

Trabajo Fin de Máster

Máster en Física y Tecnologías Físicas

Preparación y caracterización de recubrimientos funcionales basados en materiales híbridos orgánico-inorgánico

Jorge Alamán Aguilar

Director: Dr. Carlos Sánchez Somolinos

Dr. José Ignacio Peña Torre

Junio 2014



Departamento de
Física de la
Materia Condensada
Universidad Zaragoza



Índice

Contenido

1. Introducción y objetivo	5
2. Experimental	11
2.1. Materiales	11
2.2. Preparación de mezclas.....	11
2.3. Preparación de depósitos.....	11
2.4. Fotopolimerización.....	13
2.5. Caracterización	13
3. Resultados y discusión	14
3.1. Proceso de fotopolimerización	14
3.2. Propiedades mecánicas del recubrimiento.....	20
3.3. Propiedades ópticas (guías de onda)	24
4. Conclusiones y próximos pasos.....	26
5. Bibliografía	28

Preparación y caracterización de recubrimientos funcionales basados en materiales híbridos orgánico-inorgánicos

1. Introducción y objetivo

El proceso sol-gel es un método que permite sintetizar materiales sólidos a partir de pequeñas moléculas coloidales precursoras en suspensión. Mediante esta técnica es posible conseguir materiales con geometrías que, por otros medios más tradicionales, serían muy difíciles de obtener. Esta suspensión, mediante un proceso de hidrólisis-condensación se transforma en un gel con unas propiedades determinadas en función de los materiales elegidos y proceso empleado. De este modo, en función de los disolventes usados, su proceso de eliminación, la densificación del gel, etc se pueden conseguir materiales, recubrimientos o geles en distintos estados y formas (Figura 1.1).

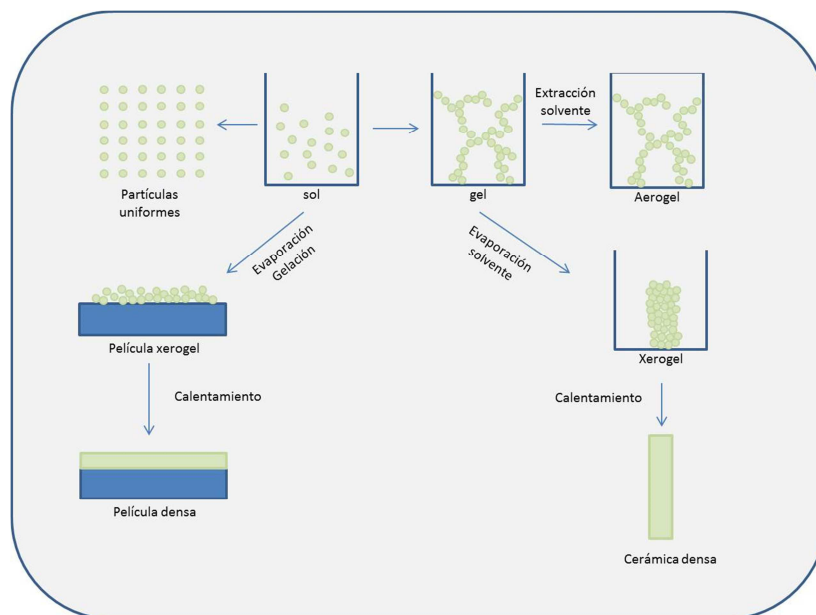


Figura 1.1. Esquema proceso sol-gel [1]

El principal interés de esta técnica no es solo relativo a las propiedades físico-químicas que se pueden alcanzar sino a la flexibilidad a la hora de conseguir materiales de distinta naturaleza: polvo, fibra, gel, película, aerogel, xerogel o cerámica densa. Y cada una de estas formas puede ser desarrollada para muy diversas aplicaciones, por ejemplo, recubrimientos ópticos, aplicaciones electrónicas, películas protectoras... [2]

Este proceso puede generar redes oxídicas basadas en $-(\text{Si-O})_n-$ o $-(\text{M-O})_n-$ (dónde M es un metal) a partir de un proceso progresivo de policondensación de las moléculas del precursor en un medio líquido. Químicamente está basado en la reacciones de polimerización de compuestos como organometálicos $\text{M}(\text{OR})_z$ (dónde M puede ser Sn, Ti, Zr, Al...) o $\text{Si}(\text{OR})_4$ (dónde OR es, por ejemplo $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$). En el primer paso de la reacción estos compuestos

metálicos hidrolizan catalizados fácilmente por agua o ácidos, dando lugar al primer paso de la reacción, la hidrólisis. En primera instancia, el átomo de oxígeno de la molécula de agua provoca un ataque nucleofílico al metal (M); a continuación se transfiere un protón del agua a uno de los grupos –OR ligados al metal; y finalmente, se libera la molécula ROH resultante. En el momento que los grupos hidróxilos son generados, se empiezan a formar las ramas de oligómeros mediante el proceso de policondensación (Figura 1.2).

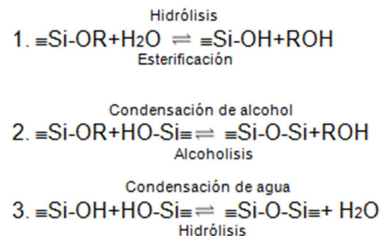


Figura 1.2. Reacción hidrólisis-condensación (1.hidrólisis, 2. y 3. policondensación)

Esta reacción continúa formando enlaces siloxano O-Si-O, de modo que, al final de la reacción, se llegaría a alcanzar una red inorgánica densa. Las propiedades de ésta dependerán de muy diversos factores que influyen en el mecanismo de hidrólisis-condensación como son los valores de pH, la temperatura, el tiempo de reacción, concentración de precursores, su naturaleza, el uso de ligantes, solventes, etc.

Como se ha indicado, los precursores con Si y metales suelen ser los materiales de partida empleados en este proceso sol-gel para generar esa red inorgánica que otorga unas propiedades especiales a este tipo de compuestos. Por ejemplo, mediante el proceso de hidrólisis-condensación mencionado se llegan a conseguir materiales pre-cerámicos a bajas temperaturas con un alto grado de homogeneidad. Estos materiales, además, pueden poseer, según su naturaleza, excelentes propiedades como alta estabilidad térmica y mecánica. Aunque, por el contrario, también pueden poseer distintos inconvenientes: fragilidad o la dificultad para introducir nuevas funcionalidades.

Más allá de la síntesis de materiales puramente inorgánicos u orgánicos, el proceso sol-gel permite la formulación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Esto es especialmente beneficioso para corregir, o mejorar, estos aspectos mencionados anteriormente ya que se combina en uno lo mejor de ambos tipos de materiales. De este modo se pueden combinar y mejorar propiedades como la adhesión, resistencia al rayado, propiedades ópticas o la resistencia a temperatura, aspectos que, utilizando materiales exclusivamente orgánicos o inorgánicos estarían más limitados.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos están formados por moléculas o polímeros orgánicos íntimamente mezclados a nivel molecular con materiales inorgánicos. Estos materiales híbridos están divididos en dos grupos: clase I y II. Los de clase I corresponden con sistemas cuyas moléculas orgánicas están simplemente embebidas en una matriz inorgánica. En el caso de los de clase II, las moléculas orgánicas e inorgánicas están unidas mediante enlaces químicos.

Una aproximación común para obtener este tipo de compuestos (clase II) se basa en el uso de organoalcoxisilanos de bajo peso molecular ($R'Si(OR)_3$) en el que al menos uno de los grupos funcionales (R') son grupos acrílicos o epoxídicos, susceptibles de polimerizar a través de una reacción radical o catiónica respectivamente (Figura 1.3).

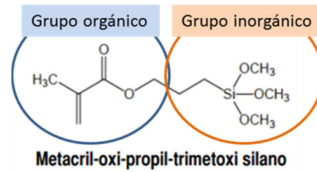


Figura 1.3. Ejemplo de material híbrido orgánico-inorgánico de clase II

La preparación de estos materiales se realiza mediante un proceso preliminar sol-gel como el que se ha detallado al principio del capítulo. Tras este paso, se obtiene una red de oligómeros o nanopartículas inorgánicas con una serie de grupos orgánicos reactivos. En este punto, tras el depósito del material y una vez la red inorgánica sirve de anclaje al sustrato, se procede a la polimerización de la parte orgánica, dando lugar a un material híbrido orgánico-inorgánico entrecruzado.

Esta polimerización de la red orgánica puede inducirse por distintos medios, como pueden ser un proceso térmico o fotoinducido. El procesado con luz presenta ventajas notables respecto al térmico dado el control espacio-temporal del proceso de polimerización. Esto permite el curado a temperatura fija, incluso a RT. Además es posible aplicar a estos materiales técnicas fotolitográficas para el curado selectivo y la formación de microestructuras de interés en fotónica o generación de recubrimientos mecánicamente resistentes.

Para conseguir este tipo de curado, se introducen fotoiniciadores en la formulación que sean capaces de reaccionar al ser activados con luz actínica (radiación UV normalmente) y desencadenar la polimerización de la red orgánica del compuesto, ya sea mediante un mecanismo radical o catiónico.

En este punto, se dispone de un material híbrido orgánico-inorgánico que ha sido generado mediante un proceso en dos etapas: un primer paso donde la reacción sol-gel da lugar a la formación de la red inorgánica y un segundo paso en el que, mediante la polimerización, se crea una red orgánica entrecruzada con la anterior.

Yendo un paso más allá en la optimización del compuesto y el proceso, se ha planteado recientemente la posibilidad de generar este material en un solo paso, en el que el proceso de hidrólisis-condensación de la parte inorgánica y polimerización tengan lugar a la vez mediante el uso de formulaciones que contengan, por ejemplo, organosilanos epoxídicos y sistemas fotogeneradores de ácido.

La formación in situ de ácido (potencial catalizador) mediante la aplicación de radiación lumínica sobre este sistema fotogenerador (PAG) inicia simultáneamente la apertura de los anillos epoxi y el crecimiento de la cadena polimérica orgánica, a la vez que activa el proceso

de hidrólisis y condensación de la parte inorgánica, simplificando enormemente el proceso a un único paso [3]. De este modo la formulación se puede aplicar directamente sobre el sustrato a recubrir, facilitando la formación de depósitos de buena calidad mediante un proceso sencillo, sin necesidad de disolvente y, por ello, también de interés industrial (Figura 1.4).

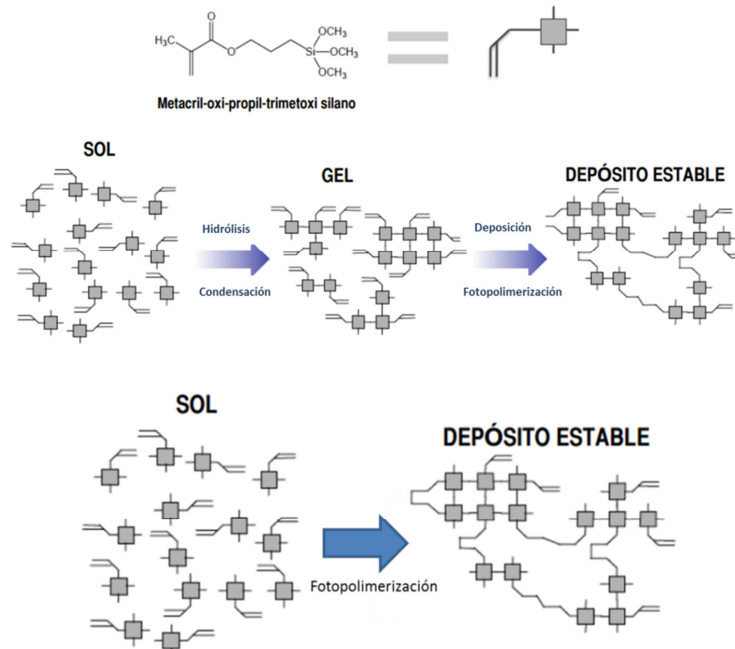


Figura 1.4. Representación esquemática de la molécula de Metacril-oxi-propil-trimetoxi silano (fila superior). Curado en dos etapas (fila central) frente a curado en un solo paso (fila inferior)

En este campo de trabajo, Croutxé et al. [4] han demostrado la polimerización fotoinducida de un sistema modelo basado en GLYMO y sal de iodonio. Siguiendo esta línea y otros trabajos previos basados en GLYMO [5] [6], se ha utilizado este material como compuesto base sobre el que trabajar a lo largo de este proyecto. El GLYMO (3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano) es un material híbrido con excelentes propiedades y elevada flexibilidad. Este precursor es un organosilano bifuncional que posee un grupo orgánico epoxídico reactivo y tres grupos inorgánicos metoxisilano (Figura 1.5). Estos grupos alcoxicos son los que generarán la red inorgánica mientras que la apertura del anillo epoxi dará lugar a la formación de una cadena polimérica orgánica. Esta naturaleza doble le permitirá también ser químicamente compatible con otros materiales orgánicos e inorgánicos, habilitando la incorporación de otros grupos funcionales, bien en la red inorgánica, bien en la orgánica. Por ejemplo, pueden incorporarse moléculas luminiscentes provistas de grupos epoxi al mismo tiempo que la red inorgánica se une covalentemente con un sustrato vidrio a través de los grupos hidroxilo de este, confiriendo al depósito una buena adhesión.

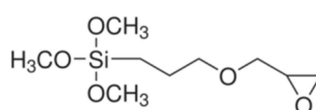


Figura 1.5. Estructura de la molécula de GLYMO

Para conseguir la generación simultánea de ambas redes (orgánica e inorgánica) se ha empleado un fotogenerador de ácido (PAG) [7], en particular, sal de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (Figura 1.6).

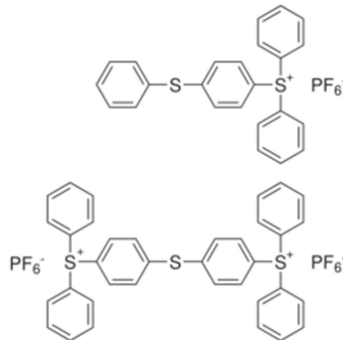


Figura 1.6. Sal de hexafluorofosfato de triarilsulfonio

Gracias a este agente, se puede conseguir la polimerización catiónica del anillo de epóxido del GLYMO mediante el ataque ácido generado por la absorción de UV por parte del iniciador, a la vez que dicho ácido cataliza la hidrólisis/condensación de los grupos alcoxisilanos que sucede en presencia de la humedad ambiente (Figura 1.7) [8] [9] [10].

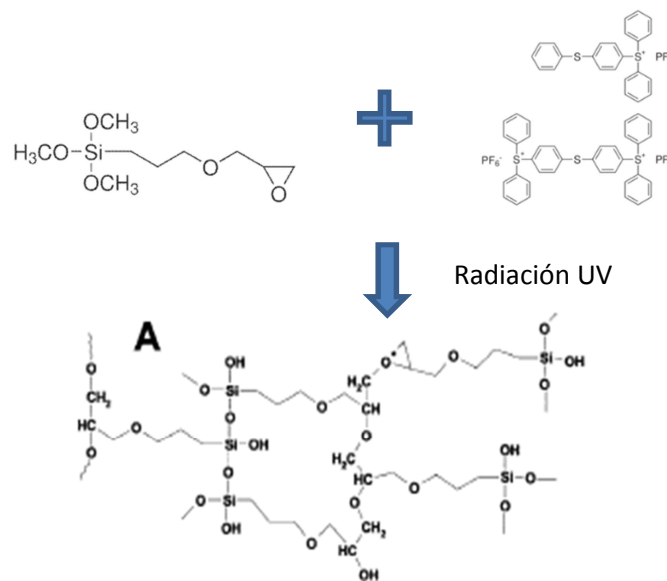


Figura 1.7. Generación simultánea de redes orgánicas-inorgánicas de la reacción GLYMO+PAG

Entre otras propiedades y aplicaciones, como se ha enumerado anteriormente, existen varias en las que este tipo de materiales híbridos son comúnmente utilizados. Por ejemplo, es común su uso en recubrimientos protectores, resistentes a rayado y abrasión dadas sus excelentes propiedades mecánicas; en aplicaciones médicas como ortodoncia, dadas su resistencia al desgaste. Finalmente, otra de ellas es el uso en aplicaciones ópticas y, más concretamente, en guías de onda, aplicación en la que se centrará este trabajo. Dado que las propiedades mecánicas de estos materiales y la adherencia a los sustratos es muy buena y, gracias a la versatilidad que otorgan, es posible la modulación de ciertas propiedades como, por ejemplo, en este caso, el índice de refracción [11].

De cara a la formación de guías de onda, para que los depósitos formados con estos materiales puedan desempeñar correctamente su función, es necesario que tengan un índice de refracción "n" superior a los índices de los medios adyacentes (sustrato y aire, por ejemplo) de modo que pueda existir reflexión total en la interfase (Figura 1.8).

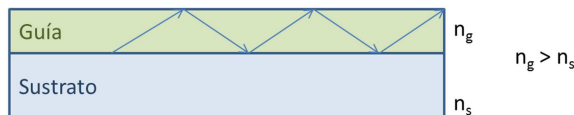


Figura 1.8. Guía de onda plana entre sustrato y aire

Estos materiales híbridos, y concretamente el sistema detallado anteriormente basado en GLYMO, donde la parte inorgánica consta de una red de enlaces O-Si-O, da lugar a materiales cuyo índice de refracción no es especialmente elevado. El índice del precursor líquido es $n=1,429$ y el material sólido final tiene índices de refracción en torno a 1,5 similares a los del vidrio del sustrato. Por ello, pese a tener unas excelentes propiedades de transparencia y adhesión al sustrato, será necesario diseñar nuevos materiales con mayor índice que permitan el uso de estos compuestos en este tipo de aplicaciones ópticas.

Para ello, en el presente trabajo se plantea como estrategia la preparación de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos obtenidos por fotocurado en un solo paso para la formación de guías de onda. Se tomará como material de partida un sistema basado en GLYMO. Para aumentar el índice de refracción, dada la predisposición de estos materiales a interactuar con otros de similar naturaleza [12], es posible introducir nuevos grupos que pueda aportar nuevas funcionalidades. Por ejemplo, la presencia de anillos bencénicos (C_6H_6) en los compuestos eleva el índice de refracción [13]. Un ejemplo de este tipo de materiales y que se usará en este trabajo es la resina epoxídica de bisfenol (comercialmente conocida como SU8) (Figura 1.9), que se compone de 8 anillos bencénicos ligados a grupos epoxi [14] [15] [16].

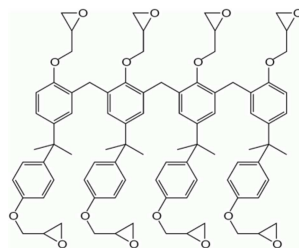


Figura 1.9. Molécula de SU8

Además del esperado aumento del índice de refracción, la naturaleza multirreactiva de las moléculas del material bencénico, gracias al entrecruzamiento con las redes iniciales, es de esperar que confiera al material de una mayor rigidez al reforzar la red orgánica del compuesto inicial.

Para llevar a cabo este estudio se va a analizar la formación en un solo paso de la red orgánico-inorgánica mediante FTIR. A su vez, se estudiarán las propiedades mecánicas del recubrimiento generado. Todo ello centrando el trabajo en la aplicación de guías de onda, caracterizando el

índice de refracción mediante la técnica de guiado de luz por acoplamiento de prisma, que constituye en sí misma una prueba directa de su aplicabilidad.

En la Figura 1.10 queda reflejado, de un modo esquemático el objetivo y desarrollo que se llevará a cabo a lo largo del proyecto.

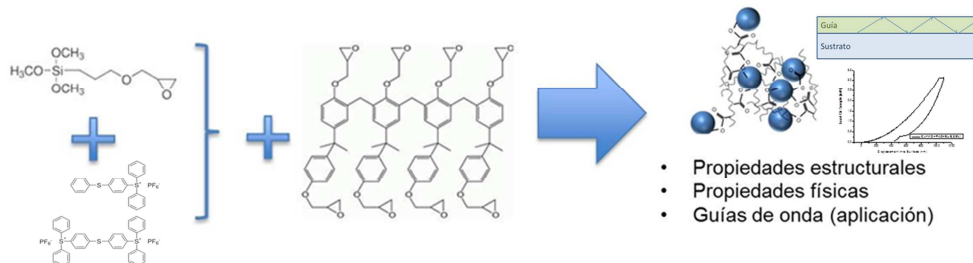


Figura 1.10. Objetivo del proyecto

2. Experimental

2.1. Materiales

- GLYMO ((3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano): La naturaleza híbrida de este material viene definida por sus dos grupos: uno orgánico formado por un anillo epoxi otro inorgánico formado por tres grupos metoxisilanos. Este material ha sido adquirido en Alfa Aesar
- PAG: Como fotogenerador de ácido se ha utilizado sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio, adquirido en Sigma Aldrich.
- SU8: Este material, suministrado por Brenntag, y fabricado por Momentive, es una resina derivada de glicidil éter bisfenol, comercializada bajo el nombre de SU8. Es un monómero multifuncional fotorresistente basado en grupos epoxi. Su estructura se compone de 8 grupos que constan de un anillo de benceno ligado a un anillo epoxi.

2.2. Preparación de mezclas

Para el análisis mencionado con anterioridad, se han preparado distintas mezclas en las que, partiendo de GLYMO, se ha disuelto, en las proporciones adecuadas, PAG y SU8.

Para la preparación de las formulaciones, se ha mezclado GLYMO y SU8 con las proporciones detalladas más adelante y, sobre esa composición, se ha añadido el correspondiente 2% en peso de PAG sobre el total. Para ello, todas las mezclas se han realizado agitando las mezclas sin calentamiento, en un agitador a una velocidad constante de 500 rpm hasta que se observaba, en cada caso, una mezcla homogénea.

2.3. Preparación de depósitos

Para la preparación de los recubrimientos se siguió el siguiente protocolo de trabajo:

- Limpieza del sustrato: En primer lugar, se han tomado muestras de vidrio como sustrato sobre el que depositar las películas para realizar los sucesivos análisis experimentales así como cuarzo ($n=1,45$) [17] para las muestras que serán caracterizadas por modos guiados. Estas muestras de vidrio y cuarzo empleadas fueron lavadas y sometidas a un baño de ultrasonidos sumergidas en agua con jabón durante 20 minutos.

Tras este proceso, las muestras fueron aclaradas y, posteriormente, se procedió a una nueva limpieza por ultrasonidos, esta vez sumergidas en agua destilada durante 20 minutos más y otros 20 minutos usando metanol como medio.

Una vez secas las muestras con aire comprimido, se introducen en un reactor de ozono durante 20 minutos. Este último paso ayudará a eliminar las impurezas orgánicas residuales, quedando expuestos los grupos OH del vidrio en la superficie [18], lo que ayudará a mejorar la adhesión del recubrimiento, ya que el mecanismo de unión vendrá dado por la reacción del silanol de los compuestos formados durante la policondensación de la parte inorgánica con los grupos hidroxilos superficiales del sustrato, dando lugar a enlaces covalentes con la red inorgánica del compuesto depositado (Figura 2.1).

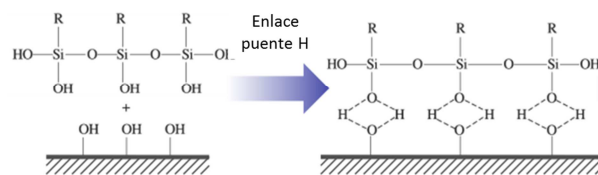


Figura 2.1. Adhesión sobre vidrio

- Deposito del recubrimiento por spin coating: en aquellos casos en que la viscosidad del material es mayor, esta técnica permite depositar recubrimientos muy homogéneos y controlados. En esta ocasión el sustrato es fijado sobre un soporte rotatorio de velocidad controlada que hace que, al girar, el material depositado se extienda por toda la superficie, expulsando el material sobrante (Figura 2.2).

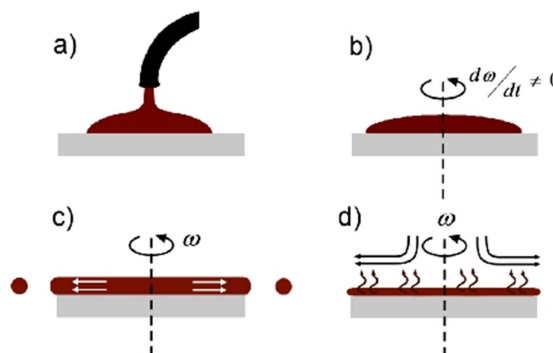


Figura 2.2. Esquema de funcionamiento de spin coating

Deposito del recubrimiento por barra Meyer: esta técnica será especialmente útil en aquellos casos en los que la viscosidad del compuesto sea baja y el spin coating no permite obtener recubrimientos homogéneos y con suficiente espesor.

Esta técnica emplea una barra con un enrollamiento de alambre de un calibre determinado (Figura 2.3), que deja huecos de dimensiones perfectamente

determinadas. La barra, en contacto con el sustrato sobre el que se ha depositado una cantidad suficiente de formulación, se arrastra perpendicularmente al eje de la misma de modo que pasa una cantidad controlada de material. Justo después de pasar la barra, la película presenta la topografía de la propia barra, si bien rápidamente, si la viscosidad no es elevada, la tensión superficial hace que se homogeneice el espesor, dando lugar a una película húmeda plana.

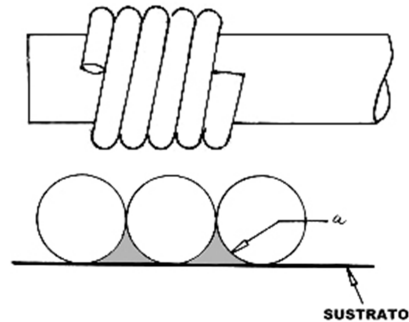


Figura 2.3. Esquema de barra Meyer

2.4. Fotopolimerización

El proceso de curado llevado a cabo una vez el recubrimiento es depositado se inicia mediante un proceso de radiación de luz UV. Para ello, se expone el material depositado sobre el sustrato bajo una lámpara UV (320-390 nm) OmniCure® S2000 UV Curing System, que tiene una potencia de 200 W, durante 5 minutos a una potencia del 100% y a una distancia de 10 cm del foco.

2.5. Caracterización

Como se ha comentado anteriormente, se han tenido en cuenta distintos aspectos en la caracterización de los materiales formulados, tanto desde el punto de vista del proceso fotoquímico de la reacción de fotopolimerización, como de las propiedades mecánicas y ópticas. Para ello, se han utilizado las siguientes técnicas:

- Espectrofotometría: en la longitud de onda del UV y visible, se ha estudiado la absorbancia de los recubrimientos preparados. Para ello se ha utilizado el equipo VARIAN Cary-500
- Perfilómetro: para caracterizar el espesor de las películas depositadas se ha empleado un perfilómetro de contacto DEKTAK de la marca Veeco.
- FTIR: gracias a la espectroscopía infrarroja es posible identificar grupos de las moléculas de las que se compone el material y nos permitirá comprobar, observando cómo cambian las bandas de absorción en el IR, si se está llevando a cabo la reacción esperada y la existencia de un curado en un solo paso. En este caso, el equipo empleado se trata de un Perkin Elmer Spectrum 100 con accesorio ATR.
- Adherencia: de cara a comprobar la adhesión de las películas sobre el sustrato, se ha empleado una cuchilla de corte normalizada Neurtek y cinta TESA film 4104 PVC.
- Nanoindentación: esta técnica facilitará valores de dureza y módulo elástico de los recubrimientos, los que servirán para estudiar la influencia del entrecruzante

seleccionado sobre la resistencia del material final así como el comportamiento elástico del recubrimiento. El equipo empleado se trata del Nanoindentador G200 de Agilent Technologies

- Acoplamiento de luz por prisma: gracias a esta técnica, se ha demostrado el acoplo de luz en los recubrimientos preparados lo que ha permitido la caracterización del índice de refracción de los materiales utilizando el equipo Metricon 2010.

3. Resultados y discusión

Tal y como se ha indicado, se ha partido de GLYMO como monómero de partida. Con el fin de obtener materiales con mayor índice de refracción que puedan ser empleados como guías de onda, se ha incorporado SU8 como elemento entrecruzante y modulador del índice. Para estudiar la influencia de la incorporación de este material en las propiedades del recubrimiento final se realizó una serie de mezclas siguiendo las formulaciones detalladas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Formulaciones y proporciones de los distintos compuestos usados

	GLYMO + PAG	SU8
Mezcla 1	100%	0%
Mezcla 2	91%	9%
Mezcla 3	83%	17%
Mezcla 4	77%	23%
Mezcla 5	67%	33%
Mezcla 6	30%	70%

A continuación se ha procedido al análisis, preparación de muestras y caracterización de cada una de estas siguiendo el protocolo de ensayos y experimentos definido en el capítulo anterior.

3.1. Proceso de fotopolimerización

Previo a la realización de los depósitos, se ha caracterizado la absorción óptica de las formulaciones elaboradas en la región del UV-visible para estudiar las propiedades de absorción de los compuestos empleados con el fin de seleccionar la luz para llevar a cabo la reacción de polimerización.

En la Figura 3.1 se pueden observar los distintos espectros de los materiales seleccionados para la formulación base (GLYMO y PAG), así como el fotoiniciador tras haber sido irradiado con luz UV.

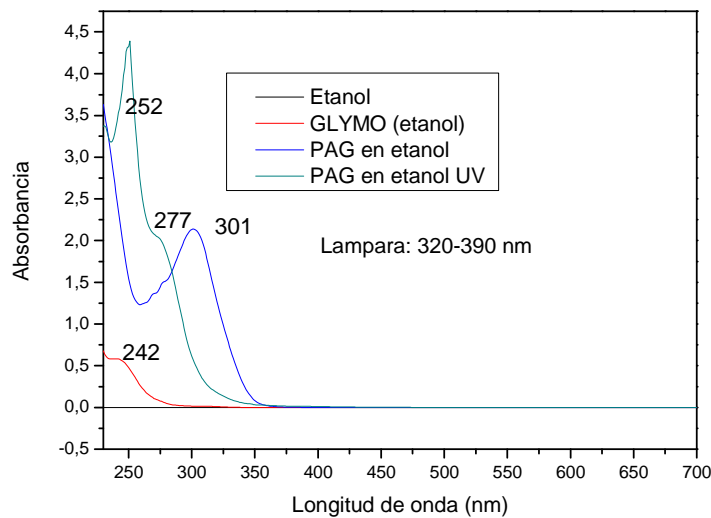


Figura 3.1. Absorbancia de los materiales empleados para la formulación base

En esta gráfica se puede observar, en primera instancia, el espectro de absorción del etanol, curva de referencia del disolvente que se ha empleado para diluir los materiales a analizar. Como se puede analizar, este espectro es totalmente plano en el rango de medida, lo que indica que no afectará a las medidas posteriormente realizadas y que los resultados obtenidos serán los del material disuelto en él.

En cuanto al GLYMO, material básico en este estudio, se observa, por un lado, un máximo del espectro en la longitud de onda de 242 nm. Esta absorción se achaca los grupos siloxanos, que presentan un máximo en esta región [19]. Por otro lado, la curva de absorción es plana e igual a cero en todo el rango del espectro visible, de modo que este material es transparente en el espectro visible. Del mismo modo, a partir de 320 nm, longitud de onda donde emitirá la lámpara de curado, el espectro muestra que la absorción del GLYMO es cero, lo que implicará que este no sufrirá ningún efecto directo por esta radiación.

En el espectro del PAG antes de reaccionar con luz UV se puede identificar una banda con un máximo en 301 nm y que se extiende hasta los 350 nm aproximadamente. A la vista de este espectro, puede decirse que este material, efectivamente, absorberá la luz UV que se le aplique durante el proceso de curado que, como se mencionaba anteriormente, estará entre 320 y 390 nm. Además, cabe destacar que esta banda de absorción del fotoiniciador no coincide con la banda de absorción observada en el GLYMO, lo que garantizará una eficiente sensibilización del PAG en esta región en las mezclas de GLYMO y PAG. Tras haber irradiado el PAG con luz UV (en el rango de 320-390 nm de la lámpara), destaca como este pico ha desaparecido y aparecen dos bandas a los 277 nm y 252 nm. Este cambio se achaca a la fotodescomposición del PAG.

A continuación, en la Figura 3.2 se pueden comparar los espectros de la mezcla base de GLYMO + PAG (2% de PAG) antes y después de haber sido irradiados con luz UV.

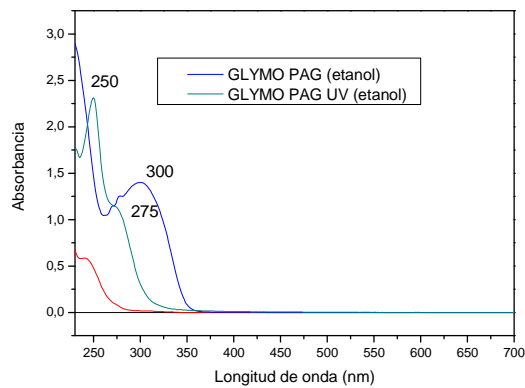


Figura 3.2. Absorbancia de la formulación base (GLYMO + PAG)

Lo primero que llama la atención es que la curva de absorción previa a la irradiación UV es muy similar al espectro observado anteriormente del PAG. Esto se debe a que la absorción por unidad de concentración del PAG es mucho mayor a la del GLYMO y predomina sobre la del último. Es por eso también que, tras ser irradiada, el efecto que presenta este nuevo espectro es similar al del PAG habiendo sido irradiado. Incluso el cambio en el pico de 300 nm a 270 nm y la creación de un nuevo máximo en 250 nm es muy similar.

Además de esto, se ha caracterizado igualmente las propiedades ópticas de absorción del SU8 (Figura 3.3). A diferencia del resto de materiales (GLYMO y PAG), este material no es soluble en etanol, lo que dificulta la posibilidad de analizarlo por separado y en disolución. Es por ello que la caracterización de este material se ha hecho en forma de película, ya disuelto y curado en la formulación correspondiente.

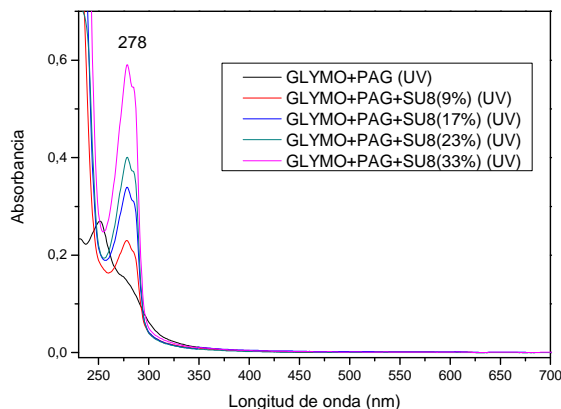


Figura 3.3. Absorbancia de GLYMO con SU8 en distintas proporciones

De estas curvas cabe destacar la presencia, en todas ellas, de un máximo en la banda de 278 nm. Este máximo se debe a la presencia de los grupos bisfenol de SU8 [20] ya que, pese a que se solapa con el hombro que se ha visto anteriormente en el PAG, el aumento de la absorbancia con la proporción de SU8 confirma que se debe a este último compuesto y descarta que se deba al fotoiniciador.

A continuación, una vez estudiadas las propiedades ópticas en absorción de los materiales que van a tomar parte, se ha procedido a la limpieza de los sustratos mediante el protocolo explicado con anterioridad. Tras esto, con el fin de obtener películas homogéneas y reproducibles que permitan validar los resultados obtenidos en las distintas fases del proyecto, se han utilizado las técnicas de spin coating y barra meyer para la preparación de las películas y conseguir, en cada caso, recubrimientos transparentes y homogéneos en torno a 5 μm , espesor caracterizado con un perfilómetro de contacto.

El perfilómetro empleado permite medir el relieve superficial de una muestra con una resolución vertical del orden de nm. Las medidas son realizadas mediante el barrido de la superficie por una aguja con punta de diamante. Los desplazamientos verticales de esta, provocados por la variación del relieve, generan una señal eléctrica en el transformador diferencial al que está acoplada la aguja. De este modo, estos movimientos derivan en información sobre el relieve superficial.

Siguiendo el protocolo de preparación de muestras descrito, el material líquido moja el sustrato, la interacción sustrato-película es buena, y el material cubre por completo la superficie. Estas películas son posteriormente expuestas por completo a luz UV. Tras este proceso se observa que el depósito se ha transformado en un recubrimiento sólido y mecánicamente resistente. Esto ofrece una primera indicación de que el recubrimiento está polimerizando tras esta irradiación.

Para analizar este proceso de fotopolimerización en detalle, se ha utilizado la técnica de FTIR. En primer lugar, en la Figura 3.4 se puede observar el espectro IR del GLYMO.

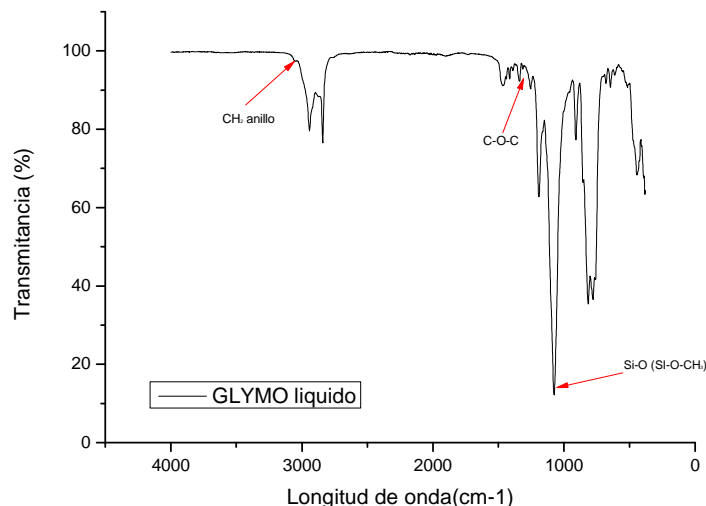


Figura 3.4. Espectro del GLYMO

En él se han remarcado distintas bandas de absorción de los grupos de las moléculas envueltos en la reacción y que, por tanto, serán relevantes de aquí en adelante para poder validar la formación de redes orgánicas e inorgánicas. Basadas en las referencias citadas [21] y [22], se identifican las bandas en 1254 cm^{-1} y 3050 cm^{-1} , correspondientes a la tensión del C-O-C y

tensión del CH del grupo epoxi respectivamente. Del mismo modo, en base a la referencia [23], identificamos la banda en 1100 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del Si-O del silano.

A continuación, para comprobar si realmente existe un curado en un solo paso, se comparan, en la Figura 3.5, los espectros de GLYMO+PAG antes y después de ser curado con luz UV y observan así los cambios generados en las bandas arriba mencionadas.

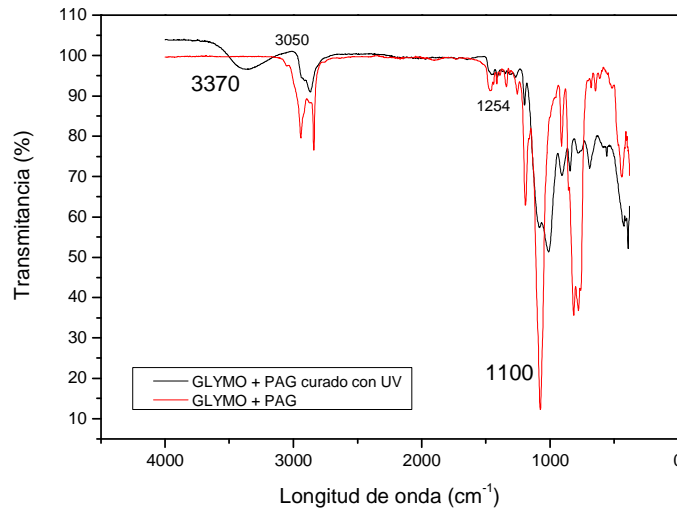


Figura 3.5. GLYMO+PAG antes y después de ser irradiado por luz UV

Lo primero que cabe destacar es que el espectro del GLYMO+PAG es muy similar al espectro del GLYMO visto anteriormente. Esto es debido a la poca concentración de PAG existente en la disolución, apenas un 2% que no se llega a ver claramente reflejado.

A continuación se analizan los cambios ocurridos en los distintos picos significativos anteriormente mencionados. En primer lugar se prestará atención a la formación de la red inorgánica. En el proceso de catálisis ácida que se espera, los grupos silanol (Si-OH) se forman rápidamente en grandes cantidades, lo que queda confirmado por la aparición de una banda ancha en torno a 3370 cm^{-1} , que corresponde a la tensión de los O-H del grupo silanol indicando la presencia de estos enlaces, directamente relacionados con la fase de hidrólisis. Por otro lado, analizando el grupo de bandas alrededor de 1100 cm^{-1} , características de los enlaces Si-O, se observa como el pico inicial queda reemplazado por un pico ensanchado y compuesto con máximos en torno a 1085 cm^{-1} y 1187 cm^{-1} que se atribuyen a las tensiones antisimétricas de los enlaces de siloxanos. Esto indica que se han formado estos grupos moleculares durante el proceso de condensación, generando la red inorgánica. De este modo, se verifica la existencia de un proceso sol-gel tras la irradiación de luz UV sobre el compuesto.

Pasando de la red inorgánica a la orgánica, en los detalles de la Figura 3.6 (ampliación de la Figura 3.5) se observa como las bandas de absorción correspondientes a vibraciones del anillo epoxi (encargado de generar la red orgánica) disminuyen en gran medida, lo que demuestra la conversión del grupo epoxi [21].

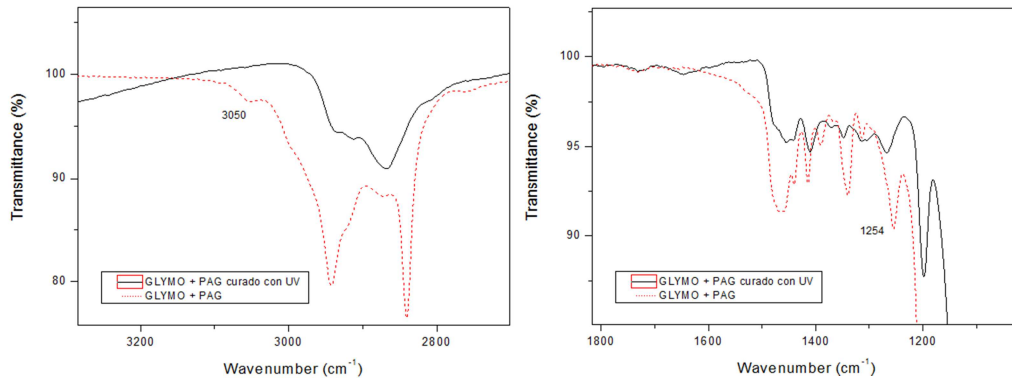


Figura 3.6. Detalle de las bandas de 3050 cm^{-1} y 1254 cm^{-1} correspondientes al grupo epoxi

De este modo, queda comprobado que el curado en un solo paso es viable y efectivo ya que ambas redes (orgánica e inorgánica) han sido formadas. Tras esto, se procede a comprobar el efecto de la inclusión de SU8 en las formulaciones y, más concretamente, que la inclusión de este compuesto no afecta al proceso de curado y se siguen formando ambas redes en un solo paso.

Para ello, en la Figura 3.7 se pueden observar los espectros de GLYMO con SU8 antes y después de polimerizar. Para realizar la comprobación se seguirán las mismas bandas de absorción empleadas anteriormente, es decir, aquellas representativas de las vibraciones de los enlaces moleculares envueltos en los procesos de hidrólisis-condensación y polimerización de los grupos epoxi.

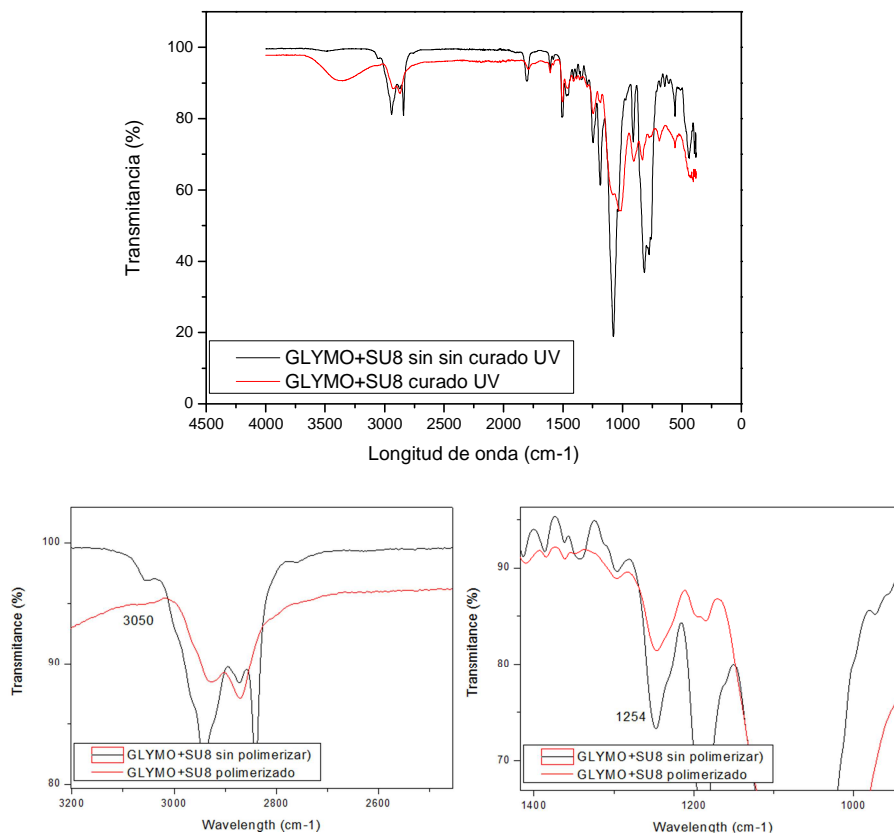


Figura 3.7. Comparación espectro de GLYMO con SU8 antes y después de ser irradiado con luz UV y detalles de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos epoxi

Al igual que en las gráficas anteriores sin SU8, aparece, al irradiar, una banda en 3370 cm^{-1} y la de 1100 cm^{-1} se ensancha y desdobra, cambios indicativos de la formación de la red inorgánica. Del mismo modo, se pueden observar en los detalles de la figura anterior, los cambios en los picos correspondientes a las vibraciones de los anillos epoxi. Así pues, queda verificado también que se da el mismo proceso de curado en un solo paso en presencia de SU8.

Tras todos los resultados analizados en el proceso de polimerización mediante espectrofotometría (UV-visible) y FTIR, se puede concluir lo siguiente:

- El fotogenerador de ácido elegido tiene absorbancia en un rango de longitud de onda en el UV y fuera de la absorción de los componentes de la matriz, lo que permite su excitación efectiva.
- Se ha comprobado la existencia de un curado en un solo paso del material híbrido al irradiar con luz UV. El fotogenerador de ácido inicia, una vez excitado con luz UV, la apertura de los anillos epoxi, dando lugar a la polimerización de la parte orgánica. Simultáneamente el ácido generado cataliza el proceso de hidrólisis/condensación de los grupos alcóxidos dando lugar a la red inorgánica.
- Se confirma que, al margen del índice de refracción que se medirá más adelante, el SU8 es compatible con la formulación base (GLYMO+PAG) y el curado en un solo paso se produce igualmente cuando este compuesto forma parte de la composición.

3.2. Propiedades mecánicas del recubrimiento

Una vez estudiado el proceso de fotopolimerización se procederá a evaluar las propiedades mecánicas del recubrimiento. Para ello se observarán dos aspectos: la adherencia al sustrato (vidrio) mediante un ensayo normalizado y la dureza del recubrimiento mediante nanoindentación.

Como se ha comentado en primera instancia en este trabajo, los materiales orgánico-inorgánicos tienen unas excelentes propiedades de adherencia a vidrio debido a la presencia de grupos O-H en los compuestos envueltos. Esta propiedad es imprescindible para poder generar guías de onda resistentes y estables. En el presente proyecto se ha venido trabajando hasta ahora en la inclusión de SU8 para mejorar el índice de refracción del compuesto. Sin embargo, la adición de SU8, pese a que se espera mejore las propiedades del recubrimiento como guía de luz, puede implicar una contraprestación en la adherencia dado el carácter hidrófobo del SU8, además de que los enlaces con el sustrato, principalmente dados por los grupos silanol de la red inorgánica, quedarán reducidos.

Para comprobar este efecto, se ha realizado un ensayo de adherencia empleado en la industria de recubrimientos (acorde con las normas UNE EN ISO 2409 y ASTM D 3359) consistente en tres etapas (Figura 3.8):

- En primer lugar, con una cuchilla de varios filos, mostrada en la Figura 3.8 se realizan dos pasadas en direcciones perpendiculares aplicando suficiente presión y arrastre sobre el recubrimiento. Como resultado se obtiene un enrejado con zonas

descubiertas (líneas) regiones cuadradas de recubrimiento propicias para retirar el material más fácilmente.

- En segundo lugar, se utiliza una cinta TESA con propiedades normalizadas (3,6 N/cm) como la mostrada en la misma Figura 3.8 que se pega sobre la superficie rayada y se retira firmemente.
- Finalmente, se estudia la adherencia del recubrimiento que vendrá indicado cualitativamente por la cantidad de material retirado por la cinta adhesiva durante este segundo paso.

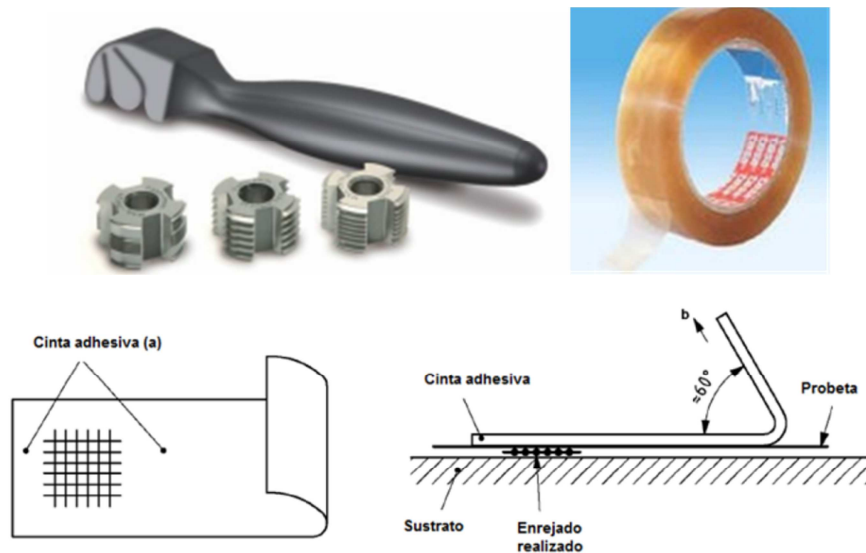


Figura 3.8. Instrumentación empleada para los ensayos de adherencia y esquema del ensayo

Para comprobar la influencia del SU8 sobre la adhesión de estos materiales, en la Figura 3.9 se observa, a modo de ejemplo, el resultado de este ensayo sobre dos muestras con un 9% de SU8 frente a otra con un 70%.

Como se puede observar, en la imagen de la izquierda (9% SU8) sólo se observa ausencia de recubrimiento en la marca en forma de líneas generada por las cuchillas, mientras que en la imagen de la derecha (70% SU8), no solo se ha retirado el recubrimiento en la zona por la que han pasado las cuchillas sino que también se ha desprendido una gran cantidad de material alrededor.

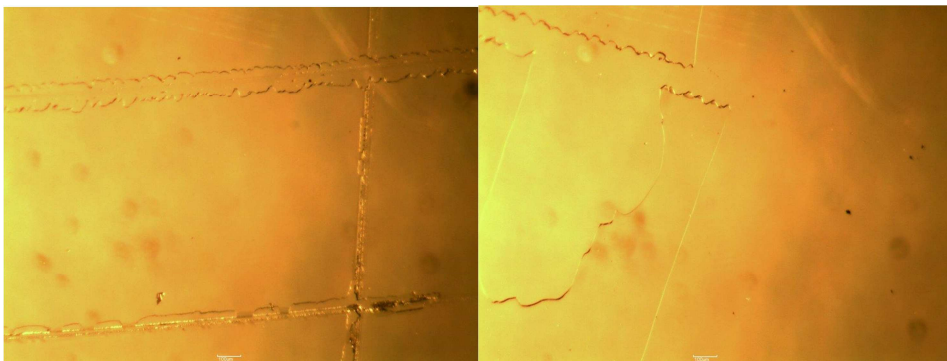


Figura 3.9. Resultado de adherencia sobre recubrimiento de GLYMO+SU8 (9%) y GLYMO+SU8 (70%)

Estas pruebas reflejan, por un lado, la influencia del SU8 sobre la adherencia del recubrimiento, que indica que, pese a que tenga unas buenas propiedades ópticas (transparencia y elevado índice de refracción) su presencia en la formulación presenta una contraprestación en este en cuanto a la adherencia de la película final. Por otro lado, quedan confirmadas las buenas propiedades de los materiales híbridos (y concretamente del GLYMO) al resistir perfectamente el ensayo de adherencia requerido.

Por otro lado, es conocido que el SU8 presenta unas buenas propiedades mecánicas que se achacan a la interacción entre anillos bencénicos y su alto grado de entrecruzamiento. Esto hace que la cantidad presente de este entrecruzante en la formulación pueda afectar a la dureza y plasticidad de la película depositada.

Para analizar este comportamiento, se ha procedido a utilizar la técnica de nanoindentación sobre las distintas muestras. Esto permitirá conocer la dureza del recubrimiento así como su módulo elástico que nos dará información sobre el comportamiento elástico del recubrimiento.

La técnica de nanoindentación se basa en la incidencia de una punta con una geometría y material característico (estos datos influirán en los resultados de las medidas) sobre el material que se desea caracterizar y dónde se espera un comportamiento elástico y plástico. La punta (indentador) penetra con una presión determinada hasta una profundidad definida (en torno al 10% del espesor para asegurar que la medida no se verá falseada por las propiedades del sustrato). Más tarde, cuando se retira el indentador del material, la deformación elástica se recupera y, en función de la plasticidad del material permanece una deformación residual en la superficie (Figura 3.10) [24].

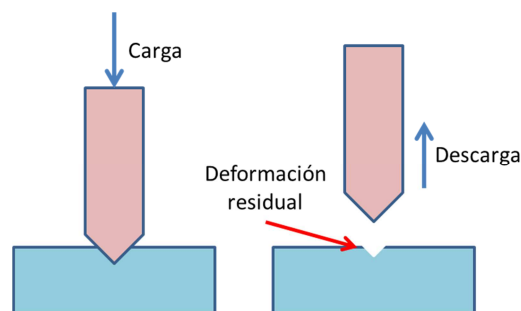


Figura 3.10. Esquema de carga/descarga de indentador sobre muestra

En este proceso de carga/descarga, se representa la relación carga aplicada (P) con respecto al desplazamiento (h) (Figura 3.11) de dónde se podrán obtener distintos datos sobre las propiedades mecánicas del material.

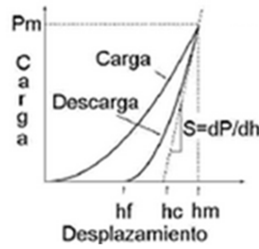


Figura 3.11. Ejemplo de curva carga-desplazamiento determinada por la nanoindentación

Por un lado, la dureza (H) y el módulo elástico reducido (E_r) se pueden calcular en base a las siguientes ecuaciones (Ecuación 3.1). En ellas, S es la pendiente de la curva de descarga (rigidez), A_c es el área de contacto de la punta con la superficie y β es una constante que depende de la geometría de la punta. Por otra parte, a partir de estos datos, se obtendrá el módulo de Young (E) a partir del módulo elástico reducido del material y el del indentador E_i y del número de Poisson del sustrato (ν) y del indentador (ν_i).

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

Ecuación 3.1. Fórmulas para obtener propiedades mecánicas a partir de nanoindentación

Siguiendo este ensayo se han realizado las pruebas en las películas preparadas para observar la influencia de SU8 en las propiedades mecánicas del recubrimiento. En cada muestra se han tomado 6 medidas en zonas diferentes. En las siguientes imágenes (Figura 3.12) pueden observarse las curvas de carga y descarga obtenidas de varias películas representativas.

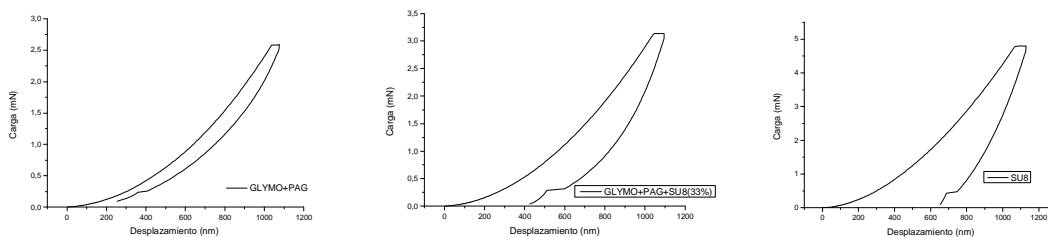


Figura 3.12. Curvas de carga/descarga obtenidas por nanoindentación correspondientes a las muestras de GLYMO+PAG+SU8 (0%, 33% y 100% de izquierda a derecha)

En las curvas se ve claramente la separación entre punto inicial de carga y el punto final tras la descarga, dónde cada vez es mayor esta diferencia con el contenido de SU8, reflejando que la posición final del recubrimiento tras la aplicación de carga dista de la posición inicial antes de la carga. Esto se relaciona con el comportamiento plástico de SU8.

En la Tabla 3.2 se pueden observar también los valores de dureza y módulo elástico de las superficies caracterizadas. Por un lado, analizando los resultados obtenidos para las películas de GLYMO y SU8, cabe destacar elevado valor de este último debido a sus anillos bencénicos y al entrecruzamiento de la red epoxídica resultante. Al mismo tiempo, estos valores aparecen compatibles con aquellos encontrados en la literatura [24].

Por otro lado, los valores obtenidos para las composiciones con porcentajes de SU8 intermedios son del mismo orden de magnitud que el de los dos materiales de referencia (GLYMO y SU8) si bien no presentan una tendencia clara al ir añadiendo más cantidad de SU8. Para consolidar estos resultados y valorar mejor la tendencia de un comportamiento u otro sería necesario hacer más estudios controlando en cada momento las distintas fases de preparación de las películas.

Tabla 3.2. Valores de dureza y módulo elástico

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)
GLYMO	0,16	2,1
GLYMO+SU8 9%	0,18	3,2
GLYMO+SU8 17%	0,13	1,5
GLYMO+SU8 23%	0,15	2,5
GLYMO+SU8 33%	0,19	2,8
SU8	0,27	4,4

Gracias a la caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos realizada (adhesión y nanoindentación), se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La incorporación de SU8 al material supone una penalización en cuanto a la adherencia al sustrato. Es por ello que, en un futuro, sería necesario identificar un compromiso entre las necesidades ópticas del material y las mecánicas.
- Como se ha comentado al principio de este trabajo, el SU8 no solo tiene funciones de modulador de índice de refracción sino que también actúa como entrecruzante. El SU8 (100%) presenta mejores propiedades mecánicas mientras que las composiciones intermedias no presentan valores que sigan una tendencia clara de aumento con el contenido de SU8. La dispersión en los datos obtenidos hace necesario profundizar en este tipo de estudios.

3.3. Propiedades ópticas (guías de onda)

Como se ha explicado al comienzo de este proyecto, el objetivo de trabajar con estos materiales (GLYMO + PAG + SU8) es la posibilidad de modular el índice de refracción del recubrimiento depositado con el fin de generar guías de onda. Con lo cual, para finalizar la parte experimental del trabajo, se procederá a caracterizar los modos guiados de cada película sobre sustratos de cuarzo ($n=1,45$ [17]). Para ello se ha empleado un equipo de acoplamiento de luz por prisma (Metricon 2010).

El principio de operación de esta técnica se basa en el acoplamiento de un haz láser con la guía de onda mediante un prisma de alto índice de refracción. En la Figura 3.13 se puede observar el esquema de funcionamiento y los principales componentes. El haz láser incide sobre la base del prisma, donde se refleja hacia un fotodetector. La guía de onda a analizar que, en primera instancia se encuentra separada de la base del prisma por un pequeño *gap* de aire, se lleva a contactar con el prisma mediante una cabeza de acoplamiento. El ángulo de acoplamiento con el que se hace incidir el haz láser se puede hacer variar mediante una plataforma giratoria donde se encuentran el prisma, la guía de onda, el fotodetector y la cabeza de acoplamiento. A ciertos valores de este ángulo de incidencia (θ), llamados ángulos modales, los fotones no se

reflejan en el interior del prisma y, por efecto de túnel óptico, salen de él y son transmitidos a la guía de onda, lo que provoca una caída importante en la intensidad recibida por el fotodetector. En la base del prisma, el haz de luz formará un ángulo ϕ con la normal, que determina la velocidad de fase del campo evanescente que se forma en la base del prisma. El acoplamiento eficiente de la luz en la guía de onda ocurrirá solo cuando este ángulo ϕ sea tal que la velocidad de fase del campo sea igual a la velocidad de fase de uno de los modos guiados. Con esta condición, el índice de refracción quedará determinado en función de los ángulos modales θ existentes [26] [27].

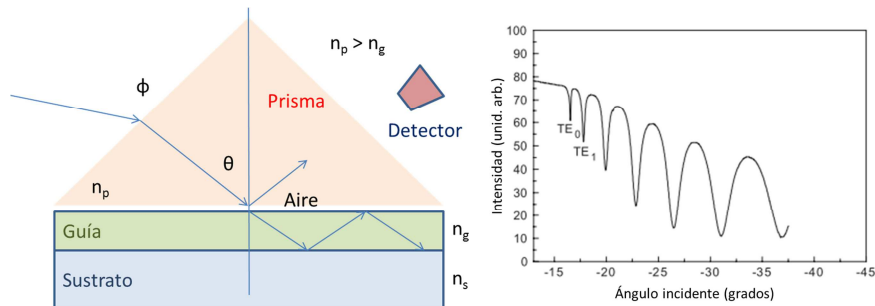


Figura 3.13. Esquema del sistema experimental de acoplamiento de luz por prisma y ejemplo de picos de caída de intensidad en los ángulos modales

Con esta técnica, se procedió a acoplar luz en cada uno de los recubrimientos. Los experimentos realizados permiten determinar además el índice de refracción de cada uno de los recubrimientos. En la Figura 3.14 se puede observar de un modo claro la evolución del índice de refracción obtenidos para las distintas proporciones de SU8 empleadas en la formulación.

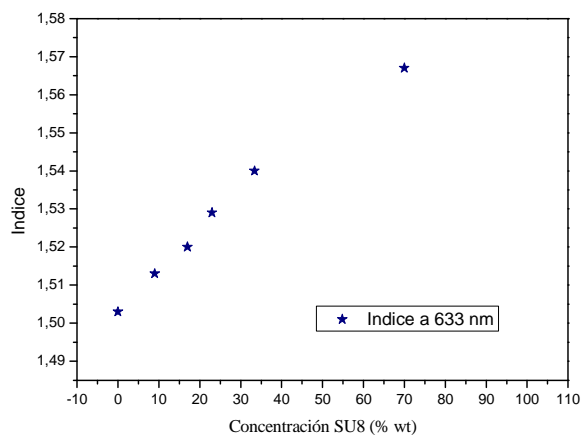


Figura 3.14. Índice refracción en función de la concentración de SU8

La primera conclusión que se desprende de este estudio es que los recubrimientos preparados son capaces de acoplar modos guiados, lo que ha permitido además caracterizar el índice de refracción.

De la observación de la gráfica se desprende claramente que al aumentar la concentración de SU8, el índice de refracción aumenta. El índice de refracción del benceno en estado líquido (principal grupo del que se compone el SU8) es aproximadamente 1,5 [16], superior al del

GLYMO (1,42 antes de reaccionar), lo que hace que la presencia de estos anillos aromáticos en el compuesto aumente el índice de refracción. Analizando los valores obtenidos se puede apreciar cómo se ha sido capaz de incrementar el índice de refracción inicial del GLYMO+PAG desde 1,5 hasta 1,57.

4. Conclusiones y próximos pasos

De los experimentos y resultados obtenidos anteriormente se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La técnica de curado en un solo paso ha resultado ser eficaz para la formación de redes poliméricas orgánico-inorgánicas, sin necesidad de realizar un doble proceso: sol-gel para generar red inorgánica junto con un segundo paso de polimerización. Esto se ha corroborado, gracias a los análisis de infrarrojos FTIR.
- Gracias a los ensayos de adherencia realizados se ha comprobado el buen comportamiento del GLYMO sobre el sustrato vidrio, como se ha explicado en la teoría. A la vez, se ha visto la influencia negativa del exceso de SU8 sobre esta propiedad, lo que se achaca a su carácter hidrófobo.
- La inclusión de SU8 resulta en valores de dureza y módulo de Young del mismo orden que los de los compuestos básicos del estudio (GLYMO y SU8 polimerizados). Tras los experimentos realizados donde se ha analizado la influencia de SU8 en la dureza y módulo elástico de las películas, la dispersión obtenida no arroja conclusiones claras sobre la influencia de este en dichas propiedades. Será necesario realizar un estudio más exhaustivo en esta línea.
- Al comienzo del proyecto se estableció el objetivo de incrementar el índice de refracción de un material híbrido orgánico-inorgánico con el fin de poder ser utilizado como guía de onda. Tras los análisis realizados, se puede decir que se ha cumplido el objetivo y que, gracias a las propiedades del entrecruzante SU8, se ha podido modular esta propiedad, incrementando el valor del índice de refracción hasta en un 4% (de 1,5 hasta 1,57).

Del mismo modo, el trabajo realizado hasta aquí sirve como punto de partida para dar pie a sucesivos trabajos con los que mejorar y optimizar el proceso y los materiales. Entre otros, los siguientes pasos propuestos para continuar en la línea de formular y depositar recubrimientos modulables como guías de onda, se destacan los siguientes:

- De cara a obtener películas lo más homogéneas posible y observar la influencia de la rugosidad sobre la eficiencia de estas como guías de onda, sería de especial interés caracterizar y analizar las pérdidas de modos guiados en función de las propiedades superficiales del recubrimiento.
- Dadas las necesidades en este proyecto de modular el índice de refracción de un material base, se ha escogido SU8 como modulador y entrecruzante. Se trata de un crosslinker de naturaleza orgánica, esto ofrece la posibilidad de modular más fácilmente la funcionalidad del material sin embargo, otras propiedades relativas a la

red inorgánica (resistencia mecánica o térmica) quedan más debilitadas, como se ha podido comprobar con la adherencia. Para contrarrestar este efecto es posible la introducción de otro tipo de entrecruzantes de naturaleza inorgánica que permitan reforzar esta red y las propiedades inherentes a ella. Por ejemplo, un primer paso sería trabajar con la inclusión de difenil silano diol [11] en la formulación ya que, dadas sus propiedades, podría reaccionar en el mismo proceso de curado en un solo paso estudiado a lo largo de este proyecto y mantener buenas propiedades ópticas.

- Finalmente, para comprobar in situ la aplicación para la que han sido diseñados estos materiales (guías de onda), sería interesante realizar algún ejemplo práctico de guías de onda mediante la formación selectiva de canales u otros dispositivos mediante fotolitografía u otras técnicas de preparación.
- A lo largo de este trabajo se han empleado dos técnicas de deposición, barra meyer y spin coater. Pese a ello, existen otras técnicas que, según las necesidades podrían ser usadas y aportar beneficios: serigrafía o inkjet por ejemplo. Sería interesante, llegados a este punto, estudiar la posibilidad de utilizar estas otras técnicas, sus requerimientos, ventajas que podrían aportar en cada caso, viabilidad de imprimir este material debido a sus propiedades...

5. Bibliografía

1. C. Jeffrey Brinker, George W., "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Inc. Scherer (1990).
2. Pélagie Declerck, "Synthesis and technological processing of hybrid organic-inorganic materials for photonic applications"; Julius-Maximilians Universität Würzburg (2010).
3. M. Sangermano et al, "Preparation and characterization of hybrid nanocomposites coatings by photopolymerization and sol-gel process", Polymer Volume 46, Issue 25, 2005, 11241-11246.
4. Céline Croutxé-Barghorn et al., "Macroporous organosilica films via a template-free photoinduced sol-gel process", J. Mater. Chem., 2010,20, 9104-9112.
5. Wenxiu Que, X. Hu, J. Zhou, "Sol-gel fabrication of GeO₂/ormosils organic-inorganic hybrid material channel waveguides", Thin Solid Films 1/2005; 484:278-282.
6. Wenxiu Que and X. Hu, "Sol-Gel Derived Titania/ γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane and Methyltrimethoxysilane Hybrid Materials for Optical Waveguides", J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 10/2003; 28(3):319-325.
7. J. V. Crivello et al, "Cationic Photopolymerization of ambifunctional monomers", Macromol. Symp. 95, 79-89 1995.
8. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Triarylsulfonium salts as photoinitiators of free radical and cationic polymerization", J. of Pol. Sci. Pol. Letters vol 17 759-764 1979.
9. J. V. Crivello, "Cationic Polymerization-Iodonium and sulfonium salt photoinitiators", Adv. In Pol. Sci. 62 1984.
10. Céline Croutxé-Barghorn, "Bridged polysilsesquioxane films via photoinduced sol-gel chemistry", New journal of chem. 2010, 34, 1068-1072.
11. R. Houbertz et al., "Inorganic-Organic hybrid polymers for Information Technology: from planar technology to 3D nanostructures", Adv. Eng. Mat. 2003 5, Nº 8.
12. Marco Sangermano et al., "Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite Coatings by Cationic UV-Curing and the Sol-Gel Process of a Vinyl Ether Based System", Macromol. Mater. Eng. 2007, 292, 634-640.
13. Chang H., Kim Y., "UV-LIGA for high aspect ratio structure using stress barrier and C-shaped etch hole", Sensors and Actuators A: Physical, Volume 84, Issue 3, 1 September 2000, Pages 342-350.
14. R. Müller et al., "SU8 polymer materials used in integrated optic microsystems", Opt. and Adv. Mat. – Rapid Communications, Vol. 4, No. 2, February 2010, p. 228 - 233.
15. Lorenz H. et al., "Mechanical characterization of a new high-aspect-ratio neat UV-photoresist", Microelectronic Engineering, Volumes 41-42, March 1998, Pages 371-374.
16. K. Gut and S. Drewniak, "The Waveguide Structure Based on the Polymer SU8 on a SiO₂/Si Substrate", Acta Physica Polonica, Nov2011, Vol. 120 Issue 5, p630.
17. Wenxiu Que et al., "Sol-gel fabrication of GeO₂/ormosils organic-inorganic hybrid material channel waveguides", Thin Solid Films, Volume 484, Issues 1-2, 22 July 2005, Pages 278-282.
18. John R. Vig, "UV/Ozone cleaning surfaces", Parts, Hybrids, and Packaging, IEEE Transactions on Volume: 12, Issue: 4.

19. Chongfei Xin et al., "Effects of polysiloxane doping on transmittance and durability of sol-gel derived antireflective coatings for photovoltaic glass", *Solar Energy*, Volume 86, Issue 11, November 2012, Pages 3345-3352.
20. Om Prakash Parida and Navakant Bhat, "Characterization of optical properties of SU8 and fabrication of optical components", *ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics*.
21. A. Chemtob et al., "Simultaneous sol-gel and anionic photopolymerization of 3-(glycidylpropyl)trimethoxysilane via photobase catalysis", *New J. Chem.*, 2011, 35, 1803-1808.
22. M. Ivankovi, "Preparation and properties of organic-inorganic hybrids based on poly(methylmethacrylate) and sol-gel polymerized 3-glycidyoxypropyltrimethoxysilane", *Polymer*, Volume 50, Issue 12, 5 June 2009, Pages 2544-2550.
23. J. Macan, "Influence of hydrolysis conditions on curing and properties of an epoxy-silane based hybrid material", 11th Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB '06.
24. A.T. Al-Halhouli, "Nanoindentation testing of SU-8 photoresist mechanical properties", *Microelectronic Engineering*, Volume 85, Issues 5-6, May-June 2008, Pages 942-944.
25. Fischer-Cripps, "Nanoindentation", Springer (2011).
26. Raquel Alicante, "Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no lineal en azopolímeros cristal líquido", Universidad de Zaragoza (2011).
27. N. Valles Villarreal y H. Márquez, "Análisis de birrefringencia modal en guías de onda ópticas planares de índice de gradiente obtenidas mediante la difusión de iones de cobre en vidrio", *Revista Mexicana de Física* 43, No. 6 (1997) 981-994.