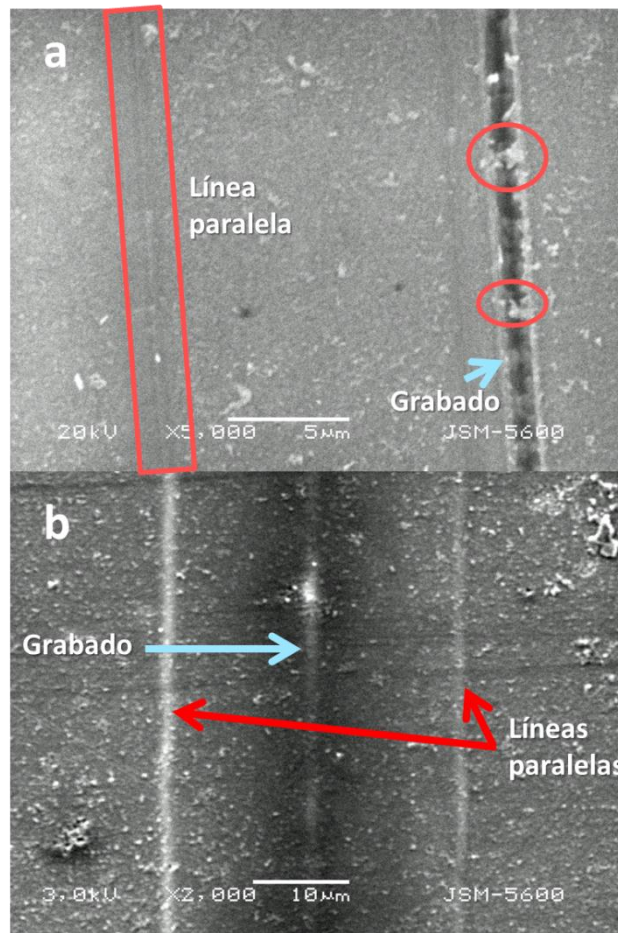


Figura 47 Fotografía SEM, modelo JSM-5600 (JEOL) de una muestra preparada por baño químico *in situ*. a) Línea hecha a $9.35\text{mW}/\text{cm}^2$. b) Línea hecha a $40.02\text{mW}/\text{cm}^2$

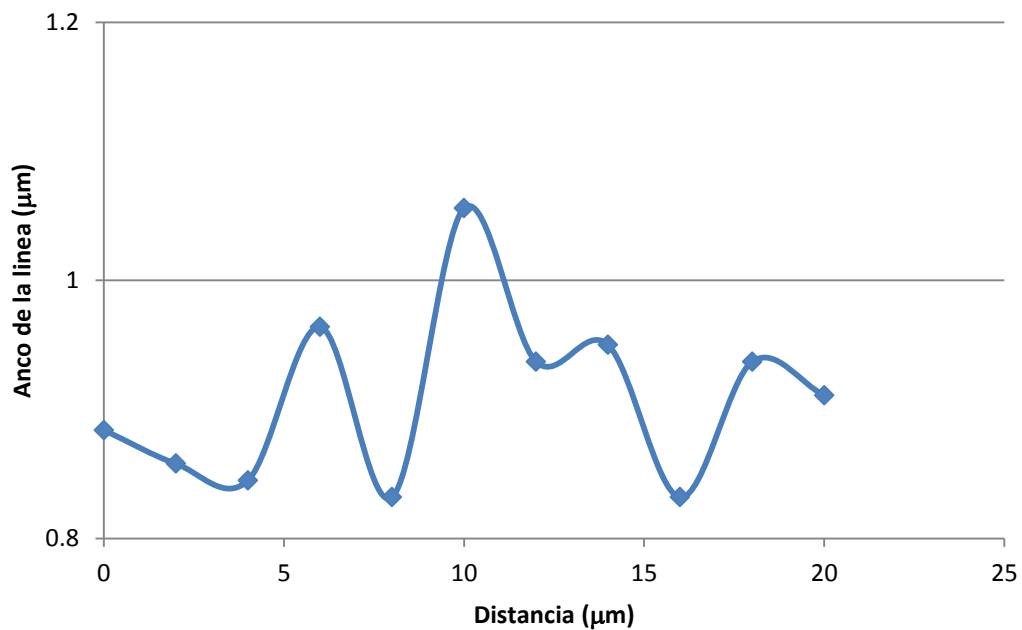


Figura 48 Variación del ancho de línea de la figura 47a respecto de la distancia recorrida en el grabado de arriba hacia abajo, con mediciones aproximadamente cada $2\mu\text{m}$ en la superficie de un muestra de polianilina hecha por baño químico *in situ*.

3.3.4.2.3 AFM

Por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) NT-MDT NTEGRA Spectra, se analizó la superficie de una muestra grabada a $0.0352\text{mW}/\text{cm}^2$ y se obtuvieron las siguientes gráficas. La Figura 49a muestra el grabado en una gráfica planar 2D, mientras que la Figura 49b muestra la misma parte del grabado en una gráfica 3D. Es claro que el ancho del canal grabado a esa densidad de potencia es de muy alta resolución, de alrededor de $1\mu\text{m}$.

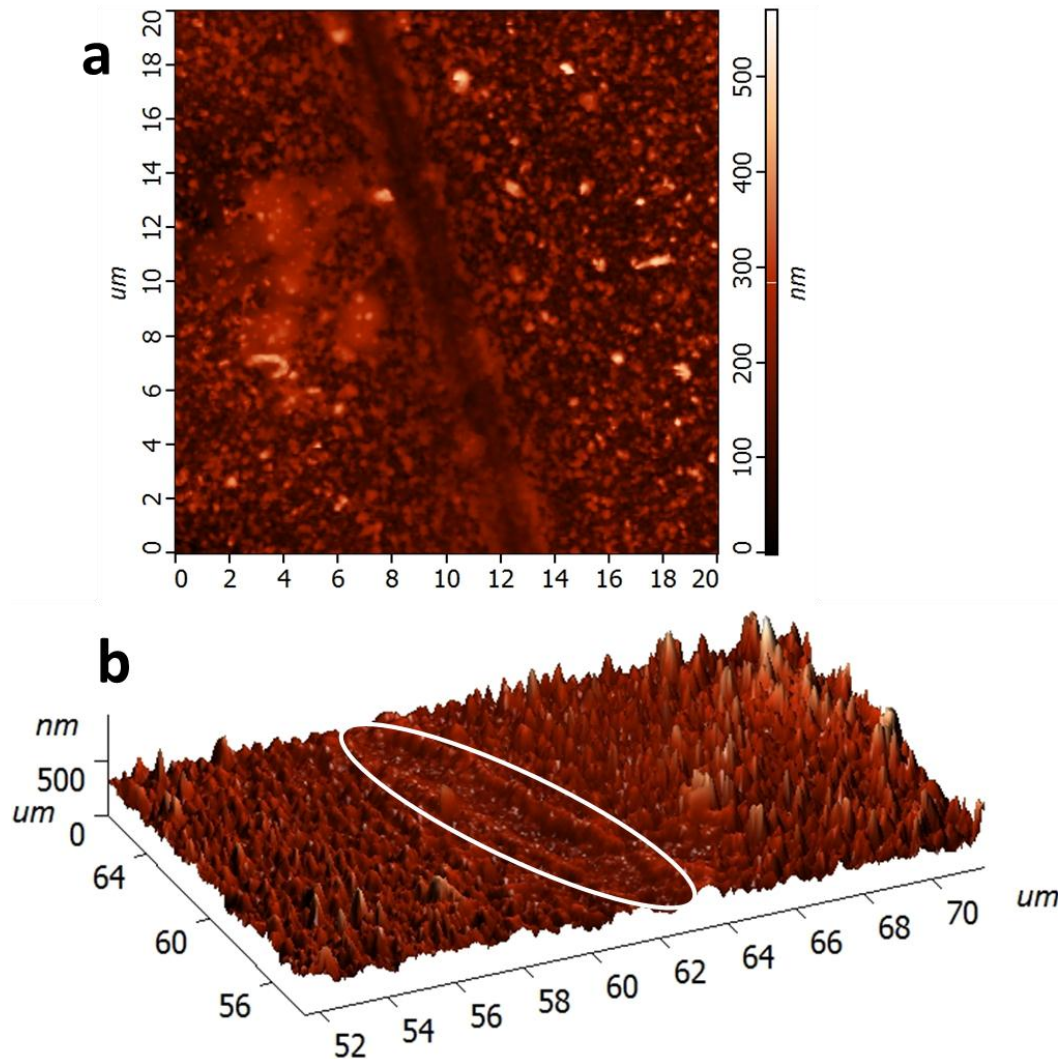


Figura 49 AFM modelo: NT-MDT NTEGRA Spectra. Gráficas de las superficie de una muestra hecha por baño químico in situ y grabada a una densidad de potencia de $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$. a) Gráfica 3D de la superficie de la muestra, el grabado se encuentra circulado en blanco. b) Gráfica 2D del mismo grabado

Estas dos gráficas nos muestran que:

- Las irregularidades en la superficie de la muestra son de escala nanométrica.
- El grabado con láser en la superficie de la muestra genera una superficie prácticamente sin irregularidades de manera local, aunque sigue habiendo presencia de material dentro de él.
- A esta densidad de potencia, no se observan líneas paralelas alrededor del grabado

Con el mismo AFM se tuvo la oportunidad de comparar el borde de la muestra donde se encuentra el grabado con el borde donde se encuentra un rasguño (Figura 50), ambos ubicados entre los $11\mu\text{m}$ y $13\mu\text{m}$ del eje horizontal de la gráfica.

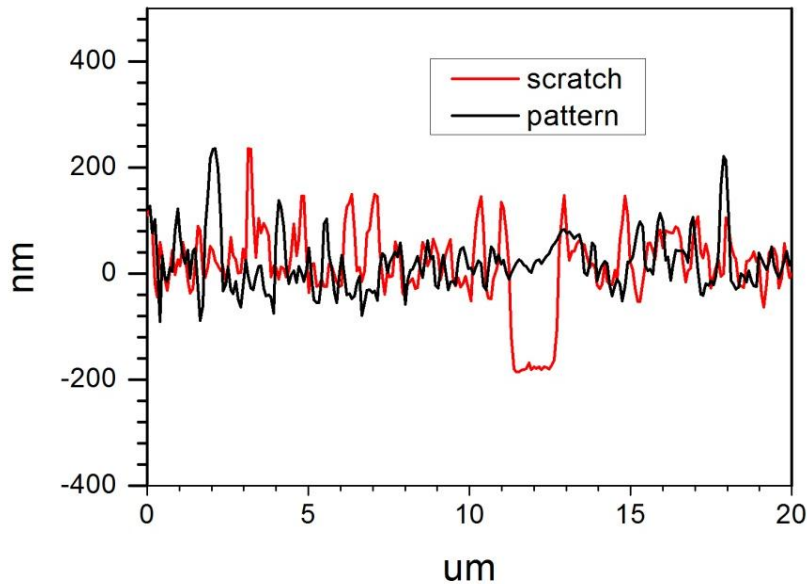


Figura 50 Gráfica que compara el borde de la muestra donde se encuentra un grabado hecho a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ (línea negra) con el borde de un rasguño en la muestra (línea roja).

De esta gráfica se concluye primero que el espesor del depósito de PANI es de alrededor de 200nm , que el grabado al derretir una parte de la superficie, genera que ésta tenga menos irregularidades pero quita poco material (menos de 100nm), lo que confirma que esto provoca una dispersión diferente de la luz.

Con los datos obtenidos de las diferentes microscopías, obtuvo la siguiente gráfica que muestra la relación entre la densidad de potencia de grabado y el ancho de la línea resultante

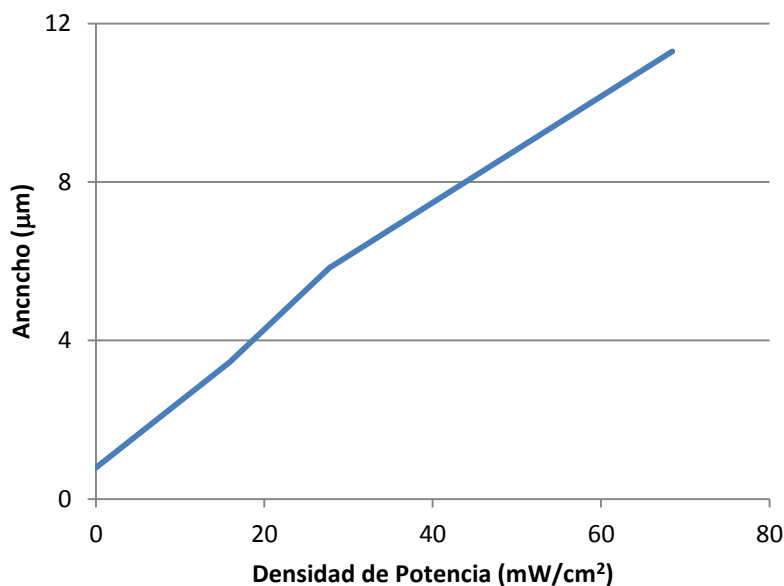


Figura 51 Variación del ancho de línea en función de la densidad de potencia del grabado en muestras de polianilina hechas por baño químico *in situ*.

De esta gráfica se concluye que hay una relación directa entre la densidad de potencia utilizada para del grabado y el ancho resultante de la línea. La relación entre ellas está dada por la fórmula:

$$l' = 0.1521potencia + 1.0794 \quad (32)$$

En esta fórmula, el ancho resultante se da en μm y la densidad de potencia en mW/cm^2 .

3.3.4.3 FTIR

Por medio de la espectroscopia infrarroja, se analizó una muestra de polianilina grabada a una densidad de potencia de $72.04\text{mW}/\text{cm}^2$, obteniéndose la siguiente gráfica que compara a una sección de la muestra sin grabado, con la sección de la muestra con el grabado.

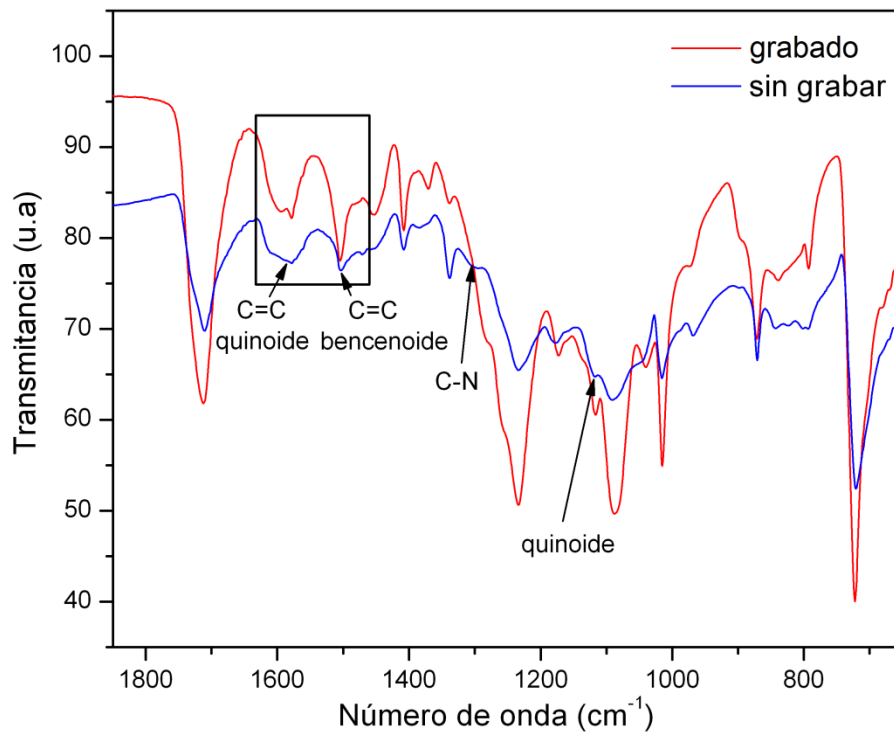


Figura 52 Detalle de espectros infrarrojo (FTIR-ATR) permitiendo comparar polianilina antes y después de ser grabada a una densidad de potencia de $72.04\text{mW}/\text{cm}^2$ en una muestra de baño químico *in situ*

En esta gráfica se observa que el valor la transmitancia en la banda de absorción de los quinoides (1573cm^{-1}) se incrementa con el grabado, es decir, hay una menor presencia de quinoides; a partir de esto, se puede decir que la muestra quedó aislante, puesto que casi no hay presencia de estos elementos, lo que genera que el movimiento de cargas sea mucho menor, lo que por lo visto en la sección 1.2.7.2.2, genera una conductancia pobre, o una resistencia muy alta.

En la gráfica también se observa que la banda de absorción de los bencenoides también se ve disminuida (1497cm^{-1}), lo que estaría indicando que debido a la densidad de potencia tan elevada, la muestra se degradó.

3.3.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Se realizó también un análisis por espectroscopía Raman de una muestra de polianilina grabada a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ usando tres láseres de caracterización con las siguientes longitudes de onda: 488nm (azul), 633nm (rojo) y 785nm (infrarrojo), obteniéndose las siguientes gráficas mostradas en la Figura 53.

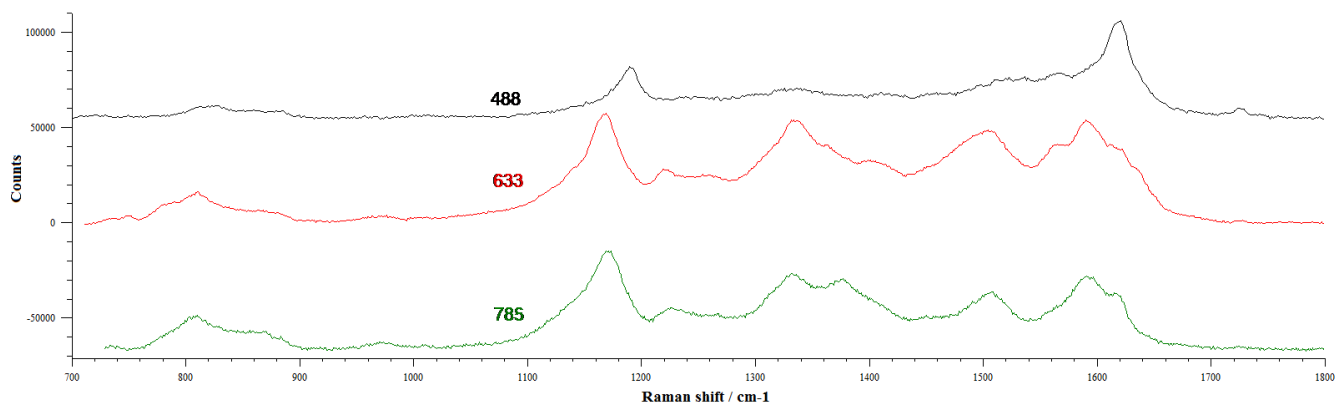


Figura 53 Espectros Raman de una muestra de polianilina hecha por el método de baño químico *in situ*. Se usaron tres láseres de caracterización con longitudes de onda de 488nm, 633nm y 785nm.

La gráfica mostrada para cada longitud de onda es el resultado del promedio obtenido al realizar el espectro Raman en diferentes puntos de la muestra sin grabar. Posteriormente se eligió una zona de la muestra que comprendiera material grabado y no grabado para realizar una comparación de la gráfica de espectro Raman punto por punto de la zona elegida. Si en dicha zona había concordancia entre la gráfica de espectro Raman obtenida y el espectro Raman resultante de ese punto, la zona se iluminaría de acuerdo al color elegido (azul, verde o rojo), en caso contrario, el punto se haría más oscuro o se cambiaría de color de acuerdo a un contraste establecido de manera automática por el equipo.

A hacer este análisis con la longitud de onda de 488nm, se obtuvo la imagen que se aprecia en la Figura 54, donde el color elegido fue el azul:

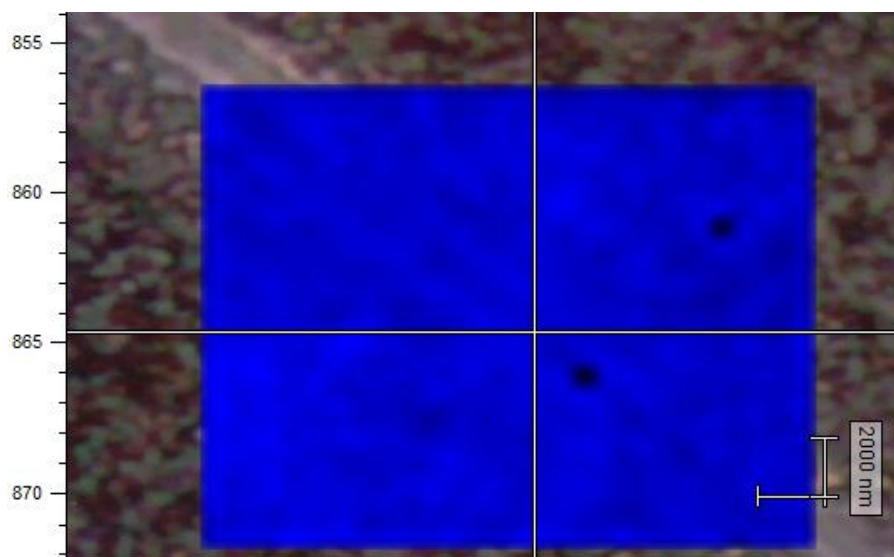


Figura 54 Comparación de Raman a 488nm en una zona de la muestra que contiene material grabado hecho a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ y no grabado.

Como se puede observar, esta fotografía indica que la composición del grabado y de la muestra antes de grabar es la misma, esto quiere decir que a esta densidad de potencia de grabado el material no es degradado.

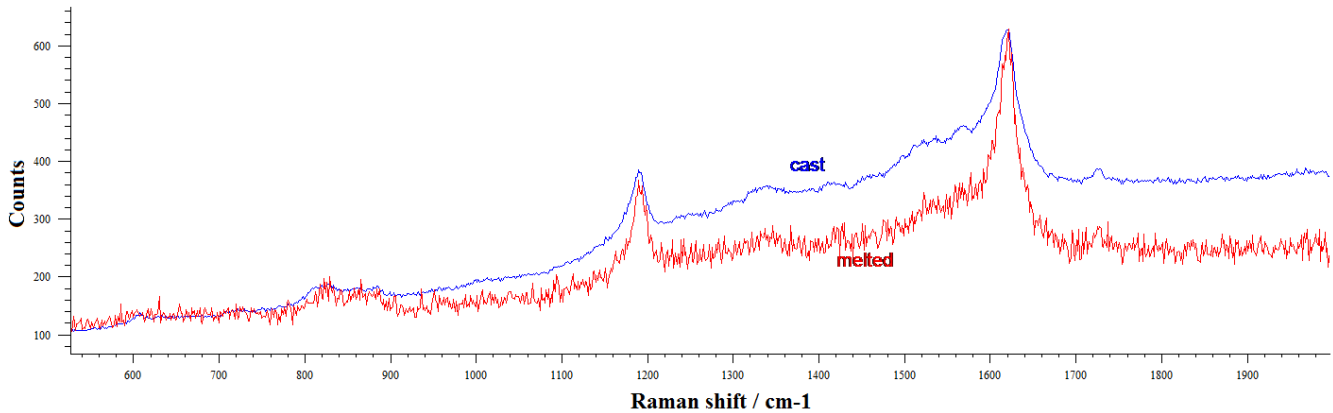


Figura 55 Superposición de espectro Raman a 488nm obtenido en la polianilina sin grabar con polianilina grabada de una muestra hecha por el método de baño químico *in situ*.

La gráfica de la Figura 55, muestra el espectro Raman obtenido en la muestra sin grabar (línea azul) y el obtenido en una zona grabada (línea roja).

Como se observa, los picos de ambas gráficas coinciden, lo que reafirman las observaciones de la Figura 55a, obtenidas a otra longitud de onda (785nm).

A hacer de nuevo el análisis con la longitud de onda de 488nm, se obtuvo la imagen que se aprecia en la Figura 56, donde el color elegido para la comparación fue el rojo:

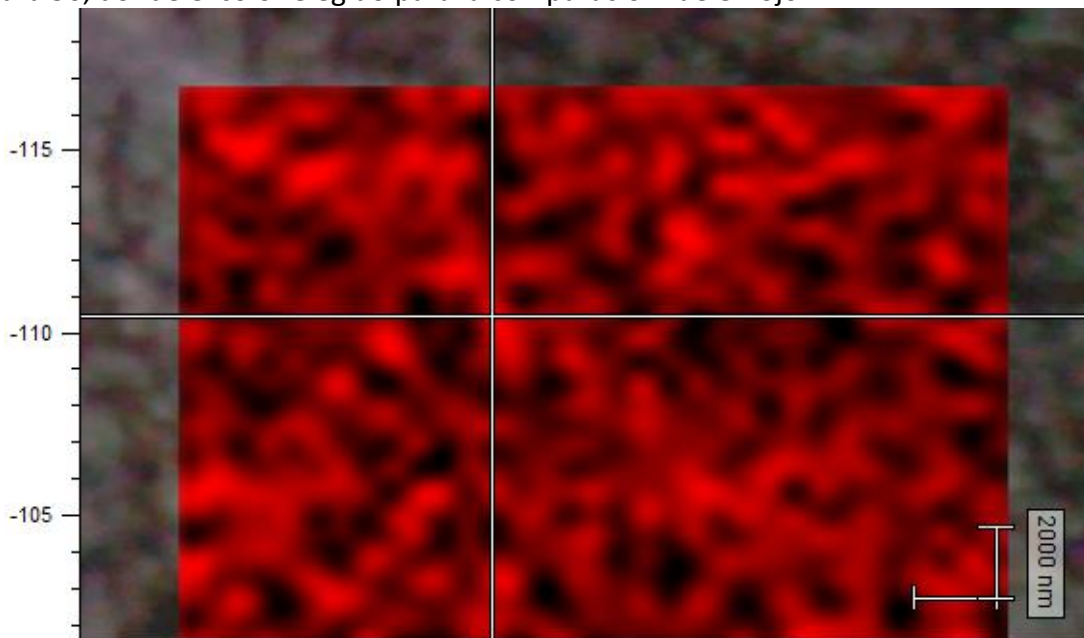


Figura 56 Comparación de espectro Raman a 488nm en una zona de la muestra que contiene material grabado hecho a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ y no grabado.

Como se puede observar, en esta fotografía el grabado no es en especial resaltado por contraste en espectro Raman; los puntos negros son únicamente debidos a que el contraste establecido de manera automática por el equipo fue distinto al establecido para la fotografía de la Figura 53, es decir ambas gráficas presentan la misma cantidad de “no coincidencias” pero en esta última se notan más por el contraste que estableció el equipo de medición. Pese a lo anterior, con esta figura se observa que la composición del grabado y de la muestra antes de grabar es la misma, esto reafirma que a esta densidad de potencia de grabado el material no es degradado. A continuación también se obtuvo y comparó el espectro Raman a esta longitud de onda en la zona donde se encuentra el grabado y una zona sin grabado, obteniendo la gráfica de la Figura 57

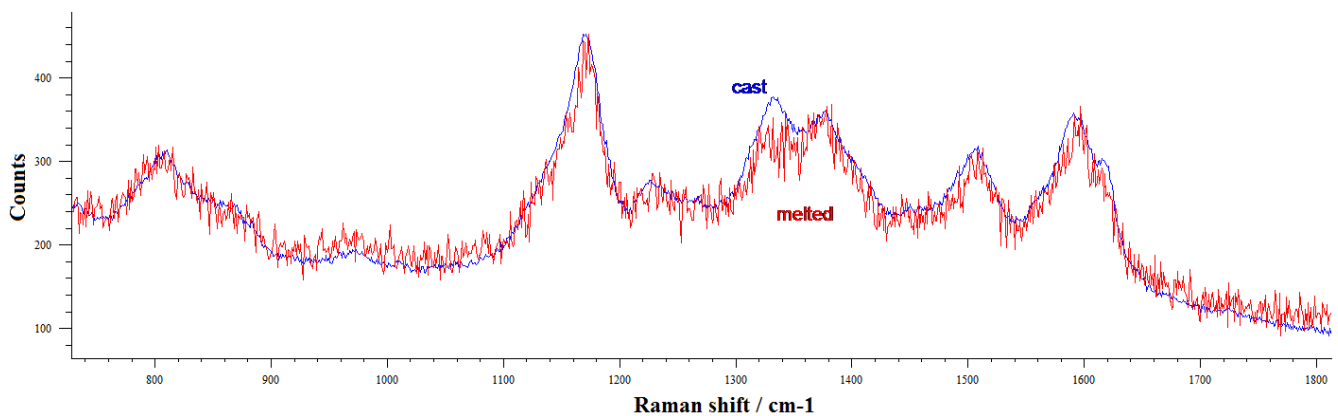


Figura 57 Superposición de Raman a 785nm obtenido en la polianilina sin grabar con la grabada a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ de una muestra hecha por el método de baño químico *in situ*.

Los resultados obtenidos con el espectro Raman a esta longitud de onda (Figura 56 y 57) son muy similares a los obtenidos a 488nm, donde el grabado no es en especial resaltado por contraste en el espectro Raman, por lo que se confirma que el material no es degradado.

En adición a lo anterior, se realizó un estudio de espectroscopia Raman a una longitud de onda de 532nm con un equipo de medición localizado llamado Micro Raman. Con este equipo, se hace la comparación directa del espectro Raman hecho en la polianilina sin grabar con la polianilina grabada, y como se observa en la Figura 58, los picos de ambas gráficas coinciden completamente, por lo que el material no es degradado con la ablación láser.

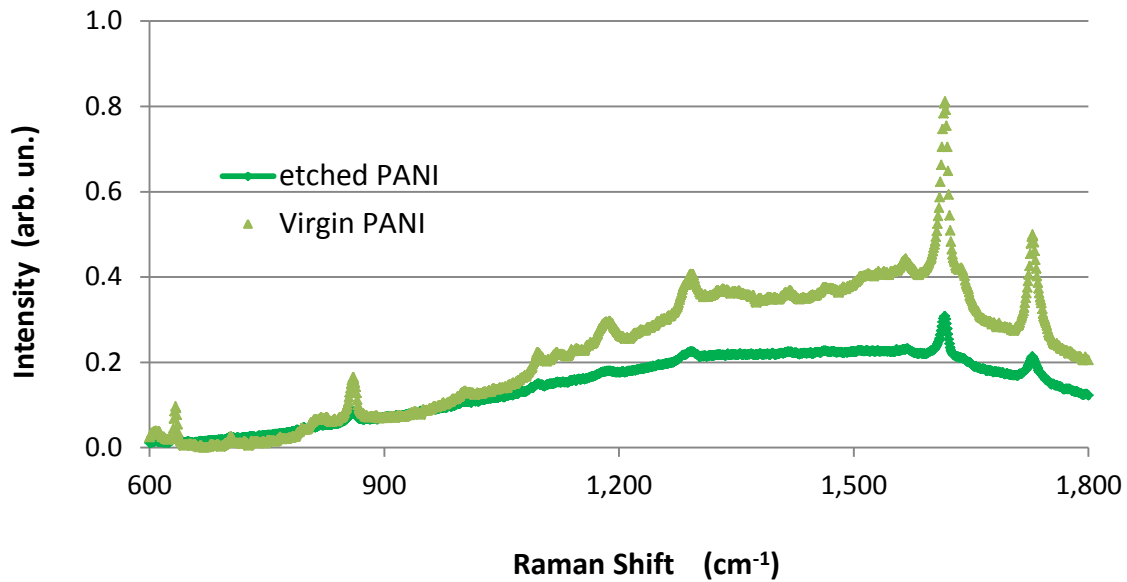


Figura 58 Raman de una muestra de polianilina hecha por el método de baño químico *in situ*. Con longitudes de onda de 532nm.

Por último se hizo la comparación de espectro Raman hecho a 488nm con un área que comprende polianilina sin grabar y un rasguño de la muestra (Figura 59), donde el color elegido fue verde. Lo que se observó fue que no había ninguna coincidencia del espectro Raman obtenido con el rasguño, mostrando que la composición del sustrato visible gracias al rasguño es totalmente diferente a la de la muestra, lo que comprueba que los espectros anteriores son de polianilina y no del sustrato.

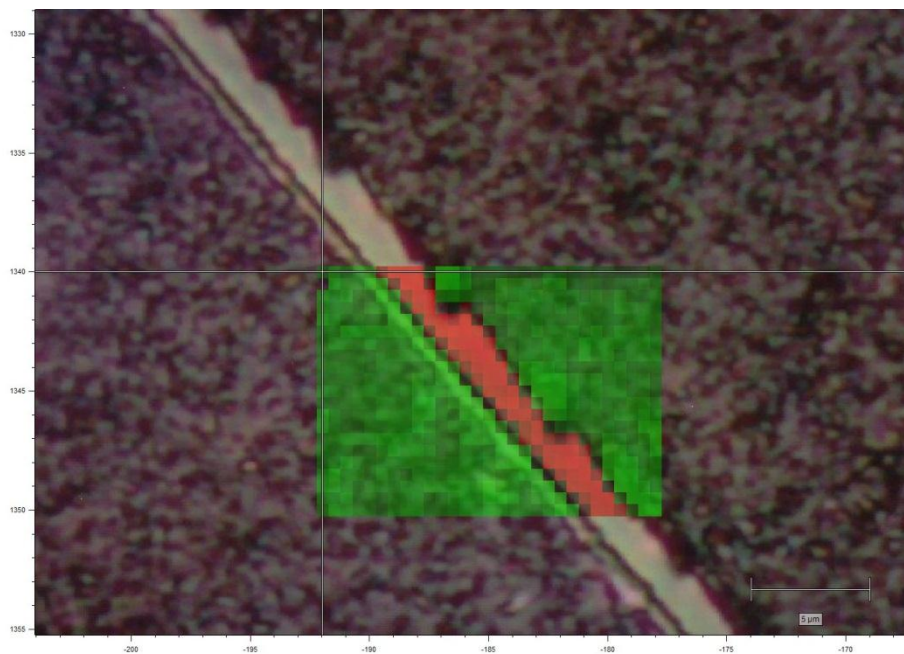


Figura 59 Comparación de espectro Raman a 488nm en la zona de un rasguño.

3.3.4.5 RESPUESTA A LA TEMPERATURA

En la sección 1.2.1, se vio que los aislantes conducen la electricidad cuando aumenta su temperatura, debido a que ésta les proporciona mayor energía a los electrones que se encuentran en la banda de valencia, tal que les permite estar en la banda de conducción.

En el caso de la polianilina, al ser un polímero conductor, la cantidad de energía que se necesita para que sus electrones de valencia pasen a la banda de conducción es menor, por lo que es sensible al aumento de temperatura, y presentará una disminución en su resistividad en función de la temperatura y se podrá medir con un arreglo permitiendo una medición de la resistencia total R . Como uno de los objetivos de esta tesis es de caracterizar los grabados para realizar circuitos de un sensor a partir de este material, se optó por caracterizar la respuesta del material a una señal de temperatura, mediante la respuesta al aumento de temperatura de la polianilina provocado por dos elementos, una parrilla de calentamiento y una lámpara infrarroja que calienta también.

3.3.4.5.1 LÁMPARA INFRARROJA

Para calentar la muestra, se colocó encima de ella una lámpara infrarroja alumbrándola de manera directa, como muestra el diagrama de la Figura 60. La respuesta a la temperatura se midió con el registro del cambio en la resistencia en tiempo real con el método de las dos puntas, mientras que la temperatura de la muestra fue registrada con un termómetro situado a unos centímetros de la muestra.

Para enfriar a la muestra, sólo se apagó la lámpara, y sin moverla o al termómetro, se esperó a que la polianilina se enfriara a temperatura ambiente mientras se registraba la resistencia total y la temperatura.

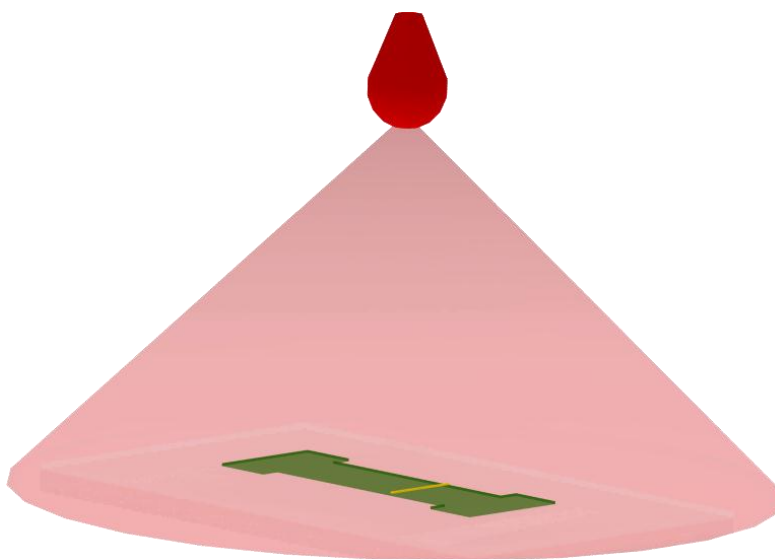


Figura 60 Diagrama de experimento de respuesta a la temperatura de una muestra de polianilina hecha por baño químico *in situ* al ser calentada por una lámpara infrarroja.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para una muestra sin grabar (líneas naranjas), una muestra grabada a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ (líneas azules) y otra a $19.07\text{mW}/\text{cm}^2$ (líneas verdes). Donde se compara el valor de resistencia leída (R) con el valor inicial de la resistencia (R_0)

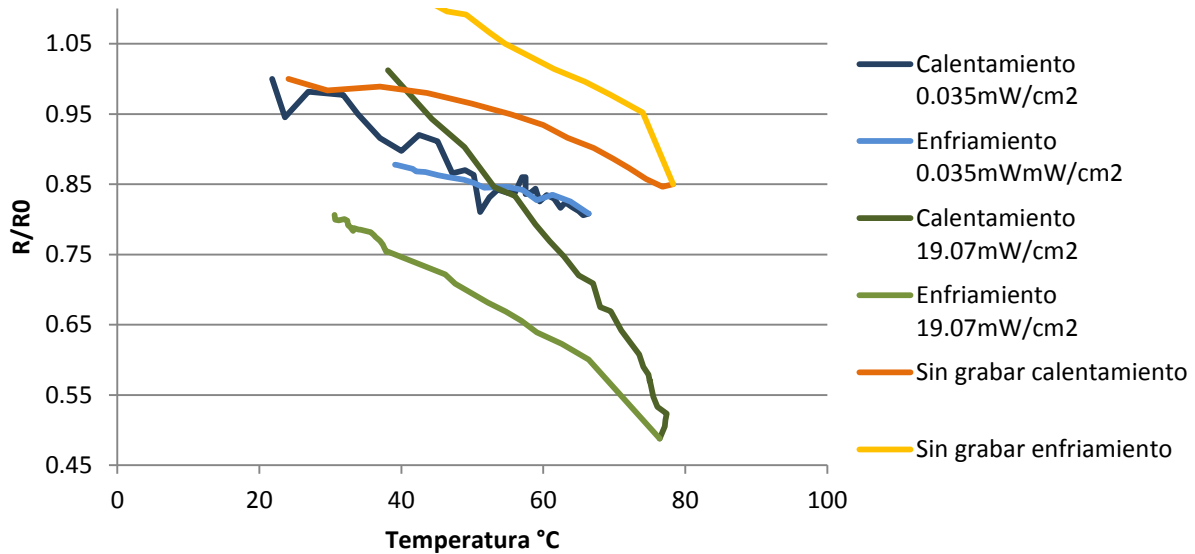


Figura 61 Gráfica que muestra la respuesta a la temperatura de una muestra sin grabar, una muestra grabada a $0.035\text{mW}/\text{cm}^2$ y otra grabada a $19.07\text{mW}/\text{cm}^2$

Como se observa en esta gráfica, conforme la densidad de potencia del grabado aumenta, la pendiente de la respuesta a la temperatura también aumenta. Esto quiere decir que la sensibilidad a la temperatura del polímero mejora. Es un efecto muy interesante ya que además de poder controlar la resistencia de una fracción de material (o microcircuito) con grabados láser, se podría también controlar la sensibilidad de dicha fracción a unos parámetros ambientales como la temperatura. Esos resultados novedosos han sido reportados en conferencias nacionales e internacionales y se está preparando un artículo en revista de arbitraje. Finalmente, cabe mencionar que no se utilizaron temperaturas mayores a 80°C porque deforman el sustrato de PET, cuya temperatura de transición vítrea⁽³⁷⁾ es de alrededor de ese valor.

3.3.4.5.1 PARRILLA

Para controlar mejor la temperatura y calentar la muestra de manera más directa que con la lámpara infrarroja, ésta fue colocada encima de una parrilla de calentamiento, como muestra la Figura 62.

La respuesta a la temperatura se midió con el registro del cambio en la resistencia por medio del método de las dos puntas, mientras que la temperatura de la muestra, fue tomada de un termómetro colocado sobre la parrilla.

Para enfriarla sólo se apagó la parrilla y se esperó a que la muestra junto con la misma parrilla se enfriara a temperatura ambiente, mientras que se registraban tanto la temperatura como la resistencia de toda la muestra.

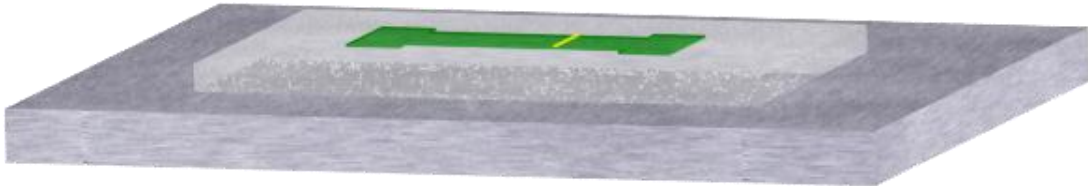


Figura 62 Diagrama de experimento de respuesta a la temperatura de una muestra de polianilina hecha por baño químico *in situ* al ser calentada por una parrilla de calentamiento.

Los resultados obtenidos con este experimento de una muestra sin grabar (líneas naranjas), una muestra grabada a 13.87mW/cm^2 (líneas azules) y otra a 29.2mW/cm^2 (líneas verdes), se muestran en la gráfica de la Figura 63.

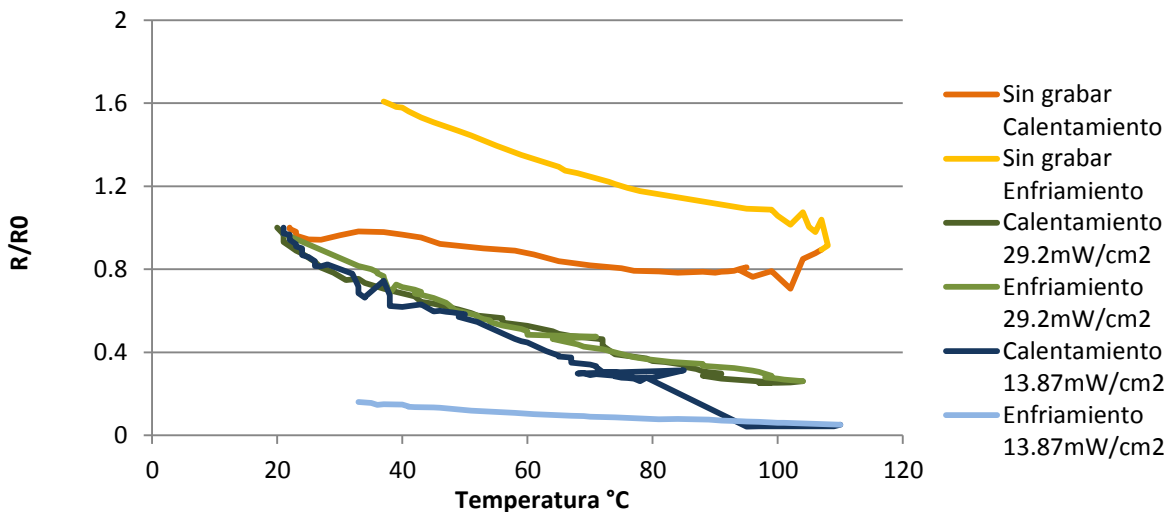


Figura 63 Gráfica que muestra la respuesta a la temperatura de una muestra sin grabar, una muestra grabada a 13.87mW/cm^2 y otra grabada a 29.2mW/cm^2 , al ser calentada gradualmente con una parrilla de calentamiento.

Esta gráfica afirma lo observado en la respuesta a la temperatura con la lámpara infrarroja, puesto que la sensibilidad de la polianilina se ve alterada al ser grabada con un láser. Sin embargo, parece que la mejor respuesta ocurre cuando el grabado es hecho a 13.87mW/cm^2 , porque el valor de la resistencia alcanza el valor más pequeño cuando la temperatura llega a un valor máximo de 110°C .

3.3.5 CONCLUSIONES DE LA SEGUNDA ETAPA

- En muestras con una superficie más homogénea que las de depósito por casting, el enfoque del láser sobre la superficie resulta mucho más sencillo de controlar, esto repercute un mejor control en el grabado y entonces en el aumento de la resistencia provocado por ello.
- El aumento de resistencia medido en los circuitos realizados es directamente proporcional a la densidad de potencia del láser, puesto que éste influye en el tamaño de la línea grabada o resolución, así como en la profundidad de la misma.
- Las líneas grabadas presentan un cambio de color local, el cual en parte se debe a que la superficie pasa a ser más homogénea por el derretimiento del material, y por tanto la dispersión de la luz cambia, pero como reveló el estudio por Raman, en la muestra no existe un cambio significativo en su estructura química, lo que reafirma lo predicho por el mecanismo de enlace cruzado⁽³⁾. Esto implica que posiblemente el cambio de color en el material también se deba al aumento de bencenoides, ocurrido por el proceso de entrecruzamiento de cadenas de polímero o *cross-linking*, los cuales son de color transparente⁽³⁸⁾.
- El grabado, además de producir un aumento en la resistencia de la polianilina, también produce un incremento en su sensibilidad al aumento de temperatura ambiental. Cuando se incrementa la densidad de potencia del láser con que es realizado el grabado, aumenta de manera proporcional su sensibilidad a la temperatura ambiente, lo que permitiría tener un control de la sensibilidad también. Ese fenómeno fue descubierto en las muestras con las cuales trabajamos y es novedoso e interesante. Se tendrá que estudiar más cuidadosamente el efecto en el futuro, estudiar su origen y verificar si se puede encontrar en otros polímeros conductores con los cuales el grupo de trabajo está actualmente trabajando.
- De acuerdo al estudio por FTIR, la densidad de potencia ideal para aislar zonas eléctricamente con un láser de 785nm , es la máxima densidad de potencia de 72.04mW/cm^2 . Eso será útil para aislar circuitos del resto de la película de la misma manera que se realizan microcircuitos con grabados químicos, con alta resolución.
- Gracias a todos los resultados presentados, el presente estudio está entonces dando la pauta a un proyecto interesante de realización de microcircuitos y sensores a partir de películas fáciles de fabricar.

3.4 TERCERA ETAPA: FÓRMULA GENERAL

Debido a que en ingeniería es sumamente importante la aplicación práctica del conocimiento, se determinó una fórmula que ayudara a hacer un cálculo de la potencia necesaria para generar un aumento deseado de resistencia en un material.

El aumento en la resistencia de una muestra de polianilina se puede analizar con la fórmula (19) y el diagrama de la Figura 25 visto en la sección 3.2.4.1.

$$R \simeq R_0 + R_2 \quad (19)$$

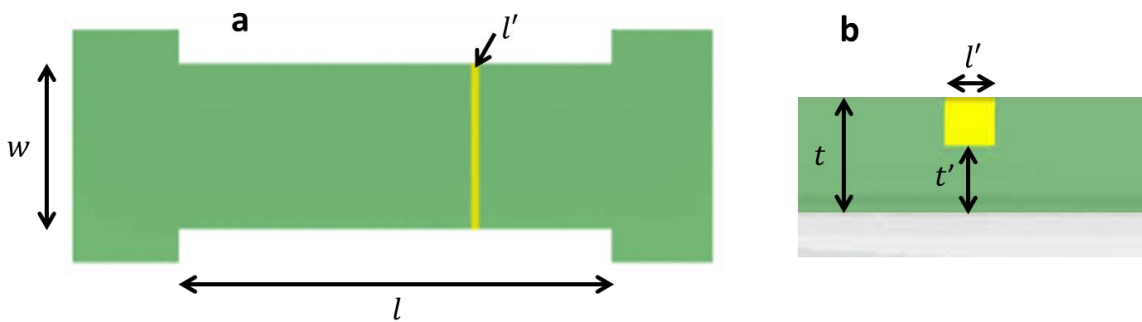


Figura 25 Diagrama de muestra de polianilina. a) Vista superior de la muestra, b) vista lateral de la zona donde se encuentra el grabado.

Donde los valores de R_0 y R_2 se calculan de acuerdo a las fórmulas (20) y (21):

$$R_0 = \frac{\rho \cdot l}{t \cdot w} \quad (20)$$

$$R_2 = \frac{\rho \cdot l'}{t' \cdot w} \quad (21)$$

Este aumento en la resistencia (R_2) está dado por el grosor que se encuentra por debajo del grabado, el cual conduce la electricidad de la misma manera que lo hace el resto de la muestra³, y del ancho o resolución del mismo.

Se sabe que estas dos variables, el ancho del grabado (l') y la profundidad del mismo ($t - t'$) dependen de la potencia del láser utilizada y de la capacidad de absorción de la luz del material.

Es por esto que es necesario caracterizar u obtener la relación para cada material tanto entre la profundidad del grabado respecto a la potencia utilizada como del ancho del grabado respecto a la potencia utilizada.

A partir de lo visto en la sección 3.3.4.1, la relación entre R_2 y la potencia P_l del láser es lineal, por lo que estas fórmulas pueden ser representadas como:

$$l' = a_1 P_l + b_1 \quad (33)$$

$$(t - t') = a_2 P_l + b_2 \quad (34)$$

A partir de la fórmula (21), se despeja $\frac{l'}{t}$, y se obtiene:

$$\frac{R_2 \cdot w}{\rho} = \frac{l'}{t'} \quad (35)$$

Despejando de (34) a t' :

$$t' = t - a_2 P_l - b_2 \quad (36)$$

Si se desea conocer la potencia a utilizar para generar un aumento de resistencia R_2 , a partir de los parámetros conocidos se utilizan las fórmulas (33), (35) y (36) y se tiene:

$$\frac{R_2 \cdot w}{\rho} = \frac{a_1 P_l + b_1}{t - a_2 P_l - b_2} \quad (37)$$

Despejando el valor de potencia de (37), porque es el parámetro que se controla:

$$P_l = \frac{R_2 w t - R_2 w b_2 - b_1 \rho}{a_1 \rho + R_2 w a_2} \quad (38)$$

Como observamos esta fórmula general queda en términos de la resistencia deseada (R_2), la resistividad del material ρ , el ancho de la muestra (w) y el grosor original de la misma t .

Los parámetros a_1, b_1, a_2 y b_2 se determinan experimentalmente con una caracterización de las muestras.

El análisis dimensional de la ecuación (38) corrobora el cálculo realizado.

$$[P_l]_u = \frac{(\Omega) \cdot (m) \cdot (m) - (\Omega) \cdot (m) \cdot (m) - (m) \cdot (\Omega \cdot m)}{(m/W) \cdot (\Omega \cdot m) + (\Omega) \cdot (m) \cdot (m/W)}$$

$$[P_l]_u = \frac{1}{1/W}$$

$$[P_l]_u = W$$

Donde los parámetros a_1 y a_2 son la pendiente calculada gracias a una regresión lineal por mínimos cuadrados de las gráficas de Ancho del grabado (l') vs Potencia P_l para la primera y profundidad del grabado ($t - t'$) vs Potencia P_l para la segunda, por lo que ambas tienen unidades de m/W .

Por su parte, los parámetros b_1 y b_2 son el cruce en el eje y calculado gracias a una regresión lineal por mínimos cuadrados de las gráficas de Ancho del grabado (l') vs Potencia P_l para la primera y profundidad del grabado ($t - t'$) vs Potencia P_l para la segunda, por lo que ambos parámetros tienen unidades de m .

Durante esta tesis sólo se caracterizó la respuesta para la ecuación tal (33) de l' , donde experimentalmente se obtuvo la ecuación (32) para muestras de polianilina hechas por baño químico *in situ*.

$$l' = 0.1521P_l + 1.0794 \quad (32)$$

A partir de la fórmula (32), la fórmula (38) se expresa de la siguiente manera:

$$P_l = \frac{R_2wt - R_2wb_2 - 1.07\rho}{0.152\rho + R_2wa_2} \quad (39)$$

Donde la potencia P_l se obtendrá en mW/cm^2 , la resistencia R_2 se da en $M\Omega$, el ancho de la muestra w se da en micrómetros y la resistividad del material ρ se da en $\Omega \cdot m$, el valor 1.07 y b_2 están en micrómetros, y el valor 0.152 junto con a_2 tienen unidades en $\frac{\mu m}{W/cm^2}$.

Como trabajo a futuro, para esta fórmula cual se medirá la profundidad de los canales grabados en función de las potencias del láser utilizadas utilizando por ejemplo un AFM o un perfilómetro.

CONCLUSIONES GENERALES

Se cumplió el principal objetivo, puesto que se estudió con éxito el efecto de la micro-ablación láser controlada tanto en las propiedades de conductividad eléctrica de un polímero conductor, como su respuesta a un estímulo ambiental, como el aumento de temperatura. Dicho estudio puede servir para su futura aplicación en el diseño de microcircuitos y sensores.

A demás, durante el proceso de experimentación y los distintos análisis realizados en las muestras se llegó a las siguientes conclusiones:

- Cuando la muestra presenta una gran homogeneidad en su superficie se facilita un mejor enfoque del láser, esto resulta en un grabado más uniforme, lo que permite tener un mejor control del aumento de la resistencia.
- La densidad de potencia del láser es directamente proporcional al aumento de resistencia de la muestra de polianilina.
- El cambio de color en el grabado se debe a un mejoramiento en la dispersión de la luz provocado por el derretimiento de material durante el proceso de micro-ablación láser y posiblemente por el aumento de bencenoides durante el proceso de *cross-linking*.
- Un incremento en la densidad de potencia del grabado aumenta la sensibilidad al aumento en la temperatura ambiente.
- Al aumentar la densidad de potencia del láser se incrementa la sensibilidad de la muestra al aumento de temperatura ambiente, dando como resultado una disminución de la resistencia medida proporcional a la densidad de potencia empleada.

Los objetivos particulares de este trabajo también se cumplieron de manera satisfactoria porque:

- Se caracterizó la influencia de la densidad de potencia del láser utilizada sobre la conductividad de películas delgadas de polianilina.
- Se determinaron las condiciones óptimas para la obtención de un microcircuito o grabado que permite aislar zonas eléctricamente.
- Se caracterizó la respuesta al aumento de temperatura de la polianilina en función de la densidad de potencia del láser, lo que ayudará al desarrollo de microsensores.
- Se optimizó el proceso de micro-ablación láser directa al obtener una fórmula que relaciona el aumento deseado de la resistencia con una densidad de potencia de grabado.
- Los cambios observados en las zonas aledañas de los grabados realizados a densidades de potencias mayores a 28mW/cm^2 , de las muestras fabricadas por baño químico y por casting, se deben a la energía irradiada resultante de un exceso de energía requerida para que el material sea derretido.

TRABAJO A FUTURO

Para complementar este trabajo, se proyecta la realización de más pruebas que reafirmarán y complementarán la información de la presente tesis:

- Realización de análisis AFM, Raman y FTIR con muestras grabadas a diferentes densidades de potencias.
- Elaboración de mayor cantidad de pruebas con la parrilla de calentamiento para muestras grabadas a menores densidades de potencias.
- Realización de pruebas de calentamiento gradual de muestras grabadas a una temperatura menor a la de transición vítrea del sustrato.
- Obtención de la relación de dependencia de la profundidad de grabado ($t - t'$) respecto a la densidad de potencia del grabado utilizada por medio de AFM o perfilómetro.
- Integración de una película delgada de polianilina como sensor de temperatura.
- Comprobación de la transparencia de las muestras después de haber sido grabadas por medio de fabricación de rejillas de difracción.

FUENTES CONSULTADAS

1. Kawase T, Sirringhaus H, Friend RH, Shimoda T. Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits. *Advanced Materials*. 2001; 13(21): p. 1601-1505.
2. Poitras D, Kuo CC, Py C. Design of high-contrast OLEDs with microcavity effect. *Optics Express*. 2008; 16(11): p. 8003-8015.
3. Strong V, Wang Y, Patatanyan A, Whitten PG, Spinks GM, Wallace GG, et al. Direct submicrometer patterning of nanostructured conducting polymer films via a low-energy infrared laser. *Nano Letters*. 2011; 11(8): p. 3128-3135.
4. Henderson RD, Guijt RM, Gaddad PR, Hilder EF, Lewis TW, Breadmore MC. Manufacturing and application of a fully polymeric electrophoresis chip with integrated polyaniline electrodes. *Lab on a Chip*. 2010; 10(14): p. 1869-1872.
5. Baker CO, Shedd B, Innis PC, Whitten PG, Spinks GM, Wallace GG, et al. Monolithic Actuators from Flash-Welded Polyaniline Nanofibers. *Advanced Materials*. 2008; 20(1): p. 155-158.
6. DeLongchamp D, Hammond PT. Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. *Advanced Materials*. 2001; 13(19): p. 1455-1459.
7. Bang D, Lee J, Park J, Choi J, Chang YW, Yoo K, et al. Effectively enhanced sensitivity of a polyaniline-carbon nanotube composite thin film bolometric near-infrared sensor. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22(7):3215-3219).
8. Aldred MP, Contoret AE, Farrar SR, Kelly SM, Mathieson D, O'Neill M, et al. A Full-Color Electroluminescent Device and Patterned Photoalignment Using Light-Emitting Liquid Crystals. *Advanced Materials*. 2005; 17(11): p. 1368-1372.
9. Zhang F, Nyberg T, Inganäs O. Conducting polymer nanowires and nanodots made with soft lithography. *Nano Letters*. 2002; 2(12): p. 1373-1377.
10. Sun Y, Liu Y, Zhu D. Advances in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*. 2005; 15(1): p. 53-65.
11. Jaramillo GA, Alvarado AA. *Electricidad y Magnetismo*. Segunda reimpression ed. México: Trillas; 2004.
12. Godse AP, Bakshi UA. *Basic Electronics*. 1st ed. India: Technical Publications Pune; 2009.
13. Gómez-Romero P, Sánchez C, editors. *Functional Hybrid Materials* Germany: Wiley-VCH; 2004.
14. Freud MS, Deore B. *Self-Doped Conducting Polymers* Germany: Wiley; 2007.
15. Callister WDJ. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. 3rd ed. España: Reverté; 2007.
16. Swapan KG, editor. *Functional coating by polymer microencapsulation* Alemania: Wiley-VCH; 2006.
17. Arshak K, Velusamy V, Korostynska O, Oliwa-Stasiak K, Adley C. Conducting Polymers and Their Applications. *IEEE Sensors Journal*. 2009; 9(12): p. 1942-1951.
18. Dorf R, Svoboda JA. *Circuitos Eléctricos*. Segunda Reimpression ed. México: Alfaomega; 2008.
19. Bolton W. *Mecatrónica*. 4th ed. México: Alfaomega; 2010.
20. Virjil S, Huang J, Kaner R, Weiller BH. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors. *Nano Letters*. 2004; 4(3): p. 491-496.
21. Mohamed HA, Ali HM, Mohsmed SH, El-Raheem MM. Transparent conducting ZnO-CdO thin

- films deposited by e-beam evaporation technique. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2006; 34(1): p. 7-12.
22. Hall DB, Underhill P, Torkelson JM. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science*. 1988; 38(12): p. 1039-2045.
 23. Wikipedia. [Online].; 2013 [cited 2013 April 17. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_bath_deposition#cite_ref-1.
 24. Standard Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probe (Withdrawn 2003). ASTM F84-02. 2003.
 25. Berry RW, Hall PM, Harris MT. *Thin Film Technology*. 1st ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company; 1968.
 26. Quin D, Xia Y, Whitesides GM. Soft lithography for micro- and nanoscale patterning. *Nature Protocols*. 2010; 5: p. 491-502.
 27. Zenteno Jiménez AK. *Fabricación de microsistemas y máscaras de alta resolución con tecnología láser*. Tesis de licenciatura. UNAM; 2012.
 28. Klein R. *Laser Welding of plastics Germany*: Wiley-VCH; 2012.
 29. Nishimura A, Yamauchi T, Minehara E. Demonstration of Material Processing using JAERI-FEL. *Free Electron Lasers 2003*. 2003;: p. II-57 -.
 30. MacDiarmid AG. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synthetic Metals*. 1997; 84(1-3): p. 27-34.
 31. Arenas C, Sánchez G. Optical, electrical and morphological properties of transparent binary doped polyaniline thin films synthesized by in situ chemical bath deposition. *Polymer International*. 2011; 60(7): p. 1123–1128.
 32. Huang J, Kaner RB. Flash welding of conducting polymer nanofibres. *Nature Materials*. 2004; 3: p. 783 - 786.
 33. Scherr EM, MacDarmid AG, Manohar SK, Masters JG, Sun Y, Tang X, et al. Polyaniline: Oriented films and fibers. *Synthetic Metals*. 1991; 41(1-2): p. 735–738.
 34. Hautefeuille M, Jimenez-Zenteno AK, Pérez-Alcázar PR, Hess-Frieling KM, Fernandez-Sanchez G, Velazquez V, et al. Utilization of a digital-versatile-disc pickup head. *Optics Info Base*. 2011; 51(8): p. 1171–1177.
 35. Poliformas Plásticas. [Online]. [cited 2013 junio 10 [Pelicula Separadora MPS-95]. Available from: <http://www.poliformasplasticas.com.mx>.
 36. Gomes EC, Oliveira MA. Chemical Polymerization on Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Thow Synthesized Polyanilines. *Americal Journal of Polymer Sciences*. 2012; 2(2): p. 5-13.
 37. Ahluwalia VK, Goyal M. *A textbook of Organic Chemistry India*: Narosa Publishing House; 2000.

ANEXOS

A FABRICACIÓN DE UN EQUIPO CONTROLADO DE SPIN COATER



Figura 64 Modelo de Spin Coater casero

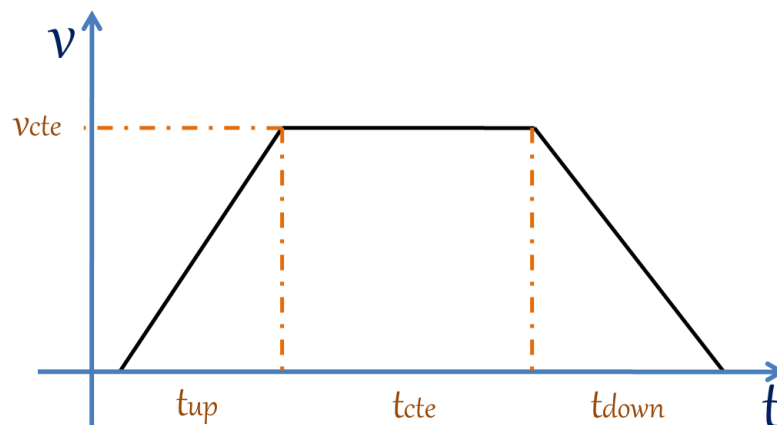
REQUISITOS DEL EQUIPO:

Mecánicos:

- Caja cerrada y con seguridad
- Tapa transparente
- Disco plano que gire hasta a 9 000 rpm

Eléctricos:

- El motor debe presentar un perfil de rampa de velocidad necesario para depósito



- Posibilidad de controlar por separado las cuatro variables, v_{cte} , t_{up} , t_{cte} y t_{down}
- Botón de paro de emergencia
- Detector de puerta cerrada
- Display donde se muestre el valor de cada variable y la velocidad de giro del disco en tiempo real cuando éste se encuentre girando.

PROGRAMACIÓN

Para la parte de programación se utilizó el micro controlador ATMEGA 328P-PU y se programó en el ambiente ARDUINO.

El programa se realizó considerando 4 casos dependiendo del estado de giro del motor:

caso 0, detenido,

caso 1, arranque),

caso 2, giro constante y

caso 3, frenado.

Caso 0:

En el caso 0, el programa se asegura que el valor de la velocidad de giro del motor sea cero, por lo tanto, en este caso el usuario puede variar los valores de las variables v_{cte} , t_{up} , t_{cte} y t_{down} , mostrados en el LCD, haciendo uso de un potenciómetro que le indica al microcontrolador la variable a cambiar, y de dos botones que ayudan subir o bajar dicha variable.

Caso 1:

En el caso 1, el microcontrolador envía un ciclo de trabajo de 100% al motor para que éste empiece a arrancar, seguido de un incremento uniforme en el ciclo de trabajo calculado de acuerdo al tiempo t_{up} .

Caso 2:

En el caso 2, al inicio el microcontrolador envía el ciclo de trabajo calculado de acuerdo a la v_{cte} que el usuario seleccionó, después con el tacómetro se monitorea la velocidad de giro real del disco y se le compara con la velocidad deseada, haciendo que el ciclo de trabajo de salida sea incrementado o disminuido en tiempo real, según lo requerido.

Caso 3:

En el caso 3, el micro controlador comienza a decrementar de manera constante el ciclo de trabajo de acuerdo a lo calculado según el tiempo t_{down} , definido por el usuario y al final regresa al caso 0.

Durante los casos 1, 2 y 3, la velocidad de giro del disco se despliega en la pantalla.

Si en transcurso del caso 1, 2 o 3 la tapa del dispositivo es levantada y el interruptor de puerta abierta está apagado, en la pantalla se lee la leyenda "Puerta Abierta!" y el programa se pone al inicio del caso 0, lo que implica que el motor se detendrá.

La posibilidad de habilitar o deshabilitar el botón indicador se colocó debido a que en algunas aplicaciones, es necesario arrancar el equipo de manera inmediata.

CIRCUITO ELÉCTRICO

La parte eléctrica del Spin Coater se puede dividir en:

- Alimentación del circuito
- Control
- Potencia

ALIMENTACIÓN DEL CIRCUITO

Se utilizó una fuente de alimentación regulada de un Xbox 360, con potencia de 203W, con una salida a 12V 16.5A, que alimentó al motor y otra de 5V 1A que alimentó al circuito.



Figura 65 Fuente de alimentación de un Xbox 360 utilizada para alimentar al Spin Coater

CONTROL

Para el control de la velocidad de giro se utilizó el microcontrolador ATMEGA 328P-PU. Las entradas a este microcontrolador son:

- Puerta cerrada (Figura 66)

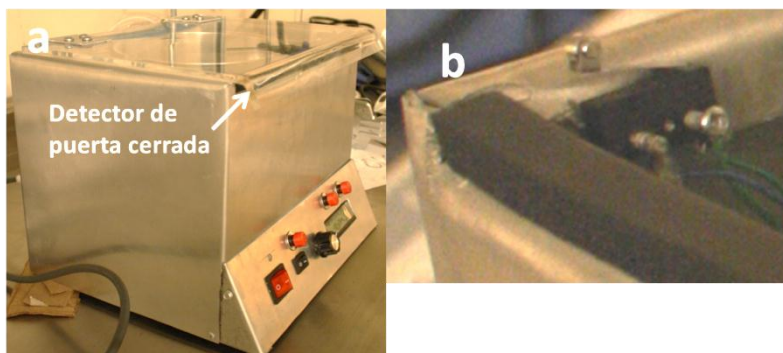


Figura 66 Detector de puerta cerrada localizado en el borde izquierdo del Spin Coater

- Tacómetro (Figura 67a)
- Potenciómetro de selección (Figura 67b)
- Del tablero de control, los botones de (Figura 67b):
 - Aumentar
 - Disminuir
 - Arrancar



Figura 67 a) Tacómetro b) Tablero de control de funciones del Spin Coater

El **tacómetro** fue realizado con un led infrarrojo modelo IR383 y un fototransistor modelo PT331C. Para hacer que el fototransistor funcione como un switch, se le conectó en el colector una resistencia de 100kΩ.

A continuación, para el acondicionamiento de la señal, se puso un amplificador operacional (Figura 68) en configuración de seguidor, seguido de un comparador sin retroalimentación, con un voltaje de comparación de 2.5V, y finalmente se conectó a un Schmitt trigger. Debido a que la salida del Schmitt trigger es negada, el micro controlador siempre recibiría un 1 lógico cada vez que el disco de una vuelta.

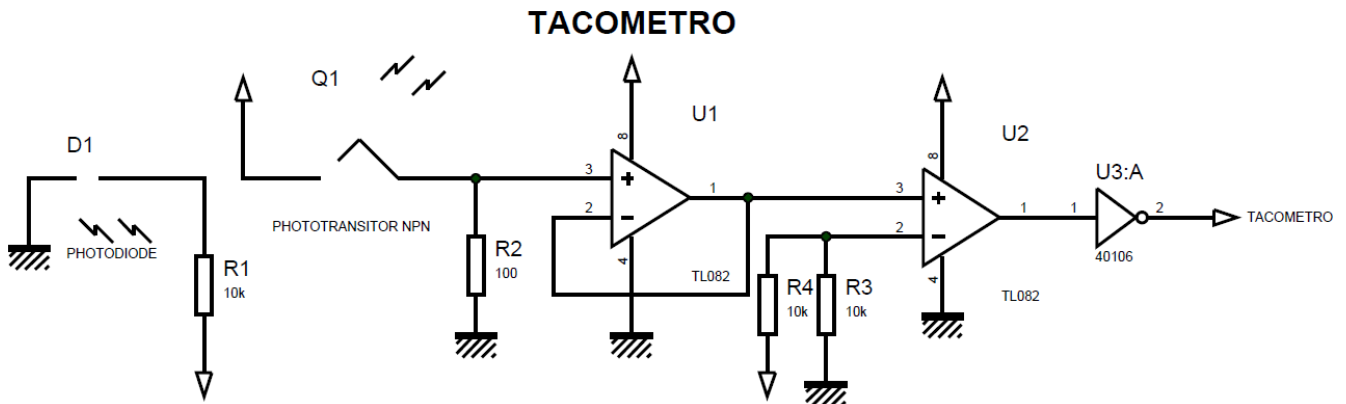


Figura 68 Circuito del tacómetro

El **potenciómetro de selección** es un potenciómetro de $10k\Omega$ conectado como divisor de voltaje entre 5V y tierra (Figura 69) De acuerdo con el voltaje de salida del potenciómetro, se puede cambiar alguna de las variables, ya sea velocidad de giro del motor, tiempo de aceleración, tiempo de velocidad constante o tiempo de desaceleración.

POT DE SELECCION

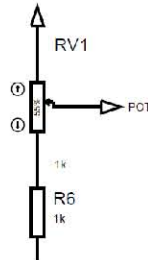


Figura 69 Circuito del potenciómetro de selección

Los **botones** de control para el usuario, se encuentran conectados a un circuito RC que consta de un capacitor de $1\mu F$ y una resistencia de $1K\Omega$ conectada como *pull up*, finalmente, como lo muestra la Figura 70 el circuito se conecta a un Schmitt Trigger, de esta manera se logra eliminar el ruido que se genera al oprimir el botón y el micro controlador recibe un 1 lógico cada vez que el botón es accionado.

BOTONES

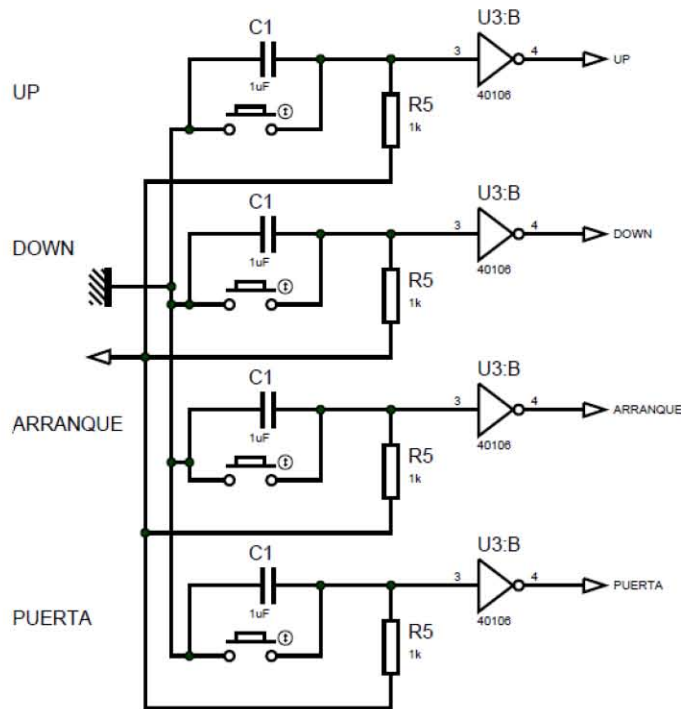


Figura 70 Diagrama de conexiones de los diferentes botones

Potencia

Para la parte de potencia, se utilizó un transistor de potencia modelo 2N6284, el cual soporta un V_{CE} máximo de 100V y un valor máximo de corriente en el colector de 20A. Se decidió optar por este transistor ya que las características del motor indican que a máxima potencia éste consume hasta 8A.

El transistor fue conectado directamente al motor, como lo indica la Figura 71

POTENCIA

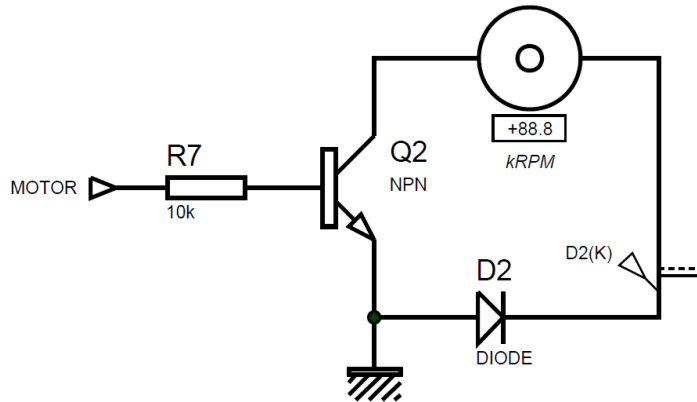


Figura 71 Diagrama de conexiones de Potencia

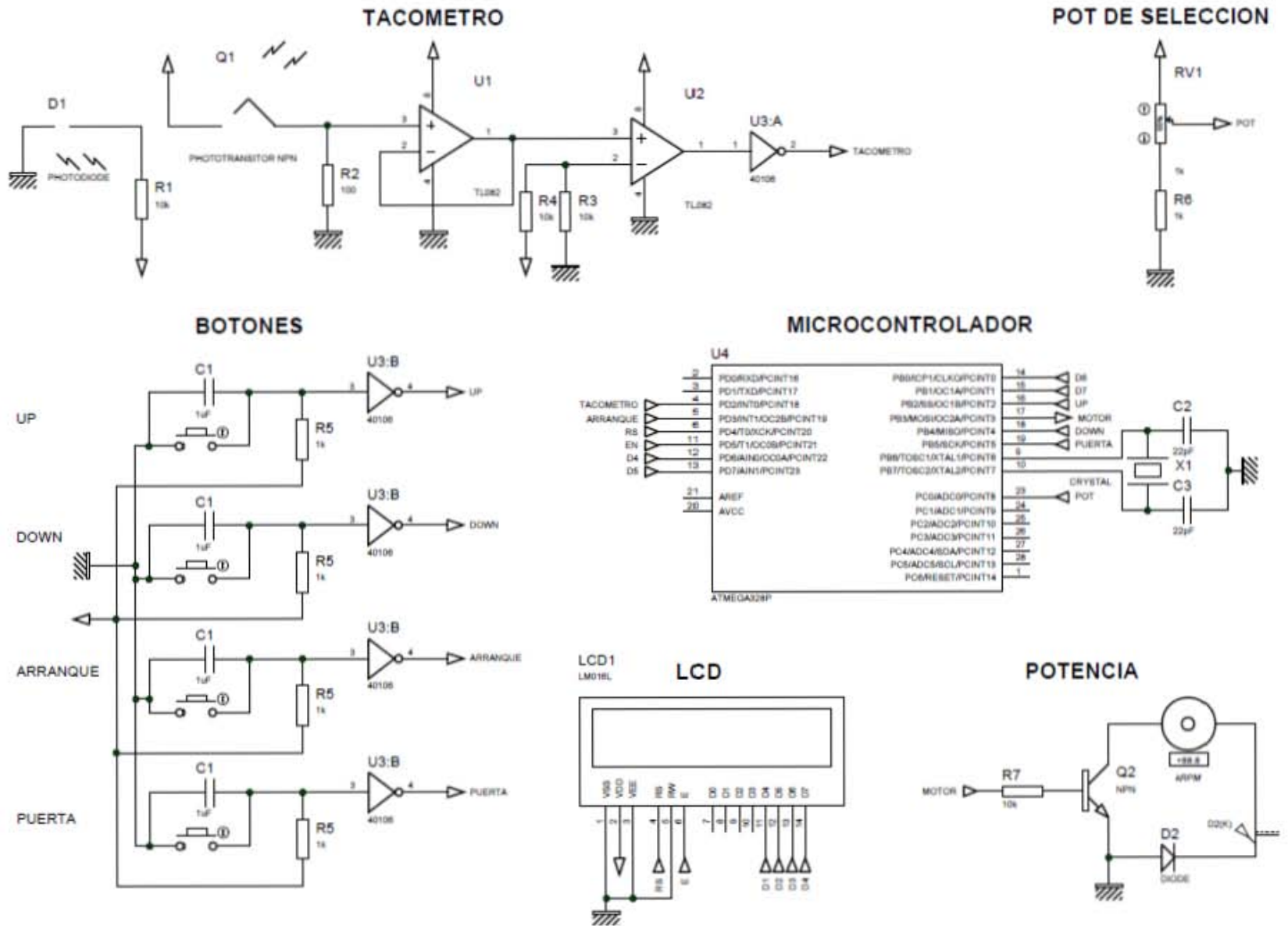


Figura 72 Muestra el diagrama completo de conexiones utilizado en el Spin Coater

MECANISMO

El motor indica que tienen una velocidad máxima de 4800rpm, y como se desea una velocidad de 1000 rpm, se optó por una unión de poleas comerciales de diámetro de 2.5cm y 6.8cm, acomodadas como lo muestra el diagrama de la Figura 73.

Para generar una unión estable que permitiera la transmisión de movimiento entre la polea y el platillo giratorio, se colocaron dos baleros uno en cima del otro, como se aprecia en el diagrama de la Figura 71.

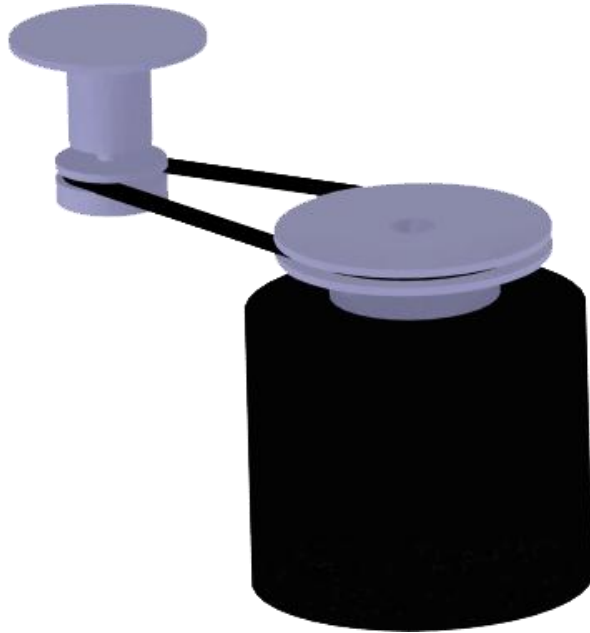


Figura 73 Modelo del mecanismo usado en el Spin Coater

Como se desea obtener la velocidad de giro del disco, a la polea que lo mueve se le colocó un prisionero largo, que permitiera el bloqueo de la luz entre el led infrarrojo y el fototransistor (Figura 74).



Figura 74 Fotografía del ecanismo usado en el Spin Coater

El Spin Coater terminado se muestra en la Figura 75.

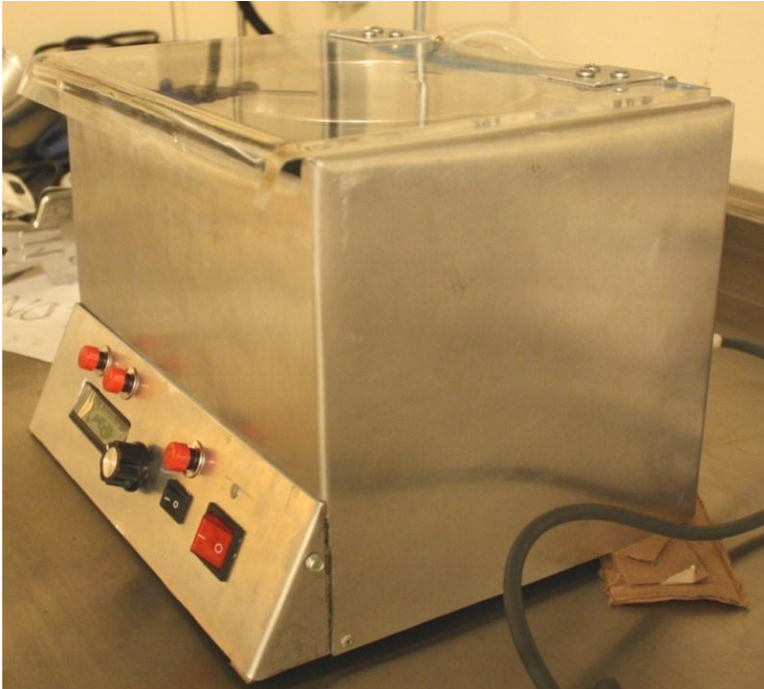


Figura 75 Fotografía del Spin Coater terminado.

B GRÁFICA DE CARACTERIZACIÓN DEL LÁSER. DENSIDAD DE POTENCIA VS CORRIENTE

Esta gráfica fue obtenida al medir la potencia óptica del láser IR utilizado con un sensor Thor Labs PM100D, para cada intensidad de corriente de entrada al láser.

