INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e
polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos**

JEDAÍAS TEÓFILO PEREIRA JÚNIOR

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e
polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

JEDAÍAS TEÓFILO PEREIRA JÚNIOR

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi**

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

PEREIRA JÚNIOR, J. T. ***Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos***. 2019. 95 p.
Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pereira Júnior, Jedaías Teófilo
Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos / Jedaías Teófilo Pereira Júnior; orientador Wagner de Rossi. -- São Paulo, 2019.
95 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. laser. 2. femtossegundo. 3. ablação. 4. poliestireno. 5. PDMS. I. Rossi, Wagner de, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Jedaías Teófilo Pereira Júnior

Título: Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Data: 18 / 06 / 2019

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Wagner de Rossi_____.

Instituição: IPEN_____ Julgamento: Aprovado_____.

Prof. Dra.: Luciana Reyes Kassab_____.

Instituição: POLI - USP_____ Julgamento: Aprovado_____.

Prof. Dr.: José Roberto Berretta_____.

Instituição: CTM - SP_____ Julgamento: Aprovado_____.

Dedico este trabalho a Deus, minha esposa
Patrícia, meus filhos Rebeca e Jônatas e aos
meus pais Theo e Tercília.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pela vida, pelo cuidado comigo e como me conduziu até este momento.

À minha amada esposa Patrícia, pelo amor, sacrifício, incentivo, orações, bilhetes e por sempre cuidar do nosso lar.

Aos meus filhos Rebeca e Jônatas, pela alegria que me proporcionaram.

Aos meus pais Theo e Tercília, por me ensinarem o caminho por onde andar.

A toda a minha família, por todo o carinho e apoio que recebi.

Ao meu amigo Luis Eduardo, por todos os conselhos, sem os quais eu não estaria concluindo esta etapa da minha vida neste momento.

Ao Vadinho e Priscila, pelo escritório para a concentração nos estudos em diversos momentos cruciais.

A todos os meus amigos, pelo suporte oferecido neste período, em especial ao Bruno, Nenê, Ito, Walter e Vera.

Ao SENAI, por ter aberto esta oportunidade em parceria com o IPEN.

Aos meus superiores, senhores Izidoro, Fábio, Carlos, Saluti, Irineu e Martareli, da Escola SENAI de Bragança Paulista, que me deram todas as condições para o desenvolvimento do curso.

Aos meus colegas de trabalho, em especial ao professor William Lírio, por me falar deste programa de mestrado, e aos professores Guilherme, Jorge, Régis e Wagner, por assumirem minhas aulas quando eu estive ausente.

Ao IPEN, por toda a infraestrutura para o desenvolvimento deste projeto.

Ao CLA, pela disponibilidade de laboratórios e equipamentos.

A todo o pessoal do CLA, sempre tão solícito, em particular aos colegas Antônio e Paulo, que tanto me ajudaram nos experimentos.

Ao Dr. Wagner de Rossi, em especial, pela orientação, ensino, inúmeras correções e por fazer com que a conclusão deste trabalho fosse possível.

RESUMO

PEREIRA JÚNIOR, J. T. Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos. 2019. 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Através da aplicação de microusinagem com laser de femtossegundos é possível fazer ablação de cavidades com precisão de poucos μm . Se comparado com o processo de litografia, por exemplo, apresenta algumas vantagens como poder ser aplicada em praticamente qualquer tipo de substrato e utilizar tecnologia simples de usinagem assistida por computador para a geração de perfis de duas ou três dimensões. O objetivo deste trabalho foi estudar estratégias e parâmetros com laser de femtossegundos para ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano (PDMS), de forma a afetar o mínimo possível as características das regiões adjacentes à usinagem. Como exemplos de aplicações, temos o primeiro material que tem sido texturizado para cultura controlada de células do coração e o segundo que faz parte da estrutura de certos circuitos microfluídicos. A fim de se fazer um levantamento dos limiares de ablação destes materiais, foram utilizadas as técnicas *D-Scan* e regressão de diâmetro. Diversos traços foram realizados variando-se as velocidades de deslocamento da amostra. Com isso, foram analisados os efeitos de incubação e a relação da sobreposição de pulsos com a largura dos traços criados. Por fim foram incluídos incrementos laterais entre os traços, obtendo-se uma área ablacionada. Procurou-se variar a frequência dos pulsos nos experimentos para investigar o aparecimento de um possível efeito térmico com diferentes intervalos de tempo entre pulsos consecutivos. Foram conseguidos parâmetros em que é possível realizar a ablação de pontos, traços e superfícies sem aparente fusão do material. Porém observou-se que o aspecto do perfil ablacionado não tem a tendência de ficar liso e uniforme. Os resultados demonstram a enorme variedade de combinações e parâmetros que podem ser obtidos com a técnica de microusinagem com laser de femtossegundos e favorecem o estudo do processamento destes polímeros.

Palavras-chave: laser, femtossegundo, ablação, poliestireno, PDMS.

ABSTRACT

PEREIRA JÚNIOR, J. T. Desenvolvimento de processos de ablação dos polímeros poliestireno e polidimetilsiloxano com lasers de pulsos ultracurtos. 2019. 95 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Through the use of femtosecond laser micromachining, it is possible to ablate cavities with accuracy in the order of a few micrometers. Compared with lithography process, for example, it has some advantages such as being able to be applied to virtually any type of substrate and using simple computer assisted machining technology for the generation of two or three dimensional profiles. The objective of this work was to study strategies and parameters with femtosecond lasers for the ablation of polystyrene and PDMS polymers, in order to affect, as little as possible, the characteristics of these materials. As examples of applications, the first material has been textured for controlled culture of heart cells and the second is used in microfluidic circuits. In order to find out the ablation thresholds of these materials, the *D-Scan* technique and diameter regression were used. Several traces were performed by varying the sample displacement velocities. Thus, the effects of incubation and the relation of the overlapping of pulses with the width of the traces created were analyzed. Finally, lateral increments were included between the traces, obtaining an ablated area. It was attempted to vary the pulse frequency in the experiments to investigate the appearance of a possible thermal effect with different time intervals between consecutive pulses. Parameters were obtained in which it is possible to perform the ablation of points, traces and surfaces without apparent melting of the material. However, it has been observed that the aspect of the ablated profile does not tend to be smooth and uniform. The results demonstrate the enormous variety of combinations and parameters that can be obtained with the femtosecond laser micromachining technique and favor the study of the processing of these polymers.

Keywords: laser, femtosecond, ablation, polystyrene, PDMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - À esquerda, microscopia eletrônica de varredura de células SP16 alinhadas ao longo dos sulcos de 10 μm de largura por 3 μm de profundidade feitas em silicone com técnica de litografia. À direita, conjunto microfluídico completo montado sobre plataforma de alumínio.	17
Figura 2 - Interações de pulsos de laser longos (esquerda) e ultracurtos (direita) com a matéria.	22
Figura 3 - Representação do limiar de ablação e calor acumulado. À direita foi feita uma representação da vista de topo.	27
Figura 4 - Representação sobre os efeitos do calor acumulado em folha de material perfurado.....	28
Figura 5 - Deslocamento vertical versus potência média de folhas de materiais de 50 μm	28
Figura 6 - Deslocamento vertical de uma folha de aço de 10 μm aço versus taxa de repetição com potência média constante.	29
Figura 7 - Cintura do feixe (local onde o raio do feixe é menor).	30
Figura 8 - Representação de diferentes sobreposições de pulsos N	30
Figura 9 - <i>Laser Induced Periodic Surface Structures</i> (LIPSS) em uma cratera ablacionada em filme de NiCr à esquerda e em uma superfície de aço à direita	32
Figura 10 - À esquerda o esquema do método <i>D-Scan</i> e à direita o perfil gravado na superfície da amostra pelo movimento diagonal da posição da cintura do feixe.	33
Figura 11 - Limiar de ablação (F_{th}) em função do número de pulsos sobrepostos (N) obtido na execução dos traços no aço AISI 1045 nas larguras temporais de 25, 80 e 125 fs em regime de baixa fluência.....	34
Figura 12 - Monômero do poliestireno	36
Figura 13 - Monômero do polidimetilsiloxano.....	37
Figura 14 - Sistema laser instalado no CLA do IPEN-SP.	39
Figura 15 - Estratégias testadas para ablação de cavidades. Do lado esquerdo, estratégia em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.....	41

Figura 16 - Imagem obtida no microscópio de traços <i>D-Scan</i> em poliestireno. Energia 42,1 μJ , taxa de repetição 4 kHz e avanços 30, 10, 5, 2 e 1 mm/s (ordenado de baixo para cima). Laboratório T ³	43
Figura 17 - Micrografia obtida por MEV de traços <i>D-Scan</i> no poliestireno. Energia 42,1 μJ , taxa de repetição 4 kHz e avanço 30 mm/s. Laboratório T ³	44
Figura 18 - Micrografia obtida por MEV de traços <i>D-Scan</i> no poliestireno. Energia de 40,6 μJ e frequência de 500 Hz. Laboratório T ³	44
Figura 19 - Micrografia obtida por MEV de traços <i>D-Scan</i> no poliestireno. Fluência 17,7 J/cm^2 , frequência 1000 Hz e Ns 1, 4, 16, 64 e 256 (ordem de cima para baixo).....	47
Figura 20 - Micrografia obtida por MEV do centro de um traço <i>D-Scan</i> no poliestireno. Fluência 17,7 J/cm^2 , frequência 1000 Hz e N 64.	47
Figura 21 - Micrografia obtida por MEV de traços <i>D-Scan</i> no PDMS. Fluência 10,9 J/cm^2 , frequência 1000 Hz e Ns 1, 4, 16, 64 (ordem de cima para baixo).	48
Figura 22 - Micrografia obtida por MEV. Técnica de regressão de diâmetro no poliestireno. Influência do número de pulsos sobrepostos e fluência no diâmetro dos furos ablaçionados.	49
Figura 23 - Trecho do programa utilizado para a execução da matriz com diferentes pulsos sobrepostos - Ns de 1 a 8.....	50
Figura 24 - Diâmetro ao quadrado dos furos em função da fluência. N 2048. Regimes de baixa e alta fluência no poliestireno.	50
Figura 25 - Micrografia obtida por MEV de pulsos com N 2048 e fluências de 1,1, 1,6, 2,6, 4,3, 6,6, 10,4, 16,8, 24 e 40,6 J/cm^2 no poliestireno.....	51
Figura 26 - Diâmetro dos furos ao quadrado em função da fluência para diferentes Ns (1 a 2048). Regime de alta fluência no poliestireno.	52
Figura 27 - Fluência de limiar de ablação do poliestireno para diferentes Ns. Regime de alta fluência.....	52
Figura 28 - PDMS. Diâmetro ao quadrado em função da fluência. N 2048. Regimes de baixa e alta fluência.	54
Figura 29 - Diâmetro dos furos ao quadrado em função da fluência para diferentes Ns (1 a 2048). Regime de alta fluência no PDMS.	55
Figura 30 - Fluência de limiar de ablação do PDMS para diferentes Ns. Regime de alta fluência.	55
Figura 31 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no poliestireno. Fluência 4,2 J/cm^2	57

Figura 32 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no poliestireno. Fluência 3,1 J/cm ²	58
Figura 33 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no PDMS. Fluência 10,4 J/cm ²	59
Figura 34 - Micrografia obtida por MEV. Variação da sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Fluência 8,3 J/cm ² . Frequência 1000 Hz.....	61
Figura 35 - Influência da sobreposição de pulsos na largura dos traços em poliestireno. Fluência 8,3 J/cm ² e frequência 1000 Hz.	62
Figura 36 - Micrografia obtida por MEV. Variação da frequência e sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Fluência 3,1 J/cm ²	63
Figura 37 - Micrografia obtida por MEV. Variação da fluência e sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Frequência 1000 Hz.	64
Figura 38 - Análise transversal de imagem obtida por perfilometria óptica de traços realizados com fluências 16,8, 27,2 e 40,6 J/cm ² e frequência 1000 Hz. À esquerda, traços executados com sobreposição de pulsos N 256 e, à direita com, com N 64.	65
Figura 39 - Análise longitudinal de imagem obtida por perfilometria óptica de traços realizados com fluência 40,6 J/cm ² e frequência 1000 Hz. À esquerda, traços executados com sobreposição de pulsos N 256 e, à direita com, com N 64.	66
Figura 40 - Imagem obtida por OCT passando pelo centro de traços executados com diferentes Ns e fluência fixada em 40,6 J/cm ² . Frequência 1000 Hz.	66
Figura 41 - Influência da sobreposição de pulsos no poliestireno. Fluência 16,8 J/cm ² e frequência 1000 Hz. Do lado esquerdo, a variação na largura dos traços e, do lado direito, a variação da profundidade.....	67
Figura 42 - Efeitos da fluência no poliestireno. N 256 e frequência 1000 Hz. Do lado esquerdo, a variação na largura dos traços e, do lado direito, a variação da profundidade.....	68
Figura 43 - Micrografia obtida por MEV. Variação da fluência e sobreposição de pulsos em traços no PDMS. Frequência 200 Hz.	69
Figura 44 - Imagem obtida por perfilometria óptica de um traço ablacionado em PDMS utilizando fluência 28,1 J/cm ² , N 7,0 e frequência 200 Hz.	70
Figura 45 - Influência da sobreposição de pulsos na largura dos traços em PDMS. Fluência 28,1 J/cm ² e frequência 200 Hz.	71
Figura 46 - Influência da sobreposição de pulsos na profundidade dos traços em PDMS. Fluência 28,1 J/cm ² e frequência 200 Hz.	72

Figura 47 - Efeitos da fluência sobre a largura dos traços em PDMS. N 1,4 e frequência 200 Hz.....	73
Figura 48 - Efeitos da fluência sobre a profundidade dos traços em PDMS. N 1,4 e frequência 200 Hz.....	73
Figura 49 - Cavidade ablacionada em poliestireno de 500 μm x 30 μm . Frequência 1000 Hz, fluência 5,2 J/cm ² e N 1,7.....	74
Figura 50 - Cavidade ablacionada em poliestireno. Fluência de 40,6 J/cm ² , N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 5 μm . Imagens obtidas no microscópio antes (à esquerda) e depois (à direita) da limpeza com ultrassom.	75
Figura 51 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 100 μm ablacionadas em poliestireno. Fluência de 10,4 J/cm ² , frequência 1000 Hz e incremento lateral de 1 μm . Do lado esquerdo, sobreposição de pulsos N 16. Do lado direito, N 64.....	76
Figura 52 - Vista lateral esquerda de cavidades quadradas de 200 μm ablacionadas em poliestireno. N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 5 μm . Do lado esquerdo, fluência de 10,4 J/cm ² . Do lado direito, fluência de 40,6 J/cm ²	77
Figura 53 - Vista lateral esquerda de cavidades quadradas de 200 μm ablacionadas em poliestireno. Fluência 40,6 J/cm ² , N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 10 μm . Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.....	78
Figura 54 - Imagem obtida por perfilometria óptica de área ablacionada em PDMS. Fluência 6,9 J/cm ² e N 16. Do lado esquerdo 1000 Hz e do lado direito 10000 Hz.	79
Figura 55 - Micrografia obtida por MEV de área ablacionada em PDMS. Fluência 6,9 J/cm ² e N 16. Do lado esquerdo 1000 Hz e do lado direito 10000 Hz.....	79
Figura 56 - Ablação de área em PDMS. Fluência 6,9 J/cm ² , frequência 10000 Hz e N 250. Do lado esquerdo, micrografia obtida por MEV e, do lado direito, imagem obtida por perfilometria óptica.....	80
Figura 57 - Imagem obtida por OCT da seção transversal das áreas ablacionadas com diferentes frequências e Ns. Fluência 6,9 J/cm ²	81
Figura 58 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. Fluência de 29 J/cm ² , frequência 1000 Hz e incremento lateral de 1 μm . Do lado esquerdo, sobreposição de pulsos N 4. Do lado direito, N 16.....	82
Figura 59 - Micrografia obtida por MEV de traços feitos em PDMS. N 256 e frequência 1000 Hz. Fluências de 43,7, 67,6 e 113,4 J/cm ² (ordenado de baixo para cima)...83	

Figura 60 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. N 4, frequência 1000 Hz. Incremento lateral de 5 μm . Do lado esquerdo, fluência de 29 J/cm^2 . Do lado direito, fluência de 44 J/cm^2	83
Figura 61 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. Fluência 44 J/cm^2 , N 16, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 5 μm . Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.....	84
Figura 62 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. Fluência 44 J/cm^2 , N 16, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 10 μm . Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.....	85
Figura 63 - Traço <i>D-Scan</i> no poliestireno. Fluência 17,7 J/cm^2 , frequência 1000 Hz e destaque para o traço N 64. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica paralela ao sentido do traço e, do lado direito, imagem obtida por OCT.....	87
Figura 64 - Traços D-Scan no PDMS. Fluência 10,9 J/cm^2 , frequência 1000 Hz. Destaque para o traço N 16. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica paralela ao sentido do traço e, do lado direito, imagem obtida por OCT.....	88
Figura 65 - Ablação de áreas em PDMS. Fluência 6,9 J/cm^2 , frequência 10000 Hz e N 4. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica e, do lado direito, imagem obtida por OCT.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μJ - microjoules, 23

CLA - Centro de Laser e Aplicações, 17

D-Scan - Varredura diagonal, 34

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 17

fs - femtosegundos, 23

F_{th} - Fluência de limiar de ablação, 19

InCor - Instituto do Coração, 17

kHz - kilohertz, 23

laser - *light amplification by stimulated emission of radiation*, 16

LIPSS - *laser induced periodic surface structures*, 32

MEV - Microscopia eletrônica de varredura, 42

MHz - megahertz, 23

mJ - milijoules, 23

N - Número de pulsos sobrepostos, 19

nm - nanômetros, 23

OCT - *optical coherence tomography*, 43

PDMS - Polidimetilsiloxano, 17

TEM - *transverse electro-magnetic*, 34

Ti - Titânio, 23

Yb - Itérbio, 23

ZAC - Zona afetada pelo calor, 16

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	Processos de manufatura de polímeros para circuitos microfluídicos	20
3.2	Fundamentos da usinagem com laser de femtossegundos (fs)	21
3.2.1	Laser pulsado	21
3.2.2	Ablação com Laser de Pulsos Ultracurtos	23
3.2.3	Baixa e alta razão de aspecto	25
3.2.4	Calor residual devido a altas taxas de repetição	26
3.2.5	Efeito de incubação	29
3.2.6	Limitações	31
3.3	Técnica <i>D-Scan</i>	32
3.4	Polímeros	35
3.4.1	Poliestireno.....	35
3.4.2	Polidimetilsiloxano (PDMS).....	36
3.5	Ablação de Polímeros	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Determinação da fluência de limiar de ablação	43
5.1.1	D-Scan no Poliestireno.....	43
5.1.2	D-Scan no PDMS	48
5.1.3	Método de regressão de diâmetro - Poliestireno	48
5.1.4	Método de regressão de diâmetro - PDMS	54
5.2	Influência da taxa de repetição	57
5.3	Execução e análises de traços	59
5.3.1	Poliestireno - variação da sobreposição de pulsos	59
5.3.2	Poliestireno - variação da frequência e sobreposição de pulsos	62
5.3.3	Poliestireno - variação da fluência e sobreposição de pulsos	64
5.3.4	PDMS - variação da fluência e sobreposição de pulsos.....	68

5.4	Execução de cavidades	74
5.4.1	Cavidades em poliestireno	74
5.4.2	Cavidades em PDMS	78
5.4.3	Melhores parâmetros encontrados	86
5.5	Outras observações - Danos abaixo da superfície.....	87
6	CONCLUSÕES	90
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, diversas aplicações do cotidiano estão utilizando dispositivos com dimensões reduzidas. Assim, os componentes e detalhes estão cada vez menores, seja nas áreas da informática, eletrônica, mecânica, medicina etc. Em alguns casos, a preocupação está relacionada com os aspectos microscópicos da superfície ou até mesmo com a estrutura molecular do material. Então, muitos processos estão sendo desenvolvidos nesta direção, sendo que a microusinagem vem sendo cada vez mais utilizada para atender esta demanda de trabalho.

Um método que vem ganhando espaço é o de microusinagem com laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) de pulsos ultracurtos [1]. Com ele é possível fazer a ablação de cavidades na ordem de poucos micrometros, tanto na largura como na profundidade. Se comparado com o processo de litografia, por exemplo, apresenta algumas vantagens como poder ser aplicado em praticamente qualquer tipo de substrato, ser sem contato, programável e preciso [2].

Na utilização de lasers com pulsos curtos (ps a ms), os materiais sofrem bastante com os efeitos deste processo, já que uma grande área próxima ao feixe é afetada com o calor, surgindo defeitos como rebarbas [3], fusão e perda das propriedades iniciais.

Porém, com a utilização do laser de pulsos ultracurtos (menor que picossegundo, femtossegundo), a duração do pulso é menor que o período de vibração térmica da estrutura. Assim, os elétrons que absorvem a energia do feixe laser, são aquecidos e ejetados antes que este calor se propague à volta da região irradiada. Para esta condição foi atribuído o nome de ablação a frio [4]. E como resultado, há a eliminação ou diminuição drástica da zona afetada pelo calor [5][6] (ZAC), a diminuição da alteração das propriedades e resultando, com isso, em uma melhora no acabamento do perfil usinado. Por estas características, qualquer material pode ser processado, como metais e dielétricos, por exemplo.

Os polímeros, no entanto, apresentam desafios maiores em sua ablação. Com baixos coeficientes de difusão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados a outros materiais, eles apresentam uma maior dificuldade na redução ou eliminação da fusão. Estas condições também acabam prejudicando a remoção de material de dentro do perfil

ablacionado, o controle do perfil usinado e a obtenção de uma usinagem com bom acabamento superficial. Desta forma, este trabalho se propõe a discutir sobre os processos e parâmetros para uma possível redução destes problemas.

Além do mais, o estudo da ablação de polímeros, sobretudo dos biodegradáveis, é de grande importância, pois são materiais promissores para utilização em larga escala e vêm sendo crescentemente aplicados na área médica [7]. Dois materiais, em particular, são focos deste estudo: o poliestireno e o polidimetilsiloxano (PDMS).

O poliestireno vem sendo objeto de um estudo em colaboração com o Instituto do Coração (InCor) do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da USP. Estão sendo usinadas estruturas micrométricas em placas de cultura feitas com este material com o objetivo de se conseguir o alinhamento de células do coração e, com isso, a produção de um músculo cardíaco [8].

Já o PDMS serve como elemento de vedação de circuitos microfluídicos, que estão sendo desenvolvidos pelo grupo de lasers do Centro de Laser e Aplicações (CLA) do IPEN, como tema principal do projeto temático número 2013/26113-6 da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo). Ele também é utilizado em válvulas e microbombas destes circuitos, e serve de elemento de ancoragem para antígenos em circuitos de ensaios tipo ELISA. Futuramente, pretende-se utilizar este material também para o alinhamento de células do coração e colocação “in vivo”, conjuntamente com o músculo desenvolvido. Exemplos dessas aplicações podem ser vistos na Figura 1.

Figura 1 - À esquerda, microscopia eletrônica de varredura de células SP16 alinhadas ao longo dos sulcos de 10 μm de largura por 3 μm de profundidade feitas em silicone com técnica de litografia. À direita, conjunto microfluídico completo montado sobre plataforma de alumínio.

Fonte: [9] e [10]

Por isso, é de fundamental importância a obtenção de estruturas usinadas com exatidão, ou seja, de modo que as formas e dimensões fiquem dentro do que foi predefinido. Também é necessário que estas estruturas apresentem um bom acabamento superficial e que ainda estejam com a menor degradação possível das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas na vizinhança da área processada.

Este trabalho pretende agregar ao estudo da microusinagem desses dois materiais com lasers de pulsos ultracurtos, trazendo discussões sobre os parâmetros utilizados em sua ablação e apresentando resultados práticos, tendo em vista a escassez, até o momento, desse conteúdo na literatura.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi identificar parâmetros para o processo de ablação dos polímeros poliestireno e PDMS com lasers de pulsos ultracurtos, que apresentassem um bom resultado no controle do perfil usinado, no aspecto superficial e na redução ou eliminação de fusão na área irradiada.

Para isso, os objetivos específicos foram:

1. Determinação de F_{th} (fluência de limiar de ablação) e obtenção das regiões para os regimes de baixa e alta fluência, em função de N (número de pulsos sobrepostos).
2. Análise dos parâmetros de processo para a produção de furos, traços e cavidades.
3. Produção e análise de cavidades com dimensões e acabamento controlados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Processos de manufatura de polímeros para circuitos microfluídicos

Para a fabricação de circuitos microfluídicos (ou aplicações semelhantes) vários processos podem ser utilizados, como, por exemplo, micro moldagem, litografia suave, e ablação a laser, cada um deles com suas vantagens e desvantagens [11].

A moldagem por injeção já é um processo consolidado na indústria para a produção em larga escala de diversos objetos de uso comum, geralmente em materiais poliméricos. Porém, sua aplicação demanda equipamentos complexos, tempo e custo para a fabricação de matrizes [7].

A litografia suave, termo originado em 1998 [12], inclui moldagem de réplicas usando materiais elastoméricos, como o PDMS, e utiliza para a fabricação do molde uma máscara produzida com fotolitografia. Devido à alta resolução das máscaras fotolitográficas, permite a fabricação de microcanais retangulares [13] com poucos nanômetros, bem como geometrias complexas [7].

Esta técnica apresenta processamento rápido, reutilização dos modelos e design de sistemas tridimensionais contínuos e complexos. Por outro lado, ela é restrita a alguns tipos de materiais, não é facilmente aplicável a superfícies curvas e exige altos custos operacionais [14].

Uma alternativa para a não utilização de moldes e máscaras é a ablação direta com laser. Este método conveniente, barato e biocompatível permite gerar micropadrões diretamente no material formando microestruturas complexas. Pode ser aplicado a uma infinidade de materiais e é bastante útil na pesquisa e testes, pois reduz tempo de fabricação e economiza recursos [15].

Os diferentes processos precisam ser avaliados e escolhidos com base em alguns critérios, como tempo, custo e facilidade de operação. Destacando a questão da aplicação, um processo poderá ser mais recomendado para a pesquisa e práticas acadêmicas enquanto outro for mais indicado para a produção em escala industrial [16].

3.2 Fundamentos da usinagem com laser de femtossegundos (fs)

3.2.1 Laser pulsado

A irradiação de um material com um feixe laser contínuo gera um acúmulo muito grande de calor na vizinhança do ponto focal. Com o objetivo de diminuir este problema são utilizados lasers pulsados. No entanto, a largura temporal do pulso também é um fator importante a ser considerado.

Pulsos de duração entre milissegundos e microssegundos são classificados como pulsos longos e, geralmente, causam os mesmos efeitos maléficos de um feixe laser contínuo, como uma grande zona termicamente afetada pelo calor (ZAC) e derretimento do material através das bordas do perfil usinado, o que prejudica a precisão e o aspecto superficial. Este problema ainda pode ser minimizado pela utilização de pulsos na ordem de nanossegundos a picossegundos, chamados de lasers curtos, obtidos pelo chaveamento *Q-switching* [17].

Com a absorção de luz laser, os elétrons do material irradiado podem chegar a milhares de graus. Dependendo do tempo desta interação, os elétrons e a rede buscam o equilíbrio térmico, fazendo com que o material aqueça e expanda. Mesmo com a utilização de pulsos curtos, é possível ocorrer o aquecimento, fusão, evaporação ou sublimação do material. Além disso, o excesso de calor propaga-se para uma região próxima, que pode ser muito maior que o ponto focado, criando uma ZAC e alterando as propriedades do material.

3.2.1.1 Laser de Pulsos Ultracurtos

Com a utilização de osciladores *mode-locking* [18], foi possível a obtenção de pulsos na ordem de dezenas de femtossegundos (10^{-15} s) [20], chamados de pulsos ultracurtos. O surgimento dos lasers com esta largura temporal trouxe vantagens em relação aos lasers de pulsos mais longos, porque sua duração é menor que o período de vibração térmica da rede cristalina. Desta forma, a maior parte da energia absorvida pelos elétrons é ejetada juntamente com eles antes de ser transferida para os íons.

A ejeção destes elétrons causa um desequilíbrio da distribuição eletrônica, provocando um acúmulo de íons positivos e uma repulsão explosiva destes, processo este conhecido como explosão Coulombiana.

Assim, parte do material é removida por esta explosão, a região focalizada é praticamente toda vaporizada [4] e pouco ou nenhum calor é envolvido no processo [1], ocorrendo a chamada ablação a frio. Na Figura 2 é apresentada uma comparação entre os efeitos da interação do laser de pulsos curtos e ultracurtos com a matéria.

Figura 2 - Interações de pulsos de laser longos (esquerda) e ultracurtos (direita) com a matéria.

Fonte: Adaptado de [6]

Percebe-se que a utilização de pulsos ultracurtos resulta em uma superfície mais limpa, no aumento na precisão de fabricação (escala nanométrica) e na diminuição ou quase eliminação da ZAC, preservando as propriedades do material. Isto ampliou as possibilidades de utilização desta tecnologia em diversas áreas do conhecimento de micro e nanotecnologia e permitiu que, mesmo materiais delicados e sensíveis ao calor, pudessem ser processados [21].

Os avanços tecnológicos têm trazido o laser fs mais perto da utilização industrial, indo além da área de pesquisa acadêmica.

Algumas características que favorecem sua aplicação são [4]:

- Corte, perfuração e texturização sem rebarbas;
- Processamento de materiais sensíveis ao calor ou com propriedades magnéticas;
- Ablação camada a camada para estruturas 2,5D;
- Pós-processamento de microestruturas pré-fabricadas;
- Uso de camadas sacrificiais sem afetar o substrato;
- Estruturação seletiva de filme fino para aplicações em sensores;
- Escrita e estruturação em vidro.

3.2.2 Ablação com Laser de Pulsos Ultracurtos

Atualmente, os lasers de pulsos ultracurtos mais utilizados para ablação dos materiais são Ti:Safira (titânio) e Yb:fibra (itérbio).

Os lasers de titânio podem fornecer pulsos de algumas dezenas de femtossegundos, centrados em 800 nm (nanômetros), com energias da ordem de mJ, e taxas de repetição acima de poucos kHz [1].

Já os lasers baseados em itérbio geram pulsos centrados em 1030 nm e podem operar com taxas de repetição na ordem de MHz (megahertz), embora com pulsos mais longos (centenas de femtossegundos). Estes lasers permitem, assim, o aumento da velocidade de usinagem, porém, com energia limitada a poucos μJ (microjoules).

As características dos pulsos ultracurtos, para a ablação de sólidos, são energias em torno de poucos a centenas de microjoules e pulsos com duração temporal entre 20 e 500 fs. Quando focalizados em diâmetros da ordem de poucos microns (μm) podem gerar intensidades extremamente altas, da ordem de 10^{16} a 10^{18} W/cm^2 .

O principal parâmetro para a ablação de um material é a fluência, ou densidade de energia, que representa a energia dividida por área (J/cm^2). Então, um dado importante a ser conhecido é a fluência de limiar de ablação, isto é, o mínimo valor de fluência para qual um dano físico é observado. Este limiar será influenciado por diversos fatores como número de pulsos sobrepostos (N), acúmulo de calor e defeitos na estrutura do material [22].

Dependendo da energia do pulso, podem ser identificados dois tipos de ablação: de baixa fluência e de alta fluência [1].

Até o limite da fluência de transição ocorre o regime de baixa fluência, também chamado regime óptico, em que a taxa de extração de material por pulso apresenta uma dependência linear em relação ao logaritmo da fluência. Neste regime, uma camada superficial muito fina é arrancada do material e os efeitos térmicos são minimizados ou inexistentes.

Em não metais, predomina o efeito Coulomb [1] na baixa fluência. A explosão Coulombiana ocorre devido à emissão fotoelétrica, onde elétrons são ejetados, criando uma nuvem de carga negativa acima da superfície e deixando a superfície irradiada com acúmulo de carga positiva. Então, a força de repulsão entre os íons positivos e a de atração destes com a nuvem eletrônica, excede a força de ligação da rede, resultando na desintegração de uma camada da superfície.

Nos metais, com as intensidades dos feixes utilizados atualmente, não ocorre a explosão Coulombiana devido à mobilidade dos elétrons.

No regime de alta fluência, ou regime térmico, a fluência está muito acima do limiar e a dependência linear da taxa de ablação continua, mas com uma inclinação maior. Neste regime os efeitos térmicos se tornam mais importantes, existe energia suficiente para a mudança de fase e, então, uma grande quantidade de material é aquecida, fundida e ejetada [23] de uma forma explosiva (explosão de fase), arrancando grandes quantidades de material. Neste regime, portanto, a eficiência de extração de material é maior, contudo, os efeitos térmicos também são mais pronunciados.

Para todas as classes de materiais, a principal diferença entre os dois regimes de ablação é que na alta fluência o ZAC é bem maior e há fusão na região de interação. Desta forma, o material restante quando resfriado, pode apresentar características físicas diferentes dos materiais originais, gerar rebarbas e prejudicar o aspecto da superfície irradiada.

Estas deficiências no processo, contudo, são de dimensões muito pequenas (centenas de nanômetros) e podem ser toleradas para a maioria das aplicações. Por ser térmico, é claro que a alta fluência gera um processo mais eficiente e frequentemente é utilizado no processamento com pulsos de femtossegundos.

A ablação por pulsos ultracurtos pode ser aplicada às diversas classes de materiais, como metais e dielétricos, sabendo-se que o limiar de fluência de ablação é diferente para cada material [24]. Nas mesmas condições, os não metais apresentam limiares de ablação maiores que os metais. Isto ocorre porque em não metais parte da energia do pulso é usada para criar os elétrons livres [1], enquanto nos metais os elétrons já circulam pela nuvem eletrônica. Além disso, um mesmo material também pode apresentar dois limiares de ablação diferentes, considerando os regimes de baixa ou alta fluência.

Durante a irradiação, a energia absorvida pelos elétrons causa uma elevação da temperatura destes a até milhares de graus, enquanto que a rede permanece, praticamente, em temperatura ambiente. Devido à curta duração do pulso, o material é ejetado por repulsão Coulombiana ou por explosão de fase. Isto acontece antes que ocorra o equilíbrio térmico e os elétrons excitados transfiram sua energia à rede. Com isso, o resultado obtido é a minimização dos efeitos térmicos na superfície ablacionada.

O modelo simplificado [25] de difusão unidimensional de duas temperaturas (*Two-Temperature Mode* - TTM), que descreve a condição de grande desequilíbrio entre as

temperaturas dos elétrons e da rede (T_e e T_i) durante a ablação com pulsos ultracurtos, pode ser expressa por [4]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(x)}{\partial x} - \gamma(T_e - T_i) + S \quad (1)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (2)$$

Onde x é a direção perpendicular à superfície alvo, $Q(x)$ o fluxo de calor, S o termo laser-fonte de aquecimento, C_e e C_i as capacidades de calor (por unidade de volume) dos elétrons e subsistemas de rede e γ o parâmetro que caracteriza a ligação elétron-rede.

3.2.3 *Baixa e alta razão de aspecto*

A microestruturação com laser de pulsos ultracurtos pode ser subdividida, de maneira grosseira, em processos de baixa razão de aspecto (largura por profundidade), e de alta razão de aspecto [4].

Os processos de baixa razão, como o corte de substratos finos, filmes finos ou texturização requerem radiações com laser de pulsos ultracurtos utilizando baixas energias e altas taxas de repetição.

Uma vantagem da microestruturação de filmes finos perto do limiar de ablação é a possibilidade de uma ablação precisa com a geração de pouco plasma em pequenas densidades de elétrons e íons. O pulso subsequente não interage significativamente com o plasma, o que diminui a energia incidente. Um plasma rarefeito também não favorece o aquecimento da superfície. Isso, portanto, permite um aumento da taxa de repetição sem alterar a qualidade da ablação. No entanto, deve-se ainda ter cuidado para que o material não sofra dilatação, porque o calor induzido pela cauda da gaussiana de radiação é localizado em uma camada fina.

Os processos de alta razão de aspecto envolvem perfuração, escavação ou corte de substratos com espessuras acima de 250 μm . Estes casos requerem uma alta fluência e menores taxas de repetição, abaixo de 150 kHz. A taxa de repetição precisa ser significativamente diminuída durante o processo para aumentar a fluência, isto porque o

plasma inibe a ablação a laser e atua como uma fonte secundária de calor, prejudicando o processo.

As propriedades ópticas do material também são alteradas pela irradiação, exigindo também a adaptação da fluência durante o processamento. Desta forma, a ablação de múltiplas camadas requer uma adaptação dinâmica do plano focal.

A remoção de grandes quantidades de material gera muitos detritos que podem, dependendo das propriedades do material, dos parâmetros do laser e do ambiente, aderirem à superfície e não permitirem sua retirada durante o processamento a laser.

Estruturas complexas 3D podem ser geradas neste processo e o material ser removido, camada por camada, com uma adaptação constante e instantânea dos parâmetros do processo.

Também pode ser utilizada uma estratégia semelhante a um desbaste e acabamento. Primeiro o material passa por uma ablação com grandes fluências, gerando estruturas ásperas. Então, a estruturação a laser de alta precisão com fluências pequenas a moderadas é usada para gerar superfícies de qualidades aceitáveis, com uma rugosidade no alcance do comprimento de onda aplicado. A rugosidade excessiva e a camada afetada pelo calor também são removidas neste último processo.

3.2.4 Calor residual devido a altas taxas de repetição

Quando um pulso atinge o material com energia suficiente para realizar a ablação, apenas determinada região central da gaussiana do feixe está acima do limiar e causa, efetivamente, a retirada de material, conforme representado na Figura 3. Fora desta região, a energia excessiva do pulso, não utilizada diretamente na ablação, é parcialmente convertida em calor e, em alguns casos, pode ser atingida a temperatura de fusão.

Figura 3 - Representação do limiar de ablação e calor acumulado. À direita foi feita uma representação da vista de topo.

Fonte: Adaptado de [4]

Fonte: Autor

Esta característica do processo é bastante prejudicial nos materiais sensíveis ao calor. Mas, por outro lado, este efeito também pode ser utilizado como fonte de calor, por exemplo, para a soldagem de vidro com pulsos de femtossegundos. Mas esta condição depende, obviamente, da relação entre a taxa de repetição utilizada, da difusividade térmica do material e sua temperatura de fusão.

Desta forma, uma alta taxa de repetição faz com que o material acumule uma grande energia e aqueça, consequentemente, afetando o substrato e causando alterações, como dilatação e deformação, como representado na Figura 4. Isto ocorre quando o calor produzido por um pulso laser não for completamente dissipado da região afetada quando da chegada do pulso seguinte.

Figura 4 - Representação sobre os efeitos do calor acumulado em folha de material perfurado.

Fonte: Adaptado de [4]

Dependendo das propriedades termomecânicas do material, essa deformação poderá ser linear ou não linear. Como pode ser visto na Figura 5, experiências mostraram [4] que o aumento da potência média na ablação de folhas finas causou uma deformação plástica linear para o silício e não linear para o aço e nylon.

Figura 5 - Deslocamento vertical versus potência média de folhas de materiais de 50 μm .

Fonte: Adaptado de [4]

Porém, mesmo mantendo-se uma potência média constante durante a irradiação e alterando-se apenas a taxa de repetição, notou-se uma flexão crescente em uma folha de aço, reforçando o efeito do calor na região fora do centro da gaussiana. O resultado pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 Figura 6 - Deslocamento vertical de uma folha de aço de 10 μm aço versus taxa de repetição com potência média constante.

Fonte: Adaptado de [4]

3.2.5 Efeito de incubação

Quando um único pulso laser ultracurto atinge uma superfície com uma fluência abaixo do seu limiar de ablação, nenhum efeito visível de dano é observado. Contudo, se um mesmo ponto receber a incidência de certo número de pulsos em sobreposição, um dano visível pode aparecer.

Isto acontece porque, embora não haja ejeção de material e mesmo com fluência abaixo do limiar de ablação, o pulso laser causa uma mudança quase imperceptível na zona atingida. Esta alteração local é produzida pela alta intensidade do campo elétrico dos pulsos laser e introduz defeitos na rede que são acumulados com a repetição de pulsos incidentes.

Estes defeitos não são totalmente conhecidos, mas, no caso de dielétricos, os principais defeitos são rearranjos atômicos com redistribuição eletrônica e a formação de centros de cor. Já no caso de metais, acredita-se que a alteração na distância interplanar seja um dos principais defeitos introduzidos [26].

Ao acúmulo irreversível destes defeitos, dá-se o nome de efeito de incubação, e quanto maior for a densidade destes defeitos, maior será a facilidade de ejeção de material e menor será o limiar de ablação. Assim, a fluência de limiar de ablação depende de N . O conhecimento destes dois parâmetros, portanto, se torna fundamental para a usinagem onde pulsos laser devem ser sobrepostos para a retirada de uma quantidade controlada de material.

No caso da produção de traços, N representa a quantidade de vezes que uma região do diâmetro da cintura do feixe laser incide sobre determinada região do material.

O diâmetro da cintura do feixe [27], representado na Figura 7, está localizado no foco e é o menor diâmetro do feixe.

Figura 7 - Cintura do feixe (local onde o raio do feixe é menor).

Fonte: Adaptado de [27]

O cálculo do diâmetro da cintura do feixe é dado por

$$D_0 = \frac{4M^2 f \lambda}{\pi D_L} \quad (3)$$

Onde D_0 é o diâmetro da cintura do feixe, M^2 é o fator de qualidade do feixe [28], f é o comprimento focal da lente, λ é o comprimento de onda e D_L é o diâmetro do feixe incidente sobre a lente.

Exemplos de traços produzidos com diferentes N s podem ser vistos na Figura 8.

Figura 8 - Representação de diferentes sobreposições de pulsos N

Fonte: Autor

Aqui, N é dado por:

$$v = \frac{D_0}{N} \cdot \frac{1}{t} = \frac{D_0}{N} \cdot f \rightarrow N = \frac{D_0 \cdot f}{v} \quad (4)$$

Onde D_0 é o diâmetro da cintura do feixe, f é a frequência (ou taxa de repetição) e v é a velocidade de deslocamento da amostra.

Ao se levar em conta o efeito de incubação, o limiar de ablação em função do número de pulsos sobrepostos ($F_{th,N}$) para o caso de dielétricos, apresenta a seguinte relação [1]:

$$F_{th,N} = F_{th,\infty} + [F_{th,1} - F_{th,\infty}]e^{-k(N-1)} \quad (5)$$

Para o caso de metais esta relação é mais simples:

$$F_{th,N} = F_{th,1} N^{(k-1)} \quad (6)$$

Onde $F_{th,1}$ e $F_{th,\infty}$ são o limiar de dano para um pulso e o limiar de ablação para infinitos pulsos, respectivamente, e k é o parâmetro de incubação que caracteriza a sensibilidade do material para o acúmulo de defeitos e aumento da absorção de fótons. Quanto maior k , menor será o número de pulsos para alcançar a saturação de defeitos e do limiar de dano.

Desta forma, para a obtenção das modificações pretendidas do material 0, é muito importante a seleção correta dos parâmetros para a ablação, como energia e diâmetro do feixe (que resultam na fluência), número de pulsos sobrepostos e taxa de repetição.

3.2.6 Limitações

Apesar do processamento com laser de pulsos ultracurtos ter a capacidade de uma ablação precisa, os materiais apresentam plasma na superfície, o que altera periódica e drasticamente as propriedades de absorção da irradiação e também gera ondulações locais [4].

Outra característica do processo é a formação de *ripples*, também chamados de LIPSS (*laser induced periodic surface structures*), que são estruturas com cerca do comprimento de onda do laser em periodicidade e com orientação perpendicular à direção da polarização do laser, como apresentado na Figura 9. Evitar os *ripples* ainda é um desafio e tema de pesquisas [29].

Figura 9 - *Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS)* em uma cratera ablacionada em filme de NiCr à esquerda e em uma superfície de aço à direita

Fonte: [4]

O processamento com radiação a laser pulsado de longa duração, no regime de nanossegundo, pode suavizar a superfície devido ao derretimento das ondulações. A corrosão química também pode ser usada em alguns casos. O uso de polarização circular também pode “quebrar” estas estruturas.

A quebra destes LIPSS pode levar a uma estrutura muito granulada, semelhante a cones com dimensões da ordem de centenas de nanômetros. Esta quebra pode ser obtida também pelo acumulo de muitos pulsos (próximos ao limiar de ablação) em uma mesma região ou pelo aumento da fluência. A estrutura em forma de cones age como uma armadilha para fótons, que através de reflexões múltiplas, aumenta muito a absorção da superfície. No entanto, tais superfícies podem ser utilizadas na eletrônica, especialmente para detectores de semicondutores e elementos fotovoltaicos.

3.3 Técnica *D-Scan*

Para se fazer o levantamento dos limiares de ablação dos materiais, pode ser utilizada a técnica tradicional da regressão de diâmetro [31][32].

Nesta técnica, são executados diversos furos (ou crateras) com número fixo de pulsos sobrepostos e variando-se a fluência. Então, são tomados os valores do diâmetro ao quadrado destas crateras e uma curva é construída. Repete-se este procedimento com outros valores de N e, finalmente, são calculados os valores para $D^2 = 0$, que representam os limiares de ablação para cada N utilizado. A equação de D^2 é dada por:

$$D^2 = D_0^2 \ln \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \quad (7)$$

Onde D_0 é o diâmetro da cintura do feixe, F a fluência utilizada e F_{th} a fluência de limiar de ablação, em que o diâmetro da cratera seria igual a zero.

Entretanto, há uma técnica bem mais simples desenvolvida pelo grupo do IPEN. Nesta técnica, chamada de varredura diagonal (*D-Scan*) [1][24], a amostra é colocada com a sua superfície ortogonal à direção de propagação de um feixe Gaussiano TEM_{00} (*transverse electro-magnetic*) focalizado, e é deslocada em duas direções ao mesmo tempo, paralela e perpendicular ao eixo do feixe. Numa posição próxima à cintura do feixe, um perfil é gravado, como mostrado na Figura 10. A região de ablação apresenta uma largura mínima na posição de focalização e dois lóbulos máximos com largura $2 \rho_{max}$, simetricamente localizados antes e depois da cintura do feixe.

Figura 10 - À esquerda o esquema do método *D-Scan* e à direita o perfil gravado na superfície da amostra pelo movimento diagonal da posição da cintura do feixe.

Fonte: Adaptado de [1]

Se não há nenhum efeito de calor importante e a experiência é realizada acima de certa intensidade, pode ser mostrado [1][24] que, para um feixe Gaussiano TEM_{00} , o limiar de ablação está diretamente relacionado com a dimensão máxima ρ_{max} e os pulsos laser de energia E_0 .

$$F_{th} = \frac{E_0}{e\pi\rho_{max}^2} \cong 0.117 \frac{E_0}{\rho_{max}^2}, \quad (8)$$

Para se levar em conta os efeitos de incubação, a sobreposição de pulsos diferentes é considerada como a razão entre a soma das intensidades produzidas em (X, ρ_{max}) por cada pulso que atinge a amostra durante o seu movimento, e a intensidade do pulso centrado gerado em $(X, 0)$. Partindo deste pressuposto, pode ser mostrado [1][24] que:

$$N = \mathcal{G}_3(0, e^{-\left(\frac{v_y}{f\rho_{\max}}\right)^2}) \quad (9)$$

Onde $\mathcal{G}_3$ é a função elíptica do terceiro tipo, teta de Jacobi, f é a frequência de repetição do laser e v_y é a velocidade de translação transversal da amostra. Para as taxas de repetição transversais e velocidades baixas, a equação acima pode ser aproximada para:

$$N \sim 1.8\rho_{\max} / v_y \quad (10)$$

A Figura 11 abaixo mostra um gráfico de *D-Scan* para o aço AISI 1045 para três diferentes larguras temporais dos pulsos laser.

Figura 11 - Limiar de ablação (F_{th}) em função do número de pulsos sobrepostos (N) obtido na execução dos traços no aço AISI 1045 nas larguras temporais de 25, 80 e 125 fs em regime de baixa fluência.

A facilidade no uso da técnica *D-Scan* está no fato de que o limiar de ablação em função de um determinado número de pulsos sobrepostos ($F_{th,N}$) pode ser obtido apenas com a medição de $\rho_{\max}$ de um traço, ao invés da execução e medição de diversas crateras.

3.4 Polímeros

Monômero é o nome atribuído à molécula capaz de gerar o polímero. Já os meros são substâncias químicas simples que se repetem na cadeia do polímero. Polímeros são substâncias ou compostos de alto peso molecular, formados por vários meros que se encontram ligados.

O número de unidades repetitivas existentes em uma macromolécula é denominado de grau de polimerização (n).

Uma característica importante dos polímeros é o seu peso molecular, que pode ser definido como a somatória das massas atômicas de cada elemento químico constituinte de uma molécula, ou:

$$M = n.PM_{mero} \quad (11)$$

Onde M é o peso molecular da cadeia polimérica, n o grau de polimerização e PM_{mero} é o peso molecular da unidade repetitiva.

Porém, durante o processo de fabricação as macromoléculas crescem de forma desigual. Devido a isso, os cálculos de peso molecular (M) e grau de polimerização (n) devem ser feitos de modo estatístico. Os polímeros de interesse comercial possuem peso molecular estimado acima de 10000 g/mol.

Os polímeros podem ser naturais, como proteína, algodão, celulose e o látex, ou sintéticos. As matérias-primas mais comuns para a fabricação de polímeros são o gás natural, carvão, celulose e o petróleo, sendo este último o principal.

Com os avanços nesta área, os polímeros produzidos atualmente chegam a ter propriedades muito superiores às dos materiais convencionais, como os metais, por exemplo. Por isso, eles estão cada vez mais presentes nas diversas aplicações da indústria em geral e no cotidiano.

3.4.1 Poliestireno

O poliestireno é um polímero termoplástico, ou seja, não sofre alteração em sua estrutura química durante o aquecimento e, portanto, pode ser fundido novamente após o resfriamento.

Seu peso molecular está entre 50000 e 200000 g/mol. O monômero para a produção do poliestireno é o estireno ou vinil benzeno, um hidrocarboneto, com a fórmula estrutural representada na Figura 12.

Figura 12 - Monômero do poliestireno

Fonte: [34]

Ele apresenta boa dureza e estabilidade dimensional, facilidade de processamento, pequena absorção de umidade e baixo custo. Possui boas propriedades de isolamento elétrica e razoável resistência química. É transparente e emite um som metálico quando cai. Apresenta condutividade térmica de $0,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [35], valor bastante baixo quando comparado ao aço, por exemplo, cujo valor é de $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, aproximadamente.

O poliestireno é bastante utilizado em equipamentos de refrigeração, enquanto os poliestirenos modificados são usados na fabricação de utensílios domésticos, brinquedos, equipamentos elétricos, na construção civil (poliestireno expandido) etc.

3.4.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

Este material é classificado como um elastômero (possui propriedade de elasticidade), ou seja, pode sofrer bastante deformação, mas retorna à forma original após a retirada da tensão.

Para que esta propriedade seja possível é necessário que o material, sem tensões, seja totalmente amorfo e que as cadeias moleculares sejam altamente espiraladas, torcidas e dobradas e que possuam as rotações livres para responder imediatamente à tensão aplicada. O retorno ao formato original deve-se às ligações cruzadas, obtidas no processo de vulcanização, que atuam como âncoras para que as cadeias não deslizem. Devido a essas ligações, o polidimetilsiloxano é classificado como um polímero termofixo.

Além disso, o PDMS é considerado uma borracha à base de silicone, sendo que sua cadeia de carbono principal é substituída por uma cadeia que alterna átomos de silício e de oxigênio, conforme o mero apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Monômero do polidimetilsiloxano

Fonte: [34]

Dentre suas características, podem ser destacados o alto grau de flexibilidade a baixas temperaturas, estabilidade a temperaturas elevadas e condutividade térmica de $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [35].

Em geral, os silicones são utilizados onde é exigido: alta resistência à temperatura, (juntas de fornos e isolamento de cabos elétricos), resistência às intempéries (acabamentos na construção civil), uma propriedade de pouca aderência (formas de bolo) e biocompatibilidade. Esta última característica é a mais relevante para este estudo, por se tratar de um material que permite um contato prolongado com o corpo humano, favorecendo as aplicações médicas.

3.5 Ablação de Polímeros

WANG, B. [36] estudou a modificação de superfície do polímero poliestireno, transformando-o de hidrofóbico para hidrofílico através da irradiação com laser de femtossegundos. As possíveis aplicações deste processo são para melhorar a adesão, união, tratamentos de cobertura etc.

Em seu trabalho foi criada uma matriz de crateras no material de $200 \mu\text{m}$ de espaçamento entre elas. A configuração do experimento foi a utilização de um laser Ti:Safira com comprimento de onda central de 795 nm , taxa de repetição de 1 kHz , diâmetro do feixe $30 \mu\text{m}$, fluência variada de $1,5 \text{ J/cm}^2$ até $193,9 \text{ J/cm}^2$, condições de ar ambiente, temperatura de 21°C e umidade relativa do ar por volta de 60% .

Com a variação da fluência, de $1,5 \text{ J/cm}^2$ até $193,9 \text{ J/cm}^2$, notou-se uma variação do raio das crateras de $8,86 \mu\text{m}$ a $21,04 \mu\text{m}$ e da profundidade de $0,98 \mu\text{m}$ até $2,79 \mu\text{m}$,

respectivamente. Esta profundidade das crateras manteve a transparência do material em torno de 90%.

Uma das configurações da matriz alterou a molhabilidade da superfície com ângulo de contato de $88,2^\circ$ para $12,7^\circ$. Após um mês a molhabilidade diminuiu, como é esperado das superfícies hidrofílicas, para cerca de $63,7^\circ$.

HAYASHI, K. [37] realizou o processamento de remoção interna no PDMS utilizando laser de pulsos ultracurtos e três eixos de movimentos coordenados. Foram executadas cavidades retangulares a, aproximadamente, 100 a 600 μm abaixo da superfície e também fabricada uma estrutura tridimensional complexa.

Para remover os resíduos após o processamento foi injetado óleo de silicone dentro da cavidade, a amostra foi imersa em acetona e submetida a um banho ultrassônico.

Porém, um dos problemas encontrados a ser destacado foi a rugosidade bastante elevada obtida nas cavidades.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN, sendo que dois sistemas laser semelhantes foram utilizados.

O primeiro pertence ao laboratório de lasers de altíssima intensidade - T³ (de *table top terawatt* laser) e usa sistema laser de Ti:Safira, da empresa Femtolaser, cujo feixe é levado até uma estação de trabalho desenvolvida no laboratório T3U. Opera com taxa de repetição máxima de 4 kHz e 800 μ J de energia máxima, com emissão centrada em 785 nm, e 37 nm de largura de banda. Este equipamento foi utilizado apenas no primeiro experimento.

O segundo sistema, mostrado na Figura 14, foi adquirido no projeto temático número 2013/26113-6 da FAPESP e foi o mais utilizado neste trabalho. Ele utiliza um laser de Ti:Safira, modelo “Element PRO 400” da Femtolasers Produktions GmbH, com emissão polarizada centrada em 800 nm, largura temporal de 10 fs, energia por pulso de, aproximadamente, 6 nJ e taxa de repetição de 85 MHz. Este feixe é, então, injetado em um sistema amplificador multipasso de um estágio, também de Ti:Safira, modelo “Femtopower Double 10 kHz”, da Femtolasers. Após passar por este amplificador, o feixe ainda apresenta polarização vertical, mas com energia de aproximadamente 200 μ J e taxa de repetição de 10 kHz.

Figura 14 - Sistema laser instalado no CLA do IPEN-SP.

Fonte: Autor

O feixe amplificado é então injetado no sistema opto-mecânico modelo “PRJ0221-Femtolasers” da Lasea Laser Engineering Applications. Neste sistema, o feixe é levado até a lente de focalização, a qual produz um ponto focal sobre a superfície da amostra processada. Esta amostra é colocada sobre um estágio translador de três eixos, com precisão nanométrica e controlado por programação ISO de códigos G. O sistema ainda incorpora monitor de energia, controle da taxa de repetição, visor da área processada e possibilita a expansão espacial do feixe em até 5X.

Foram utilizadas lâminas planas de dois polímeros diferentes: o poliestireno, que é utilizado em placas de culturas de células, e o polidimetilsiloxano (PDMS), que integra os circuitos microfluídicos.

As placas de cultura foram adquiridas comercialmente. Um dos objetivos de se conseguir uma usinagem limpa e precisa neste material é a produção de microcanais onde seja possível fazer o alinhamento de células de coração e, com isso, a produção de um músculo cardíaco.

O PDMS foi adquirido da empresa Dowquímica, na forma líquida, e adquire sua forma sólida, e bastante flexível, ao ser misturado com um catalisador. Sua cura é feita à temperatura ambiente e sobre uma superfície plana e bem lisa (geralmente em uma placa de vidro). Nos circuitos microfluídicos produzidos no CLA, o PDMS é utilizado como elemento selador para evitar vazamentos, entrando, assim, em contato com todos os elementos reagentes de um determinado processo.

A fluência de limiar de ablação (F_{th}) de um material é um dos principais parâmetros de processo a ser considerado no uso de lasers de pulsos ultracurtos. Ela indica a fluência mínima necessária para causar um dano físico na superfície de um determinado material. Assim, em princípio, quando se quer evitar a produção de calor na região de interação do ponto focal do laser com o material, não devem ser utilizadas fluências muito acima de F_{th} . Neste trabalho, utilizaram-se duas técnicas distintas para a realização desta medida: o *D-Scan* [1][24] e a regressão de diâmetro [31][32].

O limiar de ablação foi medido não só para um pulso único, mas também para diferentes sobreposições de pulsos N . Isto é necessário porque a fluência de limiar diminui com o acúmulo de pulsos sobrepostos em um mesmo ponto. Isto tem que ser levado em conta para o caso de uma usinagem, pois, geralmente, é preciso utilizar uma série de pulsos sobrepostos para se atingir a profundidade desejada.

Também foram feitas matrizes de pontos variando-se o número de pulsos sobrepostos e a fluência. Foram executados diversos traços variando-se a velocidade de deslocamento do eixo longitudinal, conseguindo-se desde pulsos separados até traços com muitos pulsos sobrepostos.

Por fim, foram ablacionadas diversas cavidades nos dois polímeros, realizando-se pequenos incrementos laterais entre os traços usinados, causando uma sobreposição destes traços e consequente remoção de material de uma área retangular.

Foram testadas duas estratégias diferentes para a execução dessas cavidades. Na primeira, mais utilizada nos experimentos, o feixe realizava um caminho em zigue-zague e o *shutter* permanecia sempre aberto. Desta forma, os canais eram feitos nas duas direções e o incremento lateral ocorria dos dois lados da cavidade, alternadamente. Na segunda, a ablação era feita em sentido único, ou seja, o feixe laser sempre iniciava do lado esquerdo e retornava com o *shutter* fechado para a posição de origem, onde realizava o incremento lateral. Uma representação das duas estratégias pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 - Estratégias testadas para ablação de cavidades. Do lado esquerdo, estratégia em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.

Fonte: Autor

Vale destacar que neste trabalho estas cavidades foram produzidas em um único passe, ou seja, em uma única camada de ablação. Cavidades mais profundas podem ser produzidas com um maior número de passagens, mas efeitos indesejados podem surgir e precisam ser estudados.

Em diversos experimentos realizados se variou a taxa de repetição dos pulsos e, proporcionalmente, as velocidades de deslocamento da amostra. O intuito foi de se investigar o aparecimento de um possível efeito térmico através de diferenças nos perfis ablacionados.

Todos os equipamentos para análise das amostras estavam disponíveis no próprio Centro. A caracterização morfológica das estruturas foi feita com microscopia óptica (Leica MC170 HD), microscopia eletrônica de varredura - MEV com detecção de elétrons retroespalhados (Hitachi modelo TM 3000), perfilometria óptica (Zygo modelo ZeGage) e

tomografia de coerência óptica, do inglês *optical coherence tomography* - OCT (Thorlabs Spectral Radar 930 nm). Em alguns momentos as amostras foram revestidas na superfície por evaporação de fio de carbono (Leica modelo EM ACE200) para melhorar a visualização no MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da fluência de limiar de ablação

5.1.1 *D-Scan no Poliestireno*

Uma informação muito relevante para a execução da usinagem de um material com a utilização de pulsos laser é conhecer seu limiar de ablação, sabendo-se que também que este é variável conforme o número de pulsos.

Por este motivo, o primeiro experimento (único realizado no laboratório de lasers de altíssima intensidade - T³) utilizou a técnica *D-Scan* em uma placa de poliestireno com o objetivo de se obter o limiar de ablação deste material. Foi utilizado o laser com pulsos de 25 fs de largura temporal, lente de focalização com comprimento focal f de 75 mm, comprimento de onda λ de 0,785 μm , diâmetro do feixe na lente D_L de 8 mm e M^2 de 1,75.

Neste experimento, conforme descrito na seção 4.3, a amostra foi movida com velocidades iguais nos sentidos paralelo e perpendicular à direção de propagação do feixe laser. Foram feitos diversos traços de 8 mm de comprimento cada, com diferentes velocidades de deslocamento da amostra e escolhidas duas taxas de repetição (4 kHz e 500 Hz). Alguns dos resultados podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16 - Imagem obtida no microscópio de traços *D-Scan* em poliestireno. Energia 42,1 μJ , taxa de repetição 4 kHz e avanços 30, 10, 5, 2 e 1 mm/s (ordenado de baixo para cima). Laboratório T³.

Fonte: Autor

Foram encontrados efeitos térmicos como aparente fusão de material na produção dos traços *D-Scan* neste experimento. Na Figura 17 é possível observar com mais detalhes um dos traços executados.

Figura 17 - Micrografia obtida por MEV de traços *D-Scan* no poliestireno. Energia 42,1 μ J, taxa de repetição 4 kHz e avanço 30 mm/s. Laboratório T³.

Fonte: Autor

A fim de se avaliar a influência da taxa de repetição nestes resultados, foram feitos novos traços diminuindo-se a frequência para 500 Hz, mantendo energia bem próxima à anterior, 40,6 μ J. Com isso, o intervalo de tempo entre os pulsos passou de 0,00025 s para 0,002 s. Na Figura 18 são apresentadas as imagens do centro de alguns dos canais obtidos.

Figura 18 - Micrografia obtida por MEV de traços *D-Scan* no poliestireno. Energia de 40,6 μ J e frequência de 500 Hz. Laboratório T³.

Fonte: Autor

Os danos observados mostram modificações na superfície muito diferentes daquelas esperadas para uma ablação Coulombiana. Claramente o estado do material foi modificado e, posteriormente, resolidificado. Isto leva a crer que foi utilizada uma fluência muito acima do

limiar de ablação e, por isso, mesmo pulsos separados eram suficientes para causar um grande dano no material e interferir nos pulsos adjacentes.

Para alguns parâmetros esta modificação não foi acompanhada por remoção significativa de material. O aumento da sobreposição de pulsos tendeu a melhorar a topografia do canal e parece aprofundá-lo de maneira mais efetiva.

Estas alterações na superfície, bem como o material espalhado nas bordas dos traços e a consequente imprecisão da medida dos lóbulos, impediu a determinação do limiar de ablação pelo método de *D-Scan* e utilização das equações (8) e (10).

Desta forma, apenas para se ter uma ideia dos parâmetros utilizados, foram feitos os cálculos tradicionais para as medidas de fluência e de sobreposição de pulsos. O diâmetro calculado na cintura do feixe foi de $16,4 \mu\text{m}$, conforme equação (3) e a fluência calculada com base na cintura do feixe, ou seja, na região central de menor largura dos traços, foi de aproximadamente 20 J/cm^2 .

Assim, o N em cada imagem da Figura 17 e Figura 18 foi estimado no centro do traço, desprezando a variação de movimento paralela ao eixo do feixe. Neste caso, utilizou-se o diâmetro D_0 multiplicado pela taxa de repetição f e dividido pela velocidade de deslocamento v da amostra, conforme equação (4).

Então, outros experimentos foram realizados com o intuito de se obter uma usinagem sem estes efeitos danosos sobre a superfície. Assim, as alterações foram um diâmetro menor para a cintura do feixe laser, a diminuição da fluência e também o aumento do intervalo de tempo entre os pulsos. O raciocínio foi o de que uma possível fusão poderia estar acontecendo por geração excessiva de calor, e uma variação do intervalo de tempo entre os pulsos iria alterar a quantidade de calor acumulado na região usinada.

Estes experimentos foram realizados no segundo laboratório, utilizando-se pulsos de 30 fs de largura temporal e lente de focalização com comprimento focal de 20 mm, resultando em um ponto focal de aproximadamente $3,5 \mu\text{m}$ de diâmetro. A partir deste momento todos os demais experimentos foram realizados neste equipamento e com esta configuração.

Com a mudança de laboratório e diminuição do diâmetro na cintura do feixe laser, a menor seção do feixe caiu aproximadamente 22 vezes. Os resultados encontrados na sequência indicam que não seria correto fazer a comparação da fluência encontrada anteriormente (20 J/cm^2) aplicada em um diâmetro de $16,4 \mu\text{m}$ com a mesma fluência agora aplicada em $3,5 \mu\text{m}$ de diâmetro. Até o momento infere-se que possa haver uma influência maior do calor quando a região ablacionada é maior.

Foram realizados novos traços *D-Scan* no poliestireno variando-se a fluência e o número de pulsos sobrepostos. A configuração do traço foi de 2 mm de comprimento, iniciando com o foco 0,2 mm dentro do material e terminando 0,2 mm fora do material. Foi escolhida a taxa de repetição de 1000 Hz, ou seja, 10^{-3} s de intervalo de tempo entre os pulsos.

Para este intervalo de tempo, a propagação de calor seria suficiente para que o pulso subsequente encontrasse o material praticamente à temperatura ambiente. Uma análise para corroborar este raciocínio seria que o comprimento de difusão térmica é dado por:

$$l_{therm} = \sqrt{D_{th}t_p} \quad (12)$$

Onde D_{th} é a difusividade térmica do material (na ordem de 10^{-3} cm²/s para polímeros) e t_p é a duração do pulso laser. Para nosso caso, $l_{th} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ μm. Ou seja, durante o pulso laser a propagação espacial de calor é mínima. Estendendo este tempo para aquele correspondente ao intervalo entre pulsos teríamos $l_{th} \sim 10$ μm. Assim, a energia em forma de calor estaria distribuída em um volume muito maior que aquele do volume do pulso laser focalizado (de 3,5 μm). A variação de temperatura seria então correspondente ao inverso deste aumento de volume.

Novamente, os cálculos feitos para obtenção dos parâmetros não foram os previstos pela técnica *D-Scan*. Com base apenas no diâmetro calculado na cintura do feixe (3,5 μm), a fluência foi de aproximadamente 17,7 J/cm² e os N_s para os cinco traços deste experimento foram 1, 4, 16, 64 e 256 (velocidades da amostra 3,5, 0,875, 0,219, 0,055 e 0,014 mm/s, respectivamente). Na Figura 19 são apresentados os traços obtidos.

Figura 19 - Micrografia obtida por MEV de traços *D-Scan* no poliestireno. Fluência 17,7 J/cm², frequência 1000 Hz e Ns 1, 4, 16, 64 e 256 (ordem de cima para baixo).

Fonte: Autor

Verificou-se que, embora não houve danos aparentes nas bordas, os traços não possuíam a forma tradicional de um traço *D-Scan*, ou seja, não apresentaram uma região mais estreita no centro com dois lóbulos laterais simétricos. Na Figura 20 é apresentado o centro do quarto traço *D-Scan* da Figura 19 em maior ampliação.

Figura 20 - Micrografia obtida por MEV do centro de um traço *D-Scan* no poliestireno. Fluência 17,7 J/cm², frequência 1000 Hz e N 64.

Fonte: Autor

Com estes parâmetros não foram identificados efeitos térmicos visuais em nenhum N utilizado (velocidades diferentes de deslocamento da amostra) e em todos os casos não houve deposição de material ablacionado nas bordas do canal usinado.

5.1.2 *D-Scan no PDMS*

Utilizando uma configuração semelhante à do experimento anterior, foi executado o *D-Scan* no PDMS e observou-se que os resultados foram bem próximos ao do poliestireno. Na Figura 21 são apresentados os traços obtidos com fluência na cintura do feixe de aproximadamente $10,9 \text{ J/cm}^2$ e Ns 1, 4, 16 e 64. Novamente, estes valores são referenciais, tendo sido utilizados os cálculos tradicionais para a obtenção de cada um deles.

Figura 21 - Micrografia obtida por MEV de traços *D-Scan* no PDMS. Fluência $10,9 \text{ J/cm}^2$, frequência 1000 Hz e Ns 1, 4, 16, 64 (ordem de cima para baixo).

Fonte: Autor

Assim como no poliestireno, não foram identificados efeitos térmicos visuais (material espirrado nas bordas do traço) com a utilização destes parâmetros.

O perfil esperado para o *D-Scan*, com os dois lóbulos simétricos, não foi observado nestes experimentos, tanto para o poliestireno como para o PDMS, fato este que, ao nosso conhecimento, ainda não foi relatado na literatura. Esta característica dos traços é sempre observada em metais, semicondutores e dielétricos, como vidro e diversos cristais iônicos. Sem os lóbulos para medição da largura, houve o impedimento da realização do cálculo do limiar de ablação através da técnica *D-Scan*.

5.1.3 *Método de regressão de diâmetro - Poliestireno*

Como alternativa, foi então utilizada a técnica da regressão de diâmetro para medida da fluência de limiar F_{th} em função de N ($F_{th,N}$). Como prevê a técnica, diversos furos (ou crateras) foram executados variando-se a fluência e número de pulsos sobrepostos. Foram escolhidos os Ns 1, 2, 4, 8 etc., dobrando de valor até 2048. Uma parte dos resultados obtidos pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Micrografia obtida por MEV. Técnica de regressão de diâmetro no poliestireno. Influência do número de pulsos sobrepostos e fluência no diâmetro dos furos ablacionados.

Fonte: Autor

O controle do número de pulsos sobrepostos foi realizado programando-se o tempo de abertura do *shutter*. Para Ns de 1 a 8 foi escolhida a taxa de repetição de 10 Hz para diminuir a possibilidade de erro na contagem dos pulsos durante a abertura do *shutter*. Então, para cada pulso desejado, era considerado um acréscimo de 0,1 s para a passagem do feixe laser. Além disso, foi dado um tempo de 0,05 s a mais em cada posição para evitar a perda de um pulso na abertura ou fechamento do dispositivo.

Na execução de mais pulsos sobrepostos foi alterada a frequência para 100 Hz e, posteriormente, para 1000 Hz. Tal fato se deu devido a uma otimização do tempo do experimento e pelas avaliações, até este momento, que as frequências utilizadas, entre 10 Hz e 1000 Hz, não estavam produzindo efeitos diferentes no processo.

A programação desta matriz de furos, então, foi feita variando-se o tempo de abertura do *shutter* e deslocando-se 0,030 mm no sentido longitudinal entre furos diferentes. Após a execução de todos os Ns em uma mesma fluência, foi dado um espaçamento de 0,030 mm no sentido transversal para iniciar uma nova sequência com uma fluência diferente. Na Figura 23 é apresentado um trecho do programa que foi utilizado para a execução dos Ns de 1 a 8.

Figura 23 - Trecho do programa utilizado para a execução da matriz com diferentes pulsos sobrepostos - Ns de 1 a 8.

G91	G0 X0.030	G0 X0.030	G0 X0.030
\$DO[1].X=1	\$DO[1].X=1	\$DO[1].X=1	\$DO[1].X=1
G4 P0.15	G4 P0.25	G4 P0.45	G4 P0.85
'(1 PULSO)	'(2 PULSOS)	'(4 PULSOS)	'(8 PULSOS)
\$DO[1].X=0	\$DO[1].X=0	\$DO[1].X=0	\$DO[1].X=0
G4 P0.1	G4 P0.1	G4 P0.1	

Fonte: Autor

No programa, o significado de G91 é coordenada incremental, \$DO[1].X=1 é utilizado para abrir o *shutter*, \$DO[1].X=0 para fechá-lo e G4 P determina o tempo de parada em segundos.

Em seguida foram medidos e calculados os valores do diâmetro ao quadrado e construídas curvas para cada N utilizado. Nestas medições foram identificados os regimes de baixa e alta fluência, como pode ser visto na Figura 24. Nesta imagem é apresentado um exemplo com N 2048 e fluências com variação de 1,1 até 40,6 J/cm². Na Figura 25 podem ser observadas as micrografias destes furos ablacionados.

Figura 24 - Diâmetro ao quadrado dos furos em função da fluência. N 2048. Regimes de baixa e alta fluência no poliestireno.

Fonte: Autor

Figura 25 - Micrografia obtida por MEV de pulsos com N 2048 e fluências de 1,1, 1,6, 2,6, 4,3, 6,6, 10,4, 16,8, 24 e 40,6 J/cm² no poliestireno.

Fonte: Autor

Em metais e dielétricos, o regime de baixa fluência corresponde à ablação Coulombiana, sem efeitos térmicos importantes. No regime de alta fluência, além do efeito Coulomb, também ocorre a ejeção de material por efeito térmico, ou seja, por explosão de fase ou *spallation*.

No caso destes polímeros, também observamos dois regimes distintos de remoção de material, contudo não podemos afirmar que as causas sejam as mesmas.

No regime de baixa fluência a retirada de material é muito pequena, quando comparada ao regime de alta fluência e, portanto, seria desvantajosa sua utilização prática em usinagem. Desta forma, seguiu-se com a técnica da regressão de diâmetro somente em regime de alta fluência, ou seja, com valores de fluência a partir de 10,4 J/cm², como pode ser visto na Figura 26.

Figura 26 - Diâmetro dos furos ao quadrado em função da fluência para diferentes Ns (1 a 2048). Regime de alta fluência no poliestireno.

Fonte: Autor

A extrapolação das curvas dos ajustes para o valor de $D^2 = 0$ fornece os limiares de ablação para cada N. Com estes valores foi construída a curva da Figura 27, que relaciona o número de pulsos sobrepostos com sua fluência de limiar.

Figura 27 - Fluência de limiar de ablação do poliestireno para diferentes Ns. Regime de alta fluência.

Fonte: Autor

Este resultado assemelha-se àquele observado para dielétricos [24] como o vidro BK7, com uma queda no limiar de ablação em função da sobreposição de pulsos. Embora não se tenha certeza dos mecanismos de ablação, o comportamento final é, praticamente, o mesmo. Para o intervalo de N entre 1 e 2048 esta queda foi de 30%. Os valores encontrados foram $F_{th,1} \cong 11,5 \text{ J/cm}^2$, para o limiar de ablação para pulso único, e um valor que tende a se estabilizar próximo de $F_{th,64} \cong 8 \text{ J/cm}^2$ a partir de 64 pulsos sobrepostos.

Fazendo o ajuste da função, os valores encontrados foram $F_{th,1} = 10,9 \text{ J/cm}^2$, $F_{th,\infty} = 7,9 \text{ J/cm}^2$ e parâmetro de incubação $k \cong 0,034$. Ou seja, o efeito de incubação neste material é muito pequeno, e semelhante ao do BK7 [38].

Vale reforçar que os dados apresentados até aqui se referem aos limiares de ablação encontrados utilizando-se fluências a partir de $10,4 \text{ J/cm}^2$ para a construção das curvas.

Porém, para se ter uma ideia do comportamento deste material em regime de baixa fluência, na Tabela 1 são apresentados os valores encontrados como limiares de ablação, utilizando-se fluências menores.

Tabela 1 - Valores de limiar de ablação do poliestireno para diferentes Ns. Regime de baixa fluência.

N	F_{th} [J/cm ²]
N 32	2,4
N 64	1,7
N 128	2,6
N 256	1,7
N 512	1,7
N 1024	1,4
N 2048	1,4

Fonte: Autor

Com fluências abaixo de $10,4 \text{ J/cm}^2$, não foi possível calcular o limiar de ablação para Ns menores que 32, em virtude da ausência de dados, tendo em vista o laser não ter causado nenhum dano visível no material em diversas posições. Destaca-se aqui que, para N 1, a primeira alteração na superfície apareceu com fluência de $6,5 \text{ J/cm}^2$, aproximadamente.

5.1.4 Método de regressão de diâmetro - PDMS

Esta mesma técnica de regressão de diâmetro foi aplicada ao PDMS e, assim como no poliestireno, foram encontrados os regimes de baixa e alta fluência, conforme é apresentado na Figura 28.

Figura 28 - PDMS. Diâmetro ao quadrado em função da fluência. N 2048. Regimes de baixa e alta fluência.

Fonte: Autor

No poliestireno havia sido encontrado o regime de alta fluência a partir de $10,4 \text{ J/cm}^2$ (Figura 24). Já no PDMS, a mudança entre os regimes ocorreu a partir de $26,5 \text{ J/cm}^2$.

Como já discutido para o poliestireno, são apresentados na Figura 29 somente os dados do regime de alta fluência para os Ns escolhidos neste experimento com o PDMS.

Figura 29 - Diâmetro dos furos ao quadrado em função da fluência para diferentes Ns (1 a 2048). Regime de alta fluência no PDMS.

Fonte: Autor

Com os dados da extrapolação das curvas dos ajustes para o valor de $D^2 = 0$ foi construída a curva da Figura 30, que relaciona o número de pulsos sobrepostos com sua fluência de limiar.

Figura 30 - Fluência de limiar de ablação do PDMS para diferentes Ns. Regime de alta fluência.

Fonte: Autor

Percebeu-se que o limiar de ablação do PDMS ficou bem maior que o do poliestireno. Houve também uma queda de aproximadamente 23% do limiar em função da sobreposição de pulsos, indo de $F_{th,1} \cong 29,2 \text{ J/cm}^2$, para pulso único, até um valor que tende a se estabilizar próximo de $F_{th,64} \cong 22,3 \text{ J/cm}^2$, a partir de 64 pulsos sobrepostos.

Fazendo o ajuste da função, os valores encontrados foram $F_{th,1} \cong 28,5 \text{ J/cm}^2$, $F_{th,\infty} \cong 22 \text{ J/cm}^2$ e parâmetro de incubação $k \cong 0,098$ (contra $k \cong 0,034$ do poliestireno). Este valor de k mostra que no PDMS o efeito de incubação é mais pronunciado que no poliestireno.

De modo semelhante ao poliestireno, os dados apresentados até aqui se referem aos limiares de ablação encontrados utilizando-se fluências a partir de $26,5 \text{ J/cm}^2$ para a construção das curvas.

Entretanto, para se ter uma ideia do comportamento do PDMS em regime de baixa fluência, na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados como limiares de ablação, utilizando-se fluências menores.

Tabela 2 - Valores de limiar de ablação do PDMS para diferentes Ns. Regime de baixa fluência.

N	F_{th} [J/cm ²]
N8	4,9
N 16	3,5
N 32	3,5
N 64	3,7
N 128	5,6
N 256	3,6
N 512	5,2
N 1024	3,7
N 2048	3,9

Fonte: Autor

Novamente, alguns dados não puderam ser obtidos devido às fluências utilizadas estarem abaixo do limiar de ablação e, com isso, não causarem dano no material, impossibilitando o levantamento do diâmetro das crateras.

Com base nos resultados obtidos, percebe-se que é muito importante que sejam conhecidos o limiar de ablação em função do número de pulsos sobrepostos e os regimes de baixa e alta fluência do material que se pretende usar.

5.2 Influência da taxa de repetição

Na sequência, foi preparado um experimento com o intuito de se confirmar a influência do intervalo temporal entre pulsos na produção de efeitos térmicos visíveis. Se existe um calor residual produzido na região de interação, então este calor pode se acumular com os diversos pulsos, em função da relação entre a condução térmica e a taxa de repetição do laser.

Assim foram irradiados na placa de poliestireno diversos pontos com fluência fixada em $4,2 \text{ J/cm}^2$, variando-se o número de pulsos sobrepostos e, na sequência, com diferentes taxas de repetição, a saber, 10 e 1000 Hz. Foram escolhidos valores abaixo do limiar para N 1, encontrado anteriormente para baixa fluência, com o objetivo de se investigar uma condição com efeitos térmicos mínimos. Na Figura 31 podem ser observadas algumas das imagens obtidas.

Figura 31 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no poliestireno. Fluência $4,2 \text{ J/cm}^2$.

Fonte: Autor

As trincas observadas nas imagens apareceram após o recobrimento de carbono, utilizado para melhorar a visualização no MEV e entende-se que elas não têm relação com a ablação destes furos (ou crateras).

Os valores de diâmetros encontrados entre a primeira e a segunda linha da figura acima indicam que uma possível produção de calor não está sendo significativa com a diminuição do intervalo de tempo entre os pulsos. O aumento dos pulsos sobrepostos parece

ter causado pouca alteração no diâmetro das crateras, uma vez que os parâmetros utilizados estão dentro do regime de baixa fluência. Também não foi observado material fundido na região ablacionada em nenhuma taxa de repetição utilizada.

Em seguida, foi realizado um novo experimento utilizando uma fluência de $3,1 \text{ J/cm}^2$. Novamente foram testadas diferentes taxas de repetição (10, 100 e 1000 Hz), para a investigação da existência de um possível efeito térmico. O resultado pode ser visto na Figura 32.

Figura 32 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no poliestireno. Fluência $3,1 \text{ J/cm}^2$.

Fonte: Autor

O resultado, aparentemente, foi semelhante em todas as frequências escolhidas e só houve alteração perceptível a partir de 10 pulsos sobrepostos, confirmando, como já discutido anteriormente, o efeito de incubação e distintos limiares de fluência para número de pulsos sobrepostos diferentes.

De modo semelhante, foi testada a variação do intervalo temporal entre pulsos no PDMS para investigar um possível efeito térmico. O experimento foi montado com uma

fluência de $10,4 \text{ J/cm}^2$, diferentes taxas de repetição e variados números de pulsos sobrepostos. Algumas imagens obtidas são apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no PDMS. Fluência $10,4 \text{ J/cm}^2$.

Fonte: Autor

Estas trincas também só foram observadas após o recobrimento de carbono. Como se pode notar, a alteração no diâmetro dos pulsos com diferentes taxas de repetição é pouco significativa. Também não foi encontrado material derretido ao redor das “crateras”, o que indica que não houve efeito térmico para os parâmetros utilizados.

5.3 Execução e análises de traços

5.3.1 Poliestireno - variação da sobreposição de pulsos

A estratégia de usinagem de uma estrutura “escavada” em uma superfície é composta de uma sobreposição de crateras em um arranjo 2D formando a figura desejada. Supostamente, cada uma destas crateras é circular, ou seja, possui um diâmetro e uma profundidade. No caso do uso de um laser pulsado com um sistema de movimentação controlado por um CNC, este arranjo é normalmente formado por uma sucessão de pontos formando uma linha. As linhas usinadas, então, são arranjadas lado a lado para formar a estrutura bidimensional projetada.

Normalmente, a profundidade de tal estrutura não passa de poucas dezenas de micrometros. Assim, pode haver a necessidade de se sobrepor tais estruturas para se conseguir uma profundidade maior. Esta profundidade é controlada medindo-se a profundidade de uma

camada e fazendo-se repetições de camadas sobrepostas até a obtenção da profundidade desejada. Neste processo, o desenho das camadas inferiores pode ser gradativamente modificado para se obter uma estrutura “3D” segmentada em camadas.

Todo este processo é obtido através do uso de um software CAD-CAM, no qual se usa como parâmetros básicos o diâmetro da cratera, a velocidade de processo e a espessura de cada camada. No caso de uma usinagem a laser, contudo, o diâmetro da cratera não é sempre o mesmo para um determinado arranjo experimental. Em princípio, o diâmetro do ponto focal é dado pela equação (3), mas as dimensões do dano produzido podem variar de acordo com a fluência e número de pulsos sobrepostos.

Para uma dada lente de focalização, a área do ponto focal é constante, e a fluência depende somente da energia de cada pulso. A sobreposição de pulsos é uma função da relação entre a taxa de repetição de pulsos e a velocidade de deslocamento da superfície em relação ao ponto focal. Como um dos objetivos é a eficiência da usinagem, mantém-se a maior taxa de repetição do sistema laser e varia-se a velocidade de avanço para encontrar uma sobreposição de pulsos que leve à condição de maior eficiência de extração de material.

O início deste estudo foi feito através das medidas apresentadas nas seções anteriores. O próximo passo é a obtenção de traços (linhas de pulsos sobrepostos) e sua caracterização em função dos parâmetros de processo utilizados.

Assim, o experimento apresentado a seguir teve como objetivo a realização de diversos traços com diferentes sobreposições de pulsos e taxas de repetição para se analisar a largura e profundidade dos traços obtidos, bem como investigar possíveis efeitos térmicos. Foram executados 8 traços de 3 mm de comprimento cada, espaçados a 0,075 mm, utilizando-se fluência de $8,3 \text{ J/cm}^2$ e taxa de repetição de 1000 Hz. Foram testadas diferentes sobreposições de pulsos N, variando-se as velocidades de avanço da amostra. Na Figura 34 são apresentados alguns dos resultados.

Figura 34 - Micrografia obtida por MEV. Variação da sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Fluência $8,3 \text{ J/cm}^2$. Frequência 1000 Hz.

Fonte: Autor

Com a fluência escolhida, somente a partir de N 3,5 notou-se alguma marcação na superfície. Estas alterações, porém, foram praticamente imperceptíveis, devido ao fato destas ablações estarem ocorrendo no regime de baixa fluência.

Nota-se um aumento na largura dos traços com o incremento de pulsos sobrepostos (diminuição da velocidade) até N 14. Esta é uma consequência do efeito de incubação e que demonstra a influência de N nas características geométricas dos traços e, consequentemente, na precisão de qualquer usinagem deste material com pulsos ultracurtos. Acima de N 14 a largura dos traços praticamente não mais se altera com o incremento de pulsos e o efeito de incubação é pouco visível na borda dos traços.

Em nenhuma dessas condições foi identificado material ejetado e redepositado fora da região ablacionada, o que aponta a possibilidade da execução deste tipo de perfil sem efeitos térmicos aparentes. Na Figura 35 é apresentada a variação da largura dos traços em função do número de pulsos sobrepostos.

Figura 35 - Influência da sobreposição de pulsos na largura dos traços em poliestireno. Fluência $8,3 \text{ J/cm}^2$ e frequência 1000 Hz.

Fonte: Autor

É possível perceber o aumento da largura e também que a partir de N 14 a largura dos traços praticamente não mais se altera com o incremento de pulsos e o efeito de incubação é pouco visível na borda dos traços.

5.3.2 Poliestireno - variação da frequência e sobreposição de pulsos

Foi realizado outro experimento utilizando-se fluência de $3,1 \text{ J/cm}^2$ e frequências variadas, a saber, 10, 100 e 1000 Hz. Aqui, além do efeito da diminuição da fluência, também se pretendeu verificar a influência do intervalo temporal entre os pulsos (possível efeito térmico cumulativo). Algumas das imagens obtidas podem ser vistas na Figura 36.

Figura 36 - Micrografia obtida por MEV. Variação da frequência e sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Fluência 3,1 J/cm².

Fonte: Autor

Com uma fluência cerca de 60% menor que apresentado na Figura 34, agora os efeitos visuais apareceram somente a partir de N 11,7 (e não mais com N 3,5), o que está coerente com a relação fluência de limiar e sobreposição de pulsos e aos resultados encontrados na Tabela 1.

Na segunda linha da Figura 36 foi fixado o N 35 e percebeu-se que não houve efeitos térmicos visíveis decorrentes da alteração da frequência (diminuição do intervalo de tempo entre os pulsos) entre 10, 100 e 1000 Hz.

Tanto na Figura 34 como na Figura 36, as larguras obtidas nos traços foram menores que o diâmetro teórico do ponto focal que é de 3,5 μm. Isto é resultado da utilização de fluências abaixo do limiar e indica que a periferia do perfil gaussiano do feixe (parte menos intensa) nunca atinge o limiar de ablação, mesmo com os pulsos sobrepostos utilizados. Tal fato também prejudica a definição das bordas dos traços. Outra característica observada foi a falta de regularidade no fundo dos traços, em que uma sucessão de regiões mais rasas e mais profundas é observada. O tamanho e distribuição destas regiões mostra que o efeito não é devido a pulsos únicos, mas a algum fenômeno cumulativo e intermitente.

5.3.3 Poliestireno - variação da fluência e sobreposição de pulsos

Em outro experimento, foram realizados diversos traços de 0,2 mm de comprimento variando-se a fluência e número de pulsos sobrepostos, mantendo a taxa de repetição fixada em 1000 Hz. O objetivo foi comparar a influência da variação desses parâmetros nos traços executados. As sobreposições de pulsos escolhidas foram N 256, N 64, N 16, N 4 e N 1. Na Figura 37 é apresentado um resumo deste experimento, tendo a variação de fluência nas linhas e a variação de N nas colunas.

Figura 37 - Micrografia obtida por MEV. Variação da fluência e sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Frequência 1000 Hz.

Fonte: Autor

Para N 1 houve alterações perceptíveis visualmente somente a partir da fluência 6,6 J/cm², valor muito semelhante ao encontrado para baixa fluência no capítulo 5.1.3, de 6,5 J/cm². Com N 16 os primeiros traços apareceram com fluência de 2,6 J/cm², e com N 256 entre 1,1 e 2,6 J/cm², valores condizentes aos limiares encontrados na Tabela 1. Estes resultados mais uma vez reforçam que o limiar de ablação é menor quanto maior for o número de pulsos sobrepostos.

Foi encontrada aqui uma maior definição de bordas dos traços para fluências ou N maiores. Conclui-se que quanto maior estiver a fluência em relação àquela de limiar, mais bem definidas são as bordas dos traços. Não foi observada deposição de material na vizinhança das estruturas usinadas, que também são mais profundas.

Na Figura 38 são apresentados com mais detalhes e com uma análise transversal de perfilometria, alguns traços obtidos utilizando as três maiores fluências deste experimento.

Figura 38 - Análise transversal de imagem obtida por perfilometria óptica de traços realizados com fluências 16,8, 27,2 e 40,6 J/cm² e frequência 1000 Hz. À esquerda, traços executados com sobreposição de pulsos N 256 e, à direita com, com N 64.

Fonte: Autor

Comparando os três traços de cada imagem, percebeu-se um aumento na largura e profundidade dos traços com o aumento da fluência. E, comparando-se uma imagem com outra (N 256 com N 64), percebeu-se o aumento da largura dos traços com o aumento de N, porém, as profundidades dos traços são praticamente as mesmas, indicando um possível limite de profundidade na remoção de material por passada.

Para uma análise complementar, na Figura 39 são apresentados os perfis longitudinais dos traços produzidos com fluência 40,6 J/cm² e Ns 256 e 16.

Figura 39 - Análise longitudinal de imagem obtida por perfilometria óptica de traços realizados com fluência $40,6 \text{ J/cm}^2$ e frequência 1000 Hz . À esquerda, traços executados com sobreposição de pulsos N 256 e, à direita com, com N 64.

Fonte: Autor

Como pode ser visto, os traços apresentaram o fundo irregular e com uma profundidade menor na região final (os traços foram feitos da direita para a esquerda). Era esperado um traço com mesma profundidade em todo o perfil ou com profundidade maior no início e final do traço devido à aceleração e desaceleração da velocidade do sistema de movimentação da amostra. Pode estar havendo alguma alteração na região ablacionada, dificultando sua remoção. É preciso também destacar aqui que existe uma dificuldade na geração da imagem em um traço de pouca largura e bastante profundidade, como nestes casos, e isto pode produzir um resultado não confiável do perfil.

Ainda nestes traços, com fluência de $40,6 \text{ J/cm}^2$, foi feita uma análise de OCT passando pelo centro dos traços no sentido longitudinal. Os resultados podem ser vistos Figura 40. Com esta análise é possível perceber se está havendo alguma modificação no material, alterando seu índice de refração.

Figura 40 - Imagem obtida por OCT passando pelo centro de traços executados com diferentes Ns e fluência fixada em $40,6 \text{ J/cm}^2$. Frequência 1000 Hz .

Fonte: Autor

As partes claras na imagem representam os locais onde o índice de refração do material foi modificado, gerando o sinal para a obtenção da imagem. Foi observado que as modificações no material foram maiores quanto maior o número de pulsos sobrepostos e que estes efeitos também são percebidos um pouco mais abaixo que a profundidade do traço.

Era esperada uma descontinuidade da linha horizontal da imagem, em virtude da ausência de material nos traços executados. Entende-se que isto não ocorreu devido ao desalinhamento da peça durante a análise, pois, estando alinhado, a imagem final ficava muito prejudicada.

A fim de se obter uma percepção melhor dos efeitos da sobreposição de pulsos e fluência sobre a largura e profundidade dos canais, foram construídos os gráficos a seguir. Na Figura 41, é apresentada a variação da largura e profundidade dos traços em função do número de pulsos sobrepostos. Foi escolhida a linha de fluência $16,8 \text{ J/cm}^2$, por ter um valor ligeiramente acima do limiar para alta fluência desde N 1.

Figura 41 - Influência da sobreposição de pulsos no poliestireno. Fluência $16,8 \text{ J/cm}^2$ e frequência 1000 Hz. Do lado esquerdo, a variação na largura dos traços e, do lado direito, a variação da profundidade.

Fonte: Autor

Devido ao efeito de incubação, a largura do canal praticamente dobrou com a variação do número de pulsos sobrepostos de 1 até 256. Também houve um aumento bastante acentuado na profundidade dos traços.

Na sequência, são apresentados na Figura 42 os efeitos do aumento da fluência sobre a largura e profundidade dos traços, tendo o número de pulsos sobrepostos fixado em N 256.

Figura 42 - Efeitos da fluência no poliestireno. N 256 e frequência 1000 Hz. Do lado esquerdo, a variação na largura dos traços e, do lado direito, a variação da profundidade.

Fonte: Autor

Assim como no experimento com a técnica de regressão de diâmetro (Figura 24), é possível observar os regimes de baixa e alta fluência, com efeitos mais acentuados a partir da fluência de $10,4 \text{ J}/\text{cm}^2$. Com estes experimentos foi observado o aumento de largura e profundidade dos traços com o aumento da fluência e sobreposição de pulsos. Também pôde ser visto a diminuição do limiar de ablação com o aumento de pulsos sobrepostos.

5.3.4 PDMS - variação da fluência e sobreposição de pulsos

Um experimento semelhante foi realizado com o PDMS. Foram escolhidas energias de 10, 5 e $2,7 \mu\text{J}$, o que para a lente de 20 mm e demais configurações do laser, representaram fluências de 104, 52 e $28,1 \text{ J}/\text{cm}^2$, respectivamente, sendo as duas primeiras bem acima do limiar de ablação. Através de diferentes velocidades de deslocamento da amostra, também se variou a sobreposição de pulsos a partir de Ns abaixo de 1 até N 7, A frequência escolhida ficou fixada em 200 Hz. Alguns resultados são apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Micrografia obtida por MEV. Variação da fluência e sobreposição de pulsos em traços no PDMS. Frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

Com pulsos separados (N 0,5) e fluência mais baixa não se observa fusão e nem material depositado nas proximidades dos furos. As crateras formadas são bastante irregulares. O motivo não foi identificado, podendo ser uma resposta não homogênea do material ou um desalinhamento do sistema durante o experimento (não é normal, mas não é impossível).

Com esta mesma fluência, e baixa sobreposição de pulsos (N 1,4), ainda não há redeposição de material ablacionado e o fundo do traço é bastante irregular. Para uma sobreposição maior de pulsos o canal fica mais homogêneo, em forma de “V” e com o aparecimento de material depositado nas bordas. É evidente que este material sofreu uma transformação de fase e que a energia envolvida no processo de ablação não foi suficiente para ejetar o material para longe da região afetada.

Comparando-se os danos com N 0,5, verifica-se que a fluência maior também leva a uma deposição de material com aparente mudança de fase. Isto mostra que existe um limiar de fluência para o qual o material sofre uma mudança no seu estado físico, passando de sólido

para líquido. Este limiar, como esperado, depende da sobreposição de pulsos devido ao efeito de incubação.

No caso mais severo de sobreposição neste experimento (N 7) e fluência de 104 J/cm^2 , observa-se um filme de material depositado nas bordas com trincas. Aparentemente o material foi ejetado em forma líquida, foi depositado nas bordas do traço e as trincas teriam surgido durante o processo de resfriamento e solidificação.

Estes resultados mostram os problemas a serem resolvidos para o caso de uma usinagem de uma área. O primeiro é a forma em “V” do traço. Neste caso, uma sobreposição lateral de traços “V” leva a um fundo com estrias na direção dos traços. A análise de um dos traços feita com perfilometria óptica pode ser vista na Figura 44. O segundo problema é a deposição de material na borda do traço. Aqui, material espirrado vai ser depositado sobre o traço anterior alterando sua morfologia e propriedades da superfície. Seria preciso encontrar uma estratégia de usinagem para minimizar este problema.

Figura 44 - Imagem obtida por perfilometria óptica de um traço ablacionado em PDMS utilizando fluência $28,1 \text{ J/cm}^2$, N 7,0 e frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

O resultado da perfilometria confirma o perfil em “V” do canal. Também é possível observar irregularidades de dimensões muito pequenas nas bordas do traço, que não devem causar influências do ponto de vista prático.

Na Figura 45 é apresentada a variação da largura dos traços em função do número de pulsos sobrepostos, escolhendo-se a fluência de $28,1 \text{ J/cm}^2$.

Figura 45 - Influência da sobreposição de pulsos na largura dos traços em PDMS. Fluência 28,1 J/cm² e frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

Notou-se que com N até 1,4 a largura dos traços permaneceu a mesma. Vale aqui destacar que neste caso os traços são, na verdade, conjuntos de pontos próximos, como visto na última imagem à direita da Figura 43. De qualquer forma, isto demonstra que não aconteceu um efeito térmico aparente quando os pulsos começaram a se aproximar.

De modo semelhante, na Figura 46 é apresentada a variação da profundidade dos mesmos traços em função do número de pulsos sobrepostos.

Figura 46 - Influência da sobreposição de pulsos na profundidade dos traços em PDMS. Fluência 28,1 J/cm² e frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

Como no gráfico anterior, os primeiros traços tiveram, praticamente, a mesma profundidade, por serem apenas pulsos únicos e próximos. A partir de N 1,4 a profundidade dos traços começou a aumentar em virtude da sobreposição de pulsos.

A fim de se analisar os efeitos da fluência sobre os traços, foram feitos dois gráficos, escolhendo-se as condições com N 1,4, segunda linha da Figura 34, por apresentar pouco efeito térmico aparente. Para diferentes fluências, é apresentada na Figura 47 a variação da largura dos traços e na Figura 48 a variação da profundidade dos traços.

Figura 47 - Efeitos da fluência sobre a largura dos traços em PDMS. N 1,4 e frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

Figura 48 - Efeitos da fluência sobre a profundidade dos traços em PDMS. N 1,4 e frequência 200 Hz.

Fonte: Autor

Percebe-se uma relação proporcional do aumento da fluência com o aumento tanto da largura como da profundidade, destacando que, acima de determinados valores, combinado à sobreposição de pulsos, podem aparecer efeitos térmicos indesejáveis.

5.4 Execução de cavidades

5.4.1 Cavidades em poliestireno

Em alguns casos não é possível obter-se o perfil desejado com a execução de apenas um traço, sendo necessárias sobreposições laterais. Com o objetivo de avaliar as características de uma cavidade ablacionada foram feitos experimentos em baixa e alta fluência. Todas as cavidades foram executadas em apenas uma camada, ou seja, sem repasses.

No primeiro experimento foi ablacionada uma superfície com 500 μm de comprimento por 30 μm de largura, com taxa de repetição 1000 Hz, fluência 5,2 J/cm^2 e N 1,7 (baixa fluência). Para isso, entre um traço e outro houve um incremento na largura de aproximadamente 2 μm , cerca de 57% de sobreposição lateral sobre o diâmetro do feixe calculado. O resultado pode ser visto na Figura 49.

Figura 49 - Cavidade ablacionada em poliestireno de 500 μm x 30 μm . Frequência 1000 Hz, fluência 5,2 J/cm^2 e N 1,7.

Fonte: Autor

Como já discutido, em regime de baixa fluência a remoção de material é muito pequena. Na verdade, aqui se observou, praticamente, apenas uma texturização na superfície. Notou-se no fundo das regiões ablacionadas uma superfície bastante irregular, apesar de não haver efeitos térmicos aparentes. Rugosidade semelhante a esta também foi encontrada na literatura como algo benéfico para deixar a superfície do poliestireno mais hidrofóbica [39].

Nas bordas do comprimento da área usinada, foi identificado um dano maior, devido à aceleração e desaceleração do sistema de deslocamento CNC e pelo incremento lateral acontecer nesta posição antes da mudança de direção para o traço subsequente.

Em regime de alta fluência também foram executadas algumas cavidades. A primeira constatação geral foi que as cavidades estavam com bastante deposição de material, mesmo após limpeza com jato de ar comprimido. Porém, antes da obtenção das imagens no perfilômetro, foi realizado um ultrassom de 2 min com água na placa de poliestireno e novo jato de ar comprimido. O comparativo em uma das cavidades, entre o antes e depois do ultrassom, pode ser visto na Figura 50.

Figura 50 - Cavidade ablacionada em poliestireno. Fluência de $40,6 \text{ J/cm}^2$, N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de $5 \text{ }\mu\text{m}$. Imagens obtidas no microscópio antes (à esquerda) e depois (à direita) da limpeza com ultrassom.

Fonte: Autor

Percebeu-se que as cavidades ficaram completamente limpas após este procedimento e verificou-se que, da forma que estão sendo realizados os experimentos até o momento, não é possível realizar uma usinagem totalmente limpa sem um processo posterior de limpeza.

Com fluência fixada em $10,4 \text{ J/cm}^2$ e incremento lateral $1 \text{ }\mu\text{m}$ (cerca de 20% da largura medida entre as bordas de um traço único), foram executadas duas cavidades retangulares de 200 por $100 \text{ }\mu\text{m}$ com o objetivo de se comparar a execução destes perfis com diferentes sobreposições de pulsos, a saber, N 16 e N 64. Os resultados podem ser vistos na Figura 51.

Figura 51 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 100 μm ablacionadas em poliestireno. Fluência de 10,4 J/cm², frequência 1000 Hz e incremento lateral de 1 μm . Do lado esquerdo, sobreposição de pulsos N 16. Do lado direito, N 64.

Fonte: Autor

Devido a uma maior sobreposição de pulsos, conseguiu-se uma profundidade maior na segunda cavidade, cerca de 50 μm com N 64 contra 30 μm utilizando N 16. No canto direito da primeira figura pode ser visto um traço único que foi executado com os mesmos parâmetros da cavidade. Neste traço foi obtida uma profundidade de cerca de 8 μm e na cavidade 30 μm . Isto demonstra que a sobreposição de traços, devido aos passes laterais de 1 μm , também é responsável em impactar na profundidade atingida das cavidades.

As bordas ficaram bem definidas e sem material redepositado na superfície. As laterais das cavidades ficaram com ângulos de, aproximadamente, 70° no sentido do traço (longitudinal) e 80° no sentido dos incrementos (transversal). A rugosidade Ra no fundo ficou em torno de 0,3 μm , utilizando N 64, e 0,5 μm , utilizando N 16. Vale destacar que a rugosidade Ra da superfície sem ablação na amostra de poliestireno era cerca de 0,02 μm .

Também foi comparada a execução de cavidades com duas fluências diferentes, 10,4 J/cm² (próximo do limiar de ablação) e 40,6 J/cm², utilizando-se incremento lateral fixado em 5 μm . Este incremento representou cerca de 100% da largura entre os traços na primeira cavidade e 33% entre os traços na segunda cavidade. Os resultados podem ser vistos na Figura 52.

Figura 52 - Vista lateral esquerda de cavidades quadradas de 200 μm ablacionadas em poliestireno. N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 5 μm . Do lado esquerdo, fluência de 10,4 J/cm². Do lado direito, fluência de 40,6 J/cm².

Fonte: Autor

Utilizando a fluência de 40,6 J/cm², conseguiu-se uma profundidade significativamente maior na segunda cavidade, cerca de 85 μm contra 20 μm com fluência de 10,4 J/cm². Perceberam-se irregularidades em forma de ondulações no sentido longitudinal (paralelo à direção do traço) com distância entre elas de 2 vezes o incremento lateral.

Por fim, também foram testadas duas estratégias de usinagem. A primeira, aplicada em todos os experimentos anteriores, foi feita em zigue-zague e o *shutter* permanecia sempre aberto. Desta forma, os canais eram feitos nas duas direções e o incremento lateral ocorria dos dois lados da cavidade, alternadamente. Na segunda o feixe laser sempre iniciava a ablação do lado esquerdo e retornava com o *shutter* fechado para a posição de origem, onde realizava o incremento lateral.

As cavidades foram executadas quadradas de 200 μm , utilizando-se uma fluência de 40,6 J/cm², N 64 e taxa de repetição 1000 Hz. Estes foram os mesmos dados do traço da Figura 38 (lado direito). A única alteração foi o incremento lateral de 10 μm (cerca de 67% da largura medida em um traço único). Os resultados podem ser vistos na Figura 53. Observe que a profundidade do traço único é bem menor que a da cavidade. Isto se deve à sobreposição lateral dos traços e a área de escape maior para o material ejetado.

Figura 53 - Vista lateral esquerda de cavidades quadradas de 200 μm ablacionadas em poliestireno. Fluência 40,6 J/cm², N 64, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 10 μm . Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.

Fonte: Autor

Com o incremento lateral de 10 μm as ondulações geradas no fundo da cavidade ficaram bem mais notórias. Percebe-se claramente que não foram gerados 20 sulcos, relativos aos 20 passes que foram executados, mas apareceram apenas 10, como se os sulcos fossem gerados quando o laser passava em apenas um dos sentidos ou se o efeito fosse gerado após dois passes, um de ida e um de volta.

A estratégia que utilizou passes em apenas uma direção gerou uma superfície mais uniforme e obteve uma rugosidade Ra de aproximadamente 0,6 μm .

Foi possível realizar a ablação de cavidades no poliestireno sem efeitos térmicos aparentes e observar uma infinidade de combinações de parâmetros que podem ser ajustados no processo como fluência, sobreposição de pulsos (velocidade de deslocamento da amostra), incremento lateral etc. tendo em vista se obter maiores profundidades por passada ou melhora no acabamento superficial.

5.4.2 Cavidades em PDMS

Foram irradiadas algumas áreas quadradas de 200 μm em PDMS em regime de baixa fluência. Utilizando-se uma fluência de 6,9 J/cm², variou-se a taxa de repetição e sobreposição de pulsos em busca de um melhor aspecto superficial. Entre os traços houve um incremento na largura de aproximadamente 1 μm , cerca de 29% de sobreposição lateral sobre o diâmetro do feixe calculado.

As duas áreas apresentadas utilizaram sobreposição de pulsos N16. A primeira foi realizada com taxa de repetição de 1000 Hz e na outra a taxa de repetição foi aumentada em 10 vezes e a velocidade de deslocamento aumentada proporcionalmente, ou seja, mantendo o número de pulsos sobrepostos e apenas diminuindo o intervalo de tempo entre eles. Os resultados podem ser observados na Figura 54 e Figura 55.

Figura 54 - Imagem obtida por perfilometria óptica de área ablacionada em PDMS. Fluência 6,9 J/cm² e N 16. Do lado esquerdo 1000 Hz e do lado direito 10000 Hz.

Fonte: Autor

Figura 55 - Micrografia obtida por MEV de área ablacionada em PDMS. Fluência 6,9 J/cm² e N 16. Do lado esquerdo 1000 Hz e do lado direito 10000 Hz.

Fonte: Autor

Como já discutido, em regime de baixa fluência a retirada de material é muito pequena. Na verdade, o que se notou nas análises acima é que o material foi, praticamente,

apenas texturizado, mas não houve uma remoção significativa para gerar uma cavidade. Também foi possível observar que as diferentes taxas de repetição, 1000 e 10000 Hz, não influenciaram na ablação e o resultado foi praticamente o mesmo. Portanto, não deve haver um resíduo de calor entre um pulso e outro nestes intervalos de tempo. O acabamento da superfície ficou bastante irregular com uma diferença máxima entre picos e vales de 6 μm , aproximadamente.

Ainda com a mesma fluência 6,9 J/cm^2 e 10000 Hz testou-se aumentar a sobreposição de pulsos para N 250. Na Figura 56 é possível observar os resultados.

Figura 56 - Ablação de área em PDMS. Fluência 6,9 J/cm^2 , frequência 10000 Hz e N 250. Do lado esquerdo, micrografia obtida por MEV e, do lado direito, imagem obtida por perfilometria óptica.

Fonte: Autor

Mesmo com o aumento do número de pulsos sobrepostos de 16 para 250, o resultado foi semelhante, ou seja, praticamente sem retirada de material e com acabamento irregular. Assim, podemos concluir que cada pulso danifica o material, mas não causa uma retirada efetiva. Portanto, não adianta aumentar o número de pulsos para aprofundar a cavidade. Também foi feita uma análise de OCT nestas áreas e os resultados podem ser vistos na Figura 57.

Figura 57 - Imagem obtida por OCT da seção transversal das áreas ablacionadas com diferentes frequências e Ns. Fluência 6,9 J/cm².

Fonte: Autor

Analisando os resultados em OCT, verifica-se que em todas as estruturas há uma cavidade oca e que também há danos no material abaixo desta cavidade. O material ablacionado não é ejetado para fora da região usinada, mas tem seu índice de refração modificado.

A parte oca pode indicar que esteja acontecendo uma autofocalização no interior do material gerando uma fluência suficiente para fundir o material e este resolidificar retornando o índice de refração do material original. Isto, contudo, precisa ser estudado em mais detalhes para sua comprovação.

O dano no *bulk* do material, abaixo da parte oca, indica que a fluência (ou intensidade) foi muito alta, com o feixe penetrando fundo no material e alterando sua distribuição eletrônica.

Temos assim uma situação onde a fluência é insuficiente para conseguir retirar o material para produzir uma cavidade limpa ao mesmo tempo em que é alta o suficiente para danificar o material abaixo da superfície ablacionada. Assim, para usinar uma cavidade limpa é preciso utilizar alta fluência sabendo-se que o dano abaixo da superfície será inevitável. Esta região de dano terá que ser analisada e poderá ou não ser tolerada, dependendo da aplicação.

Em todas estas áreas produzidas, com diferentes parâmetros, não foi encontrada uma condição que pudesse deixar a rugosidade da superfície mais lisa e uniforme. Este problema também foi apresentado por HAYASHI, K. [37].

Assim como no poliestireno, também foram executadas cavidades em regime de alta fluência no PDMS. Com o objetivo de se investigar a influência de diferentes sobreposições de pulsos, foram executadas duas cavidades retangulares de 200 por 150 μm, utilizando-se N 4 e N 16. A fluência foi fixada em 29 J/cm² e o incremento lateral entre os traços foi de 1 μm

(cerca de 10% da largura medida em um traço único). Os resultados podem ser vistos na Figura 58.

Figura 58 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. Fluência de 29 J/cm^2 , frequência 1000 Hz e incremento lateral de 1 μm . Do lado esquerdo, sobreposição de pulsos N 4. Do lado direito, N 16.

Fonte: Autor

Nestes dois casos foi observado sobra de material, que não conseguiu ser removido mesmo após a limpeza com ultrassom e jato de ar comprimido, como aconteceu com o poliestireno. Também foi testada a utilização de ar comprimido durante a usinagem, mas não foi observada nenhuma melhora no processo. Entende-se que este material sobressalente ia sendo deslocado para a área já usinada, continuando preso à cavidade, conforme os incrementos iam ocorrendo.

Considerando apenas a região limpa, obteve-se uma profundidade maior na segunda cavidade, cerca de 60 μm com N 16 contra 35 μm utilizando N 4. Os traços individuais alcançaram profundidades menores que as cavidades, reforçando que a sobreposição de pulsos transversal, devido aos incrementos entre os traços, também influencia nas profundidades obtidas.

Observou-se que, durante a usinagem destas cavidades em PDMS, parte do material era removida durante a execução de cada traço e parte era apenas deslocada para uma região próxima. Algo semelhante também foi observado durante os experimentos na realização de traços únicos, como destacado na Figura 59, em que, aparentemente, uma parte do material era deslocada para trás dos traços durante suas execuções.

Figura 59 - Micrografia obtida por MEV de traços feitos em PDMS. N 256 e frequência 1000 Hz. Fluências de 43,7, 67,6 e 113,4 J/cm² (ordenado de baixo para cima).

Fonte: Autor

A análise seguinte teve como objetivo a comparação da execução de cavidades com diferentes fluências. Para isso, foram testadas as fluências 29 J/cm² (mais próxima ao limiar de ablação) e 44 J/cm². A taxa de repetição ficou fixada em 1000 Hz e o incremento lateral em 5 µm. Este incremento representou cerca de 50% da largura entre os traços na primeira cavidade e 33% entre os traços na segunda cavidade. Os resultados podem ser vistos na Figura 60.

Figura 60 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 µm ablacionadas em PDMS. N 4, frequência 1000 Hz. Incremento lateral de 5 µm. Do lado esquerdo, fluência de 29 J/cm². Do lado direito, fluência de 44 J/cm².

Fonte: Autor

Com a fluência de 29 J/cm^2 conseguiu-se uma profundidade de aproximadamente $12 \mu\text{m}$ contra $20 \mu\text{m}$ com fluência de 44 J/cm^2 . As diferenças entre a profundidade dos traços únicos e as cavidades ficaram menores, em virtude do aumento da distância entre canais e consequente menor sobreposição de traços. A rugosidade R_a no fundo das cavidades foi de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$. Vale destacar que a rugosidade R_a da superfície sem ablação na amostra de PDMS era cerca de $0,02 \mu\text{m}$.

Houve uma melhora no resultado com o aumento da distância entre canais. O problema da sobra de material no início das cavidades foi diminuído com a utilização do incremento de $5 \mu\text{m}$, comparado ao incremento de $1 \mu\text{m}$ apresentado na Figura 58, indicando que pequenos incrementos transversais em relação à largura do traço não melhoram a remoção desta sobra de material.

Também foi investigada a diferença entre as duas estratégias de usinagem, zigue-zague e canais em sentido único. As cavidades foram executadas utilizando-se uma fluência de 44 J/cm^2 , N 16 e taxa de repetição 1000 Hz. Foram utilizados incrementos de $5 \mu\text{m}$ entre os traços (cerca de 50% da largura medida entre as bordas de um traço único). Os resultados podem ser vistos na Figura 61.

Figura 61 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de $200 \times 150 \mu\text{m}$ ablacionadas em PDMS. Fluência 44 J/cm^2 , N 16, frequência 1000 Hz e incremento lateral de $5 \mu\text{m}$. Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.

Fonte: Autor

Apesar da sobreposição entre os traços (50%) ser praticamente o mesmo da primeira imagem da Figura 60, a alteração de N 4 para N 16 também interferiu para o resultado da cavidade. Observou-se novamente bastante sobra de material, porém, de forma diferente entre

os dois casos. No caso da estratégia em zigue-zague, a sobra concentrou-se principalmente na borda do início da cavidade. Já na estratégia com os traços em sentido único (somente da esquerda para a direita), houve sobra de material na borda do início da cavidade e na borda da esquerda, reforçando a discussão anterior que parte do material estava sendo ejetado para trás dos traços.

A profundidade atingida com as duas estratégias foi, praticamente, a mesma com cerca de 50 μm e a rugosidade Ra na região limpa ficou em torno de 0,4 μm .

Por fim, este experimento foi repetido alterando-se a distância entre os canais para 10 μm (praticamente 100% da largura medida entre as bordas de um traço único). O objetivo foi analisar se haveria melhora em relação à sobra de material nas bordas das cavidades. Os resultados podem ser vistos na Figura 62.

Figura 62 - Vista lateral esquerda de cavidades retangulares de 200 x 150 μm ablacionadas em PDMS. Fluência 44 J/cm², N 16, frequência 1000 Hz e incremento lateral de 10 μm . Do lado esquerdo, estratégia de ablação em zigue-zague. Do lado direito, estratégia em sentido único.

Fonte: Autor

Foi observado um resultado com bordas mais limpas, confirmando que ao diminuir os incrementos entre os traços, a retirada efetiva de material é prejudicada. Com a diminuição da sobra de material nas bordas, a mudança de estratégia (zigue-zague ou sentido único) não alterou o resultado das cavidades.

A execução de menos traços para a obtenção da cavidade traz, em contrapartida, uma piora na superfície do fundo. Neste último experimento, a rugosidade Ra foi de 1,4 μm no sentido transversal com o surgimento de uma notória ondulação de número igual ao número de traços, ou seja, um sulco gerado no fundo para cada traço executado.

Com relação à profundidade da cavidade, com 10 μm de espaçamento entre os traços o resultado foi de 30 μm contra 50 μm de profundidade no experimento utilizando 5 μm de incremento entre os traços (Figura 61). Como já discutido, uma maior profundidade é atingida quanto maior a sobreposição de pulsos ou sobreposição de traços.

Algumas hipóteses para a remoção efetiva de material ser mais significativa com incrementos maiores são que os traços subsequentes são ablacionados com a região mais próxima ao centro da cintura do feixe (maior energia) e não com a cauda da gaussiana, uma mesma região não ser irradiada repetidas vezes devido à sobreposição de traços laterais e por possibilitar uma área de escape maior para o material ejetado. Porém, seria necessário um maior aprofundamento nos estudos nesta direção.

Foi possível realizar a ablação de cavidades no PDMS sem efeitos térmicos aparentes. Porém, percebeu-se que, comparado ao poliestireno, existe uma maior dificuldade de se remover material. Isto pôde ser percebido pelo maior limiar de fluência de ablação, discutido no capítulo 5.1, e também pela sobra de material que continua aderida nas bordas das cavidades usinadas. Também foi observado que este problema é minimizado com a utilização de maiores distâncias para os incrementos laterais.

5.4.3 Melhores parâmetros encontrados

Na Tabela 3 são destacados os melhores parâmetros encontrados na execução das cavidades destes dois materiais. Certamente, outras combinações de parâmetros também possam chegar a resultados satisfatórios ou até melhores que os apresentados aqui.

Tabela 3 - Melhores parâmetros encontrados na execução das cavidades no poliestireno e PDMS.

Material	Fluência [J/cm ²]	N	Taxa de repetição [Hz]	Incr. lateral [μm]	Estratégia	Profundidade e [μm]	Rugosidade Ra no fundo [μm]
Poliestireno	10,4	16	1000	1	zigue-zague	30	0,5
	10,4	64	1000	1	zigue-zague	50	0,3
	10,4	64	1000	5	zigue-zague	20	1,2*
	40,6	64	1000	5	zigue-zague	85	0,7*
	40,6	64	1000	10	zigue-zague	60	1,8*
	40,6	64	1000	10	sentido único	60	0,6
PDMS	29	4	1000	5	zigue-zague	12	0,5
	44	4	1000	5	zigue-zague	20	0,4
	44	16	1000	10	zigue-zague	30	1,4*
	44	16	1000	10	sentido único	30	1,2*

* Ondulações no fundo da cavidade.

Fonte: Autor

5.5 Outras observações - Danos abaixo da superfície

D-Scan no poliestireno

Para um entendimento mais amplo do processo de dano abaixo da superfície, uma análise de OCT dos traços de *D-Scan* foi realizada. Nesta análise percebeu-se que o feixe laser causou danos no interior do material quando o foco estava abaixo da superfície. Na Figura 63 pode ser observado o perfil transversal e imagem de OCT de um traço com N 64 (mesmo experimento apresentado na Figura 19).

Figura 63 - Traço *D-Scan* no poliestireno. Fluência $17,7 \text{ J/cm}^2$, frequência 1000 Hz e destaque para o traço N 64. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica paralela ao sentido do traço e, do lado direito, imagem obtida por OCT.

Fonte: Autor

Este resultado indica que o limiar de ablação do interior do material não é muito diferente daquele da superfície. Como a lente não tem uma abertura numérica muito alta ($\sim 0,17$), a diferença entre a área do feixe na superfície, e no foco abaixo desta não é muito alta. Neste caso, deveria haver danos apenas na superfície na posição do traço onde o foco está no interior do material, como acontece no caso do vidro óptico BK7.

Percebeu-se que a região de melhor ablação, tanto na obtenção de uma maior profundidade como de melhor acabamento, foi aquela onde o foco do feixe se afastava para cima da superfície. Aparentemente, com o foco próximo da superfície o dano atinge também

uma região abaixo, prejudicando a usinagem e acabamento. Além disso, como pode ser observado na Figura 63 (lado esquerdo), com o foco acima da superfície o diâmetro do feixe é maior e gerou um traço mais largo. Infere-se que este aumento na largura facilita a saída de material do canal.

Com o intuito de se verificar a possibilidade deste dano no interior do material estar ocorrendo devido a uma fluência elevada, esta foi drasticamente reduzida em um experimento seguinte. Utilizando-se uma fluência de aproximadamente $2,5 \text{ J/cm}^2$ (calculada da forma tradicional), o resultado foi praticamente o mesmo. A geometria do perfil foi semelhante, houve dano abaixo da superfície e o interior do canal parece ter sido ablacionado sem os efeitos danosos ao redor das bordas. Isto reforça a suspeita de um efeito de autofocalização, pois, mesmo com baixa fluência, o dano ainda ocorre no *bulk*.

D-Scan no PDMS

A mesma análise foi realizada com o PDMS e pode ser visto na Figura 64. Em destaque está o traço feito com N 16 (mesmo experimento apresentado na Figura 21), iniciado com o foco abaixo da superfície do lado direito da imagem.

Figura 64 - Traços D-Scan no PDMS. Fluência $10,9 \text{ J/cm}^2$, frequência 1000 Hz. Destaque para o traço N 16. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica paralela ao sentido do traço e, do lado direito, imagem obtida por OCT.

Fonte: Autor

Através da análise OCT percebeu-se que o feixe laser também causou danos no interior deste material. Vale aqui novamente salientar que este tipo de dano no interior do material não é observado quando se usa um dielétrico, como o BK7. Isto mostra que a razão

entre os limiares de ablação do *bulk* e da superfície é muito maior para o vidro do que para estes polímeros. A explicação para isto pode ser muito complexa, visto que certamente envolve efeitos não lineares (como autofocalização) que não estão sendo considerados aqui.

Cavidades em PDMS

Durante a execução dos experimentos para ablacionar cavidades em PDMS (apresentado na seção 5.4.2), foi observada uma situação em que não houve dano perceptível no MEV, porém, foi percebida no perfilômetro uma leve alteração na superfície e também encontrado na análise de OCT danos abaixo da superfície, como pode ser visto na Figura 65.

Figura 65 - Ablação de áreas em PDMS. Fluência 6,9 J/cm², frequência 10000 Hz e N 4. Do lado esquerdo, imagem obtida por perfilometria óptica e, do lado direito, imagem obtida por OCT.

Fonte: Autor

Com os parâmetros utilizados ocorreu apenas um aumento de aproximadamente 1 μm na altura da região irradiada. Também foi observado na imagem obtida por OCT que houve alteração no índice de refração do material abaixo da superfície, sendo estas alterações mais acentuadas nas bordas direita e esquerda da região em virtude da aceleração e desaceleração do laser nestes pontos e dos passes laterais ocorrerem nestas posições.

Foi observado, então, uma condição em que a fluência foi insuficiente para conseguir retirar um mínimo de material, mas foi suficiente para causar uma leve alteração na superfície e danificar de algum modo o material abaixo da superfície ablacionada. A redução ou possível aplicação deste efeito precisariam ser investigadas com mais detalhes.

6 CONCLUSÕES

No estudo da fluência de limiar de ablação em função do número de pulsos sobrepostos, o método *D-Scan* aparentou não ser apropriado para estes materiais. Assim, para estes polímeros, foi utilizada a técnica da regressão de diâmetro, que demonstrou ser o método adequado. Também foram diferenciados os regimes de baixa e alta fluência, tendo sido encontrada a fluência de 10,4 J/cm² como divisão entre os regimes no poliestireno e 26,5 J/cm² como divisão entre os regimes no PDMS.

Após os inúmeros testes realizados foi verificado que existe uma faixa estreita de fluências adequadas à ablação destes materiais. Valores acima desta faixa ultrapassam muito o limiar em regime de alta fluência e ocasionam o aparecimento de efeitos térmicos no processamento. Utilizando-se valores abaixo, ocorre ablação, porém com uma taxa de remoção de material muito pequena (regime de baixa fluência).

A influência dos parâmetros de processo para a produção dos furos, traços e cavidades foi analisada. Mostrou-se o quanto a sobreposição de pulsos está ligada ao limiar de fluência de ablação e como estes afetam as dimensões dos perfis usinados. Observou-se que o intervalo de tempo entre os pulsos entre 10⁻¹ s e 10⁻³ s (taxas de repetição entre 10 Hz e 1000 Hz) não causaram efeitos diferentes nas regiões ablacionadas. Também foram discutidos os efeitos da utilização de maiores ou menores sobreposições laterais entre os traços na construção de uma cavidade de largura maior que um traço único.

Foi possível realizar a ablação controlada de cavidades sem efeitos térmicos aparentes. As dimensões externas da região usinada puderam ser facilmente controladas pela movimentação dos eixos coordenados a CNC, considerando-se a precisão destes sistemas e o pequeno diâmetro da cintura do feixe laser. A obtenção de diferentes profundidades e rugosidades do fundo foram observadas em virtude de diversos parâmetros do processo como fluência, sobreposição de pulsos (velocidade de deslocamento da amostra), incremento lateral etc. O aspecto das cavidades usinadas em alta fluência foram melhores que as encontradas em traço único. Entendeu-se que isso foi devido à sobreposição de pulsos laterais e ao aumento do espaço para o material sair da região ablacionada.

A faixa de fluências mais adequadas para a execução das cavidades foram entre 10,4 e 40,6 J/cm² para o poliestireno e entre 29 e 44 J/cm² para o PDMS. A taxa de repetição utilizada foi de 1000 Hz e os Ns ficaram entre de 4 e 64. Com algumas combinações foi possível a obtenção de rugosidades Ra abaixo de 1 µm no fundo das cavidades. Possivelmente, outras combinações de parâmetros também possam chegar a resultados satisfatórios ou até melhores que os apresentados aqui. Porém, estes valores já servem como referência para novos estudos.

Concluiu-se que os resultados apresentados, além de demonstrarem a enorme variedade de combinações e parâmetros que podem ser obtidos com a técnica de microusinagem com laser de femtossegundos, favorecem o estudo do processamento do poliestireno e PDMS, facilitando sua aplicação nas áreas de interesse, como na biomedicina.

Foi possível encontrar parâmetros para o processo de ablação dos polímeros poliestireno e PDMS com lasers de pulsos ultracurtos, que apresentassem um bom resultado no controle do perfil usinado, no aspecto superficial e na redução ou eliminação de fusão na área irradiada. Este trabalho contribuiu para o levantamento preliminar destes parâmetros, que não haviam sido encontrados na literatura.

Por fim, sugere-se que sejam investigadas usinagens com a utilização de polarização circular, bem como com o uso de lentes com variados comprimentos focais. Desta forma, podem ser investigados os resultados obtidos com diferentes diâmetros de cintura do feixe e se há uma melhor remoção de material na execução de traços mais largos. Também pode ser estudada a execução de cavidades utilizando-se estratégias de desbaste e acabamento, além de se analisar a obtenção dessas cavidades e outras estruturas 3D mais complexas com a sobreposição de passes em camadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAMAD, R. E.; MACHADO, L. M.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; DE ROSSI, W. Ultrashort laser pulses machining. In: PESHKO, I. (Ed.) *Laser Pulses-Theory, Technology, and Applications*. InTech, p.143-174, 2012.
- [2] LIM, Y. C.; BOUKANY, P. E.; FARSON, D. F.; LEE, L. J. Direct-write femtosecond laser ablation and DNA combing and imprinting for fabrication of a micro/nanofluidic device on an ethylene glycol dimethacrylate polymer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 21, n. 1, p. 015012, 2010.
- [3] NOLTE, S. Micromachining. In: FERMAN, M. E.; GALVANAUSKAS, A.; SUCHA, G. (Eds.) *Ultrafast lasers: technology and applications*. CRC Press, 2002.
- [4] HORN, A.; KLUG, U.; DÜSING, J.; MORENO, J. G.; SCHÜTZ, V.; SUTTMANN, O.; OVERMEYER, L.; LENK, A.; WOJAKOWSKI, B. Micromachining. In: NOLTE, S.; SCHREMPEL, F.; DAUSINGER, F. Ultra Short Pulse Laser Technology. *Springer Series in Optical Sciences*, v. 195, p. 155-173, 2016.
- [5] NEDIALKOV, N. N.; IMAMOVA, S. E.; ATANASOV, P. A. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 37, p. 638-643, 2004.
- [6] GARASZ, K.; TAŃSKI, M.; KOCIK, M.; IORDANOVA, E.; YANKOV, G.; KARATODOROV, S.; GROZEVA, M. The Effect of Process Parameters in Femtosecond Laser Micromachining. *Bulgarian Journal of Physics*, v. 43, n. 2, 2016.
- [7] RODRIGUES, R. O.; LIMA, R.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. Polymer microfluidic devices: an overview of fabrication methods. U. *Porto Journal of Engineering*, v. 1, n. 1, p. 67-79, 2015.
- [8] DARIOLLI, R.; MUÑOZ, J. J. A. M.; ZEZELL, D. M.; DE ROSSI, W.; KRIEGER, J. E. Manufactured laser micro-grooved culture plates improve the maturation of human cardiomyocytes derived from induced pluripotent stem cells. In: *International Society for Stem Cell Research 2016*, San Francisco USA, 2016.

- [9] MOREZ, C.; NOSEDA, M.; PAIVA, M. A.; BELIAN, E.; SCHNEIDER, M. D.; STEVENS, M. M. Enhanced efficiency of genetic programming toward cardiomyocyte creation through topographical cues. *Biomaterials*, v. 70, p. 94-104, 2015.
- [10] DE ROSSI, W.; MACHADO, L. M.; SAMAD, R. E.; DE FREITAS, A. Z.; MIRIM, D. C.; VIEIRA JUNIOR, N. D. *Usinagem de circuitos microfluídicos com laser de pulsos ultracurtos*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 7., 2013, Itatiaia, RJ, Anais...Ref. COBEF2013-0067. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/siteCOBEF2013/anais/PDFS/COBEF2013-0067.PDF>. Acesso em: 25 mai. 2019.
- [11] BEEBE, D. J.; MENSING, G. A.; WALKER, G. M. Physics and applications of microfluidics in biology. *Annual review of biomedical engineering*, v. 4, n. 1, p. 261-286, 2002.
- [12] XIA, Y.; WHITESIDES, G. M. Soft lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 37, n. 5, p. 550-575, 1998.
- [13] LIMA, R.; WADA, S.; TANAKA, S.; TAKEDA, M.; ISHIKAWA, T.; TSUBOTA, K.; IMAI, Y.; YAMAGUCHI, T. In vitro blood flow in a rectangular PDMS microchannel: experimental observations using a confocal micro-PIV system. *Biomedical microdevices*, v. 10, n. 2, p. 153-167, 2008.
- [14] ZHAO, X.; XIA, Y.; WHITESIDES, G. M. Soft lithographic methods for nano-fabrication. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 7, p. 1069-1074, 1997.
- [15] WANG, L.; KODZIUS, R.; YI, X.; LI, S.; HUI, Y. S.; WEN, W. Prototyping chips in minutes: direct laser plotting (DLP) of functional microfluidic structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 168, p. 214-222, 2012.
- [16] SOLLIER, E.; MURRAY, C.; MAODDI, P.; DI CARLO, D. Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections. *Lab on a Chip*, v. 11, n. 22, p. 3752-3765, 2011.
- [17] Q Switching. **RP PHOTONICS**, [20--?]. Disponível em: https://www.rp-photonics.com/q_switching.html> Acesso em: 25 mai. 2019.
- [18] Mode Locking. **RP PHOTONICS**, [20--?]. Disponível em: https://www.rp-photonics.com/mode_locking.html> Acesso em: 25 mai. 2019.

- [19] KRUEGER A.; FÉRU, P. Getting Practical: New materials such as Yb:KGW yield simpler, more versatile femtosecond systems. *Oemagazine*, 2004. doi: 10.1117/2.5200405.0006. Disponível em: <<http://spie.org/newsroom/getting-practical?ArticleID=x17070>>. Acesso em: 25 mai. 2019.
- [20] RULLIÈRE, C. *Femtosecond Laser Pulses* - Principles and Experiments. 2. ed. RULLIÈRE, C. (Ed.) France: Springer, 2004.
- [21] FERMAN, M. E.; GALVANAUSKAS, A.; SUCHA, G. (Ed.). *Ultrafast lasers: Technology and applications*. CRC Press, 2002.
- [22] NAGHILOU, A.; ARMBRUSTER, O.; KITZLER, M.; & KAUTEK, W. Merging spot size and pulse number dependence of femtosecond laser ablation thresholds: modeling and demonstration with high impact polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 40, p. 22992-22998, 2015.
- [23] PLECH, A.; KOTAIDIS, V.; LORENC, M.; BONEBERG, J. Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles. *Nature Physics*, v. 2, n. 1, p. 44, 2006.
- [24] MACHADO, L. M.; SAMAD, R. E.; DE ROSSI, W; VIEIRA JUNIOR, N. D. D-Scan measurement of ablation threshold incubation effects for ultrashort laser pulses. *Optics Express*, v. 20, n. 4, p. 4114-4123, 2012.
- [25] ANISIMOV, S. I.; KAPELIOVICH, B. L.; PERELMAN, T. L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 66, n. 2, p. 375-377, 1974.
- [26] MANNION, P. T.; MAGEE, J.; COYNE, E.; O'CONNOR, G. M.; GLYNN, T. J. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrashort laser micro-machining of common metals in air. *Applied surface science*, v. 233, n 1-4, p. 275-287, 2004.
- [27] Beam Waist. **RP PHOTONICS**, [20--?]. Disponível em: <https://www.rp-photonics.com/beam_waist.html> Acesso em: 25 mai. 2019.
- [28] M² Factor. **RP PHOTONICS**, [20--?]. Disponível em: <https://www.rp-photonics.com/m2_factor.html> Acesso em: 25 mai. 2019.
- [29] BROWN, M. S.; ARNOLD, C. B. Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. In: *Laser Precision Microfabrication*, Springer-Verlag, p. 91-120, 2010.

- [30] GUVERICH, E. L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation. *Applied Surface Science*, v. 374, p. 56-60, 2016.
- [31] LIM, Y. C.; BOUKANY, P. E.; FARSON, D. F.; LEE, L. J. Direct-write femtosecond laser ablation and DNA combing and imprinting for fabrication of a micro/nanofluidic device on an ethylene glycol dimethacrylate polymer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 21(1): p. 015012, 2011.
- [32] LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics letters*, v. 7, n. 5, p. 196-198, 1982.
- [33] MIRIM, D. C. *Desenvolvimento de processos de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos*. 2016. 139 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [34] CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [35] NGO, I.; JEON, S.; BYON, C. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: a literature review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 98, p. 219-226, 2016.
- [36] WANG, B.; WANG, X. C.; ZHENG, H. Y.; LAM, Y. C. Surface modification of polystyrene by femtosecond laser irradiation. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, v. 11, n. 2, p. 253, 2016.
- [37] HAYASHI, K; MATSUO, S. Removal Processing inside PDMS by Short Pulse Laser. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, v. 12, n. 2, p. 141, 2017.
- [38] MACHADO, L. M. *Microusinagem de dielétricos com pulsos laser de femtossegundos*. 2012. 143 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [39] WANG, B.; WANG, X. C.; ZHENG, H. Y.; LAM, Y. C. Femtosecond laser-induced surface wettability modification of polystyrene surface, *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, v. 59, n. 12, p. 124211, 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.