

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
VALPARAISO – CHILE



**NANOESTRUCTURACIÓN DE VIDRIOS POR
LITOGRAFÍA SUAVE**

MARTÍN AMPUERO MASOT

**PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS
MENCIÓN FÍSICA**

**PROFESOR GUÍA:
COMITÉ DE PROYECTO:**

**Dra. Valeria del Campo
Dra. Valeria del Campo
Dr. Ricardo Henriquez
Dr. Patricio Häberle
Dr. Francisco Peña**

Marzo – 2023

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi profesora guía y la líder de nuestro equipo de laboratorio, la Dra. Valeria del Campo, por su gran apoyo, paciencia y disposición durante la realización de este proyecto de investigación. Le agradezco a Luciano Bravo por su tiempo para enseñarme a utilizar la mayoría de los equipos y métodos experimentales realizados. A Diego Jaramillo por sus mediciones en AFM para la stampa de PDMS. Agradecer a todo el equipo del laboratorio. Amanda, Sofi, María, Juan, Cristóbal, Cata, Leo, Diego, por su buena onda y cariño dentro y fuera del área de trabajo. Al Dr. Ricardo Henriquez y al Dr. Patricio Häberle por sus consejos y sugerencias durante las reuniones de laboratorio, así como por la comida también.

Agradecer a mis compañeros de generación, y más que eso, amigos. Sergio, Tamara, Antonieta, Benjamin, Diego, Jorge, Bárbara y Fernando. Estuvimos poquito tiempo juntos por la pandemia, pero recuerdo muchos almuerzos, estudios para certámenes, salidas y carretes que atesoraré con mucho cariño.

Por último, quería reservar un pequeño párrafo para mencionar a las tres personas más importantes en mi vida. Mi familia, Arturo, Macarena, Amanda. Faltan palabras para expresarles lo agradecido que estoy por su paciencia, su amor y su tiempo. A mi mamá por estar siempre ahí dispuesta para lo que sea, por estar siempre cuidándonos a mí y a mi hermana, y a Vitto por supuesto. Sin ustedes no estaría esta tarde de domingo escribiendo estas palabras. Son lo mejor que me ha pasado y los llevo, y los llevaré siempre en mi corazón.

Además debo agradecer el apoyo financiero de los siguientes proyectos: “Graphene as transparent current spreading electrode in silicon heterojunction solar cells” proyecto ANID-ECOS210038 #C21E08; “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto ANID - Millennium Science Initiative Program NNBP # NCN2021_021, “Glass nanopatterning for self cleaning photovoltaic modules” proyecto Fondecyt # 1210490; “Óxidos conductores nanoestructurados” proyecto PI_LIR_2020_16, “Programa de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Fotovoltaicas de alta Radiación y Climas Desérticos” proyecto 17PTECES-75830, CORFO y “Solar Energy Research Center” proyecto FONDAP # 15110019.

Resumen

Las superficies hidrofóbicas presentan la propiedad de ser autolimpiantes. Este hecho puede ser una solución viable para el ensuciamiento de los módulos fotovoltaicos, los cuales al ser instalados en desiertos corren el riesgo de ver disminuida su eficiencia, producto de la gran cantidad de polvo y suciedad que se acumula en ellos. En este trabajo se buscará obtener una superficie hidrofóbica, generando una nanoestructura en un vidrio por medio de litografía suave. Mediante este método, se copiará el patrón ordenado de un disco DVD utilizando máscaras de PMMA y películas delgadas de oro, grabando esta plantilla con *Reactive Ion Etching* (RIE) de Argón. Mediciones de ángulo de contacto son realizadas en un goniómetro, para monitorear la hidrofobicidad de las muestras. Nuestros resultados muestran un aumento en el ángulo de contacto del vidrio respecto de la referencia, lo que indica que las superficies con nanoestructuras ordenadas aumentan su rugosidad e hidrofobicidad, respecto a superficies lisas.

Abstract

Hydrophobic surfaces have the property of being self-cleaning. This fact can be a viable solution for the soiling of photovoltaic modules, which when installed in deserts run the risk of seeing their efficiency decreased, because of the large amount of dust and dirt that accumulates in them. This work will seek to obtain a hydrophobic surface, generating a nanostructure in a glass by means of soft lithography. Using this method, we will copy the ordered pattern from a DVD disc using PMMA masks and thin gold films and etch this template with Reactive Ion Etching (RIE), using Argon. Contact angle measurements were performed on a Goniometer, to monitor the hydrophobicity of the samples. Our results show an increment in the contact angle of the glass with respect to the reference, which indicates that surfaces with ordered nanostructures increase their roughness and hydrophobicity, compared to smooth surfaces.

Índice

1. Antecedentes.....	6
1.1. Wetting y ángulo de contacto.....	6
1.2. Efecto de Loto	7
1.3. Topografía de las superficies.....	7
1.3.1. Estado de Wenzel.....	8
1.3.2. Estado de Casie-Baxter	9
2. Motivación.....	10
3. Estado del arte	11
4. Relevancia del proyecto	17
5. Objetivo general.....	17
6. Objetivos específicos.....	17
7. Hipótesis	18
8. Metodología experimental propuesta	18
8.1. Fabricación estampa de PDMS.....	19
8.2. Litografía suave con PMMA	19
8.3. Depósito de película delgada de oro	20
8.4. Remoción de máscara de PMMA	21
8.5. Grabado con RIE	21
8.6. Remoción de película de oro.....	22
8.7. Mediciones de ángulo de contacto	22
8.8. Caracterización de muestras.....	23
9. Trabajo Avanzado / Resultados	24
9.1. Muestra control.....	24
9.2. Grabado RIE sin máscara.....	24

9.3.	Grabado RIE con máscara de PMMA	25
9.4.	Grabado con máscara de oro	26
9.5.	Caracterización de muestras.....	28
9.5.1.	Microscopía.....	28
9.5.2.	Transmitancia.....	29
9.6.	Análisis estampa de PDMS.....	30
10.	Conclusiones Preliminares.....	31
11.	Proyecciones	31
12.	Referencias	32
13.	Anexos	33

1. Antecedentes

1.1. Wetting y ángulo de contacto

Wetting (mojabilidad) y ángulo de contacto son conceptos intrínsecamente relacionados. El primero consiste en el proceso de interacción que tienen los líquidos con la interfaz sólido-gas y describe cómo se comporta un líquido en contacto con una superficie sólida, mientras que el segundo es la unidad de medida mediante el cual se cuantifica este fenómeno.

Existen diferentes tipos de ángulo de contacto según la caracterización de la superficie que se esté buscando. El más importante de estos, es el ángulo de contacto estático (que para efectos de este trabajo denominaremos simplemente como ángulo de contacto), el cual se define como el ángulo formado por la horizontal y la línea tangente a la unión de las tres fases de una gota de agua, cuando esta se encuentra quieta [1].

Cuando el ángulo de contacto es 0° , se dice que la superficie está completamente mojada, mientras que uno de 180° , significa que no existió mojado alguno [2]. Además, existen cuatro clasificaciones para una superficie según su ángulo de contacto [1], las cuales se encuentran en la Tabla 1. En este proyecto de investigación lo que se buscará es obtener una superficie hidrofóbica.

Tabla 1: Clasificación de superficies según su ángulo de contacto.

Tipo de Superficie	Rangos del Ángulo de Contacto [$^\circ$]
Superhidrofílica	$0 < \theta < 10$
Hidrofílica	$10 < \theta < 90$
Hidrofóbica	$90 < \theta < 150$
Superhidrofóbica	$150 < \theta < 180$

Como se puede ver en la Figura 1, las gotas de agua en una superficie hidrofóbica tienden a tomar una forma semiesférica y el área de contacto con la superficie es muy pequeña, mientras que estas se expanden abarcando grandes áreas en superficies hidrofílicas.

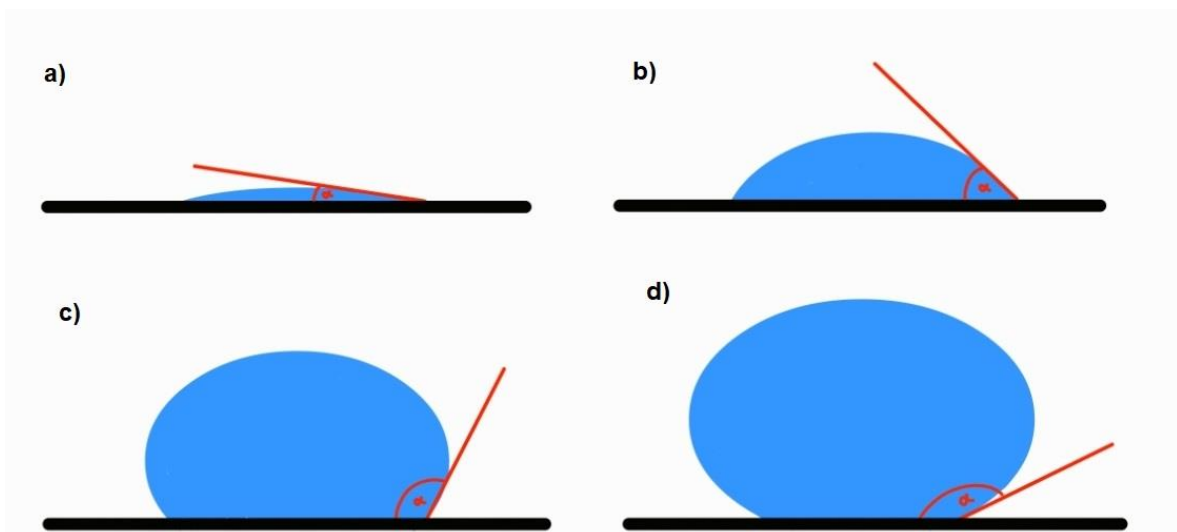


Figura 1: Diagrama de los diferentes tipos de superficies. (a) Superhidrofílica, (b) Hidrofílica, (c) Hidrofóbica, (d) Superhidrofóbica.

1.2. Efecto de Loto

Las hojas de la flor de loto (*Nelumbo nucifera*), eran consideradas sagradas y un símbolo de pureza dentro de la cultura de los países asiáticos. Ellos observaron que las gotas de lluvia, niebla o rocío caen sobre sus hojas y ruedan por la superficie, llevándose consigo las partículas de suciedad y polución.

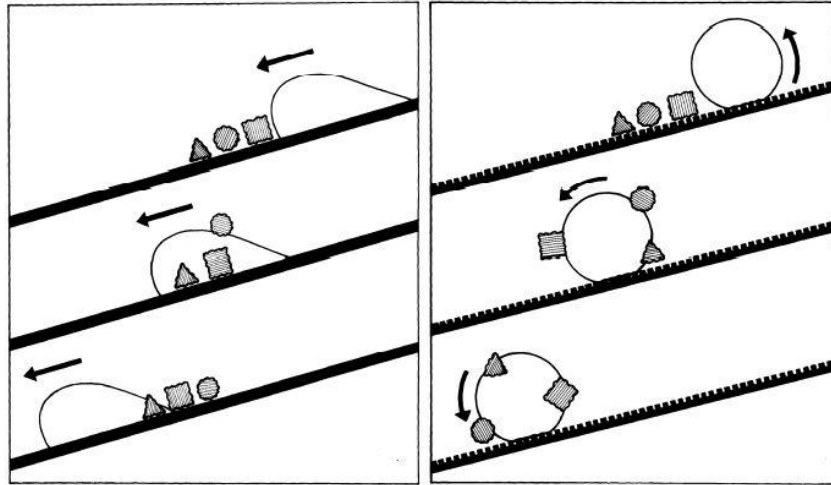


Figura 2: Diagrama del efecto de Loto (derecha). Mientras en superficies lisas, las gotas de agua solamente reposicionan las partículas de suciedad, en superficies con alta rugosidad estas se adhieren fácilmente a la gota [2].

Este efecto es conocido como Efecto de Loto o *Lotus-Effect* (Figura 2), el cual es una propiedad que poseen varias plantas de ser autolimpiantes gracias a la alta hidrofobicidad de la superficie [2]. La estructura rugosa de la superficie, junto con las propiedades químicas de las paredes celulares que componen las hojas de estas plantas, permiten que el área de contacto entre las partículas contaminantes y la superficie se reduzca, lo que disminuye su fuerza de adhesión y hacen que sea menor a la fuerza de adhesión de estas moléculas con las gotas de agua. Todo esto facilita que las gotas de agua escurran por la superficie de las hojas, eliminando la suciedad.

1.3. Topografía de las superficies

La mojabilidad de una superficie depende principalmente de las tensiones interfaciales (energía por unidad de área) involucradas en la frontera de las tres fases (sólido, líquido y gas). Para superficies químicamente homogéneas e idealmente lisas, el ángulo de contacto viene dado por la ecuación de Young [3]:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_y = \gamma_{sg}$$

Donde γ_{sl} , γ_{lg} y γ_{sg} son las tensiones interfaciales sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas, respectivamente, y θ_y es el ángulo de contacto de Young.

Sin embargo, en la realidad priman las superficies heterogéneas y con cierto nivel de rugosidad. En una superficie rugosa, una gota de agua puede filtrarse entre los surcos de la superficie (Estado de Wenzel), o bien mantenerse por sobre estos surcos, creando una capa de aire por debajo de la gota (Estado de Casie-Baxter), lo que es característico de una superficie porosa (Figura 3).

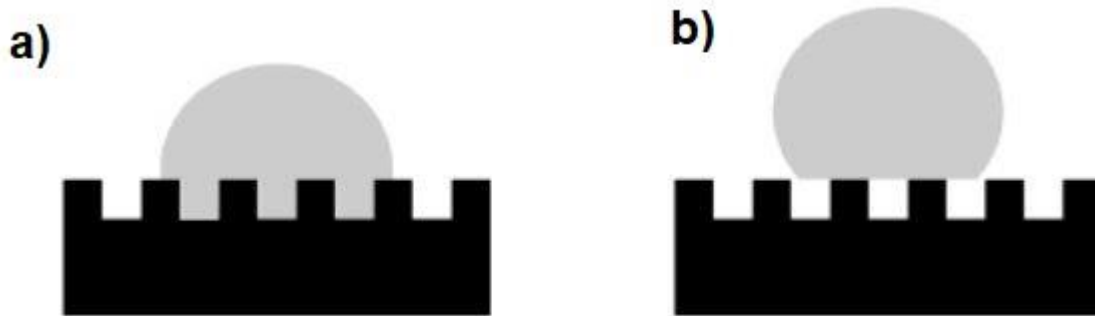


Figura 3: Diagrama de los estados de Wenzel (a) y de Casie-Baxter (b) [4].

1.3.1. Estado de Wenzel

Si consideramos una gota de agua sobre la superficie horizontal de un sólido, las energías en la interfaz serán diferentes para la parte mojada como para la parte seca. Si la energía de la parte mojada es menor, la gota tenderá a expandirse, mientras que, si la parte seca tiene menor energía, la gota asumirá una forma más esférica. En cualquiera de los dos casos, existirá un cambio en el área de la zona de la gota en contacto con el sólido, así como también en la superficie libre de la parte superior, lo que se traduce en un cambio de energía de las superficies.

Wenzel establece que la diferencia de energía determinará la rapidez del cambio de las áreas (disminuyan o aumentan). Ahora, para un idéntico cambio en la superficie de la parte superior de la gota, el cambio del área de la parte inferior será mayor en una superficie rugosa que en una superficie lisa, dado que esta última posee menor superficie. Definiendo así el factor de rugosidad:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{geométrica}}$$



Figura 4: (a) Área geométrica (b) Área real. Los contornos rojos son el área en cuestión de cada superficie.

Esto se define como la razón entre el área real (Figura 4b) de la superficie del sólido (lo que se puede entender si de alguna manera se pudiese tomar la superficie rugosa y extenderla hasta que quede totalmente plana, y una vez ahí medir su área) y el área geométrica, que es el área del plano sobre el cual se encuentran los surcos (Figura 4a).

Con esto, el factor de rugosidad será siempre mayor que uno para superficies rugosas, lo que da a entender que la rugosidad aumenta las propiedades de mojabilidad de la superficie. Si a una superficie lisa que es hidrofílica, se le crea una nanoestructura que aumente su rugosidad, esta será más hidrofílica, permitiendo que las gotas de agua se expandan más rápido. Lo mismo para una superficie hidrofóbica [5].

Lo anterior se puede entender por medio de la siguiente ecuación:

$$\cos \theta = r \cos \theta_y$$

Si $\theta_y < 90^\circ$, $\theta = \cos^{-1}(r \cos \theta_y)$ (el ángulo aparente) será menor a 90° y menor al ángulo de Young, y viceversa para $\theta_y > 90^\circ$ [3].

1.3.2. Estado de Casie-Baxter

En un estado de Casie-Baxter la rugosidad de la superficie es tan grande, que energéticamente es más conviene para la gota de agua quedarse por sobre los surcos de la superficie, que adentrarse en ellos, creando una zona con interfaz sólido-líquido y otra interfaz líquido-gas.

Casie y Baxter, basándose en los estudios de Wenzel, desarrollaron un análisis de superficies porosas, en donde lograron establecer una relación para la energía neta del área de las áreas sólidos y gaseosas que se encuentran bajo una gota de agua en este estado de equilibrio [6].

Respecto al ángulo de contacto aparente, las superficies porosas vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$\cos \theta = f(\cos \theta_y + 1) - 1$$

Donde f es la razón del área de la interfaz sólido-líquido. En un estado de Casie-Baxter, las superficies de contacto son menores y, por tanto, la adhesión de la gota de agua también lo es.

2. Motivación

La energía solar se encuentra dentro de las diferentes fuentes de energías renovables que se han desarrollado para combatir el calentamiento global en las últimas décadas. El Sol, aparte de permitir las condiciones adecuadas para el desarrollo de la vida en la Tierra, nos entrega una fuente casi inagotable de energía limpia que puede ser utilizada, si es que se puede recolectar de manera correcta. He aquí, el nacimiento de los paneles solares.

La potencia del Sol no es la misma en todos los lugares del planeta. Estudios realizados muestran que desiertos como el de Mojave en Estados Unidos y el de Negev en Israel, reciben cerca $1920 \text{ y } 2007 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2 \cdot \text{año}}$, respectivamente [7], mientras que el desierto de Atacama en Chile, recibe $2500 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2 \cdot \text{año}}$ [8], por lo que estos ambientes son propicios para la instalación de centrales de energía solar. Sin embargo, las altas concentraciones de polvo y suciedad, acarreadas por fuertes vientos, pueden llegar a generar pérdidas de hasta 1% de máxima energía por día [7].

Las partículas pueden variar en tamaños y mecanismos de adhesión a los módulos fotovoltaicos, lo que se conoce como *soiling* [9]. Este mecanismo hace que la reflexión de la luz en los paneles aumente, y menos fotones son absorbidos, lo que conlleva a una gran pérdida en la generación de electricidad. Esto obliga a que las celdas solares estén sometidos a una limpieza constante, lo que en lugares áridos como los desiertos donde el agua escasea, hace de esto una tarea muy costosa y poco eficiente.

Es aquí donde los recubrimientos superhidrofóbicos y autolimpiantes se convierten en una de las posibles soluciones para este problema. Estas superficies permiten que las gotas de agua deslicen sobre ellas gracias a la baja fuerza de adhesión, llevándose consigo gran parte de las partículas de suciedad y reduciendo en gran medida su concentración y acumulación en los módulos fotovoltaicos.

De esta manera, las superficies autolimpiantes ofrecen una solución real y efectiva para mantener la eficiencia y ganancia de los módulos fotovoltaicos, lo que las vuelve mecánicos más ventajosos y convincentes para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en la producción de energía eléctrica.

3. Estado del arte

Son *et. al.* [10], evalúa la durabilidad de superficies de vidrio tratadas de diferentes formas (Tabla 2) en ambientes exteriores, para su uso en paneles solares (Figura 5). La principal conclusión es que los vidrios nanoestructurados, sin tratamiento químico, son más duraderos que los que si tienen este recubrimiento.

Tabla 2: Clasificaciones de los diferentes tratamientos realizados según el tipo de superficie, junto con sus respectivos ángulos de contacto [10].

Surface property	Patterning	Coating	Contact angle (°)
Hydrophilic	–	–	58
Hydrophilic	nanohole	OTS	82.4
Hydrophobic	–	PFTS	125
Superhydrophilic	nanopillar	–	5
Superhydrophilic	nanohole	–	2.3
Superhydrophilic	nanohole	PFPE	3.1
Superhydrophobic	nanopillar	PFTS	170
Superhydrophobic	nanohole	PFTS	167

Las muestras nanoestructuradas fueron generadas por medio de tratamiento de grabado con Níquel (Nano-pilares) y Óxido de Aluminio Anodizado (Nano-hoyos), y los recubrimientos químicos están compuestos por 2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFTS) y por Hydrophilic perfluoropolyether (PFPE).

Las muestras fueron puestas a la intemperie durante 12 semanas y se observó que tanto el ángulo de contacto como la transmitancia (Figura 5) disminuían sus valores para el caso de las muestras con recubrimiento, siendo así que el vidrio solo y el vidrio con PFTS disminuyó un 4.5% de su transmitancia en sus primeras dos semanas, mientras que las muestras nanoestructuradas con recubrimiento de PFTS disminuyeron en un 2.5%. En contraste, los nanoestructurados sin recubrimiento mantuvieron sus valores casi constantes, lo que se ve reflejado en una relación directa entre el ángulo de contacto y la transmitancia.

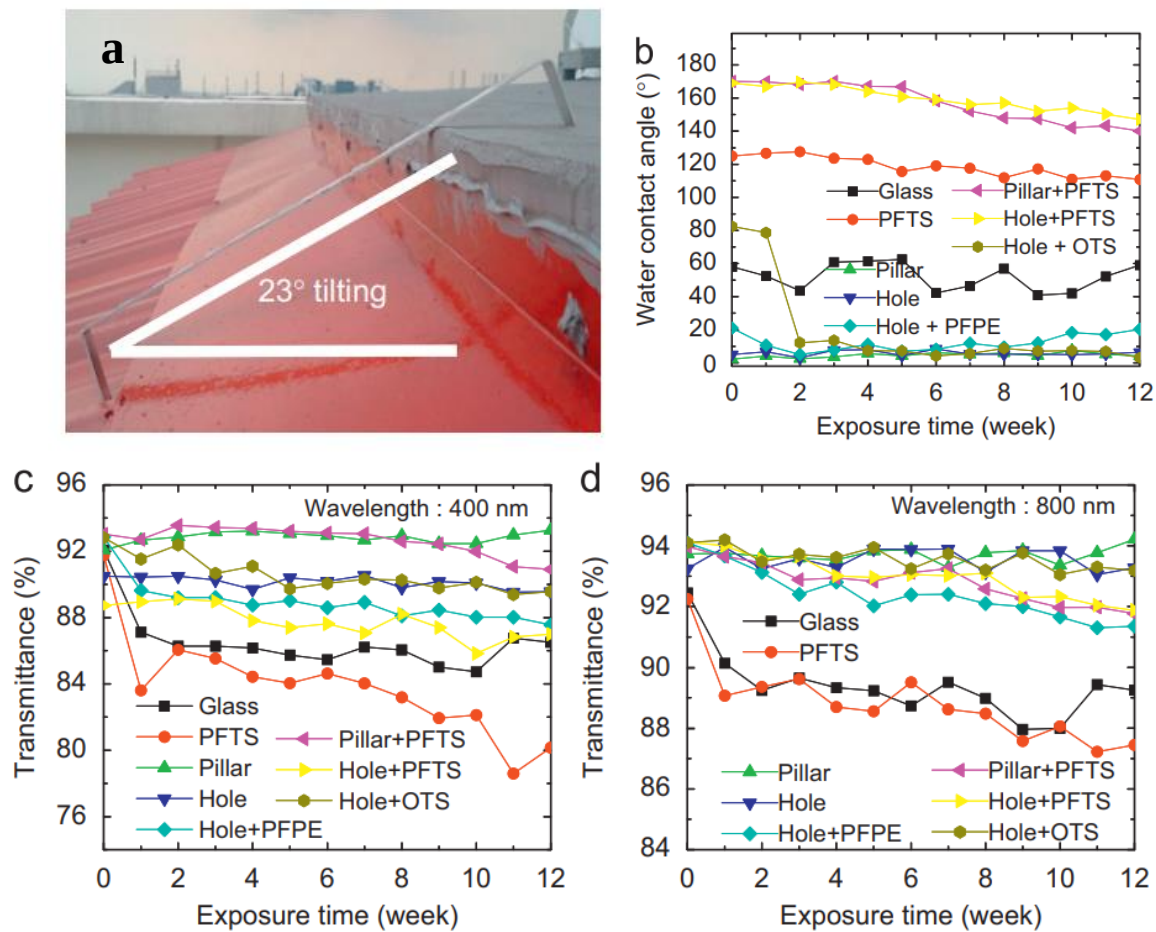


Figura 5: (a) Posiciones de los módulos fotovoltaicos en el exterior; (b) Variación del ángulo de contacto del agua según el tiempo de exposición para diferentes superficies; Variación de la transmitancia en función del tiempo de exposición para 400 nm (c) y 800 nm (d) [10].

Se concluye que los vidrios nanoestructurados sin recubrimiento son mejores en cuanto a durabilidad en ambientes externos, ya que su eficiencia apenas se reduce en un 1.39%, consecuencia de la constancia del ángulo de contacto y, por ende, de la transmitancia.

Las conclusiones anteriores parecen indicar que las nanoestructuras son suficientes para mejorar las propiedades autolimpiantes de los vidrios. Existen varios métodos de creación de estas nanoestructuras. Uno de ellos busca generar un patrón de escalas nanométricas, utilizando métodos de bajo costo y que cubran grandes áreas (del orden de cm^2) [11]. Esto permite controlar la geometría de las nanoestructuras, con el fin de aumentar las propiedades antirreflectivas y autolimpiantes de los vidrios que recubren las celdas solares, sin la necesidad de un tratamiento químico.

Baquedano *et. al.* [11] utilizó litografía suave y litografía coloidal para generar diferentes propiedades en el vidrio. El objetivo de la litografía suave es generar un patrón ordenado (1D y 2D) lo que aumenta la hidrofobicidad de la superficie. El método utilizado (Figura 6) consiste en crear una “estampilla” de PDMS con los patrones de discos de CD (Periodo: 1600 nm; Ancho: 600 nm), DVD (Periodo: 775 nm; Ancho: 400 nm) Blue-Ray (Periodo: 325 [nm]; Ancho: 200 nm) esto para estructuras 1D (canales o líneas) y para estructuras 2D (nano-conos) se usan pilares de silicio (Periodo: 400 nm; Diámetro: 170 nm).

Se coloca una gota de 5 μL de PMMA como máscara sobre el vidrio y la estampilla es prensada entre dos vidrios con la muestra, lo que transfiere el patrón de los moldes al

PMMA. Después, se utiliza *Reactive Ion Etching* (RIE) con CHF_3 para grabar el patrón en el vidrio y los residuos de PMMA se eliminan con un baño de acetona. En este proyecto de investigación se utilizará el mismo método, pero variando las cantidades de PMMA y utilizando Argón como el gas de grabado con RIE.

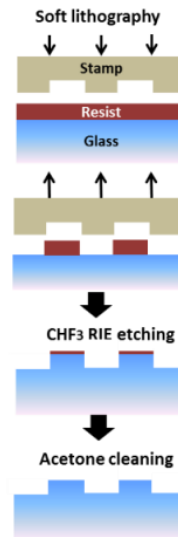


Figura 6: Diagrama del procedimiento de litografía suave [11].

Con litografía coloidal Baquedano *et. al.* [11] se busca generar un patrón desordenado, lo que reduce el ángulo de contacto y aumenta las propiedades de antiempañamiento de los vidrios. El método es bastante similar al anterior, sólo que ahora se depositan nanopartículas de poliestireno en solución de 2% de concentración y después se somete a RIE, para luego finalizar con un baño ultrasónico de acetona que remueve la máscara residual.

Respecto a transmitancia (Figura 7a), en las nanoestructuras ordenadas se obtiene un suave incremento respecto a la referencia (vidrio solo), mayoritariamente en la zona infrarroja del espectro visible, siendo la mayor de las muestras con patrones de DVD (0.5% de aumento en transmitancia en la zona entre 400 y 600 nm). Por lo general no se encuentra una influencia demasiado notoria respecto al tipo de patrón 1D utilizado.

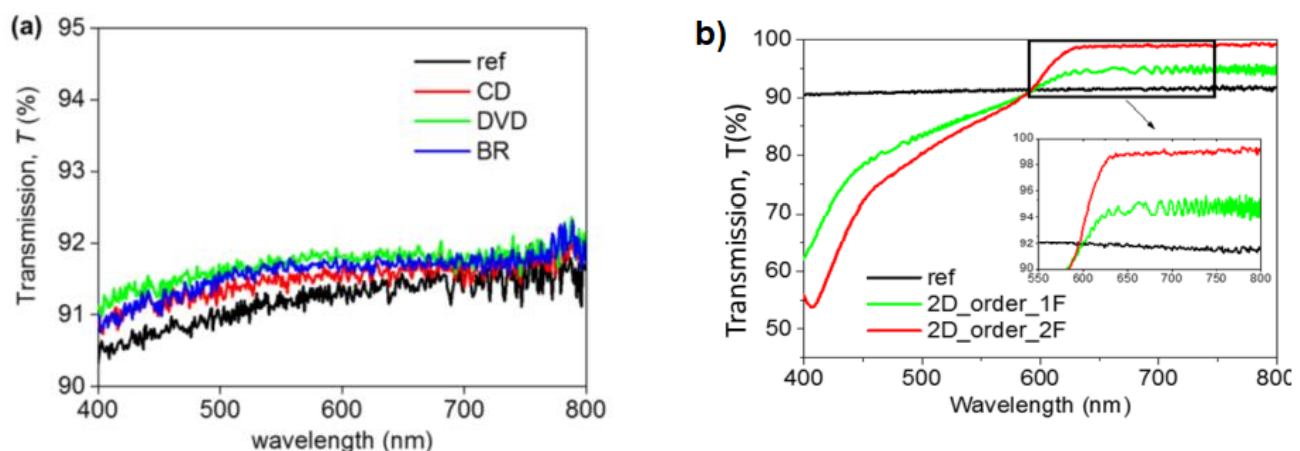


Figura 7: Transmitancia para nanoestructuras ordenadas 1D (a) y 2D (b) [11].

Para patrones ordenados 2D (Figura 7b), se fabricaron muestras con patrones por una sola cara y por ambas. Para longitudes de onda mayores a 600 nm, la transmitancia es mayor que la referencia en ambas muestras (7% más en la muestra con patrón en ambas caras) y decrece abruptamente para longitudes de onda menores. Se concluye que el orden es necesario para reducir la dispersión aleatoria.

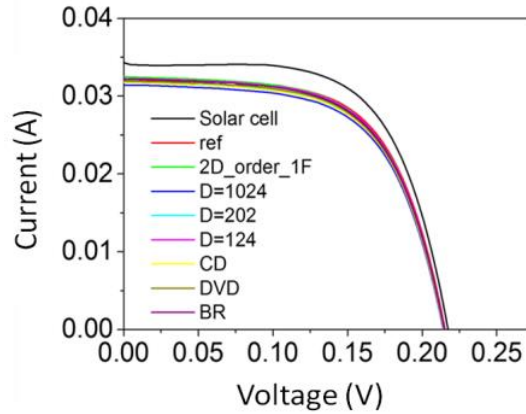


Figura 8: Curva I-V para las diferentes muestras trabajadas. Patrones ordenados 1D (CD, DVD y BR) y 2D con patrón en sólo una cara (2D_order_1F) y los patrones desordenados (D=124, D=202 y D=1024, los cuales refieren a los diámetros de las nanopartículas utilizadas) [11].

Las curvas I-V (Figura 8) mostraron una eficiencia menor a la de una celda solar sin recubrimiento o con vidrio solo (4.28-4.33% de eficiencia), pero no decrecen más allá de un 0.3%. La Figura 9a destaca la muestra con patrón ordenada 2D, generado en ambas caras (2D_order_2F), como la única que supera la eficiencia de la referencia con un 4.39%. De todas maneras, el estudio no busca obtener valores record de eficiencia, si no que mejorar las propiedades autolimpiantes de las muestras de vidrio, sin reducir la eficiencia.

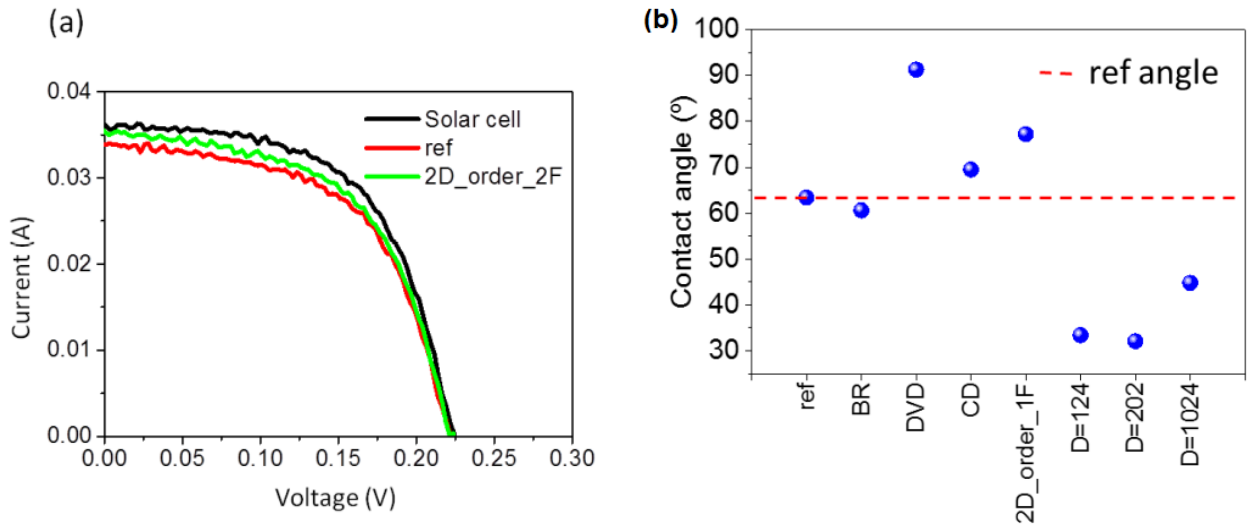


Figura 9: (a) Curva I-V para la muestra con patrón ordenado 2D por ambas caras (2D_order_2F), la cual supera a la referencia; (b) Mediciones de ángulo de contacto [11].

Finalmente, se hacen mediciones de ángulo de contacto (Figura 9b) utilizando una gota de $0.5 \mu\text{L}$, se obtiene que los patrones de nano-conos, CD y DVD aumentan las propiedades hidrofóbicas de la muestra, siendo la más alta el DVD con 91.3° (ref: 63.4°). Mientras que los patrones desordenados, disminuyen el ángulo de contacto. Se concluye que los métodos utilizados logran aumentar las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de los vidrio, por métodos de bajo costo para grandes áreas, sin reducir la eficiencia de la celda solar [11].

Otros trabajos explican el proceso de creación de nano correas y nano pilares en superficies de silicio con litografía suave [12]. Mediante una variación sistemática de la potencia del RIE, Baquedano *et. al.* [12] busca controlar las propiedades de *wetting* y la relación de aspecto de las muestras nanoestructuradas, dado que estas se ven limitadas por las propiedades de las estampillas utilizadas para copiar los patrones.

El proceso de fabricación (Figura 10) comienza depositando 14 nm de SiO_x vía PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) a modo de máscara rígida, y arriba de esta una capa de $0.5 \mu\text{L}$ de PMMA, depositados con micropipeta. Por otro lado, estampillas de PDMS son fabricadas con patrones de DVD (Periodo: 775 nm , Ancho de Línea: 400 nm y Profundidad: 150 nm) y Blue-Ray (Periodo: 325 nm , Ancho de Línea: 200 nm y Profundidad: 25 nm). La muestra con su bicapa y la estampilla son prensadas entre dos vidrios para transferir el patrón.

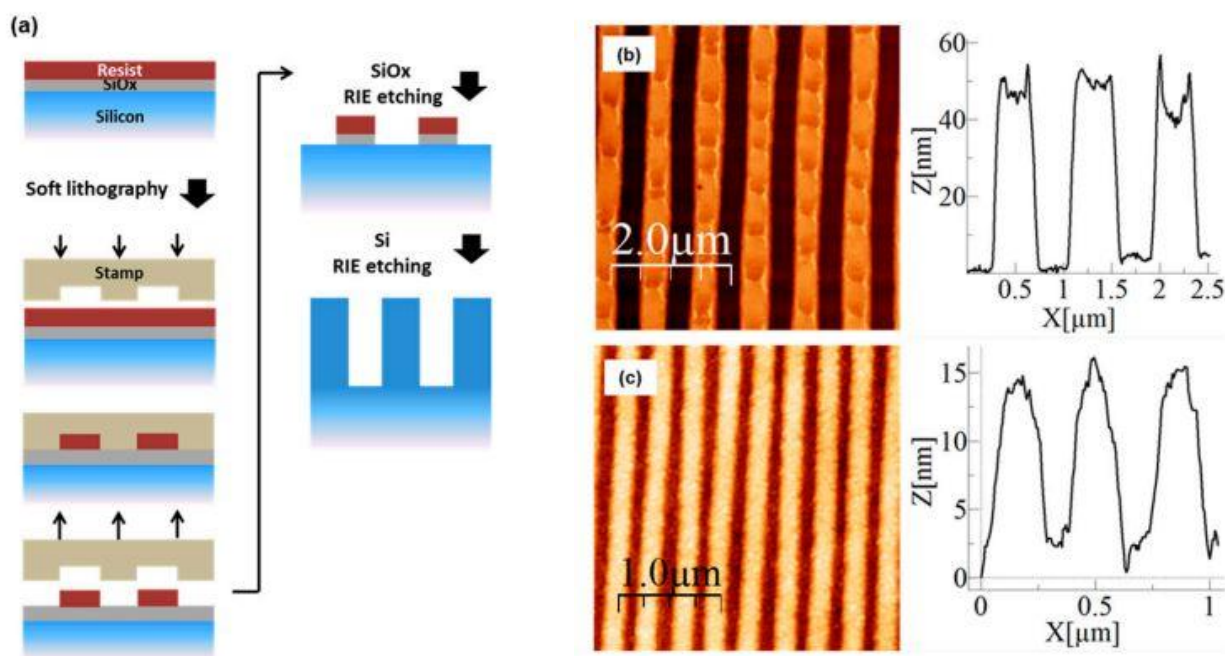


Figura 10: (a) Diagrama del procedimiento utilizado para nanoestructurar las muestras; (b) Imagen AFM del patrón generado con DVD; (c) Imagen AFM del patrón generado con Blue-Ray Disc [12].

Dado que el bajo módulo de Young de las estampillas de PDMS, limita las relaciones de aspecto de los patrones, se realizan dos procesos de RIE con diferentes gases. Se usa

CHF_3 a 50 W para transferir el patrón a la máscara rígida de SiO_x , midiendo el tiempo necesario para que se grabe correctamente. Para las muestras de DVD 1 minuto de RIE es necesario. En cambio, para las muestras de Blue Ray con 30 s es suficiente. Se concluye que 1 [min] es lo óptimo. Además, se usa SF_6 con O_2 para grabar el patrón final en el silicio, variando la potencia entre 10 a 100 W y manteniendo el tiempo fijo en 1 minuto.

En la Figura 11, se encuentran los gráficos para el análisis de ancho de línea, profundidad y relación de aspecto. Se observa que el ancho de línea aumenta bajo los 70 W para el caso del DVD, mientras que el cambio no es tan abrupto como en el caso del Blue Ray. También es mayor la profundidad de los patrones de DVD al aumentar la potencia (460 [nm] a 70 W). Por último, la relación de aspecto (calculada como profundidad / ancho de línea) es mayor a 80 W, en DVD con un valor de 1.19 y en Blue Ray a 70 W es 1.58. Para potencias mayores, la muestra silicona se “sobre graba” y sus parámetros caen.

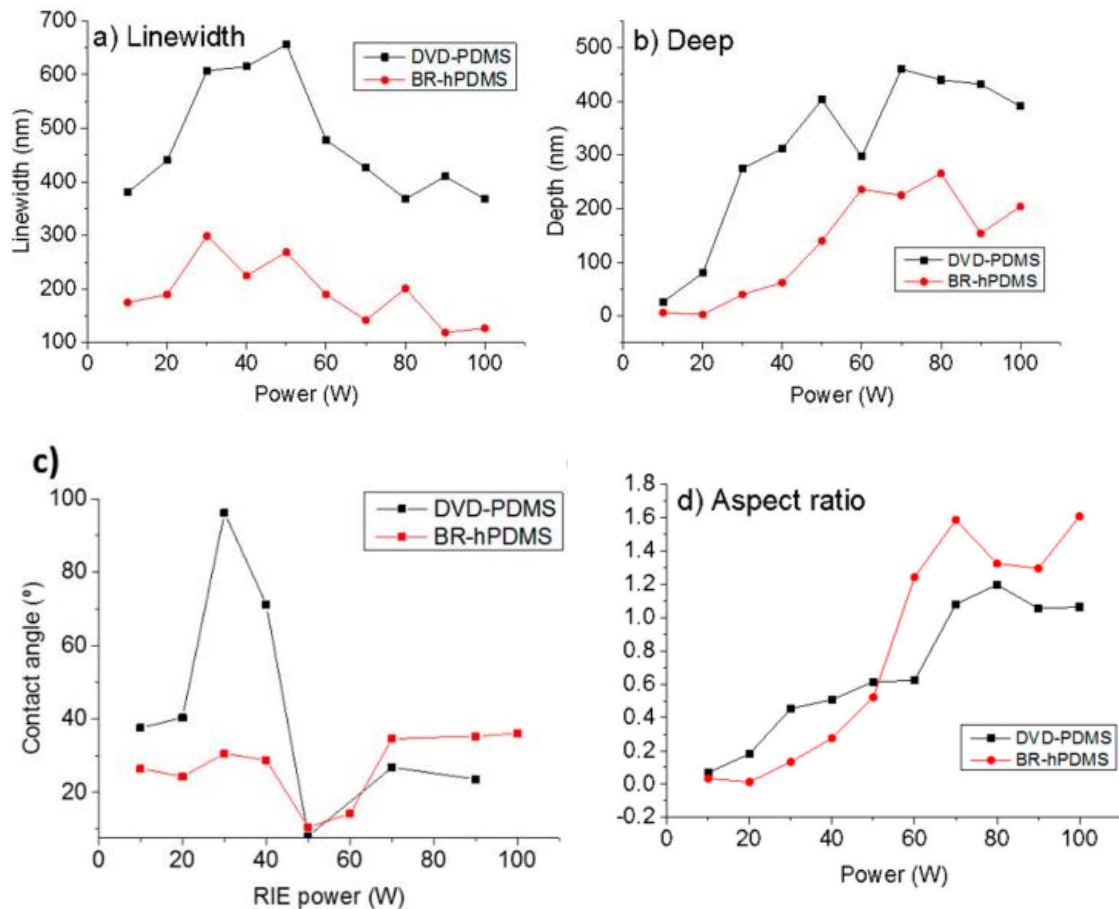


Figura 11: Variación del ancho de línea (a), profundidad (b), ángulo de contacto (c) y relación de aspecto (d) en función de la potencia de RIE, para muestras hechas con DVD y Blue Ray Disc [12].

Para medir las propiedades de mojabilidad (Figura 11c), se mide el ángulo de contacto de una gota de $0.5 \mu\text{L}$ de agua. Los resultados más destacados, son que para el DVD a 30 W se alcanzan ángulos de 96.2° y 8.1° a 50 W. En el caso del Blue-Ray, los ángulos no son

tan altos, alcanzando 36.1° a 100 W y 10.5° a 50 W. Con esto se concluye que las superficies con patrones de DVD son más hidrofóbicas para potencias menores a 50 W y las de Blue Ray con potencias mayores a 70 W [12].

4. Relevancia del proyecto

En este proyecto de investigación fabricaremos una nanoestructura ordenada unidimensional sobre la superficie de un vidrio por un método similar al que fue realizado por Baquedano *et. al.* [11] y [12], conocido como litografía suave. En los trabajos reportados se puede ver que los patrones ordenados de un DVD generan ángulos de contacto más altos que los discos de Blue-Ray y CD. Por lo que, en este trabajo se copiará el patrón de un DVD.

Se buscará replicar el proceso de grabado utilizado por Baquedano *et. al.* [11], pero en ese trabajo el grabado con RIE se realiza con CHF_3 , mientras que en nuestro caso se utilizará Argón para todas las muestras. Se variará el tiempo y potencia de RIE para encontrar los parámetros óptimos de grabado con este nuevo gas.

Para otro conjunto de muestras, se buscará variar la cantidad de PMMA, así como el tiempo de secado, algo que no se ha estudiado en los trabajos reportados. Además, se les añadirá una película delgada de oro durante el proceso, como reemplazo para la máscara de PMMA, la cual será removida con acetona antes del grabado con RIE.

5. Objetivo general

Este proyecto de investigación tiene como objetivo general, utilizar litografía suave para generar una nanoestructura ordenada unidimensional sobre un vidrio, con el fin de obtener una superficie hidrofóbica.

6. Objetivos específicos

1. Generar una nanoestructura ordenada en la superficie del vidrio.
2. Encontrar la combinación adecuada de parámetros (cantidad de PMMA, tiempo de secado, potencia y tiempo de RIE, etc.), que aumente el ángulo de contacto del vidrio.
3. Determinar el efecto de la nanoestructuración en las propiedades ópticas del vidrio.
4. Estudiar el uso de películas delgadas de oro en litografía suave.

7. Hipótesis

Con base en los trabajos reportados en el estado del arte, nuestra hipótesis es que las nanoestructuras ordenadas unidimensionales generan altos ángulos de contacto sobre la superficie de un vidrio, lo que conlleva a obtener una superficie hidrofóbica.

8. Metodología experimental propuesta

Con la siguiente metodología se busca copiar el patrón ordenado de un DVD y grabarlo sobre la superficie de un vidrio, logrando generar una nanoestructura ordenada sobre este. Esto se logra por un medio de litografía suave, fabricando una estampa de PDMS que contiene el patrón del DVD, para luego transferir el patrón sobre el vidrio, el cual posee una máscara de PMMA en su superficie.

El patrón copiado se graba por medio de *Reactive Ion Etching* (RIE) y se remueve cualquier residuo de material extra que pudo quedar sobre la superficie. Es importante mencionar, que algunas muestras fueron tratadas añadiendo una película delgada de oro, además de la máscara de PMMA. Esto debido a que, al ser un gas noble, el Argón interactúa de igual manera con el vidrio y el polímero, lo que acaba por generar un patrón desordenado, mientras que el uso de oro mantiene el orden del patrón.

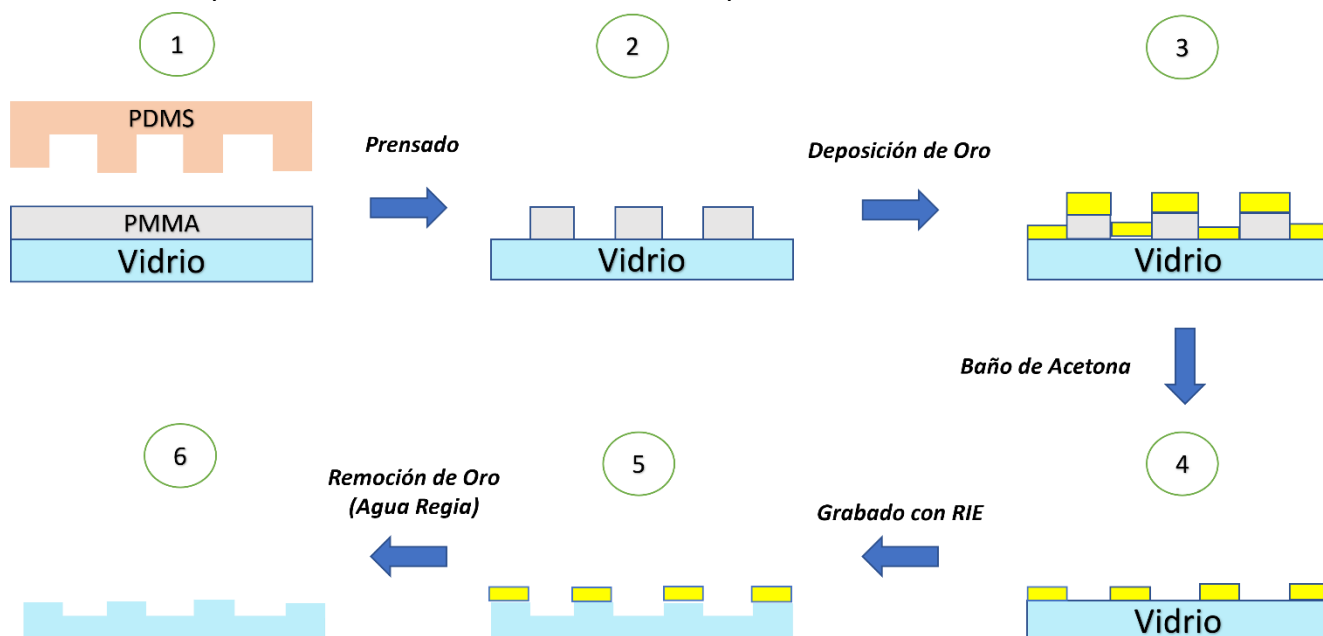


Figura 12: Diagrama de la metodología experimental

El proceso, mostrado en la Figura 12, se detalla a continuación. Cada etapa incluye mediciones de ángulo de contacto para tener un registro de este después de cada tratamiento de las muestras. Para algunas muestras se realiza microscopía óptica, microscopía electrónica (SEM) y espectroscopia Raman, para visualizar los patrones transferidos y los materiales residuales que pudiesen quedar sobre el vidrio.

8.1. Fabricación estampa de PDMS

El PDMS (polidimetilsiloxano) es un polímero a base de Silicio, perteneciente al grupo de organosilicio más conocido como Siliconas. Para poder fabricarlo se prepara una mezcla de silicona con un endurecedor en relación 10:1 y cuya masa en total tiene aproximadamente 20 g. Ambos compuestos son transparentes, por lo que se revuelve la mezcla hasta que esta adquiera una tonalidad blanca.

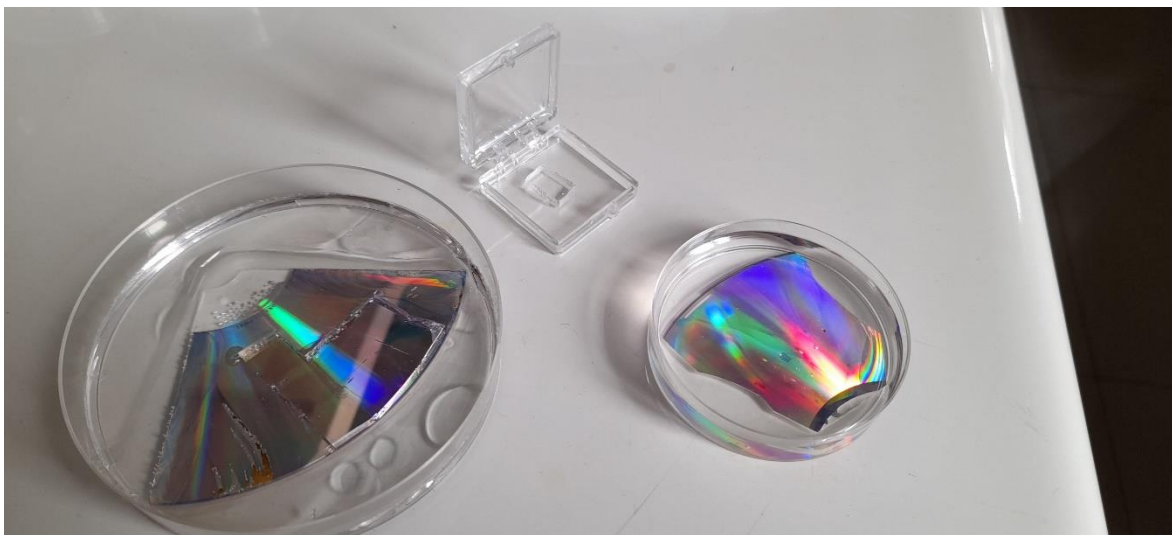


Figura 13: Estampas de PDMS en Petri, junto con los DVD utilizados.

Por otra parte, se corta un fragmento del DVD y se desprende la capa de plástico que protege los patrones. Varios de estos trozos son colocados en un Petri, con el patrón hacia arriba y se coloca la mezcla sobre ellos. Lo importante es que la solución cubra completamente los surcos de la superficie del DVD y el espesor es arbitrario. También se debe lograr que toda la cara inferior de los fragmentos este sólo en contacto con la base del Petri, sin PDMS entremedio.

Posteriormente el Petri es colocado en una campana de vacío durante 15 a 20 min para extraer el aire y burbujas que queden dentro de la solución, para luego introducirlos en un horno durante 90 a 120 min a 70 °C para curar y endurecer el PDMS.

Finalmente, se obtiene un polímero transparente y elástico cuya cara inferior posee los patrones ordenados de los trozos de DVD. Las estampas se cortan en cuadrados de un 1 cm² con un bisturí.

8.2. Litografía suave con PMMA

Los vidrios por trabajar son portaobjetos lisos de microscopio, los cuales son cortados en fragmentos rectangulares y más pequeños. Una vez cortados, los vidrios son lavados con lavalozas y agua potable, para luego ser introducidos en un vaso precipitado con agua destilada y después este se introduce en un sonicador (limpiador ultrasónico) durante 4 min.

El proceso en sonicator se repite para un vaso precipitado con Isopropanol y otro con Etanol. Luego, los vidrios se secan con aire comprimido o Argón, y se guardan en su respectivo portamuestra a la espera del proceso de litografía.

El proceso de litografía suave consiste en transferir el patrón del DVD contenido en las estampas de PDMS, en la superficie del vidrio. Para esto se depositó una máscara de PMMA (polimetilmetacrilato) con la ayuda de una micropipeta sobre la superficie del vidrio. Luego, la estampa de PDMS es colocada sobre esto, con el patrón mirando hacia el vidrio y el conjunto completo es comprimido en una prensa durante un tiempo determinado.

Una manera de asegurarse que el patrón fue transferido al vidrio, es que la difracción cromática de los DVD se pueda ver a simple vista en la zona donde estaba la estampa. Además, algo de suma importancia para el proceso, es que el prensado logró generar franjas de PMMA, cosa que la base (o valles) de los surcos del patrón sea vidrio y este no quede sólo en la máscara.

8.3. Depósito de película delgada de oro

Para depositar oro en la muestra, se utiliza un instrumento conocido como Sputtering, el cual por medio de plasma libera átomos del material deseado (target) las cuales caen sobre la muestra.

En primer lugar, se debe ventear la cámara de deposición para poder retirar el contenedor y colocar la muestra en una plataforma giratoria. Luego, se cierra todo el conjunto y se escoge el espesor de la película, la corriente utilizada para generar el plasma y el tiempo aproximado de deposición. Si la razón entre el espesor y la tasa de crecimiento del espesor (rate), es mayor al tiempo de deposición, se puede aumentar la corriente de deposición.



Figura 14: Sputtering

El Sputtering por sí solo está programado para generar vacío en la cámara, hacer la deposición y luego ventear para regresar a la presión del exterior. Una vez finalizado el proceso se retira la muestra y se cierra la cámara para generar vacío otra vez.

8.4. Remoción de máscara de PMMA

Para remover el PMMA se utiliza acetona. Se sumergen la muestra en un vaso precipitado y se deja en remojo para luego secarlo con aire comprimido. Para este proyecto de investigación se utilizaron dos métodos de remojo. En primer lugar, se utilizó un sonicador durante 4 [min], pero para el caso de muestras con película de oro, la capa tiene muy poca adhesión, por lo que esta se desprende fácilmente y desaparece el patrón. Por lo que para estas muestras se utiliza un plato calefactor para calentar la acetona a 60 °C y luego se sumerge durante 10 min.



Figura 15: Vista Frontal (a) y superior (b) del Sonicador

El proceso de remoción, dependiendo del tipo de muestra ocurre en diferentes etapas del proceso. Para muestras que sólo poseen PMMA, este proceso ocurre posterior al grabado con RIE. En el caso de muestras con oro y PMMA el proceso ocurre antes, esto para que sólo se grabe el patrón con las franjas de oro.

8.5. Grabado con RIE

Reactive Ion Etching es un instrumento que genera plasma para “bombardear” de manera aleatoria las muestras y grabar patrones.

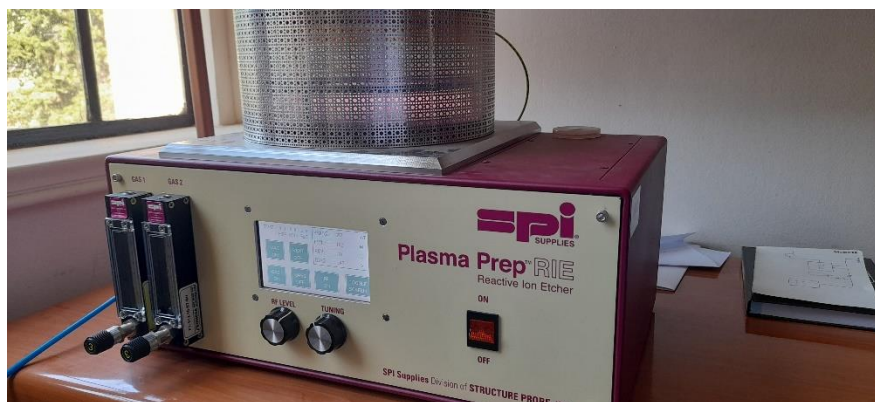


Figura 16: Reactive Ion Etching

Se enciende un recirculador de agua que enfríe el gas a utilizar (-10 [°C] para el caso del Argón) a la temperatura óptima para generar plasma (en la práctica esto no baja más de 0 [°C]). Luego, se escoge el tiempo de grabado y se genera vacío hasta llegar alrededor de

los 40 mT de presión. Lo siguiente es hacer ingresar el gas hasta que la presión llegue a los 160 mT, condiciones óptimas para ionizar el gas. Una vez encendido el plasma, se regula la potencia deseada y se optimizan las potencias de los circuitos que ionizan el gas. Finalmente, se ventea la cámara y se retira la muestra.

8.6. Remoción de película de oro

Para remover la película delgada de oro, la muestra se sumerge en agua regia, la cual es una solución 3:1 de HCl (ácido clorhídrico) y HNO₃ (ácido nítrico). En este caso se utilizaron 15 mL de HCl con 5 mL HNO₃ en un vaso precipitado bajo campana.

La muestra se sumerge en la solución hasta que todo el oro visible desaparezca y después se sumerge en otro vaso precipitado con agua destilada y es sonicada para enjuagar la muestra, y sacar los residuos de agua regia. Lo mismo se hace con isopropanol y etanol, para finalmente ser secada con aire comprimido.

8.7. Mediciones de ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto se utiliza un goniómetro, el cual consiste de un cuerpo capaz de sostener una plataforma con pendiente ajustable, un brazo para sostener una jeringa en posición vertical y una cámara capaz de registrar cuadro a cuadro la variación de las gotas del líquido utilizado.

Se debe calibrar la plataforma utilizando un nivel de “ojo de pez” para que quede totalmente horizontal y una pelota de metal de 4 mm de diámetro para enfocar la resolución de la cámara. Luego, para realizar las mediciones se coloca una jeringa con 7 μ L de agua destilada. La muestra se coloca en la plataforma, se deja caer la gota de agua y se graba durante 10 s.

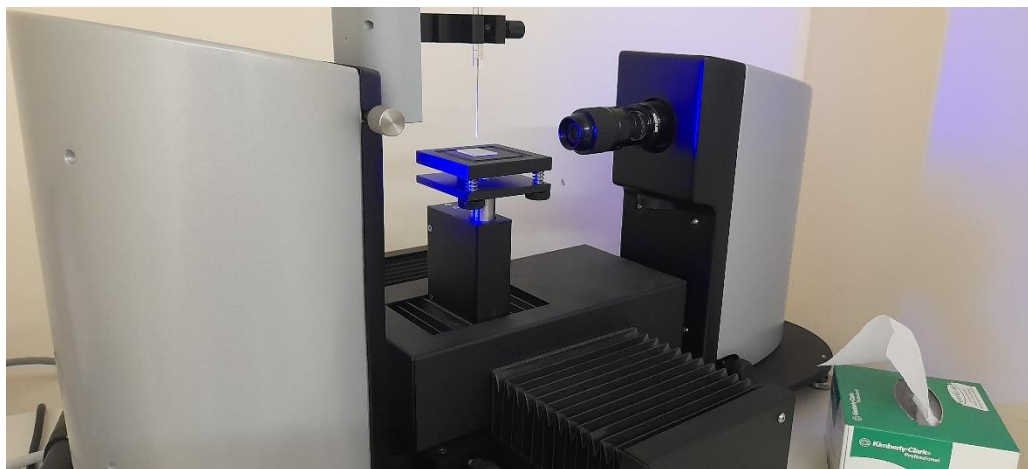


Figura 17: Goniómetro

Los datos se extraen en formato de archivo de texto (.txt), así como una captura de pantalla de la cámara. La información a utilizar corresponde a las mediciones del ángulo de contacto

izquierdo, derecho y un promedio de los dos en el instante que se tomaron. Los datos se importan en el software *Wolfram Mathematica* para calcular un promedio de las mediciones realizadas durante los primeros 1.5 s, ya que posterior a estos la gota se comienza a evaporar. Dada la heterogeneidad de la muestra, se realizan 3 mediciones en diferentes zonas y se entrega un promedio y un error asociado a cada una de estas.

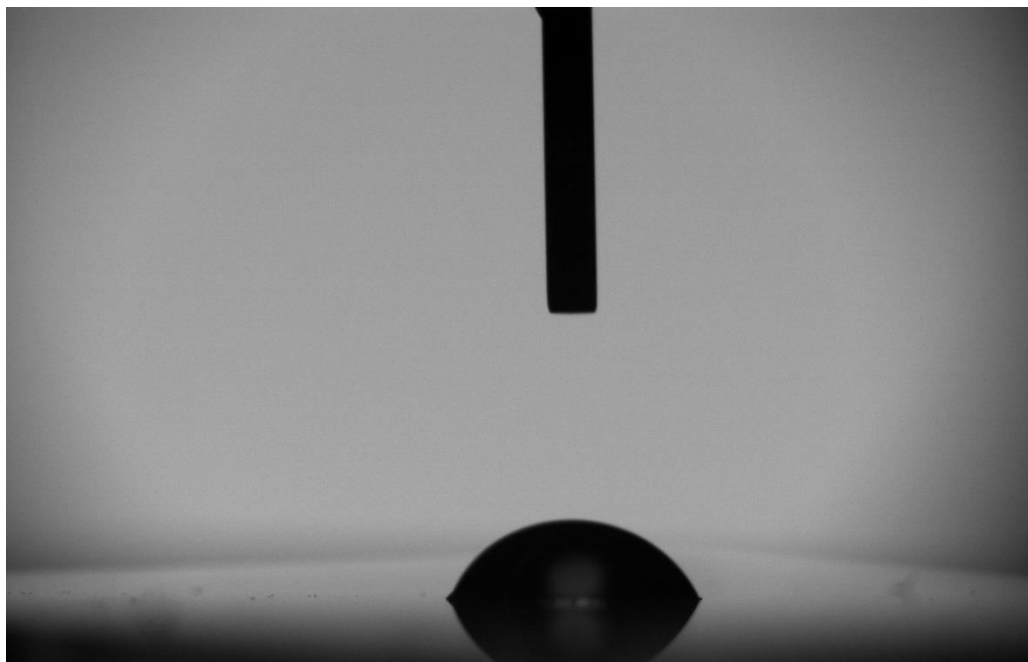


Figura 18: Captura de pantalla de la medición M20_14.

8.8. Caracterización de muestras

Se utilizó un espectrómetro Raman para obtener los espectros de los materiales presentes en las muestras y comprobar que estas no tuvieron residuos de oro o PMMA. El espectrómetro viene acompañado con un microscopio óptico para visualizar los patrones transferidos en diferentes etapas del proceso. Microscopia Electrónica de Barrido también es utilizada para obtener imágenes con mayor magnificación y resolución.

Un fotoespectrómetro es utilizado para analizar las propiedades ópticas de las muestras. Se busca que la transmitancia de los vidrios nanoestructurados no disminuya demasiado respecto de la de un vidrio liso (87%).

9. Trabajo Avanzado / Resultados

9.1. Muestra Control

Para tener una referencia para comparar con las otras muestras tratadas, se lavó un vidrio liso (muestra M10) y se tomaron mediciones de ángulo de contacto. Se obtuvo un ángulo promedio de $43.2 \pm 0.2^\circ$.

9.2. Grabado RIE sin máscara

En primer lugar, se estudiaron muestras con grabado de RIE sin máscara, midiendo el ángulo de contacto de cada muestra en tres zonas diferentes. Los parámetros utilizados para el grabado se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de grabado con RIE para muestras sin máscara.

Muestra	Potencia [W]	Tiempo [min]
M21	50	1
M22	50	10
M23	50	20
M24	200	1

La Figura 19a muestra cada una de las mediciones realizadas y la Figura 19b los promedios para este conjunto de muestras. Como se puede apreciar, todas las muestras disminuyen su ángulo de contacto respecto de un vidrio liso, alcanzando valores de hasta $2.4 \pm 0.1^\circ$ para la muestra M22 ($2.6 \pm 1.6^\circ$ en promedio).

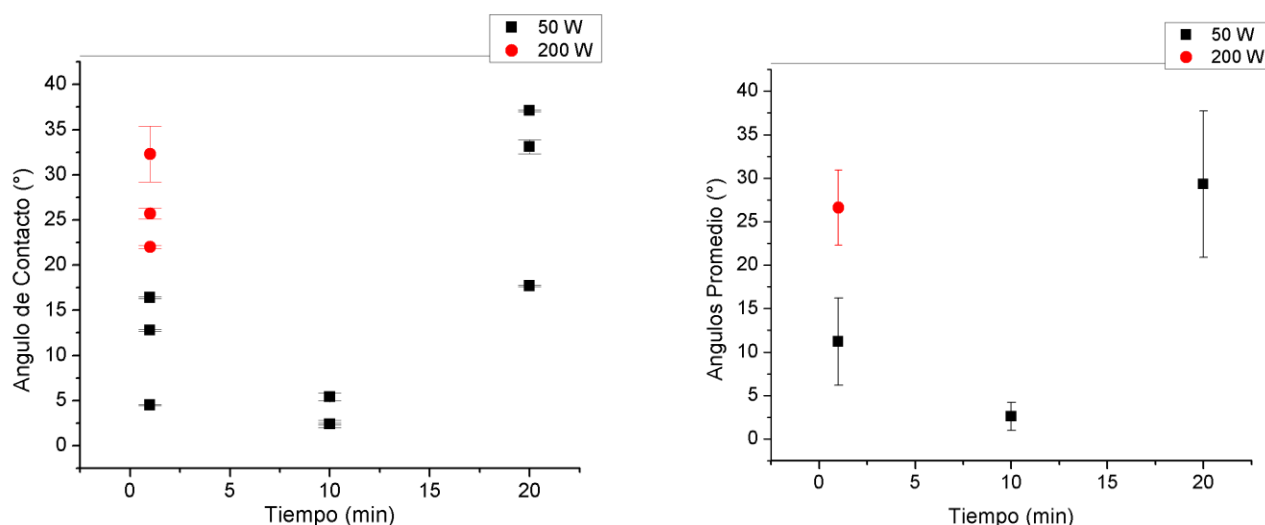


Figura 19: (a) Mediciones de Ángulo de Contacto de muestras sin máscara (en la mayoría de los casos, las barras de error son muy pequeñas en comparación a los símbolos). (b) Ángulos promedio de las 3 mediciones por muestra; La línea horizontal superior de color negro en ambos gráficos representa la referencia (Muestra M10).

Según lo establecido en los trabajos reportados [11], los patrones desordenados generan bajos ángulos de contacto, aumentando las propiedades hidrofílicas de la superficie. En este caso, como las muestras no poseían máscara de ningún tipo, el grabado con RIE genera patrones aleatorios y desordenados, lo que concuerda con otros experimentos.

Se puede observar que para la muestra M23 y M24, el tiempo de exposición y la potencia de RIE, respectivamente, fueron mayores y generaron ángulos más altos. Esto puede deberse a que los iones van rompiendo el vidrio de manera homogénea, dada la prolongada exposición (o alta potencia), lo que si bien reduce el espesor del vidrio, este sigue siendo homogéneo. De todas formas, pese a ser las muestras con los ángulos más altos del conjunto, siguen estando por debajo la referencia, lo que es un resultado esperado.

9.3. Grabado RIE con máscara de PMMA

Las primeras dos generaciones de muestras fueron tratadas con máscaras de PMMA de un 1 μ L y un tiempo de secado en la prensa menor a 1 min, para traspasar el patrón de la estampa al polímero. Después de RIE, el baño de acetona fue realizado en un sonicador durante 4 min para remover la máscara de PMMA.

Tabla 4: Potencia y tiempo de grabado en RIE, para muestras sin película de oro.

Muestra	Potencia [W]	Tiempo [min]
M03	50	10
M04	200	1
M05	50	20
M06	50	1
M07	50	1
M08	50	10
M09	50	20

El propósito de estas muestras fue variar la cantidad de tiempo de grabado en RIE. Como se puede ver en la Tabla 4, las muestras M07, M08 y M09 son duplicados de las muestras M06, M03 y M05, respectivamente.

A continuación, se grafican los resultados de las tres mediciones de ángulo de contacto realizadas en cada muestra (Figura 20a) y los ángulos promedio obtenidos (Figura 20b).

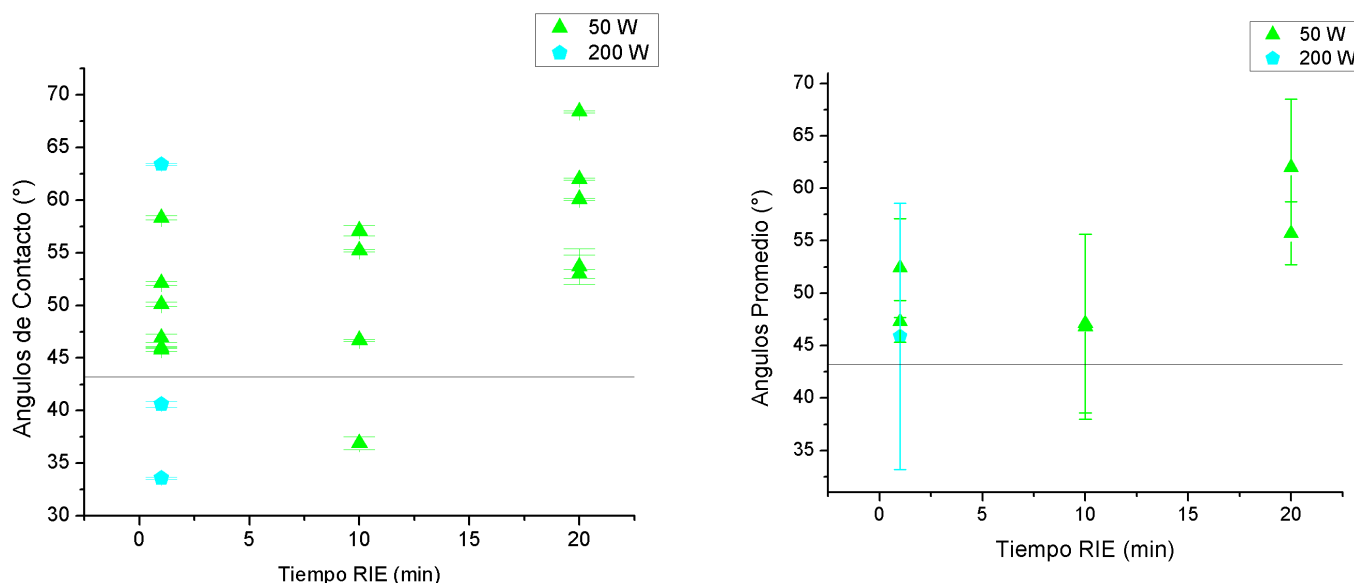


Figura 20: (a) Mediciones de Ángulo de Contacto de muestras sin máscara de oro. (b) Ángulos promedio de las 3 mediciones por muestra; La línea horizontal de color negro en ambos gráficos representa la referencia.

Como se puede apreciar, existe una alta dispersión de los datos entre cada medición de una misma muestra. Esto se debe a la heterogeneidad de las muestras, es decir, que los vidrios de este conjunto son grandes en comparación a las estampas de PDMS, por lo que el patrón sólo se transfiere en una región acotada, alrededor del centro de la muestra.

De este conjunto, las muestras M05 y M09 destacan con ángulos de $68.0 \pm 0.1^\circ$ y $60.1 \pm 0.1^\circ$ (en sus mediciones individuales), respectivamente, siendo obtenidas con un tiempo de RIE de 20 minutos. Si bien, la muestra M04 presenta un ángulo de contacto de $63.4 \pm 0.1^\circ$ en su segunda medición, el promedio de las tres mediciones arrojó un ángulo de $45.9 \pm 12.7^\circ$ (la muestra con el error más grande de este conjunto), en comparación a las muestras M05 y M09, con promedios de $62.0 \pm 6.5^\circ$ y $55.7 \pm 3.0^\circ$, respectivamente. Dado este resultado, la siguiente generación de muestras con oro (sección 9.4) fue trabajada con un tiempo de grabado de 20 minutos.

9.4. Grabado con máscara de oro

En la tercera generación de muestras se introdujo una película delgada de oro en el proceso, variando la cantidad de tiempo de secado de la máscara de PMMA y la cantidad de polímero en diferentes combinaciones (Tabla 5).

Utilizando un Sputtering, se depositó una película delgada de oro de 20 nm en las muestras, con una corriente de pulverización de 3 [mA]. La máscara de PMMA fue removida sumergiendo las muestras en acetona a 60 °C durante 10 min (dejando sólo la máscara de oro) y el grabado con RIE fue realizado con una duración de 20 min.

La muestra M14 y su duplicada, la M16, fueron las primeras muestras de esta generación es ser trabajadas. Utilizando una potencia de 50 W para el RIE, la muestra M14 presentó ángulos de contacto menores a la referencia, por lo que la M16 fue tratada con 100 W, obteniendo un ángulo de contacto promedio de $58.3 \pm 7.5^\circ$ (su medición más alta fue la

segunda con $65.1 \pm 0.2^\circ$). Con este resultado, las siguientes muestras de la generación fueron grabadas con 100 W durante 20 min (desde la M15 hasta la M20).

Tabla 5: Parámetros de prensado para muestras con película delgada de oro. El tiempo de RIE es fijado en 20 minutos y la potencia en 100 W, sólo la muestra M14 fue grabada con 50 W.

Muestra	Tiempo de secado de PMMA [min]	Cantidad [μL]
M14	1	1
M15	5	1
M16	1	1
M17	10	1
M19	10	3
M20	1	3

En la Figura 21a se presentan los resultados para las 3 mediciones realizadas por muestra, mientras que en la Figura 21b se encuentran los ángulos de contacto promedios de cada muestra. A diferencia de las muestras sin máscara de oro, existen menos muestras con errores bajo la referencia, y solo la M14 posee su promedio por debajo de la línea. Sin embargo, no existe una diferencia notoria entre el conjunto de muestras con máscara de oro y con máscara de PMMA.

De esta generación destaca la muestra M20 con un ángulo promedio de $63.1 \pm 3.1^\circ$ (la medición más alta fue de $66.6 \pm 0.5^\circ$), siendo la mejor muestra del conjunto. Junto con los resultados de la muestra M16 (ángulo promedio de $58.3 \pm 7.5^\circ$), se concluye que independiente de la cantidad de PMMA utilizada, un tiempo de secado de 1 min es lo óptimo para aumentar el ángulo de contacto del vidrio.

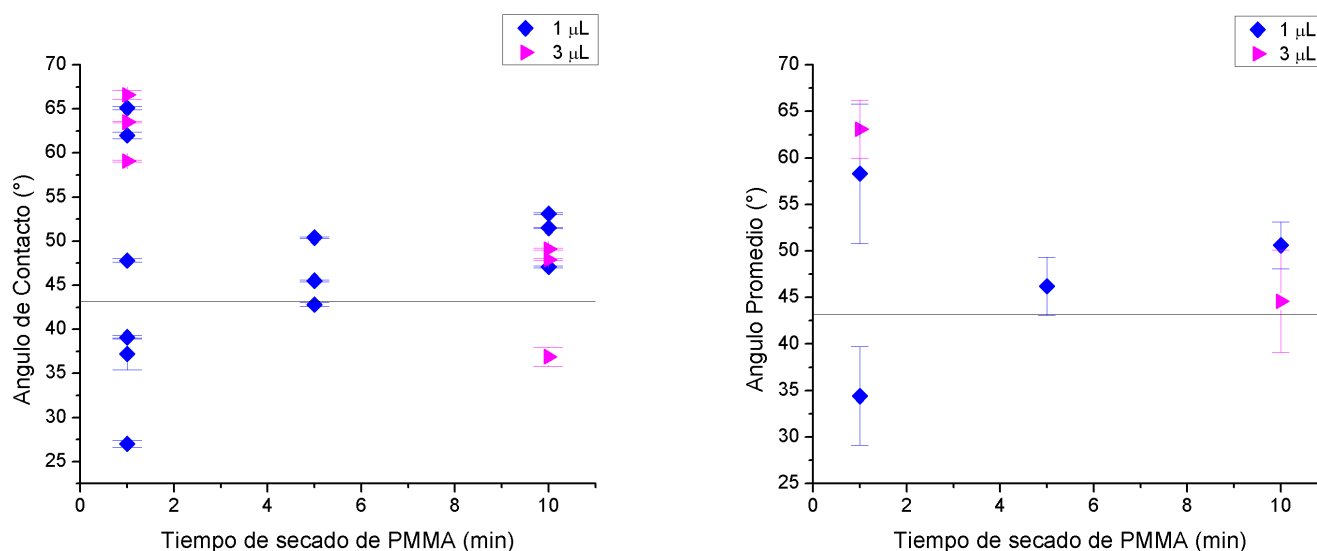


Figura 21: (a) Mediciones de ángulo de contacto para muestras con máscara de oro. (b) Promedios de las mediciones realizadas; La línea horizontal en ambos gráficas representa la referencia.

9.5. Caracterización de muestras

9.5.1. Microscopía

Las muestras con máscara de oro (M14, M16 y M19) fueron caracterizadas con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) luego del proceso de remoción de la película de PMMA (Figura 22 y Figura 23a), lo que corresponde a vidrio con el patrón transferido a la máscara de oro. Mientras que, imágenes con microscopia óptica fueron tomadas para la muestra M14 (Figura 23), luego del depósito de la película de oro. En estas imágenes se pueden ver claramente el patrón ordenado transferido del DVD al oro para ser usado como máscara en lugar del PMMA.

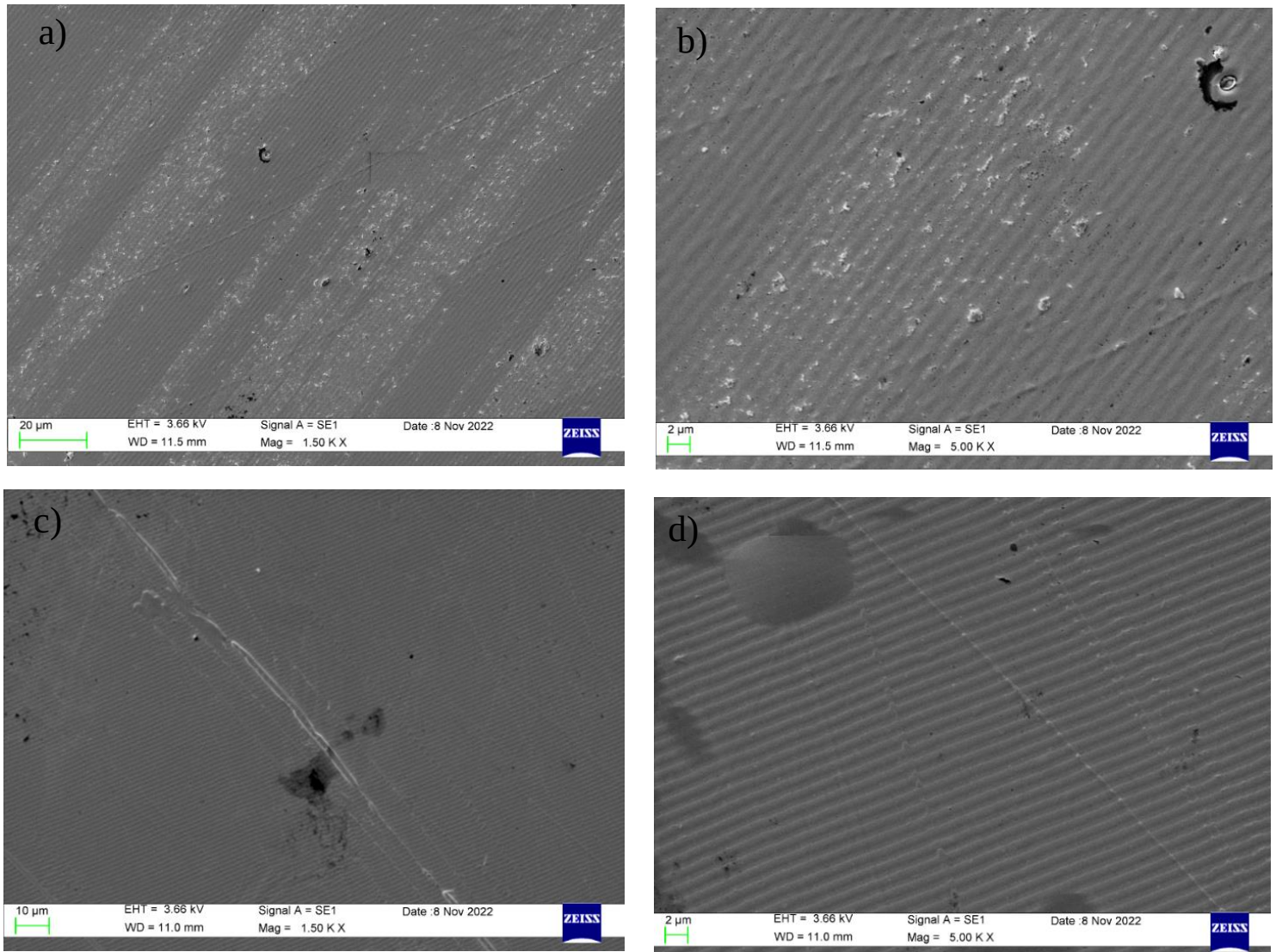


Figura 22: Imágenes SEM de muestras con máscara de oro, luego del proceso de remoción de PMMA con acetona. (a) Muestra M14, magnificación 1500x, (b) Muestra M14, magnificación 5000x, (c) Muestra M16, magnificación 1500x y (d) Muestra M14, magnificación 5000x

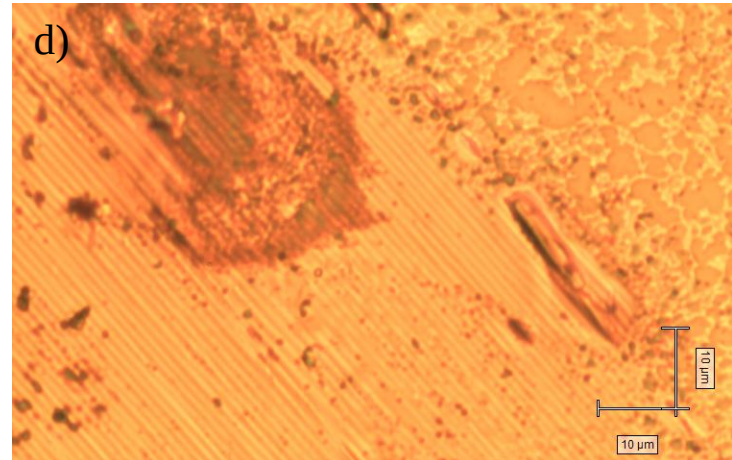
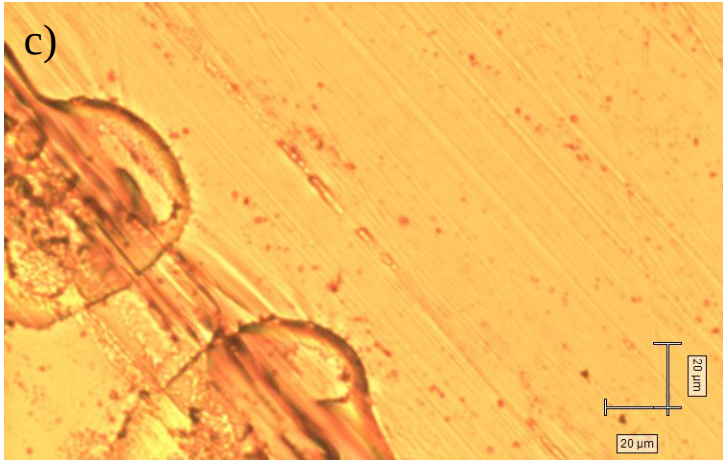
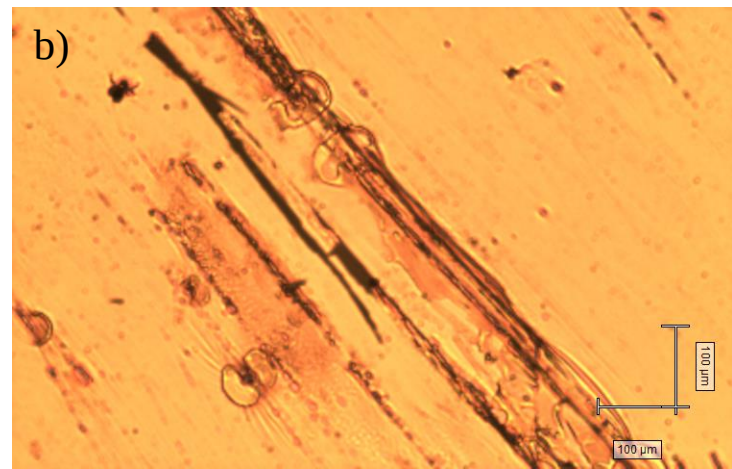
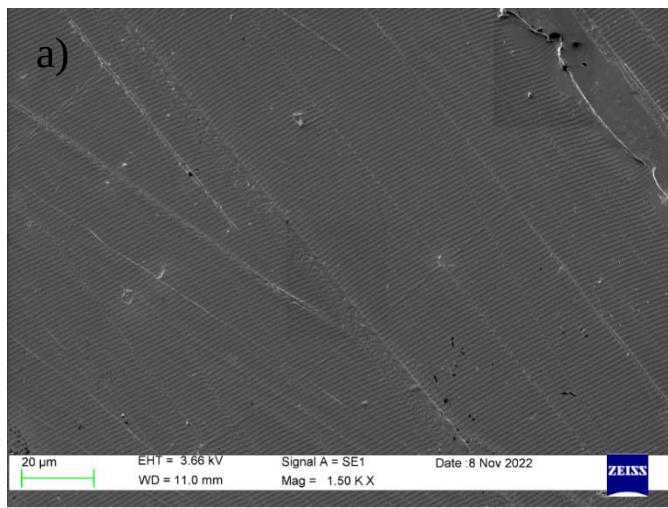


Figura 23:(a) Imagen SEM muestra M19 luego del proceso de remoción de PMMA con acetona. Magnificación 1500x; Imágenes de microscopía óptica de la muestra M14, luego del depósito película delgada de oro. Magnificaciones: (b) 5x, (c) 20x y (d) 50x.

9.5.2. Transmitancia

En la Figura 24 se observan los resultados de transmitancia para las mediciones realizadas en la muestra M05 y M20, las mejores muestras del conjunto trabajado con máscara de PMMA y con máscara de oro, respectivamente. También se realizaron mediciones para un vidrio liso. Con la ayuda del software *Wolfram Mathematica* se interpola una función y se calcula el área bajo la curva, para luego obtener la razón entre un rectángulo de área 100% · (800 – 253) nm.

Con esto se obtiene que la transmitancia de la muestra M05 es de 86.4%, mientras que la M20 tiene 86.0%. Ambas muestras poseen casi el mismo valor y se encuentran muy cerca de un vidrio liso, el cual tiene un 86.9%. Si bien, disminuye un punto porcentual aproximadamente, esto se encuentra dentro de un rango aceptable.

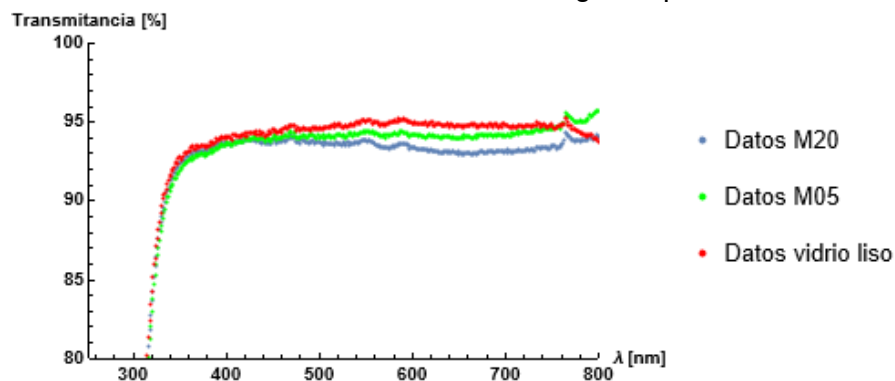


Figura 24: Valores de transmitancia para el espectro visible.

9.6. Análisis estampa de PDMS

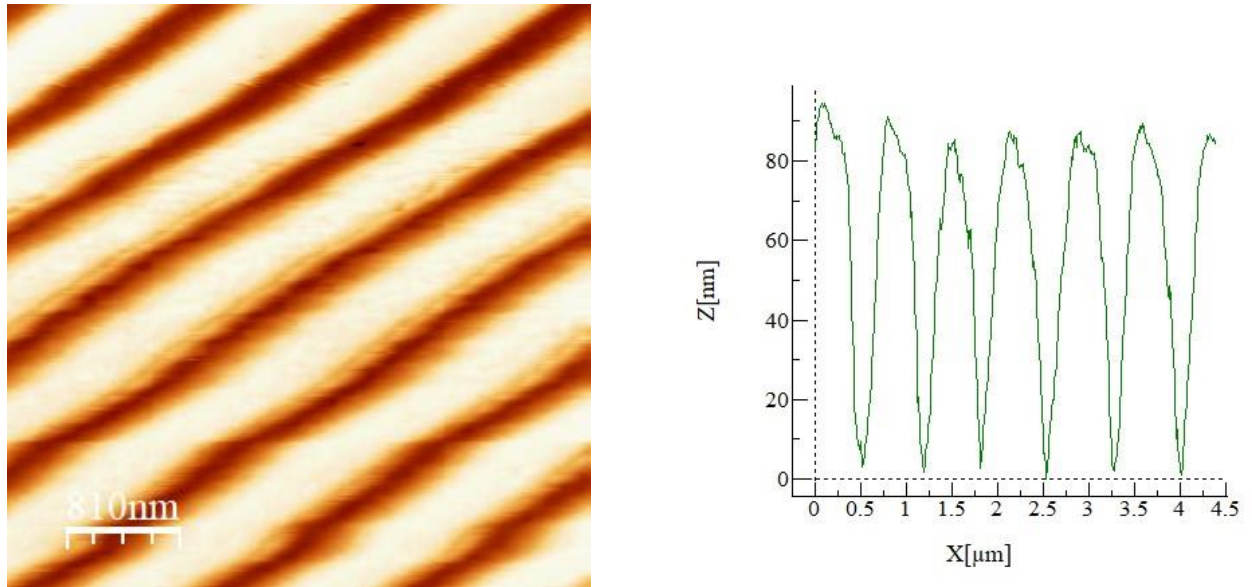


Figura 25: (a) Imagen AFM de una de las estampas de PDMS; (b) Gráfica del perfil frontal de la estampa de PDMS.

Análisis topográfico de una de las estampas de PDMS fue realizado con *Atomic Force Microscopy* (AFM), encontrando que el período del patrón es de 690 nm, con un ancho de línea de 440 nm y una profundidad de 90 nm.

Bravo [13] en su tesis hizo el estudio de AFM para un DVD, obteniendo que el ancho de los valles es de 174 nm, el ancho de las crestas de 554 nm y posee un período de 774 nm. La profundidad de los surcos es de 83 nm.

10. Conclusiones Preliminares

En este trabajo se logró generar una nanoestructura ordenada en las muestras de vidrio por medio de litografía suave, usando Argón como gas de grabado. Se logró aumentar el ángulo de contacto de la mayoría de las muestras respecto de la referencia. Destacan las muestras M05 y M09, del conjunto trabajado con máscara de PMMA, con ángulos promedio $62.0 \pm 6.5^\circ$ y $55.7 \pm 3.0^\circ$, respectivamente y la muestra M20 del conjunto trabajado con máscara de oro, con un ángulo promedio $63.1 \pm 3.1^\circ$. Si bien es una mejora, las muestras siguen siendo consideradas hidrofílicas, dado que sus ángulos de contacto son menores a 90° .

Se lograron encontrar los parámetros óptimos para la generación de máscaras. Se determinó que, para generar la máscara de PMMA se requiere $1 \mu\text{L}$ de PMMA con 1 min de secado para obtener buenos resultados. Las nanoestructuras con mayores ángulos de contacto requirieron el uso de Argón en RIE durante 20 min, 50 W de potencia para muestras con máscara de PMMA y 100 W con máscara de oro. Además, se determinaron las propiedades ópticas del material, donde se obtuvo una transmitancia del 86%, lo cual está 1% por debajo de un vidrio liso.

Sin embargo, las conclusiones son preliminares, dado que existe la posibilidad de que las muestras no presenten buenos resultados debido a que el patrón del DVD no se transfirió de manera adecuada en la máscara de PMMA y, en consecuencia, en la máscara de oro. También el uso de un gas no interactuante, como lo es el Argón, puede haber influido en el grabado y puede ser menos eficiente que otros gases.

Finalmente, se contrastaron los resultados de muestras con máscara de oro, versus aquellas con máscaras de PMMA, encontrando resultados muy similares, lo que permite concluir que el añadido de una máscara de oro en el proceso no hace diferencia en el ángulo de contacto de la superficie nanoestructurada.

11. Proyecciones

Como trabajo futuro queda mejorar el sistema de prensado. Una nueva prensa ha sido fabricada con la cual se podrá controlar la cantidad de presión sobre las muestras, así como una distribución homogénea del patrón transferido. (Con esto, se espera que las muestras aumenten su ángulo de contacto).

Se buscará también cortar vidrios más pequeños o de un tamaño similar a las estampas de PDMS, para que el patrón cubra toda la muestra y se obtengan resultados más homogéneos a la hora de medir ángulos de contacto, ya que la heterogeneidad de las muestras trabajadas en este proyecto entorpeció el análisis de estas mismas.

Finalmente, se espera poder determinar otras propiedades de las muestras, como ángulos de caída, de avance, de retroceso y la histéresis.

12. Referencias

- [1] K. Koch and W. Barthlott, "Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1893, pp. 1487–1509, 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0022.
- [2] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [3] C. Yang, U. Tartaglino, and B. N. J. Persson, "Influence of surface roughness on superhydrophobicity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 11, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.116103.
- [4] N. A. Patankar, "On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 4, pp. 1249–1253, 2003, doi: 10.1021/la026612+.
- [5] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [6] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wetting of porous surfaces.," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [7] A. Sayyah, M. N. Horenstein, and M. K. Mazumder, "Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels," *Sol. Energy*, vol. 107, pp. 576–604, 2014, doi: 10.1016/j.solener.2014.05.030.
- [8] T. Larraín and R. Escobar, "Net energy analysis for concentrated solar power plants in northern Chile," *Renew. Energy*, vol. 41, pp. 123–133, 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.10.015.
- [9] K. K. Ilse, B. W. Figgis, V. Naumann, C. Hagendorf, and J. Bagdahn, "Fundamentals of soiling processes on photovoltaic modules," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, no. January, pp. 239–254, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.015.
- [10] J. Son *et al.*, "A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 46–51, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.10.011.
- [11] E. Baquedano, L. Torné, P. Caño, and P. A. Postigo, "Increased efficiency of solar cells protected by hydrophobic and hydrophilic anti-reflecting nanostructured glasses," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 12, 2017, doi: 10.3390/nano7120437.
- [12] E. Baquedano, R. V. Martinez, J. M. Llorens, and P. A. Postigo, "Fabrication of silicon nanobelts and nanopillars by soft lithography for hydrophobic and hydrophilic photonic surfaces," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 5, 2017, doi: 10.3390/nano7050109.
- [13] L. Bravo, "Vidrio nanoestructurado como superficie autolimpiante hidrofóbica para módulos fotovoltaicos," Universidad Técnica Federico Santa María, 2022.

13. Anexos

En las siguientes tablas se encuentran los resultados de las mediciones de todas las muestras trabajadas en este proyecto de investigación. Se obtuvo un promedio de las mediciones para el ángulo izquierdo, derecho y promedio entregados por el Goniómetro, además los datos correspondientes al instante 22 [s], el cual es el dato más representativo.

Tabla 6: Mediciones de ángulo de contacto muestra M03.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M03_4	34.6°	34.7°	34.6°	34.6 ± 0.1°	34.7 ± 0.2°	34.7 ± 0.2°
M03_5	50.8°	49.9°	50.4°	50.8 ± 0.1°	50.0 ± 0.1°	50.4 ± 0.1°
M03_6	55.7°	55.0°	55.3°	55.5 ± 0.1°	55.0 ± 0.1°	55.2 ± 0.1°

Tabla 7: Mediciones de ángulo de contacto muestra M04.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M04_4	34.5°	33.0°	33.7°	34.4 ± 0.1°	32.9 ± 0.1°	33.6 ± 0.1°
M04_5	63.7°	63.0°	63.3°	63.7 ± 0.1°	63.0 ± 0.1°	63.4 ± 0.1°
M04_6	40.9°	41.1°	41.0°	40.5 ± 0.4°	41.0 ± 0.3°	40.6 ± 0.3°

Tabla 8: Mediciones de ángulo de contacto muestra M05.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M05_4	68.1°	68.9°	68.5°	68.2 ± 0.2°	68.7 ± 0.1°	68.4 ± 0.1°
M05_5	53.2°	53.4°	53.3°	53.0 ± 0.3°	53.0 ± 0.5°	53.0 ± 0.4°
M05_6	62.6°	66.8°	64.7°	62.8 ± 0.2°	66.1 ± 0.2°	62.0 ± 0.1°

Tabla 9: Mediciones de ángulo de contacto muestra M06.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M06_4	46.8°	45.4°	46.1°	46.5 ± 0.2°	45.4 ± 0.1°	46.0 ± 0.1°
M06_5	43.4°	48.7°	46.1°	43.1 ± 0.2°	48.4 ± 0.2°	45.8 ± 0.2°
M06_6	50.5°	50.2°	50.4°	50.1 ± 0.3°	50.0 ± 0.2°	50.1 ± 0.2°

Tabla 10: Mediciones de ángulo de contacto muestra M07.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M07_7	53.8°	49.8°	51.8°	54.1 ± 0.2°	50.0 ± 0.2°	52.1 ± 0.2°
M07_8	58.2°	58.7°	58.5°	57.9 ± 0.2°	58.6 ± 0.2°	58.3 ± 0.2°
M07_9	46.4°	47.2°	46.8°	46.5 ± 0.3°	47.3 ± 0.4°	46.9 ± 0.4°

Tabla 11: Mediciones de ángulo de contacto muestra M08

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M08_7	35.6°	40.5°	38.0°	34.7 ± 0.5°	39.2 ± 0.8°	36.9 ± 0.6°
M08_8	49.0°	44.4°	46.7°	49.0 ± 0.1°	44.4 ± 0.1°	46.7 ± 0.1°
M08_9	59.5°	57.2°	58.4°	58.6 ± 0.6°	56.6 ± 0.4°	57.1 ± 0.5°

Tabla 12: Mediciones de ángulo de contacto muestra M09.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M09_7	61.0°	59.4°	60.2°	61.0 ± 0.1°	59.4 ± 0.1°	60.1 ± 0.1°
M09_8	55.6°	51.9°	53.7°	55.8 ± 1.2°	51.6 ± 1.2°	53.7 ± 1.1°
M09_9	51.5°	53.5°	52.5°	52.7 ± 1.6°	54.8 ± 1.2°	53.7 ± 1.7°

Tabla 13: Mediciones de ángulo de contacto muestra M10.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M10_1	44.0°	41.7°	42.8°	44.0 ± 0.4°	41.7 ± 0.3°	42.9 ± 0.3°
M10_2	44.3°	42.5°	43.4°	44.2 ± 0.1°	42.6 ± 0.1°	43.4 ± 0.1°

Tabla 14: Mediciones de ángulo de contacto muestra M14.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M14_13	40.7°	37.1°	38.9°	40.8 ± 0.3°	37.3 ± 0.1°	39.1 ± 0.2°
M14_14	24.0°	29.7°	26.8°	24.1 ± 0.2°	29.9 ± 0.5°	27.0 ± 0.4°
M14_15	35.0°	34.0°	34.5°	37.2 ± 1.4°	37.1 ± 2.2°	37.2 ± 1.8°

Tabla 15: Mediciones de ángulo de contacto muestra M15.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M15_13	43.4°	42.6°	43.0°	43.2 ± 0.2°	42.4 ± 0.2°	42.8 ± 0.2°
M15_14	53.8°	46.9°	50.4°	53.7 ± 0.4°	47.0 ± 0.4°	50.4 ± 0.1°
M15_15	51.1°	39.7°	45.5°	51.1 ± 0.1°	39.9 ± 0.1°	45.5 ± 0.1°

Tabla 16: Mediciones de ángulo de contacto muestra M16.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M16_13	50.5°	45.4°	47.9°	50.4 ± 0.2°	45.3 ± 0.2°	47.8 ± 0.2°
M16_14	64.4°	65.6°	65.0°	64.4 ± 0.2°	65.8 ± 0.2°	65.1 ± 0.2°
M16_15	61.6°	62.4°	62.0°	61.6 ± 0.4°	62.3 ± 0.4°	62.0 ± 0.4°

Tabla 17: Mediciones de ángulo de contacto muestra M17.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M17_13	55.1°	51.0°	53.1°	55.1 ± 0.1°	51.1 ± 0.1°	53.1 ± 0.1°
M17_14	25.9°	23.4°	24.6°	25.8 ± 0.1°	23.2 ± 0.1°	24.5 ± 0.1°
M17_15	45.5°	48.8°	47.2°	45.4 ± 0.1°	48.8 ± 0.1°	47.1 ± 0.1°

Tabla 18: Mediciones de ángulo de contacto muestra M19.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M19_13	48.6°	47.2°	47.9°	48.5 ± 0.1°	47.2 ± 0.1°	47.9 ± 0.1°
M19_14	49.8°	48.6°	49.2°	49.5 ± 0.1°	48.6 ± 0.1°	49.1 ± 0.1°
M19_15	36.0°	38.1°	37.0°	35.9 ± 1.0°	37.9 ± 1.2°	36.9 ± 1.1°

Tabla 19: Mediciones de ángulo de contacto muestra M20

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M20_13	60.1°	58.1°	59.1°	60.1 ± 0.1°	58.1 ± 0.1°	59.1 ± 0.1°
M20_14	68.7°	63.9°	66.3°	69.0 ± 0.5°	64.2 ± 0.5°	66.6 ± 0.5°
M20_15	61.4°	65.6°	63.5°	61.5 ± 0.3°	65.6 ± 0.3°	63.5 ± 0.1°

Tabla 20: Mediciones de ángulo de contacto muestra M21.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M21_1	3.9°	4.8°	4.4°	4.0 ± 0.1°	5.1 ± 0.1°	4.5 ± 0.1°
M21_2	11.0°	14.8°	12.9°	11.0 ± 0.1°	14.7 ± 0.1°	12.8 ± 0.1°
M21_3	15.8°	17.3°	16.6°	15.6 ± 0.1°	17.2 ± 0.1°	16.4 ± 0.1°

Tabla 21: Mediciones de ángulo de contacto muestra M22.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M22_1	6.6°	5.2°	6.0°	5.5 ± 0.6°	4.8 ± 0.3°	5.4 ± 0.4°
M22_2	2.8°	1.8°	2.3°	2.9 ± 0.1°	1.9 ± 0.2°	2.4 ± 0.1°
M22_3	32.1°	30.6°	31.3°	2.9 ± 0.6°	1.9 ± 0.3°	2.4 ± 0.4°

Tabla 22: Mediciones de ángulo de contacto muestra M23.

Muestra_Medición	t= 0.22 [s]			Promedio		
	CA Left	CA Right	CA Mean	CA Left	CA Right	CA Mean
M23_1	17.5°	17.8°	17.7°	17.5 ± 0.1°	17.8 ± 0.1°	17.7 ± 0.1°
M23_2	33.3°	34.2°	33.7°	32.8 ± 0.8°	33.4 ± 1.0°	33.1 ± 0.8°
M23_3	38.1°	36.0°	37.1°	38.1 ± 0.1°	36.0 ± 0.1°	37.1 ± 0.1°