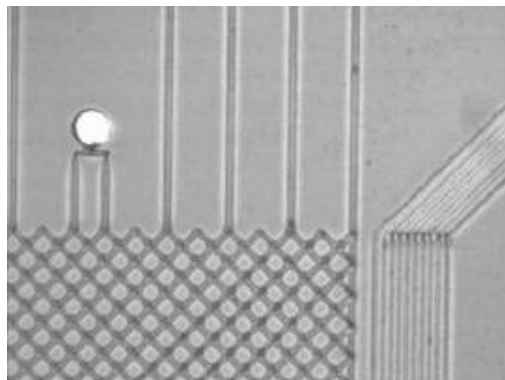




INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Universidade Técnica de Lisboa



Microfabricação de um dispositivo de Free Flow Electrophoresis com Tecnologia Low Temperature Co-Fired Ceramics

Pedro Nuno Tavares Couceiro

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Química

Júri

Presidente: Prof. Dr. Maria Matilde Soares Duarte Marques (DEQB-IST)

Orientação: Prof. Dr. Jorge Manuel Ferreira Morgado (DEQB-IST)

Prof. Dr. Julián Alonso Chamarro (GSB-UAB)

Vogal: Prof. Dr. João Pedro Conde (DEQB-IST)

Novembro de 2008

Ao Julián e à Núria, por me terem dado a liberdade de crescer.
Ao Oriol pelos cigarros de todos os dias, e pelas cervejas de quando nada funcionava.
Ao Aitor e à Sara, por me fazerem voltar a gostar de ir à escola.
Ao Jota, à Ba e ao Pieter, por me terem devolvido a sanidade mental.
À Roseta e ao Sô Zé, por me terem percebido.
À Ana, por tanta coisa...

RESUMO

Free Flow Electrophoresis (FFE) é um método de separação que se baseia-se na introdução contínua de uma amostra numa câmara de separação, é aplicado um campo eléctrico perpendicularmente à direcção do fluxo, originando a separação 2D dos analíticos em função da sua mobilidade electroforética.

Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC) é uma tecnologia que permite a construção multicapa de dispositivos cerâmicos.

Neste trabalho, pretendia-se fabricar um dispositivo de FFE miniaturizado com tecnologia LTCC, que permitisse a utilização de detecção óptica por fluorescência.

Foi fabricado um dispositivo, em LTCC, e identificados os problemas relacionados tanto com a fabricação como com a utilização de equipamentos.

Foi desenvolvido um estudo da influência da variação dos parâmetros Potência e Frequência de impulso no corte de LTCC por laser de infravermelhos. Foi possível fabricar motivos fluídicos com 25 μm de profundidade e 45 μm de largura, que corresponde a uma miniaturização de 13,3 vezes em profundidade e 8,6 vezes em largura em relação aos canais de menor dimensão fabricados anteriormente com tecnologia de corte com fresadoras CNC. Atinge-se assim, pela primeira vez dimensões de fabricação de motivos fluídicos da ordem de grandeza das dezenas de micrómetros.

Foi desenvolvido um estudo no sentido de selar eficientemente a câmara de separação através da utilização de substratos transparentes, que permitissem a utilização de detecção óptica por fluorescência. Foi possível, através da utilização de um sistema de sanduíche LTCC-PDMS-PMMA, selar fluidicamente o dispositivo, permitindo assim a utilização do sistema óptico desejado.

Finalmente foi fabricado um dispositivo de μ -FFE em tecnologia LTCC com geração de campo eléctrico pelo princípio de Indução Electrostática e foram avaliados os problemas ainda existentes na sua fabricação.

PALAVRAS CHAVE

Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC); microfluídica; microfabricação; *Free Flow Electrophoresis*; *Micro Total Analysis Systems* (μ -TAS).

ABSTRACT

Free-flow electrophoresis (FFE) is a separation method in which a sample is continuously injected into a separation chamber where an electrical field applied perpendicular to the pressure driven flow originates a 2D separation of the analytes according to their electrophoretic mobility

Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) is a multi-layer ceramic technology.

We intended to fabricate a miniaturized FFE device with LTCC technology that would allow the use of fluorescence optical detection.

A device was manufactured, in LTCC. Problems related to the microfabrication of the device and the equipments used were identified.

A study was developed to determine the influences of Power and Impulse Frequency of infra-red laser in the microfabrication of fluidic motives in LTCC. 25 μm depth and 45 μm width fluidic channels were fabricated, corresponding to a 13,3 fold decrease in depth and 8,6 fold decrease in width miniaturization relatively to channels fabricated with CNC machining technology previously used. It was achieved thus, for the first time, the fabrication of fluidic motives in the range of tenths of micrometers

A study was developed to efficiently seal the separation chamber with a transparent substrate that would allow the use of fluorescence detection. Through the use of a sandwich LTCC-PDMS-PMMA system, it was possible to seal the device, thus allowing the use of the desired optical detector

Finally a μ -FFE device, with electric field generation by electrostatic Induction was fabricated in LTCC technology. The problems concerning the fabrication of the device were evaluated.

KEYWORDS

Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC); microfluidics; microfabrication; Free Flow Electrophoresis (FFE); Micro Total Analysis Systems (μ -TAS).

ÍNDICE

Lista de tabelas e figuras.....	7
Lista de abreviações.....	10
Capitulo 1: Introdução.....	11
1.1 Enquadramento histórico	12
1.2 Tecnologia Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC)	13
1.2.1 Propriedades das LTCC.....	13
1.2.2 Metodologia de fabricação.....	16
1.3 Free Flow Electrophoresis (FFE)	23
1.3.1 Tecnologia de dispositivos FEE convencionais.....	24
1.3.2 Tecnologia de dispositivos μ FFE.....	25
Capitulo 2: Construção do protótipo μ -FFE-LTCC V1.....	32
2.1 Conceito da experiencia	33
2.2 Parte experimental	33
2.2.1 Fabricação do dispositivo.....	33
2.2.2 Montagem experimental.....	35
2.2.3 Reagentes e materiais.....	36
2.3 Resultados e discussão	36
2.3.1 Fabricação do dispositivo.....	36
2.3.2 Conectores microfluídicos.....	38
2.3.3 Tampas de vidro.....	39
2.3.4 Testes fluídicos.....	41
2.3.5 Teste de eléctrodos.....	42
2.4 Conclusões	42
Capitulo 3: Experiência de microfabricação em LTCC por corte com laser.....	44
3.1 Conceito da experiência	45
3.2 Parte experimental	45
3.2.1 Fabricação do dispositivo.....	45
3.3 Resultados e discussão	46
3.3.1 Conclusões.....	50

Capitulo 4: Selagem de dispositivos com capa transparente.....	51
4.1 Introdução	52
4.2 Conceito da experiência	53
4.3 Parte experimental	53
4.3.1 Fabricação do dispositivo.....	53
4.3.2 Testes de selagem.....	56
4.4 Discussão e resultados	57
4.4.1 Construção dos dispositivos.....	57
4.4.2 Testes de selagem.....	58
4.5 Conclusões	59
 Capitulo 5: Microfabricação de protótipo μ -FFE-LTCC V2.....	60
5.1 Introdução	61
5.2 Parte experimental	62
5.2.1 Fabricação do dispositivo.....	62
5.2.2 Montagem para a fabricação de eléctrodos.....	63
5.2.3 Montagem experimental.....	63
5.3 Resultados e discussão	63
5.3.1 Construção do dispositivo.....	64
5.3.2 Fabricação do electrodo.....	64
5.3.3 Testes fluídicos.....	65
5.3.4 Conectores fluídicos.....	65
5.4 Conclusões	67
 Capitulo 6: Conclusões gerais.....	68
 Referencias bibliográficas.....	71

LISTAS

LISTA DE TABELAS E FIGURAS — LISTA DE ABREVIÇÕES

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

Capítulo 1: Introdução

Figura 1.1.: Exemplo de sistema fluidico e electronico construido no mesmo substrato LTCC.....	13
Figura 1.2.: LTCC não sinterizada.....	14
Tabela 1.1.: Lista de fabricantes de cerâmicas para usos electrónicos.....	15
Tabela 1.2.: Tipos ceramicas do DuPont™ Green Tape™ 951 System.....	15
Figura 1.3.: Capa 6" x 6" deDupont 951 AX com plastico Mylar.....	16
Tabela 1.3.: Pastas de serigrafia compatíveis com DuPont™ Green Tape™ 951 System	16
Figura 1.4.: Metodologia de fabricação de LTCC.....	17
Figura 1.5.: Design por sobreposição de capas.....	18
Figura 1.6.: Parâmetros de LPKF ProtoLaser 100 otimizados para o corte de LTCC...18	
Figura 1.7.: Elementos de serigrafia.....	19
Figura 1.8.: Serigrafia de LTCC.....	19
Figura 1.9.: Alinhamento de capas LTCC.....	20
Figura 1.10.: Estrutura fluídica deformada por laminação excessiva.....	21
Figura 1.11.: Processo de laminação por termocompressão.....	21
Figura 1.12.: Rampa de temperaturas de sinterização recomendada para as DuPont 951.....	22
Figura 1.13.: Esquema de interpenetração de capas durante o processo de sinterização.....	22
Figura 1.14.: Ilustração geral de dispositivo de FFE.....	23
Figura 1.15.: Dispositivo convencional de FFE e correspondente unidade de controlo electrónico.....	24
Tabela 1.4.: Relação entre numero de moléculas existentes em volumes diferentes para uma solução a 1µM.....	25
Tabela 1.5.: Tabela comparativa de sistemas de FFE descritos na literatura.....	26
Figura 1.16.: Ilustração de dispositivo de FFE construido por Raymond.....	27
Figura 1.17.: Ilustração de dispositivo de FFE construido por Fonslow.....	27
Figura 1.18.: Ilustração de dispositivo de FFE construido por Zhang.....	28
Figura 1.19.: Ilustração do dispositivo de FFE construido por Kohlheyer.....	29
Figura 1.20.: Ilustração de dispositivo de FFE construído por Janarek.....	30

Capítulo 2: Construção do Protótipo μ -FFE-LTCC V1

Figura 2.1.: Protótipo μ -FFE-LTCC V1.....	33
Figura 2.2.: Montagem de conectores fluídicos.....	34
Figura 2.3.: Selagem de câmara de separação com lamina de microscópio.....	35
Figura 2.4.: Conexão fluídica.....	35
Tabela 2.1.: Comparação entre dimensões do desenho, dimensões esperadas e dimensões obtidas do protótipo μ -FFE-LTCC V1.....	37
Figura 2.5.: Deformação da capa inferior devido a termocompressão.....	38
Figura 2.6.: Pormenor de entrada de líquidos obturada por resina epoxi.....	39
Figura 2.7.: Perfis de colagem de resina epoxi entre os dispositivo LTCC e lâminas de microscópio.....	40
Figura 2.8.: Pormenor de bomba peristáltica.....	42

Capítulo 3: Experiência de microfabricação em LTCC por corte com laser

Figura 3.1.: Desenho da matriz de corte 10x10 em CAD.....	45
Figura 3.2.: Matriz de corte com zonas identificativas.....	46
Figura 3.3.: Tipos de canais obtidos através de observação com câmara CCD.....	47
Tabela 3.1.: Largura dos canais (μm).....	47
Tabela 3.2.: Tabela de alturas de canais (μm).....	48
Figura 3.4.: Perfil de canal em LTCC.....	49

Capítulo 4: Selagem de dispositivos com capa transparente

Figura 4.1.: Protótipo P1.....	54
Figura 4.2.: Protótipo P2.....	54
Figura 4.3.: Placas de PMMA.....	55
Figura 4.4.: Processo de fabricação de capa de PDMS.....	56
Figura 4.5.: Fotografias de estruturas fluídicas.....	57
Figura 4.6.: Perfil de sistema fluídico de P2.....	58

Capítulo 5: Microfabricação de Protótipo μ -FFE-LTCC V2

Figura 5.1.: Prototipo P2.....	62
Figura 5.2.: Fotografias de sistema fluidico de Protótipo μ -FFE-LTCC V2.....	64

Figura 5.3.: Protótipo μ -FFE-LTCC V2 selado com sanduiche LTCC-PDMS-PMMA.....	64
Figura 5.4.: Pormenor de eléctrodo de liga de Wood.....	65
Tabela 5.1.: Volumes da câmara de separação e do conector fluídico.....	66
Figura 5.5.: Ilustração do sistema de fabricação de conectores fluidicos através de resina epoxi curável por UV.....	67

LISTA DE ABREVIações

CAD – Computer Aided Design

CNC – Computer Numerical Control

FFE – Free Flow Electrophoresis

LTCC – Low Temperature Co-Fired Ceramics

μ-TAS – Micro Total Analysis System

PC – Policarbonato

PDMS – Polidimetilsiloxano

PMMA - Polimetilmetacrilato

CAPITULO 1: INTRODUÇÃO

ENQUADRAMENTO HISTÓRICO — TECNOLOGIA LOW TEMPERATURE CO-FIRED CERAMICS (LTCC):
Propriedades das LTCC; Metodologia de Fabricação — FREE FLOW ELETROPHORESIS (FFE):
Tecnologia de dispositivos FEE convencionais; Tecnologia de dispositivos μ -FFE

1.1 ENQUADRAMENTO HISTÓRICO

Em 1975 S.C. Terry⁽¹⁾, apresentou o primeiro dispositivo analítico miniaturizado fabricado em silício: um analisador de cromatografia gasosa. Este dispositivo podia separar uma mistura simples de compostos numa questão de segundos. Apesar das suas capacidades de rápida separação e tamanho reduzido, a resposta da comunidade científica a este primeiro sistema analítico miniaturizado foi praticamente nula⁽²⁾.

No entanto, a evolução das técnicas de microfabricação em silício e vidro originou, nos finais dos anos 80 o desenvolvimento de uma nova área de investigação, baseada na fabricação de microactuadores controlados por microcircuitos integrados – *microelectromechanical systems* (MEMS) –. Foram desenvolvidos sistemas de controlo de fluxo como microválvulas⁽³⁾ e microbombas⁽⁴⁾, bem como sistemas de detecção, que apresentavam dimensões típicas totais de 100 μm , com fabricação de estruturas que podiam chegar aos 10 μm .

A miniaturização de todos estes elementos originou a introdução por Manz⁽⁵⁾ em 1990 do conceito de *Micro Total Analysis Systems* (μ -TAS). Este conceito baseia-se na integração de todos os elementos miniaturizados de um sistema de análise química, tanto fluídicos como electrónicos. Esta integração permitiria a diminuição do tamanho de sistema e logo o seu custo. A diminuição do volume do sistema originaria a diminuição da quantidade de reagentes e amostras usados de forma significativa, os tempos de análise e o consumo de energia. A automatização destes sistemas miniaturizados, permitiria finalmente a obtenção de equipamentos portáteis, capazes de realizar análises no terreno.

No entanto a maioria dos métodos usados na microfabricação de μ -TAS, haviam sido desenvolvidos nos anos 70 e nos anos 80 na indústria dos microprocessadores. Apesar de a maioria dos dispositivos desenvolvidos durante os anos 90 ser de silício ou vidro, este tipo de microfabricação implicava grandes custos, devido à necessidade de utilização de salas limpas. A necessidade de utilização de materiais que permitissem produção de protótipos baratos e com sistemas conhecidos de produção em massa, originou o desenvolvimento a partir de meio dos anos 90 de técnicas de microfabricação de polímeros.

O aparecimento de novos polímeros, bem como o desenvolvimento de sistemas de microfabricação, laminação e modificação de superfícies em polímeros como policarbonato⁽⁶⁾, polimetilmetacrilato (PMMA)⁽⁷⁾, polidimetilsiloxano (PDMS)⁽⁸⁾ ou polímidas⁽⁹⁾, permitiu a construção de protótipos microfluídicos 3D baratos, com motivos que podem chegar aos 10 μm . O baixo custo de fabricação destes sistemas permitiu igualmente a utilização de sistemas descartáveis eliminando assim a contaminação entre análises.

1.2 TECNOLOGIA LOW TEMPERATURE CO-FIRED CERAMICS (LTCC)

A tecnologia *Low Temperature Co-Fired Ceramics* (LTCC) desenvolvida originalmente por Hughes e DuPont para a produção de circuitos electrónicos militares ⁽¹⁰⁾ alia as vantagens de baixo custo de fabricação dos polímeros, com a possibilidade de integração da componente de controlo electrónico, no mesmo substrato.

Esta tecnologia denomina-se de “baixa temperatura” – *Low Temperature* – porque o processo de sinterização dá-se a temperaturas abaixo dos 1000 °C, valor habitual para outros materiais cerâmicos. O termo “*co-fired*” refere-se à possibilidade de sinterização juntamente com os substratos cerâmicos, de pastas condutores e dieléctricas serigrafiáveis de forma totalmente compatível.

Sendo inicialmente direccionado para produção de sistemas electrónicos, diversos trabalhos fora desenvolvidos a partir do ano 2000, usando as LTCC como suporte microfluídico ⁽¹¹⁾. A tecnologia LTCC apresenta sistemas de microfabricação simples e baratos no desenvolvimento de protótipos, bem como a possibilidade de utilização de métodos de produção em massa e a possibilidade de alteração das propriedades físico-químicas da cerâmica em função das aplicações pretendidas. Além disso, ao contrário dos sistemas de laminação de polímeros, que apresentam frequentemente parâmetros difíceis de controlar, originando estruturas com fugas, a existência de sistemas de laminação eficientes, com possibilidade de produção de estruturas complexas, tanto fluídicas como electrónicas 3D no mesmo substrato, tornam esta tecnologia muito atractiva no desenvolvimento de μ -TAS.

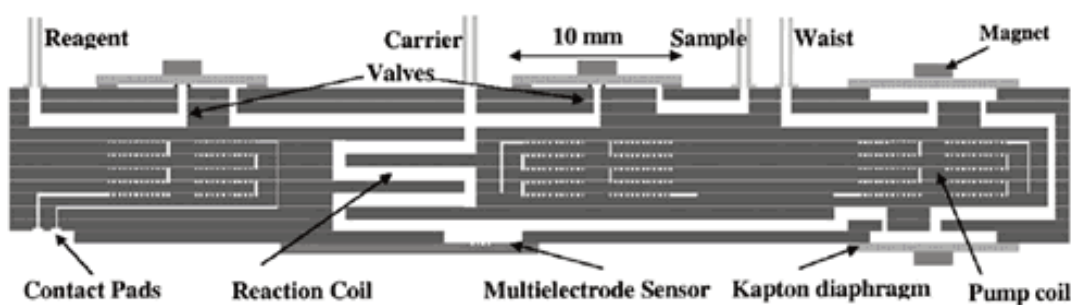


Figura 1.1.: Exemplo de sistema fluídico e electrónico construído no mesmo substrato LTCC ⁽¹⁰⁾.

1.2.1 Propriedades das LTCC

As cerâmicas LTCC, são igualmente denominadas *Green Tapes*, por serem manipuladas em estado “verde”, ou seja, no estado não sinterizado, sendo neste estado flexíveis e facilmente mecanizáveis.

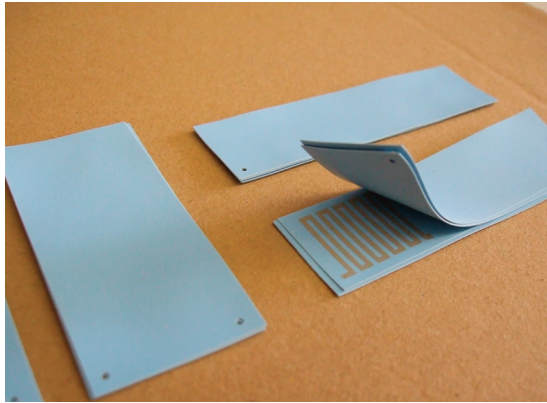


Figura 1.2.: LTCC não sinterizada.

Uma vez sinterizadas, as cerâmicas tornam-se duras, sendo a sua mecanização possível apenas através da utilização de ferramentas de diamante⁽¹⁰⁾.

Apesar da denominação “verde”, as cerâmicas são de cor azul, devido aos sais de cobalto que incorpora. A composição habitual das matrizes de LTCC em estado verde é:

- 45% de material principal (*filler*).
- 40% de vidro.
- 15% de compostos orgânicos.

1.2.1.1 Material principal

Sendo o material principal – filler – normalmente alumina (Al_2O_3), outros óxidos, como óxido de berílio (grande condutor térmico), perovsquitas ferroelétricas ou cerâmicas fotovoltaicas-piezoelétricas podem ser utilizados, alterando assim as propriedades das cerâmicas.

1.2.1.2 Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos presentes nas cerâmicas são de 3 tipos,

- a) Dissolventes: Ajudam a dissolver os aditivos orgânicos proporcionando viscosidade adequada ao material e ajudando a dispersão das partículas sólidas cerâmicas. Por exemplo: xileno, etanol.
- b) Plastificantes: conferem flexibilidade de maneira a permitir a fácil manipulação das cerâmicas. Por exemplo: Santicizer 160, UCON.
- c) Aglutinante: Permitem que as partículas cerâmicas permaneçam unidas. Por exemplo: Butvar 98.86.

Muitos grupos de investigação trabalham na modificação das matrizes cerâmicas com a finalidade de adaptar as características físico-químicas finais do material as suas necessidades. Assim, existe uma grande variedade de LTCC no mercado.

FORNECEDORES	
Dupont	www.dupont.com
Ferro	www.ferro.com
Heraeus	www.heraeus.com
CeramTec	www.ceramtec.com
ESL Electro-Science	www.electroscience.com
Kyocera	www.kyocera.de
Nikko	www.nikkos.co.jp
Northrop Grumman	www.es.northropgrumman.com

Tabela 1.1.: Lista de fabricantes de cerâmicas para usos electrónicos.

Neste trabalho, utilizaram-se cerâmicas *DuPont™ Green Tape™ 951 System*. Segundo DuPont (ANEXO A) estas cerâmicas apresentam um encolhimento de 12.7% nos eixos X-Y e 15% no eixo Z devido à evaporação de matéria orgânica durante o processo de sinterização. A porosidade dos sistemas LTCC é muito baixa devido à presença de material vítreo na sua composição. A dimensão do grão e consequente rugosidade média da superfície das cerâmica sinterizada, é da ordem de 0.3 μm .

As cerâmicas de *DuPont™ Green Tape™ 951 System* são adquiridas como capas de 6" x 6" com 4 espessuras possíveis (TABELA 1.2) e apresentam um plástico (Mylar) que lhes confere rigidez.

	ESPESSURA NO ESTADO NÃO SINTERIZADO (μm)
DuPont 951 C2	50 \pm 3
DuPont 951 AT	114 \pm 8
DuPont 951 A2	165 \pm 11
DuPont 951 AX	254 \pm 13

Tabela 1.2.: Tipos cerâmicas do *DuPont™ Green Tape™ 951 System*.

As cerâmicas utilizadas neste trabalho foram as Dupont 951 AX que apresentam uma espessura no estado não sinterizado de 254 μm sensivelmente.

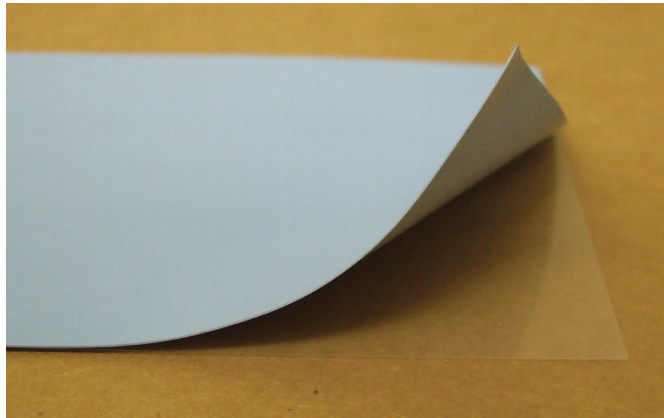


Figura 1.3.: Capa 6" x 6" de Dupont 951 AX com plástico Mylar.

O sistema *DuPont™ Green Tape™ 951 System* apresenta ainda uma vasta gama de pastas de serigrafia compatíveis com as cerâmicas.

PASTAS SERIGRAFIÁVEIS	FUNÇÃO
DuPont 6141	Pasta de Ag para via eléctricas
DuPont 6142	Pasta de Ag para capas internas
DuPont 6146	Pasta de Ag/Pd, para superfície de LTCC. Permite que se soldem cabos.
DuPont EP310	Pasta dieléctrica para condensadores
DuPont Q5171	Pasta condutora, especialmente usada em alumina
DuPont Q9615	Pasta de vidro para altas temperaturas (850°C)
DuPont QQ550	Pasta de vidro para baixas temperaturas (550°C)
DuPont 5739	Pasta Au/Ag para superfícies
DuPont 5742	Pasta Au para LTCC sem alumina
DuPont QC150	Pasta de Au para LTCC já sinterizada

Tabela 1.3.: Pastas de serigrafia compatíveis com *DuPont™ Green Tape™ 951 System*.

1.2.2 Metodologia de fabricação

As LTCC apresentam um processo de fabricação em 7 etapas

- Desenho do dispositivo em programa CAD (*Computer Assisted Design*).
- Corte dos motivos desenhados nas capas constituintes do dispositivo.
- Serigrafado de pastas cerâmicas.
- Integração de componentes não cerâmicos.
- Alinhamento de diferentes capas.
- Laminação das capas cerâmicas.
- Sinterização do dispositivo cerâmico.

Destas, as etapas de serigrafado e de integração de componentes não cerâmicos são as únicas prescindíveis na fabricação de dispositivos.

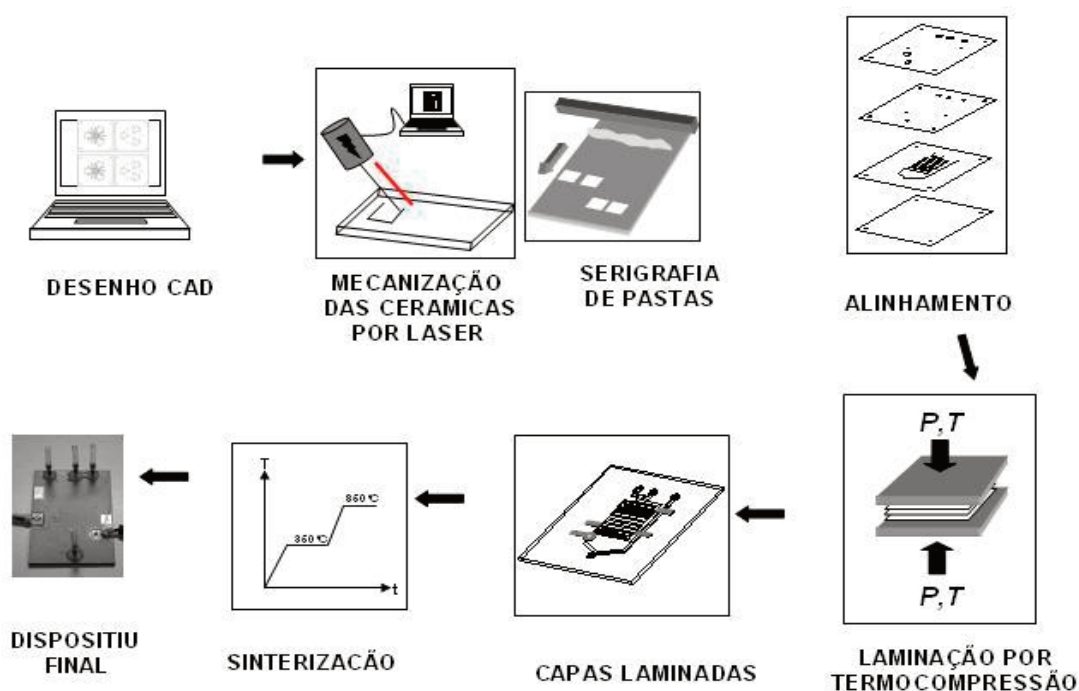


Figura 1.4.: Metodologia de fabricação de LTCC.

1.2.2.1 Etapa 1: Desenho de dispositivos

O desenho dos dispositivos é realizado em CAD. Neste trabalho, o programa utilizado para a produção destes desenhos foi o Autocad 2004.

Durante o processo de desenho é necessário ter em conta 2 factores. O primeiro factor a ter em conta é o encolhimento sofrido pela cerâmica no processo de sinterização devido a perda de compostos orgânicos.

Outro factor é a utilização de metodologia de fabricação por sobreposição de capas. Cada capa corresponde assim a uma corte do dispositivo a determinada cota – no caso das Dupont 951 AX, a variações de cota de 254 μm –. A sobreposição de capas segundo uma determinada ordem origina a obtenção das estruturas tridimensionais desejadas.

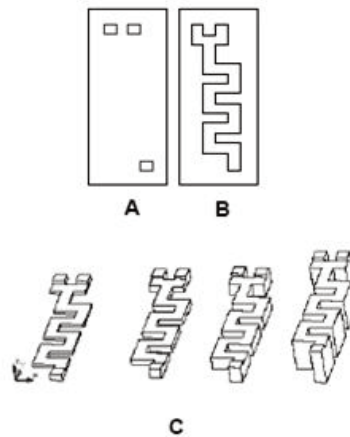


Figura 1.5.: Design por sobreposição de capas **A)** Capa A de entradas de líquidos; **B)** Capa B com canal fluidoico, **C)** Evolução em 3D do aumento de numero de capas B, na geometria do motivo construído.

1.2.2.2 Etapa 2: Corte dos motivos desenhados nas capas constituintes do dispositivo

Uma vez desenhadas as capas constituintes do dispositivo através de software CAD, cada capa é guardada como ficheiro DXF e processada através do programa CircuitCAM. Neste programa define-se o tipo de ferramenta que vai ser utilizada no corte dos motivos desenhados, convertendo a informação do desenho em informação de software de controlo – BoardMaster – do laser.

Neste trabalho foi utilizado um laser LPKF ProtoLaser 100. Este é um laser de Infra-vermelhos que produz radiação com um comprimento de onda de 1064 nm. O laser apresenta uma ferramenta com parâmetros de corte otimizados pelo fabricante para o corte de LTCC.

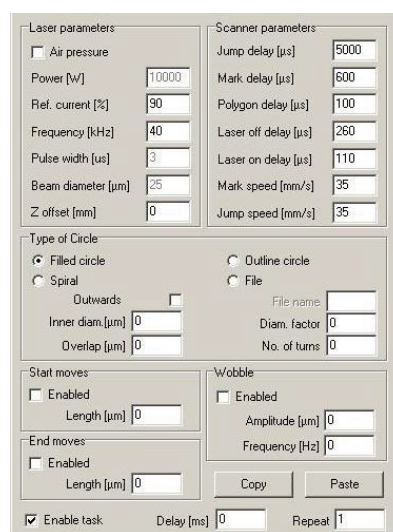


Figura 1.6.: Parametros de LPKF *ProtoLaser* 100 otimizados para o corte de LTCC.

1.2.2.3 Etapa 3: Serigrafado

Uma vez cortados os motivos desenhados em cada uma das capas, e antes de alinhar e laminar pode ser necessário serigrafar pastas cerâmicas, de forma a integrar no dispositivo, circuitos eléctricos ou simplesmente eléctrodos.

As serigrafias baseiam-se em marcos metálicos ou de madeira no quais estão tensionadas malhas, metálicas de aço inoxidável ou poliméricas de poliéster ou nylon. Nestas malhas, motivos desenhados em estruturas permeáveis às pastas, permitem através da aplicação de pressão com um *squeegee* (FIGURA 1.7), o desenho dos motivos pretendidos.

No trabalho apresentado, as serigrafias foram produzidas com alinhamento manual e pressão manual através da utilização de um *squeegee*.

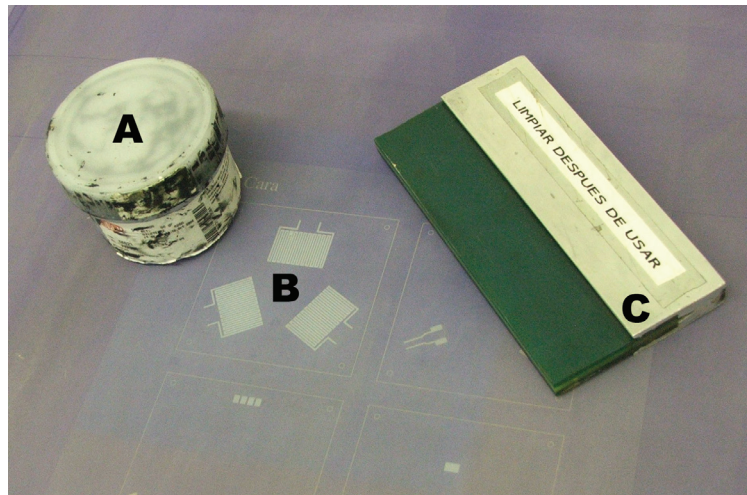


Figura 1.7.: Elementos de serigrafia; **A)** pasta serigrafável; **B)** Serigrafia de malha polimérica; **C)** *Squeegee*.

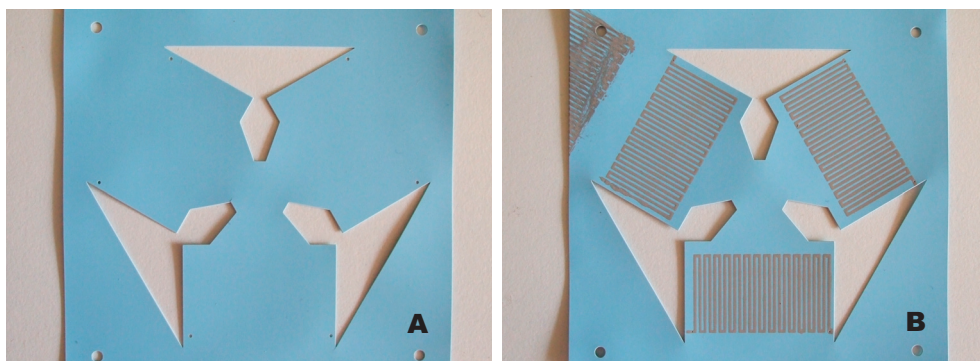


Figura 1.8.: Serigrafia de LTCC; **A)** Capa de LTCC, antes de ser serigrafada; **B)** Capa de LTCC depois de ser serigrafada.

1.2.2.4 Etapa 4: Integração de componentes não cerâmicos

Antes da laminação também se pode, se necessário, integrar componentes não cerâmicos no interior da estrutura. A principal condição para a utilização destes componentes é que suportem 850 °C, temperatura máxima no processo de sinterização, sem modificação das suas propriedades.

1.2.2.5 Etapa 5: Alinhamento

Para alinhar as capas de cerâmica, utilizam-se 2 pratos de aço, que apresentam 4 pivot de alinhamento de 2 mm de diâmetro (FIGURA 1.9). As capas de cerâmica, desenhadas para estes sistema de alinhamento, apresentam cortes que permitem a introdução das cerâmicas no prato. Entre os pratos de aço e a cerâmica coloca-se 1 capa de Mylar que evita a adesão da cerâmica ao aço, facilitando a separação da cerâmica no final da laminação.

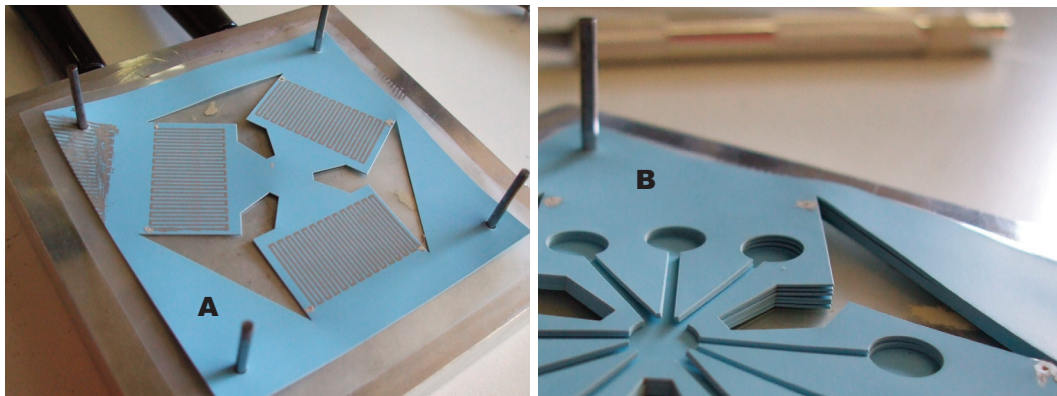


Figura 1.9.: Alinhamento de capas de LTCC; **A)** Capa de LTCC alinhado em prato de aço; **B)** Varias capas de LTCC alinhadas antes de laminação.

1.2.2.6 Etapa 6: Laminação

Laminação é o processo que permite a obtenção de uma estrutura 3D do dispositivo cerâmico no estado não sinterizado. Através da aplicação de temperatura e pressão, as capas de cerâmicas, aglutinam-se originando estruturas 3D, flexíveis.

A laminação é um processo crítico na construção de dispositivos LTCC. Pouco tempo de laminação pode originar a quebra de estruturas por capas no processo de sinterização; laminação excessiva pode originar deformação de estruturas fluidicas.

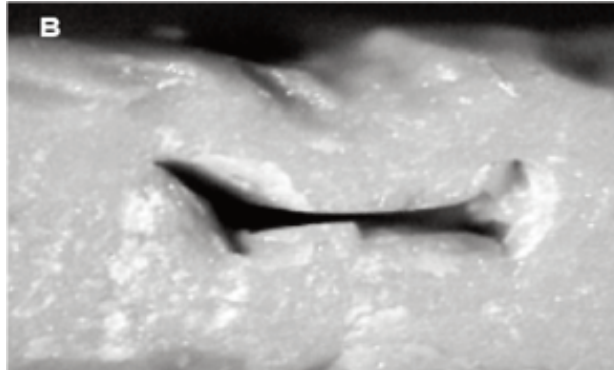


Figura 1.10.: Estrutura fluídica deformada por laminação excessiva.

Neste trabalho a laminação de cerâmicas fez-se por termocompressão através da utilização de uma prensa hidráulica construída para esse fim. Esta prensa (Talleres Francisco Camps S.A., Granollers, Espanha) apresenta dois pratos de aço de 250 x 150 mm, que incorporam termopares para controlar a temperatura. As laminações foram feitas a 100 °C e entre 23 e 27 bar, que corresponde ao pressão mínima obtida com a prensa.

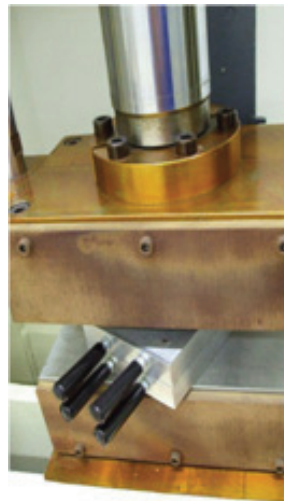


Figura 1.11.: Processo de laminação por termocompressão.

Dado que as condições utilizadas na laminação não são as recomendadas pelo fabricante, o tempo de laminação é um factor empírico que depende no número de capas e da estrutura fluídica do dispositivo. Assim utilizou-se a regra de 30 segundo de laminação para dispositivos com 10 capas.

1.2.2.7 Etapa 7: Sinterização

As cerâmicas LTCC requerem um processo de sinterização de alta temperatura de forma a atingirem o seu estado final estável. A rampa de temperaturas recomendada para as DuPont 951 apresentam 2 rampas de temperatura de 30 minutos de duração cada uma. A primeira rampa, entre 200 e 400 °C, corresponde à fase de volatilização da totalidade dos componentes orgânicos das LTCC e conseqüente encolhimento. A segunda rampa, entre 600 e 850 °C, corresponde a temperatura de transição vítrea da maioria dos vidro, que origina a interpenetração de alumina entre capas.

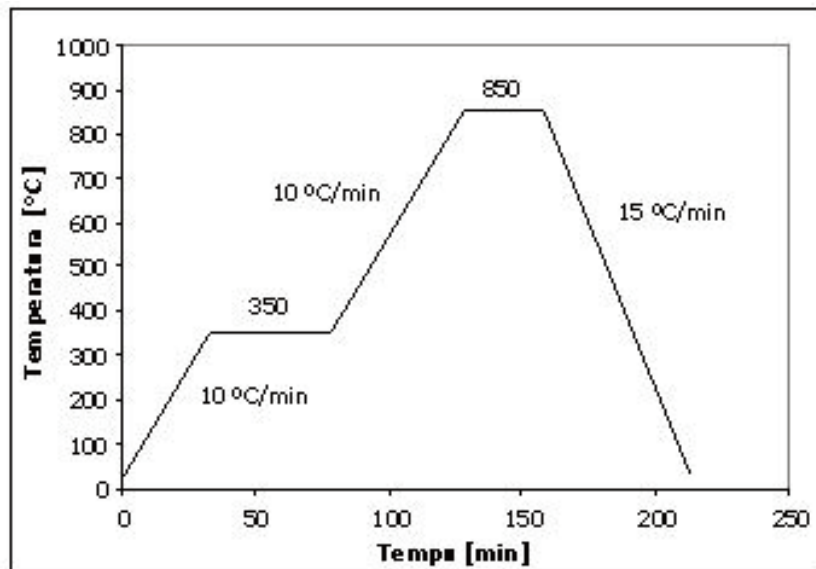


Figura 1.12.: Rampa de temperaturas de sinterização recomendada para as DuPont 951.

Um modelo simples de sinterização ⁽¹²⁾ encontra-se o esquematizado na FIGURA 1.13.

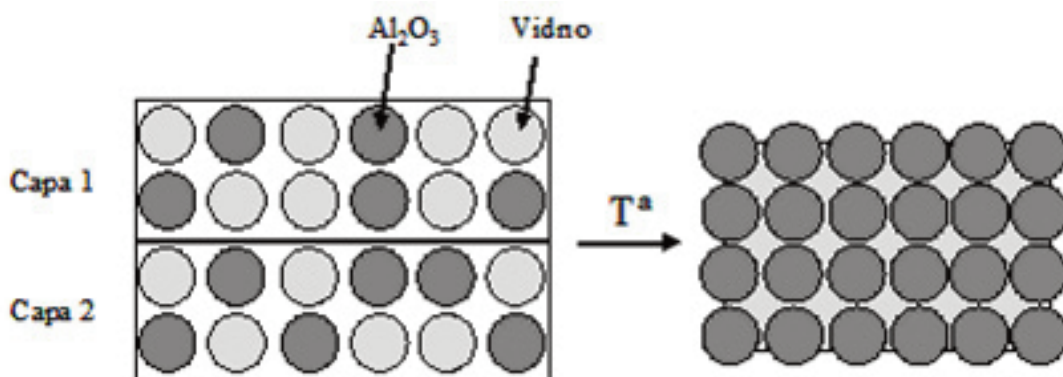


Figura 1.13.: Esquema de interpenetração de capas durante o processo de sinterização.

Assumindo uma distribuição aleatória de grãos de alumina, supostamente esféricos, na matriz da cerâmica não sinterizada, o aumento de temperatura originaria a passagem dos grãos de vidro do estado sólido ao estado líquido permanecendo os grãos de alumina no estado sólido. O vidro líquido, devido a forças capilares, distribuir-se-ia pela estrutura, envolvendo assim os grãos de alumina, originando a uma estrutura homogênea, tornando no final do processo, impossível a distinção das capas originais constituintes do dispositivo.

Neste trabalho para o processo de sinterização utilizou-se um forno Carbolite CBCWF11/23P16.

1.3 FREE FLOW ELECTROPHORESIS (FFE)

Introduzida nos anos 60⁽¹³⁾, a *Free Flow Electrophoresis* (FFE) é um método de separação usado tanto como método analítico, como método preparativo em bioquímica⁽¹⁴⁾ por exemplo na purificação de proteínas.

Este método baseia-se na introdução contínua de uma amostra numa câmara de separação, onde se gera num campo eléctrico perpendicularmente à direcção do fluxo injectado. Desta forma, moléculas carregadas electricamente, injectadas na câmara de separação, sofrem a acção de 2 vectores, que provoca uma separação 2D dos analitos em função da sua mobilidade electroforética.

Define-se mobilidade electroforética (u_f) como a razão entre a massa (M) e a carga (C) de um analito.

$$u_f = \frac{C}{M} \quad (1)$$

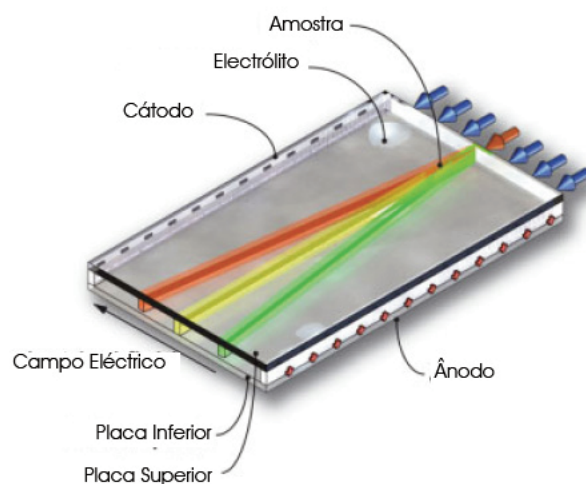


Figura 1.14.: Ilustração geral de dispositivo de FFE.

1.3.1 Tecnologia de dispositivos FFE convencionais

Os dispositivos convencionais de separação de FFE, consiste em duas placas de material isolante, tipicamente 500 mm de comprimento e 100 mm de largura de vidro ou PMMA, separadas por membranas de permuta iónica – por exemplo de nitrato de celulose ⁽¹⁵⁾, entre 400 µm a 1000 µm de altura, que definem a altura da câmara de separação.

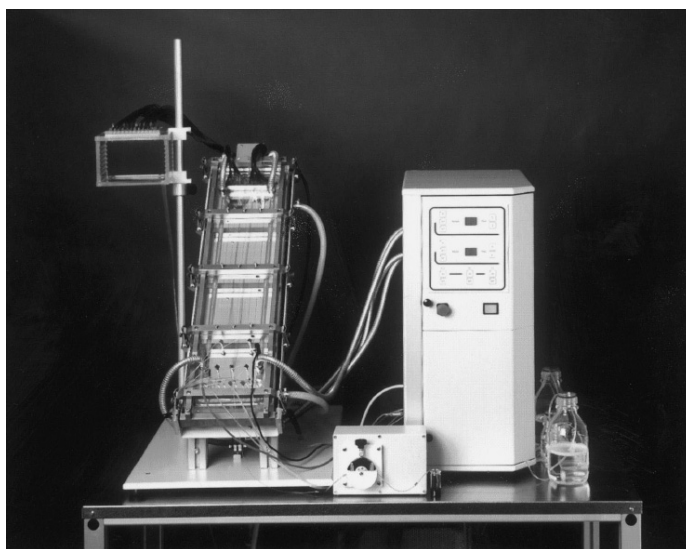
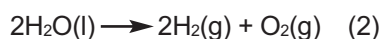


Figura 1.15.: Dispositivo convencional de FFE e correspondente unidade de controlo electrónico.

Devido à utilização de campos eléctricos produzidos por diferenças de potencial da ordem de 1000 V, os eléctrodos colocados nas câmaras laterais, em contacto com os electrólitos originam a electrolise da H₂O.



As membranas de permuta iónica, por serem condutoras eléctricas, permitem a passagem de corrente entre a câmara de separação e as câmaras laterais, impedindo no entanto a entrada na câmara de separação de bolhas de O₂ e H₂ produzidas pela electrolise da H₂O. Nas câmaras laterais, um fluxo contínuo de electrólito arrasta bolhas produzidas assegurando a produção de um campo eléctrico estável.

Este tipo de dispositivos necessita de utilização de volumes de amostra na ordem do mililitro, apresentando tempos de separação que podem chegar aos 10 minutos e estão normalmente equipados com sistemas de detecção ópticos baseados em câmaras CCD.

1.3.2 Tecnologia de dispositivos μ FFE

A miniaturização de sistemas FFE implica diversas vantagens especialmente considerando o volume de amostra e a velocidade da separação. De acordo com leis de escala para o transporte de massa molecular⁽⁶⁾, uma miniaturização de 10 vezes de uma experiência electroforética de separação originaria uma velocidade de separação 100 vezes maior mantendo a qualidade da separação, para o mesmo campo eléctrico aplicado. Esta miniaturização originaria ainda uma diminuição de 10 vezes do volume de reagentes e de 100 vezes de volume de amostra necessário.

ARESTA	1 mm	100 μ m	10 μ m
VOLUME	10^{-6} L	10^{-9} L	10^{-12} L
NÚMERO DE MOLÉCULAS PARA UMA CONCENTRAÇÃO DE 1 μ M	6×10^{11}	6×10^8	6×10^5

Tabela 1.4.: Relação entre numero de moléculas existentes em volumes diferentes para uma solução a 1 μ M.

No entanto esta miniaturização origina problemas nos sistemas de detecção. A TABELA 1.4⁽¹⁶⁾ dá-nos o número de moléculas presentes em volumes diferentes para uma concentração de analito de 1 μ M. Tomando um detector como um cubo com 1 milímetro de aresta, o seu volume é 1 μ L e 6×10^{11} moléculas estão presentes neste volume. Uma variedade de métodos de detecção convencionais pode ser usado nestas condições. Num cubo de 10 μ m \times 10 μ m \times 10 μ m, apenas existem 600000 moléculas. Uma população tão pequena pode apenas ser medida através de métodos de fluorescência induzida por laser. Por esta razão, os dispositivos de μ -FFE, apresentam sistemas de detecção por fluorescência, sendo por isso fabricados em materiais transparentes na zona do UV/Visível.

A diminuição das dimensões de um dispositivo de FFE de um factor de 10, origina ainda problemas de construção. Quando se diminuem as dimensões laterais dos dispositivos para a ordem dos milímetros, a altura da câmara de separação diminui para dezenas de micrometros. A produção e manipulação de membranas de permuta iónica com estas dimensões deixa de ser possível. Assim para a fabricação de μ -FFE é necessária a construção de estruturas que substituam as membranas. Estas estruturas têm assim de cumprir os seguintes requisitos.

- Remoção eficiente de bolhas de gás e produtos secundários originados pela electrolise da H₂O, sem que haja contaminação entre produtos da câmara de separação e as câmaras laterais.
- Permitam a obtenção de um campo eléctrico estável na câmara de separação.
- Origem boa eficiência voltaica.

A eficiência voltaica é definido por:

$$n_f = \frac{V_{eff}}{V_{total}} \quad (3)$$

onde V_{total} é a diferença de potencial aplicado e o V_{eff} é a diferença de potencial efectivamente usado na separação.

Em dispositivos convencionais de FFE, a largura das membranas é muito menor que a largura da câmara de separação, originando uma perda de potencial insignificante. No entanto, as estruturas utilizadas em μ -FFE substituintes das membranas apresentam muitas vezes larguras comparáveis às das câmaras de separação, originando perdas de potencial consideráveis.

Existem 3 aproximações tecnológicas demonstradas em sistemas do μ -FFE para a resolução deste problema.

AUTOR	DIMENSÕES DA CÂMARA DE SEPARAÇÃO	DIMENSÕES DAS ESTRUTURAS	TIPO DE SEPARADOR	EFICIÊNCIA VOLTAICA $n_f = \frac{V_{eff}}{V_{total}}$	REMOÇÃO DE BOLHAS DE GÁS E PRODUTOS LATERAIS	OBTENÇÃO DE CAMPO ELÉCTRICO ESTÁVEL
Raymond ⁽¹⁷⁾	50 mm x 10 mm x 50 μ m	1 mm x 12 μ m x 10 μ m	Canais laterais fechados	60	0	-
Fownlow ⁽¹⁸⁾	70 mm x 10 mm x 20 μ m	-	Canais laterais fechados	91	+	+
Zhang ⁽¹⁹⁾	12,22 mm x 4,07 mm x 10 μ m	5 mm x 4 μ m x 10 μ m	Canais laterais abertos	4,5	0	0
Kohlheyer ⁽²⁰⁾	10 mm x 3,3 mm x 15 μ m	-	Membranas de acrilamida	63	+	+
Janasek ⁽²¹⁾	12,22 mm x 4,07 mm x 30 μ m	12,22mm x 146 μ m x 30 μ m	Barreira dielectrica	50	+	+

Tabela 1.5.: Tabela comparativa de sistema de FFE descritos na literatura.⁽¹³⁾
(+) Eficiente; (-) Ineficiente; (0) Razoável.

1.3.2.1 Introdução de eléctrodos em câmaras fechadas

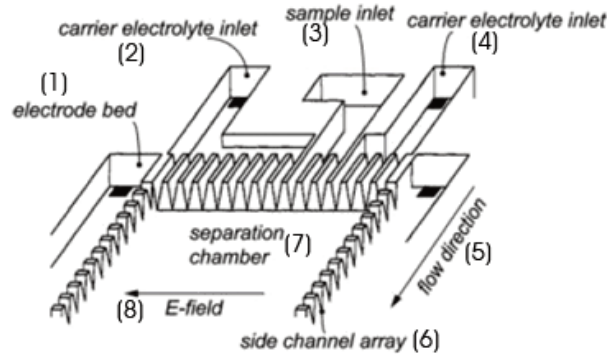


Figura 1.16.: Ilustração de dispositivo de FFE construído por Raymond ⁽¹⁷⁾. **1)** Câmara lateral; **2)** Entrada de eletrólito; **3)** Entrada de amostra; **4)** Entrada de eletrólito; **5)** Direção do fluxo; **6)** Canais laterais; **7)** Câmara de separação; **8)** Campo elétrico.

Raymond ⁽¹⁷⁾ foi o primeiro a desenvolver um μ -FFE com introdução de eléctrodos em câmaras fechadas. Este dispositivo, fabricado em silício, apresentava uma câmara de separação de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 50 μm de altura. Cada câmara lateral foi separada da câmara de separação por 2500 canais laterais de 1 mm de comprimento, 12 μm de largura e 10 μm de altura, que funcionavam como membrana, permitindo a passagem de corrente eléctrica, e funcionando como obstáculo à entrada de bolhas de O_2 e H_2 na câmara de separação.

No entanto de forma a eliminar as bolhas formadas, é necessário que o fluxo da solução tampão nas câmaras laterais, onde estão os eléctrodos, seja maior que o fluxo da solução tampão na câmara de separação. Por esta razão, é necessário a optimização dos fluxos, de forma a permitir o arrastamento de bolhas de ar formadas, evitando no entanto a entrada de solução tampão das câmaras laterais na câmara central. Esta optimização não foi alcançada por Raymond, sendo o factor limitante do dispositivo. Para além deste problema, a utilização de silício como substrato limitava a utilização de potencial utilizado a 50 V.

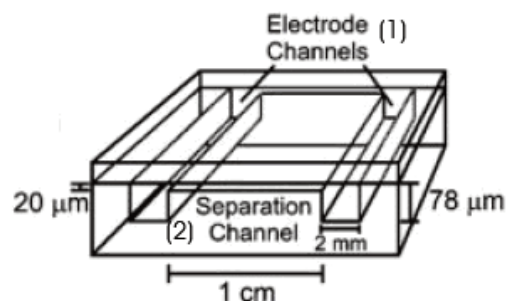


Figura 1.17.: Ilustração de dispositivo de FFE construído por Fonslow ⁽¹⁸⁾ **1)** Câmaras Laterais; **2)** Câmara de separação.

Fonslow⁽¹⁸⁾ apresentou um dispositivo fabricado em Pyrex, com uma câmara de separação de 7 cm de comprimento, 1 cm de largura e 20 μm de altura. Os eléctrodos eram incorporados em câmaras laterais cerca de 4 vezes mais profundas (78 μm) que a câmara de separação (20 μm). A profundidade das câmaras laterais permite o aumento do fluxo nas mesmas, permitindo a eliminação de bolhas formadas sem interferências na câmara de separação. Fonslow obteve uma eficiência voltaica da 91%.

1.3.2.2 Introdução de Eléctrodos em reservatórios laterais abertos

Zhang⁽¹⁹⁾ desenvolveu um μ -FFE usando como substratos PDMS e Pyrex. A câmara de separação de 12,22 mm de comprimento e 4,07 mm de largura era constituída por 31104 estruturas em forma de diamante, entre as quais se formavam canais com 10 μm de largura, 10 μm de comprimento e 10 μm de altura. O dispositivo apresentava 108 canais laterais de 5 mm de comprimento e apenas 4 μm de largura e 10 μm de altura que separavam cada câmara lateral da câmara de separação. Estes canais laterais apresentam uma resistência hidrodinâmica elevada actuando como uma membrana estrutural. As bolhas de gás foram impedidas de entrar na câmara da separação, saindo eventualmente através das câmaras laterais abertas onde se encontravam os eléctrodos. No entanto devido às dimensões dos canais laterais a eficiência voltaica atingido foi de apenas 4,5%.

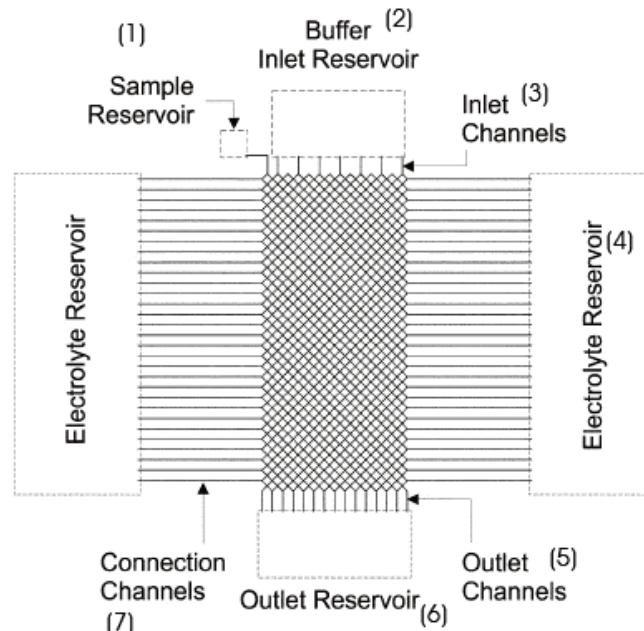


Figura 1.18.: Ilustração de dispositivo de FFE construído por Zhang⁽¹⁹⁾; **1**) Reservatório de amostra; **2**) Reservatório de solução tampão; **3**) Canais de entrada; **4**) Reservatório de Electroólito; **5**) Canais de saída; **6**) Reservatório de saída; **7**) Canais laterais.

Kohlheyer ⁽²⁰⁾ fabricou um μ -FFE de vidro.que apresenta uma câmara de separação de 10 mm de comprimento, 3,3 mm de largura, e 15 μ m de altura. Os eléctrodos foram colocados em reservatórios abertos para permitir a eliminação de O₂ e H₂ produzido. O reservatório onde são incorporados os eléctrodos esta separado da câmara de separação por membranas fotopolimerizáveis de acrilamida.

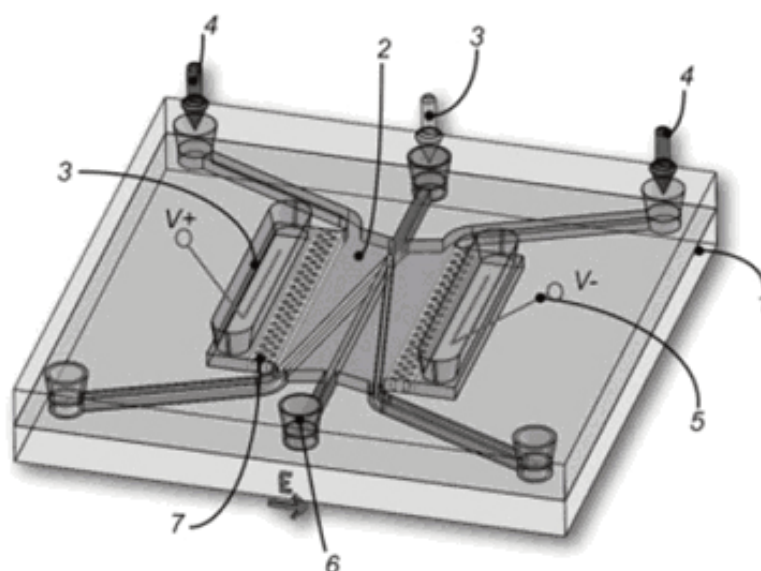


Figura 1.19.: Ilustração do dispositivo de FFE construído por Kohlheyer ⁽²⁰⁾; **1)** Placas de Vidro **2)** Câmara de separação; **3)** Entrada de amostra; **4)** Entrada de solução tampão; **5)** Eléctrodo; **6)** Saída de Líquidos; **7)** Membrana de acrilamida.

Apesar de permitir um eficiência voltaica de 63%, a estabilidade das membranas provou ser o factor limitante do dispositivo, já que o movimento dos líquidos na câmara origina a ruptura mecânica das mesmas.

A integração de câmaras laterais abertas permite uma fácil eliminação dos produtos da electrolise da água. No entanto, para além de apresentarem sistemas de ligação entre câmara de separação e câmara lateral de fabricação laboriosa, estas soluções permitem a utilização contínua dos dispositivos, sendo necessário a substituição da solução tampão da câmara lateral manual e periodicamente.

1.3.2.3 Eléctrodos isolados da câmara de separação por barreiras dieléctricas

Uma aproximação diferente para isolar os eléctrodos da câmara da separação foi investigada por Janasek ⁽²¹⁾. Um μ FFE de vidro contendo eléctrodos de alumínio separados

da câmara de separação por uma parede dielétrica de 146 μm . A câmara de separação apresenta o mesmo desenho em diamante que o dispositivo apresentado por Zhang divergindo apenas na profundidade dos canais (30 μm).

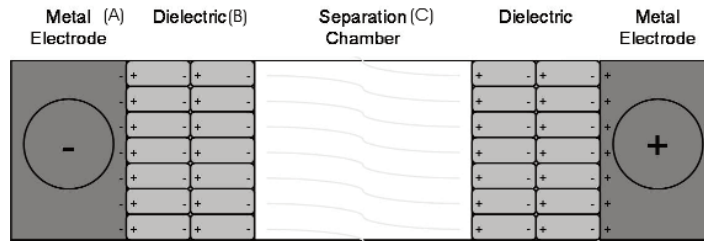


Figura 1.20.: Ilustração de dispositivo de FFE construído por Janasek ⁽²¹⁾; **A)** Eléctrodo Metálico; **B)** Barreira dielétrica; **C)** Câmara de separação.

O sistema de funcionamento deste dispositivo baseia-se na indução electrostática. Este fenómeno baseia-se no deslocamento das cargas através de um isolador por orientação do dipolos. Quando um potencial é aplicado entre os eléctrodos, gera-se um dipolo na superfície de dieléctrico em contacto com o eléctrodo. A formação desse dipolo, origina a formação de outros dipolos no dieléctrico. Finalmente, como o dieléctrico tem de ser electricamente nulo, a interface isolador-líquido tem a mesma polaridade que o eléctrodo do metal. Gera-se assim um campo eléctrico, mas devido a utilização de barreira dieléctricas, mas devido a utilização de barreira dieléctricas, não ocorre passagem de corrente, não ocorrendo hidrólise da água. .

Este tipo de desenho de dispositivos, permitiu eliminar o problema de formação de bolhas de gás por hidrólise da H_2O um dos maiores problemas sistemas miniaturizados FFE, tendo Janasek obtido um eficiência de potência de 50%.

O dispositivo pode ser definido como um condensador. A quantidade de cargas geradas numa barreira dielectrica e dada por

$$Q = UC \quad (4)$$

sendo U o potencial aplicado e C a capacitância

A capacitância define-se como

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5)$$

sendo ϵ_0 a permitividade absoluta, ϵ_r a permitividade relativa, A a área da barreira e d a largura da barreiras dieléctricas.

Assim a eficiência de potencial pode ser alterada através de alteração das dimensões das barreiras dieléctricas, das dimensões da câmara de separação ou ainda através da utilização de substratos com diferentes ϵ_r .

CAPITULO 2: CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO μ -FFE-LTCC V1

CONCEITO DA EXPERIENCIA — PARTE EXPERIMENTAL: Fabricação do Dispositivo; Montagem experimental; Reagentes e materiais — RESULTADOS E DISCUSSÃO: Fabricação do dispositivo; Conectores microfluídicos; Tampas de Vidro; Testes fluídicos; Teste de eléctrodos — CONCLUSÕES

2.1 CONCEITO DA EXPERIENCIA

A primeira abordagem do Grupo de Sensores e Biosensores (GSB) ao projecto de construção de um *Free Flow Electrophoresis* (FFE) em LTCC, foi a construção de um dispositivo baseado no desenho de Raymond⁽¹⁷⁾. Quando se iniciou este estágio, já existia o desenho deste primeiro protótipo.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Fabricação do dispositivo

O dispositivo foi desenhado em CAD com base na metodologia de corte por capas. Apresenta 3 entradas e 5 saídas de líquido, cada uma com 1 mm de raio e 4 capas de cerâmica de altura. O sistema de distribuição de líquido, com canais de 200 μm de largura, 1 capa de cerâmica de altura e 200 μm de separação mínima entre canais, permite a introdução independente de solução tampão central e amostra, na câmara de separação, e de solução tampão na câmara lateral. A câmara de separação apresenta 35 mm de comprimento, 7 mm de largura e 3 capas de cerâmica de altura, tendo as câmaras laterais 35 mm de comprimento e 0,8 mm de largura e 1 capa de cerâmica de altura. A separação entre a câmara central e as câmaras laterais é de 300 μm existindo entre cada câmara lateral e de separação, 119 canais laterais de 1 mm de comprimento, 50 μm de largura e 1 capa de altura, que permitem a sua comunicação.

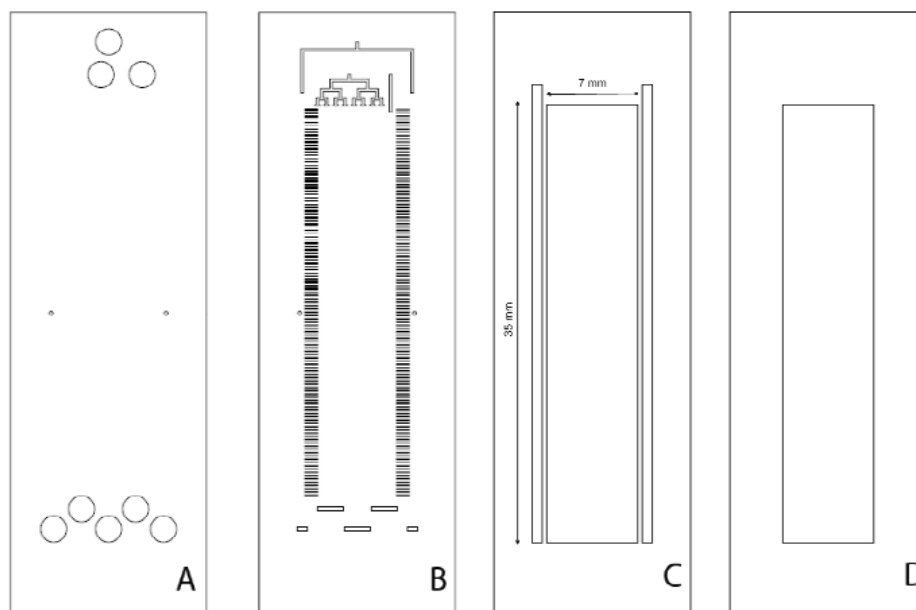


Figura 2.1.: Protótipo μ -FFE-LTCC V1; **A)** Capa 1, 2, 3, 4; **B)** Capa 6; **C)** Capa 7; **D)** Capa 8 e 9.

O desenho em CAD foi processado através do programa CircuitCAM 5.0 em ficheiros de leitura do programa BoardMaster. Utilizando os parâmetros apresentados na figura 1.5, foram cortadas cerâmicas DuPont 951 AX com os motivos anteriormente desenhados através de LPKF ProtoLaser 100. Eléctrodos de 30 mm de comprimento e 5 mm de largura foram serigrafiados com alinhamento e deposição manuais de pasta condutora DuPont 6142, através da utilização de malhas poliméricas. Através de uma agulha foi introduzida pasta condutora interna Dupont 6141 nas vias de comunicação eléctrica de cada capa de cerâmica. As capas foram alinhadas em 2 pratos de aço e laminadas durante 30 segundos. Depois de laminadas as capas de cerâmica, foi serigrafiada pasta condutora soldável DuPont 6146 com alinhamento e deposição manuais, através de uma malha metálica, na capa superior do dispositivo, de forma permitir a conexão eléctrica do eléctrodo com o exterior. O dispositivo foi então sinterizado.

Depois de retirado o dispositivo do forno, conectores fluidos metálicos (FIGURA 2.2) de 1 mm de diâmetro e 5 mm de altura, foram colados inicialmente com Super Cola 3 às entradas de líquidos, de forma a manterem-se fixos no dispositivo, aplicando-se depois manualmente resina epoxi Araldite. A resina epoxi foi curada durante 1 hora no forno a 100 °C.

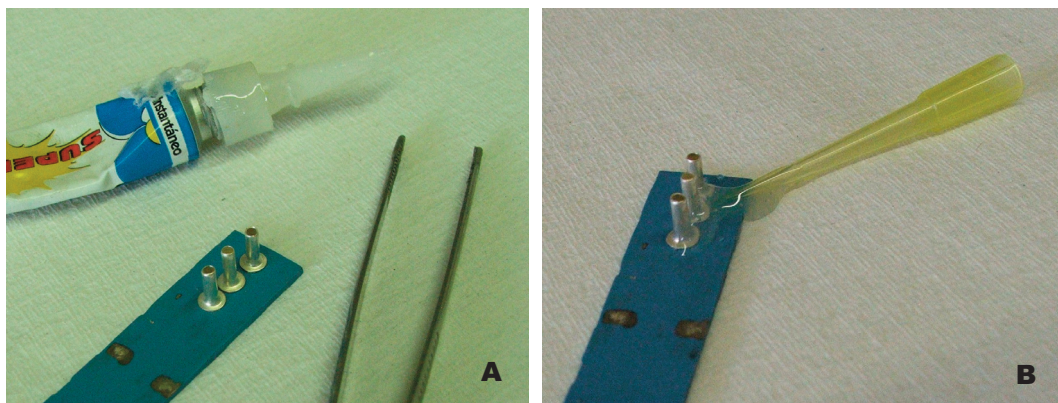


Figura 2.2.: Montagem de conectores fluídicos; **A)** Colocação de conectores através de Super cola 3; **B)** Aplicação de resina epoxi.

De forma a selar a câmara de separação, foi depositada resina epoxi manualmente com uma ponta de micropipeta no dispositivo. Este foi então ligeiramente pressionado contra uma lâmina de microscópio Menzel-Glaser, sendo a resina epoxi curada durante 1 hora num forno a 100 °C.

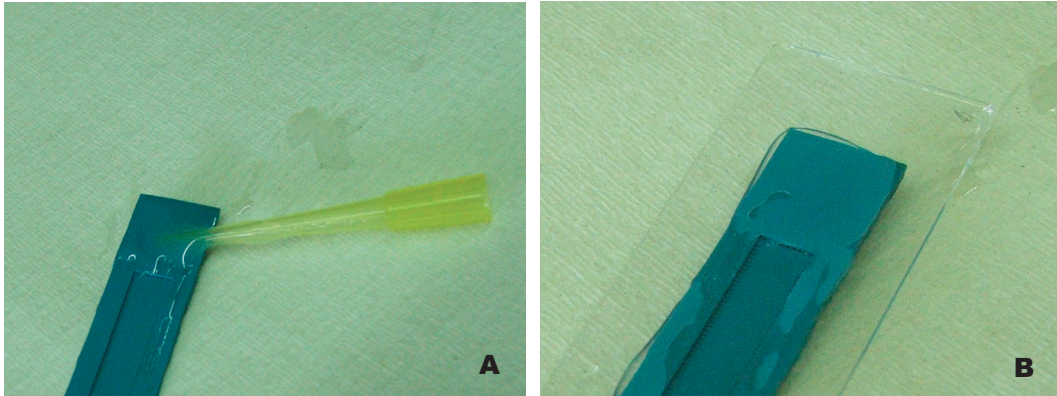


Figura 2.3.: Selagem de câmara de separação com lamina de microscópio; **A)** Aplicação de resina epoxi ao substrato de LTCC; **B)** Colagem de vidro ao dispositivo LTCC.

Finalmente, foram soldados cabos eléctricos de Cu com pasta Dupont 6146.

2.2.2 Montagem experimental

Aos conectores fluídicos metálicos, foram conectados tubos de tygon R3607 de 1,14 mm de diâmetro interno, com sensivelmente 5 cm de comprimento. A estes foram conectados tubos de Teflon de 0,8 mm de diâmetro interno, que através de ligações 1/4" – Bioblock – foram conectados a válvulas Hamilton MVP. Tubos de teflon que saiam das válvulas Hamilton MVP foram então conectados a uma extremidade de tubos de tygon montados numa bomba peristáltico Gibson Minipuls 3. À outra extremidade dos tubos de tygon montados na bomba peristáltica foram conectados tubos de teflon de 0,8 mm de diâmetro interno que comunicavam com os reservatórios de líquido. O dispositivo foi colocado num EstereoMicroscópio Kyowa Tokyo SD-2PLQ. Os cabos eléctricos foram conectados a uma fonte de alimentação Manson EP-613.

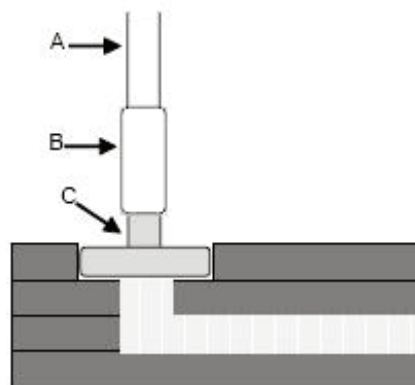


Figura 2.4.: Ligação fluídica; **A)** Tubo de teflon; **B)** Tubo de tygon; **C)** Conector fluídico.

2.2.3 Reagentes e materiais

Todas as soluções foram preparadas com água bi-destilada MiliQ. Foram preparadas soluções de azul de metileno Panreac 1 M e de vermelho de fenol Panreac 1 M e hidróxido de sódio Panreac 1 M. Foi utilizado ácido nítrico Panreac 65 % para acidificar as soluções de vermelho de fenol. Todas as soluções foram filtradas através de filtros MiliQ antes de serem utilizadas. Foi usado etanol Panreac 96% (v/v).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Fabricação do dispositivo

O Grupo de Sensores e Biosensores, tinha, nos últimos anos, desenvolvido uma série de dispositivos fluídicos⁽²²⁻²⁷⁾ miniaturizados em LTCC. Estes dispositivos baseavam-se na tecnologia de corte de LTCC com fresadoras CNC (*Computer Numerical Control*). Apesar de existirem brocas que podem chegar aos 0,2 mm de diâmetro, devido a fragilidade das cerâmicas no estado não sinterizado os canais mínimos fabricados pelo grupo eram de 1 capa de altura – correspondente ao corte total da capa de LTCC – e 600 μm de largura no estado sinterizado.

A aquisição de um sistema de corte de LTCC através de um laser de infra-vermelhos permitia, na prática, a produção mais rápida e automatizada dos protótipos anteriormente desenhados para corte em CNC. O desenho do protótipo $\mu\text{-FFE-LTCC V1}$ apresentava assim motivos de dimensões de fabricação – por exemplo canais fluídicos de 200 μm de largura – nunca antes experimentadas, não sendo por isso trivial a viabilidade destas estruturas.

Foi possível, com os parâmetros de corte do laser usados, cortar os motivos desenhados, ocorrendo ocasionalmente rupturas das estruturas mais frágeis das cerâmicas quando da retirada do Mylar, com fim de alinhar as capas nas placas de aço. No entanto este problema foi superado através da aquisição de experiência na manipulação cuidada das capas de cerâmica.

Depois de sinterizado, o dispositivo foi inspeccionado através de um câmara CCD Mintron MTV-88-EX e caracterizado através da utilização de um Paquímetro digital, na medição da câmaras de separação, e de um perfilómetro KLA Tencor P-15 na medição dos canais laterais.

A comparação entre as dimensões do dispositivo e as dimensões esperadas estão resumidas na TABELA 2.1.

	DIMENSÕES DO DESENHO	DIMENSÕES TEÓRICAS DEPOIS DE SINTERIZAÇÃO	DIMENSÕES MEDIDAS DEPOIS DE SINTERIZAÇÃO	ERRO RELATIVO %
COMPRIMENTO DA CÂMARA DE SEPARAÇÃO (mm)	35,00	30,55 ± 0,00	30,50 ± 0,01	0,16
LARGURA DA CÂMARA DE SEPARAÇÃO (mm)	7,00	6,00 ± 0,00	6,10 ± 0,01	0,17
PROFUNDIDADE DA CÂMARA DE SEPARAÇÃO (mm)	0,762 ± 0,039	0,647 ± 0,051	0,63 ± 0,01	2,70
DIÂMETRO DAS ENTRADAS DE LIQUIDO (mm)	2,00	1,74 ± 0,00	1,74 ± 0,01	0,00
PROFUNDIDADE DAS ENTRADAS DE LIQUIDO (mm)	1,016 ± 0,052	0,864 ± 0,051	0,84 ± 0,01	2,81
LARGURA DE CANAIS LATERAIS (μm)	50,00	43,65 ± 0,00	140 ± 5	223
PROFUNDIDADE DE CANAIS LATERAIS (μm)	254 ± 13	216 ± 51	90 ± 5	58

Tabela 2.1.: Comparação entre dimensões do desenho, dimensões esperadas e dimensões obtidas do protótipo μ-FFE-LTCC V1.

Os valores obtidos para as alturas de câmaras e entradas de líquidos, ou seja, dimensões no eixo Z, apresentam erros de 2,70% e 2,81% em relação às dimensões previstas para o encolhimento das cerâmicas disponibilizadas pelo fabricante. Este facto pode estar relacionado com a utilização de um sistema de laminação diferente do usado pelo fabricante.

As dimensões obtidas para a profundidade de canais laterais apresentaram um erro em relação ao esperado de 58%. Este facto deve-se à deformação da capa de cerâmica inferior, na zona do canal lateral, devido à pressão exercida aquando do processo de laminação, diminuindo assim a altura do mesmo.

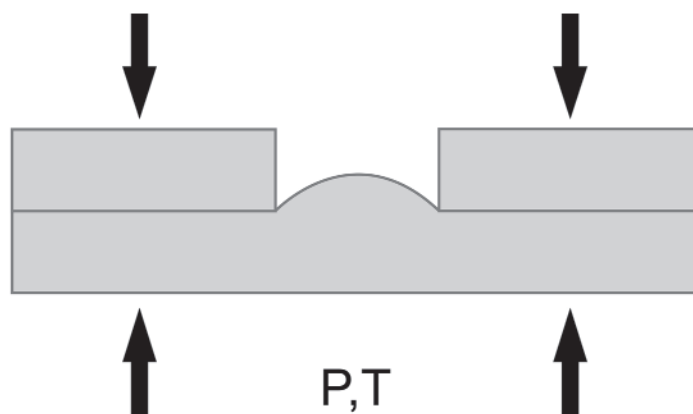


Figura 2.5.: Deformação da capa inferior devido a termocompressão

Na tentativa de evitar este tipo de deformações, o protótipo μ -FFE-LTCC V1, apresenta 3 capas de cerâmica para definir a câmara de separação. Esta opção, origina uma altura de câmara de separação (0,63 mm) mais próxima das dimensões usadas em dispositivos FFE convencionais (entre 0,4 a 1 mm de profundidade) do que nos dispositivos miniaturizados (50 μ m a 10 μ m). No entanto a utilização de apenas 1 capa de cerâmica poderia originar uma deformação tal, na zona dos canais laterais que provocaria a obstrução total dos mesmos.

Os valores obtidos para as dimensões de comprimento, largura e diâmetros, ou seja, dimensões nos eixos x e y, apresentam valores concordantes com os calculados a partir dos dados de encolhimento das LTCC do fabricante – erro máximo de 0,17% – quanto se trata de escalas de milímetros. No entanto, quando a dimensão dos motivos é da ordem das centenas de micrometros verifica-se uma discrepância clara entre as dimensões esperadas e as dimensões obtidas, por exemplo no caso da largura dos canais laterais que apresenta um erro de 223%. Esta discrepância deve-se-á ao facto de apesar de o feixe de laser ter um diâmetro de apenas 25 μ m, a temperatura na zona de contacto entre o laser e a LTCC não sinterizada, provocar a evaporação de parte do solvente da cerâmica nessa zona, originando dimensões de corte muito superiores às inicialmente projectadas. Este facto demonstrou a necessidade de um estudo aprofundado da influência dos parâmetros dos laser no corte de cerâmicas de forma a obter-se um processo de fabricação com controlo micrométrico dos motivos fabricados.

2.3.2 Conectores microfluídicos

A colocação dos conectores fluídicos foi muitas vezes a parte limitante da construção dos dispositivos, pois o alinhamento manual destes com as entradas de líquido originou fre-

quentemente a obstrução das entradas, tanto por Super Cola 3 como por resina epoxi. A obstrução de entradas de canais revelou-se normalmente irreversível, originando a inutilização do dispositivo. Este problema foi diminuindo ao longo do tempo com o aumento de experiência na manipulação dos conectores, não deixando no entanto, nunca, de ser um ponto crítico no processo de fabricação.

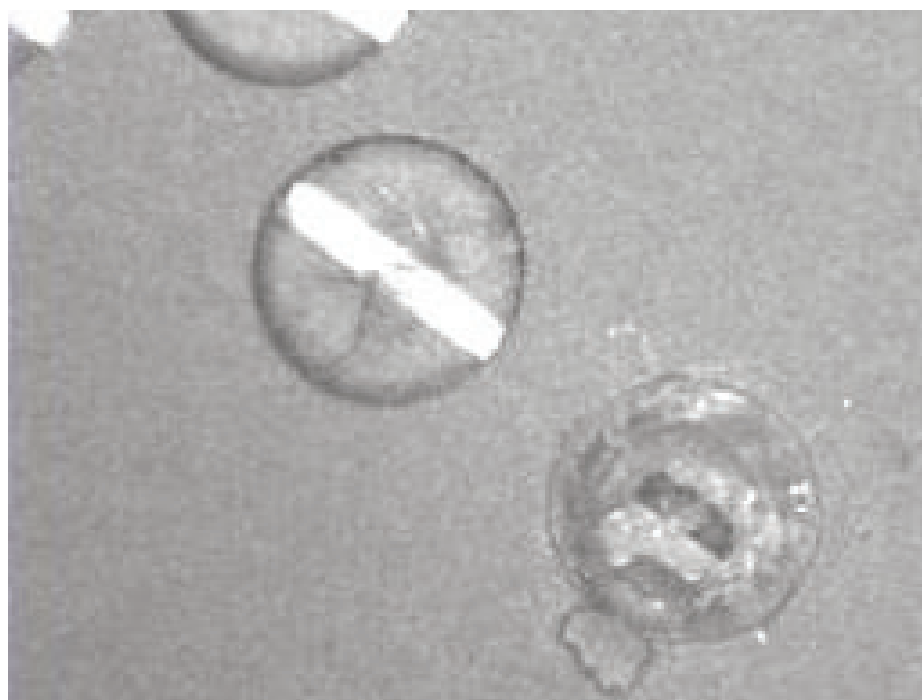


Figura 2.6.: Pormenor de entrada de líquidos obturada por resina epoxi.

2.3.3 Tampas de vidro

O objectivo de monitorização por detecção óptica de fluorescência dos analitos a separar implica a existência de uma capa, ao contrário das cerâmicas, transparente no dispositivo.

A primeira opção encontrada foi a selagem da câmara de separação com lâminas de microscópio através de resina epoxi. No entanto este passo de fabricação demonstrou ser o passo limitante da construção dos dispositivos.

A deposição de resina epoxi com alinhamento manual entre a câmara de separação e o vidro, provocou frequentemente a obstrução por parte da resina epoxi de canais laterais, de saídas de líquidos, e até mesmo a entrada de resina epoxi na câmara de separação, obstruindo-a parcialmente.

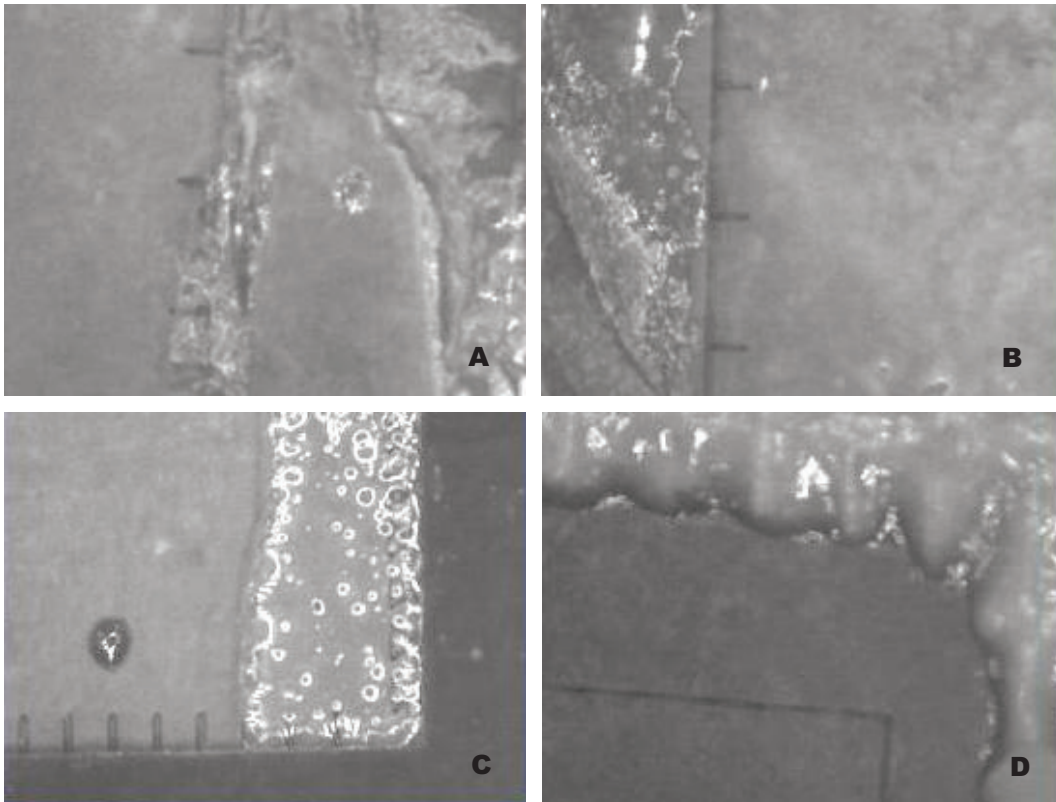


Figura 2.7.: Perfis de colagem de resina epoxi entre os dispositivo LTCC e lâminas de microscópio; **A)** Obturação de canais laterais por parte de resina epoxi; **B)** Perfil de colagem não homogêneo; **C)** Entrada de resina epoxi na câmara de separação; **D)** Espessura da resina epoxi da ordem de grandeza de altura da câmara de separação.

Nos casos em que foi possível selar a câmara de separação sem obstrução de estruturas fluídicas, os perfis de colagem originaram câmaras de separação com volumes não controlados. Verificou-se igualmente impossível controlar a espessura da resina epoxi entre a cerâmica e o vidro, que por vezes era da ordem de grandeza da altura da câmara fabricada em cerâmica.

Noutros casos, apesar de não existir obstrução de estruturas fluídicas, a existência de vestígios de resina epoxi no vidro, originou tempo de vida dos dispositivos de apenas alguns minutos, já que as soluções coradas usadas eram absorvidas pela resina epoxi, impossibilitando a observação visual.

As dificuldades encontradas na selagem do dispositivo com um vidro transparente, tornaram, evidente a necessidade de proceder a um estudo de métodos de colagem de LTCC a outros materiais.

2.3.4 Testes fluídicos

Apesar das dificuldades de fabricação encontradas e das limitações dos dispositivos obtidos, foi possível proceder a algumas experiências em fluxo, que permitiram retirar algumas conclusões sobre o funcionamento de estruturas fluídicas e equipamentos.

De forma a testar as estruturas fluídicas, e com o objectivo de otimizar os caudais de entrada de solução tampão lateral e central, foi introduzido vermelho de fenol na forma ácida (amarelo) como solução tampão lateral e amostra, e azul de metileno como solução tampão central.

Verificou-se que, com o dispositivo seco, mesmo com a velocidade máxima da bomba peristáltica, os líquidos eram incapazes de arrastar todo o ar existente dentro do dispositivo, formando-se bolhas de ar isoladas, que em contacto com o vidro, ao longo e na zona de saída de líquidos, funcionavam como obstáculos ao percurso fluídico na câmara de separação. Foi possível solucionar este problema através de um pré-tratamento do dispositivo com etanol.

Determinou-se assim a necessidade de utilização de um sistema de válvulas, de forma a possibilitar pre-tratamentos do dispositivo.

Utilizando-se assim o sistema de válvulas Hamilton, no pré-tratamento do dispositivo com etanol, verificou-se que a entrada de líquido na câmara de separação não se dava de forma contínua, mas por impulsos periódicos, com formação de vortex na entrada da câmara. Concluiu-se que a utilização de uma bomba peristáltica como sistema de injeção, num dispositivo com uma câmara de separação com as dimensões obtidas, não permite a introdução de líquidos em regime laminar como pretendido. Não foi igualmente possível otimizar os perfis das soluções tampão lateral e central através de variação dos respectivos caudais, já que o caudal proporcionado por uma bomba peristáltica depende não só do número de rotações por minuto da bomba e diâmetro interno do tubo de tygon usado, mas também do parafuso que regula a pressão exercida. Pequenas variações na pressão exercida por este parafuso, originavam grandes variações no caudal de líquido, provocando grandes variações nos perfis obtidos. Devido à necessidade de controlar de forma precisa o caudal de cada um dos líquidos concluiu-se que não era possível usar este equipamento como sistema de injeção.

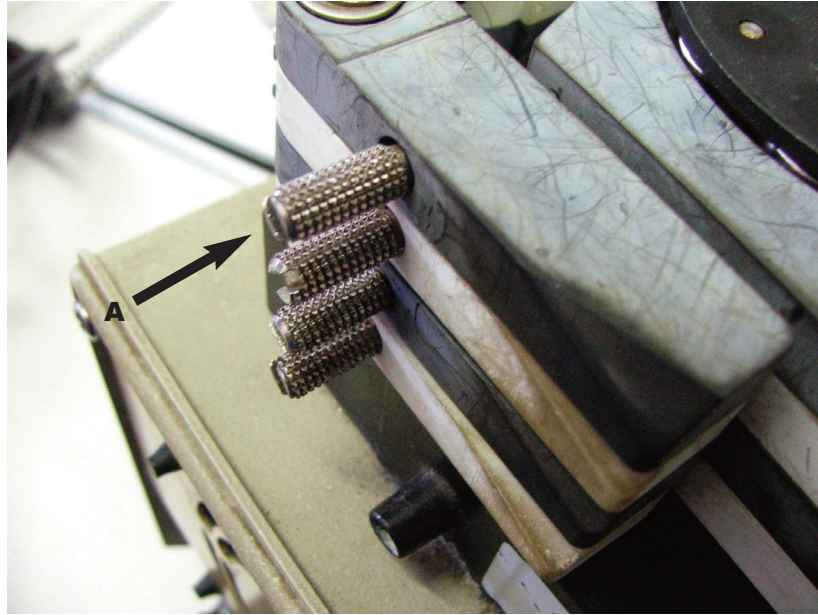


Figura 2.8.: Pormenor de bomba peristáltica; **A)** Parafuso de regulação de pressão exercida.

2.3.5 Teste de eléctrodos

De forma a testar o funcionamento dos eléctrodos, foi injectado NaOH 1 M, através de todas as entradas de líquidos. A aplicação de 30 V, originou a entrada de bolhas de gás na câmara de separação, através dos canais laterais. As bolhas de gás, geradas pela electrolise da água nas câmara laterais, permitem concluir que os eléctrodos fabricados funcionam nesta gama de potenciais.

2.4 CONCLUSÕES

Dos muitos problemas encontrados na fabricação e utilização dos protótipos μ -FFE-LTCC V1 foi possível obter informações úteis para o desenvolvimento do projecto.

A utilização do LPKF Protolaser permite fabricar estruturas com dimensões nunca antes fabricadas como canais de 200 μm com separação de 200 μm . No entanto, apesar de ser possível fabricar este tipo de estruturas, as dimensões obtidas apresentam erros elevados em relação às dimensões projectadas, sendo portanto necessário um estudo sobre a influência dos parâmetros do laser no corte de cerâmicas de forma a obter-se um processo de fabricação com controlo micrométrico dos motivos.

Os conectores fluídicos metálicos utilizados apresentam um passo crítico na construção do dispositivo. Ainda assim, apresentam um tipo de ligação barato e eficiente para utilização em protótipos.

A utilização de lâminas de microscópio para selar o dispositivo, através da utilização de resina epoxi demonstrou ser o passo limitante na fabricação dos dispositivos. A necessidade de utilizar uma tampa transparente para a detecção óptica desejada, determinou a necessidade de se proceder a um estudo de métodos de colagem de LTCC com outras matérias.

As dificuldades na extração de ar de dentro do dispositivo, tornou evidente a necessidade de um sistema de válvulas, que permita sistemas de pré-tratamento do dispositivo.

A necessidade de um sistema de injeção preciso, que permita a otimização de fluxos de soluções tampão, e o controlo preciso do fluxo de entrada das amostras a separar, determinou a necessidade de utilização de um sistema alternativo às bombas peristálticas.

Finalmente, a geração de produtos de reacção de electrólise da H_2O permitiu concluir sobre a funcionalidade dos eléctrodos fabricados.

CAPITULO 3: EXPERIÊNCIA DE MICROFABRICAÇÃO EM LTCC POR CORTE COM LASER

CONCEITO DA EXPERIÊNCIA — PARTE EXPERIMENTAL: Fabricação do dispositivo — RESULTADOS E DISCUSSÃO: Conclusões

3.1 CONCEITO DA EXPERIÊNCIA

A necessidade de um sistema de corte com controlo micrométrico das dimensões de microfabricação, de forma a eliminar os problemas encontrados entre as dimensões pretendidas e as obtidas no protótipo μ -FFE-LTCC V1, impuseram a necessidade de um estudo sobre a influência dos parâmetros do LPKF ProtoLaser 100 no corte das LTCC.

O LPKF ProtoLaser 100 apresenta inúmeras variáveis que controlam a forma como o feixe de luz interage com o substrato a cortar. Com o objectivo de determinar a influência da variação de 2 destas variáveis – frequência de impulso e potência – no corte de cerâmicas não sinterizadas, desenhou-se uma matriz 10x10, com variações de 10% entre o mínimo e o máximo de cada um das grandezas a estudar mantendo constantes todas as outras variáveis optimizadas pelo fabricante para o corte das cerâmicas.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Fabricação do dispositivo

Foi desenhada em CAD, uma matriz 10x10. As linhas apresentam 2 mm de comprimento, com espaçamento de 5 mm entre linhas e 3 mm entre colunas, de forma a não existirem interferência entre cortes.

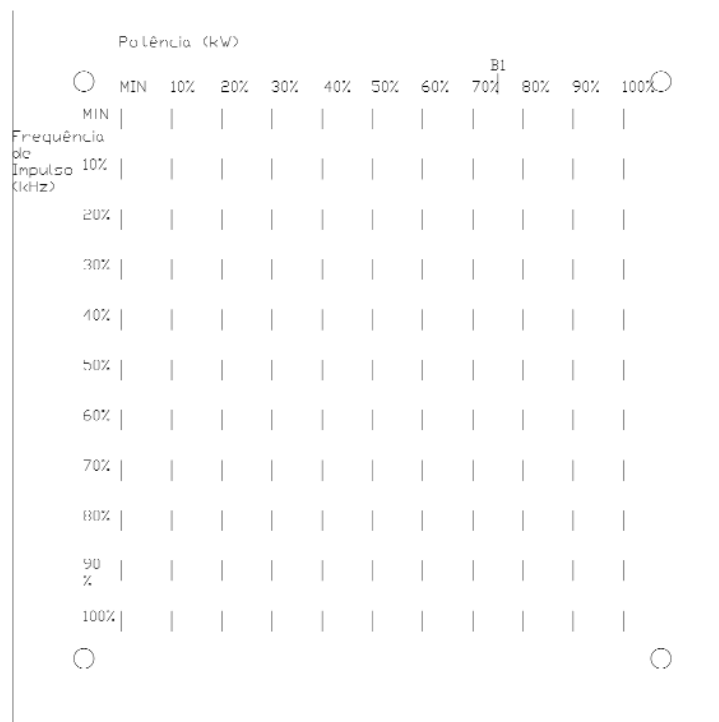


Figura 3.1.: Desenho da matriz de corte 10x10 em CAD.

O desenho em CAD foi processado pelo programa CircuitCam 5.0. No programa de controlo do laser – BoardMaster – foi criada uma lista de ferramentas, correspondente a cada uma aos parâmetros do corte da matriz, e cada ferramenta atribuída à respectiva linha do desenho. Cerâmicas Dupont 951 AX foram cortadas e posteriormente laminadas com outras 5 capas para aumentar a robustez da estrutura. Finalmente as cerâmicas foram sinterizadas.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz de corte obtida – cujos cortes serão designados segundo a nomenclatura convencional de matrizes a_{ij} – pode ser dividida em 3 zonas. Na zona A (FIGURA 3.2) apenas se verificam cortes nas LTCC com os parâmetros a_{14} e a_{24} . Segundo o fabricante do ProtoLaser, este facto deve-se a instabilidade do mesmo a potências inferiores a 50% da sua potência máxima, não sendo recomendável a utilização destes parâmetros de corte.

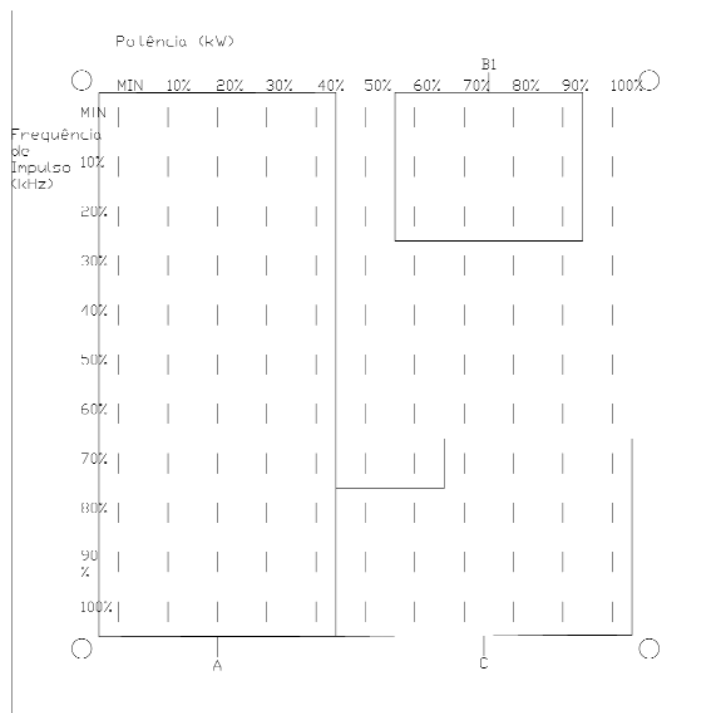


Figura 3.2.: Matriz de corte com zonas identificativas; **A)** Zona de corte com parâmetros não recomendados pelo fabricante; **B1)** Zona de corte total da LTCC; **C)** Zona de geração de cortes irregulares nas LTCC.

A observação visual da matriz de corte, através de câmara CCD, revelou na de zona C (FIGURA 3.2) existência de canais do tipo C (FIGURA 3.3) demasiado irregulares. Estes canais foram excluídos da medição com o perfilómetro.



Figura 3.3.: Tipos de canais obtidos através de observação com câmara CCD; **A)** Canal regular; **B)** Canal com zona adjacente com perda de compostos orgânicos por evaporação; **C)** Canal irregular.

Os perfis dos canais existentes na zona B – definida na matriz de corte por exclusão das zonas A e C – foram medidos com perfilómetro. O perfilómetro usado permite a medição de profundidade máxima de 100 μm , sendo que os valores obtidos para os canais com mais de 100 μm correspondem ao máximo de utilização do perfilómetro, podendo por isso apresentar maiores profundidades. Devido ao facto de, a medição da largura e altura obtida pelo perfilómetro depender do posicionamento manual de réguas de medição no software, os valores foram arredondados a múltiplos de 5.

		POTÊNCIA (kW)									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
FREQÜÊNCIA (kHz)	10	0	0	0	65	115	135	160	155	170	170
	20	0	0	0	25	85	110	155	160	180	160
	30	0	0	0	0	60	90	140	120	125	130
	40	0	0	0	0	70	75	105	110	110	105
	50	0	0	0	0	45	80	100	160	95	85
	60	0	0	0	0	45	105	95	130	75	75
	70	0	0	0	0	45	80	-	-	-	-
	80	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
	90	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
	100	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.1.: Largura dos canais (μm).

		POTÊNCIA (kW)									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
FREQUÊNCIA (kHz)	10	0	0	0	35	70	90	100	100	100	100
	20	0	0	0	5	50	90	100	100	95	95
	30	0	0	0	0	40	70	90	95	95	90
	40	0	0	0	0	40	45	70	80	75	65
	50	0	0	0	0	25	45	50	100	55	45
	60	0	0	0	0	25	85	70	95	35	35
	70	0	0	0	0	25	55	-	-	-	-
	80	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
	90	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
	100	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.2.: Tabela de Alturas de canais (μm).

A zona B, apresenta uma subzona B1 (FIGURA 3.2) nesta zona depois de cortada a cerâmica, foi possível verificar visualmente a existência de cortes totais das capas de cerâmica.

Verifica-se que na zona B da matriz, para uma potência de laser fixa, o aumento da frequência de impulso, provoca uma diminuição das dimensões dos canais, quer em altura quer em largura (TABELA 3.1 E 3.2).

Sabendo que

$$P = \frac{W}{t} \quad (6)$$

Sendo P a Potencia continua do laser, W o trabalho realizado e t o tempo e sabendo que

$$\nu = \frac{1}{t} \quad (7)$$

Com ν a ser a frequência.

Juntando as equações 6 e 7 obtemos

$$P = W \nu \quad (8)$$

Assim para uma mesma potência, o aumento da frequência do laser, origina uma diminuição da energia de cada impulso.

Assim para uma potência de laser fixo, o aumento da frequência de impulso, provoca uma diminuição das dimensões dos canais – tanto altura como largura – devido a diminuição da energia de cada impulso. Este facto apenas não se regista na zona B1 onde o limite máximo de medição do perfilometro – 100 μm – origina valores constantes obtidos para a altura de canais. O facto de, em alguns casos nesta zona, se obterem profundidades de canal menores que 100 μm , deve-se à penetração por parte da capa de cerâmica inferior na zona do canal aquando da laminação, diminuindo assim a altura do mesmo, fenómeno responsável pela diminuição da profundidade dos canais laterais já verificada no protótipo μ -FFE-LTCC V1 (FIGURA 2.5).

Verifica-se ainda que para frequências de impulso iguais ou inferiores a 40 kHz, os canais fabricados são do tipo B (FIGURA 3.4). O perfil obtido, deve-se à evaporação de componentes orgânicos da matriz da cerâmica no estado verde, devido a temperatura atingida na zona de contacto com o laser.

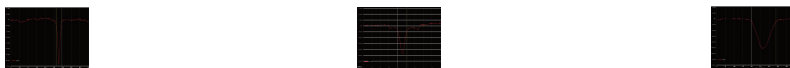


Figura 3.4.: Perfil de canal em LTCC; **D)** 6 Perfil de canal em V, correspondente a canais do tipo A; **E)** Perfil de Canal em V com zona de perda de compostos orgânicos por evaporação adjacente, corresponde a canais do tipo B; **F)** Perfil de Canal em U vitrificado.

Para uma determinada frequência de impulso, o aumento da potência do laser provoca um aumento da largura e da profundidade do canal, aumento este que atinge um máximo entre os 70 kW e os 80 kW, verificando-se depois um decréscimo na altura do canal, mantendo-se um aumento da largura do mesmo.

Até aos 80 kW os canais obtidos são do tipo A e B, correspondendo a perfis do tipo D e E respetivamente. Este canais apresentam tipografias em V, conseqüentes de parte do corte da cerâmica ser feito por calor.

Acima de 80 kW, o decréscimo da profundidade do canal deve-se-á, provavelmente, ao facto de, para estes parâmetros, o calor gerado pelo laser na zona de contacto com a cerâmica, atingir a temperatura de fusão do vidro. Neste caso, parte da energia será usada

no corte da alumina, sendo outra usada para fundir o vidro presente na cerâmica, originando zonas vitrificadas. Os canais obtidos apresentam perfis do tipo F (FIGURA 3.4) com uma tipografia em U. Este tipo de canais deverá ser estudado no futuro, já que a existência de vitrificação do canal, pode originar químicas de superfície diferentes das da cerâmica.

Quanto ao corte a₄₉, correspondente a utilização de frequências de impulso de 40 kHz, com 90 kW de potência, valor pré-definido pelo fabricante do laser, como parâmetro otimizado para corte das LTCC, apresenta corte de 110 μm de largura e 75 μm de profundidade. A profundidade de 75 μm , obtida para o canal, explica a necessidade de por vezes exercer alguma pressão manual na zona dos cortes, de forma a romper a cerâmica não sintetizada nas zonas pretendidas. A escolha deste parâmetro para o corte das LTCC, parece ser um compromisso entre a obtenção de corte à volta de 100 μm de largura, com uma profundidade que permita a rotura total da cerâmica, ainda que com necessidade de aplicação de alguma pressão.

O motivo fabricado com dimensões mínimas obtido, numa gama de funcionamento normal do laser – zona B – foi o correspondente a a₅₅, canal com 25 μm de profundidade e 45 μm de largura. Assim foi possível com o LPKF ProtoLaser 100 fabricar canais 13,3 vezes menores em profundidade e 8,6 vezes menores em largura que os canais fabricados com microfresadoras CNC – 600 μm de largura e 216 μm de profundidade –. Foi assim possível fabricar motivos fluídicos da ordem de grandeza dos motivos obtidos nos μ -FFE apresentados na literatura.

3.3.1 Conclusões

O LPKF Protolaser 100, é uma ferramenta que permite o desenho dos motivos desejados, com controlo a priori das dimensões finais.

Foi possível fabricar na gama de funcionamento normal do LPKF Protolaser 100, canais com 25 μm de profundidade e 45 μm de largura, que corresponde a um miniaturização de 13,3 vezes em profundidade e 8,6 vezes em largura em relação canais de menor dimensão fabricados com microfresadoras CNC. Atingiam-se assim dimensões de fabricação de motivos fluídicos da ordem de grandeza dos motivos obtidos nos μ -FFE apresentados na literatura.

Foi assim possível passar de um sistema de corte total de capas de cerâmicas, que limitavam a altura mínima dos motivos fabricados a 1 capa de cerâmica, para um sistema de corte de baixo relevo, cujas dimensões dos motivos fabricados, dependem apenas dos parâmetros de laser usados.

CAPITULO 4: SELAGEM DE DISPOSITIVOS COM CAPA TRANSPARENTE

INTRODUÇÃO — CONCEITO DA EXPERIÊNCIA — PARTE EXPERIMENTAL: Fabricação dos Dispositivos; Testes de selagem — DISCUSSÃO E RESULTADOS: Construção dos dispositivos; Testes de selagem — CONCLUSÕES

4.1 INTRODUÇÃO

O processo de selagem do dispositivo com lâminas de microscópio através de resinas epoxi, tornou-se o passo limitante de fabricação do protótipo μ -FFE-LTCC V1.

Devido à pretendida monitorização e detecção óptica por fluorescência dos analitos a separar, e dado que não existem na literatura sistemas descritos para este fim em tecnologia LTCC, foi necessário desenvolver um método que permitisse a selagem de dispositivos de LTCC com materiais transparentes, com definição precisa de volume de câmara, que permitisse a utilização a altas voltagens, se possível de forma barata e modular.

Os variados sistemas de laminação de materiais utilizados em microfluídica baseiam-se na formação de ligações covalentes entre os substratos, sendo por isso normalmente empregues na laminação de substratos do mesmo material.

Uma das opções para colar materiais distintos é o uso de resinas epoxi curáveis por radiação ultra-violeta ⁽²⁸⁾. Esta opção não era no entanto tecnologicamente possível, já que não dispúnhamos de um sistema de alinhamento com emissão de radiação ultra-violeta.

Selar os dispositivos de LTCC com um material diferente, através de ligações covalentes, implicava a utilização de um material que contivessem algum dos componentes presente na matriz cerâmica. O vidro, constituído por grupos Si-O, estrutura química também presente na matriz das LTCC, seria naturalmente o material de escolha para esta função. O método mais comum utilizado para selar substratos de vidro é a soldadura anódica ⁽²⁹⁾ (anodic bonding). Neste método os substratos são alinhados, pressionados e aquecidos a 400-500 °C – abaixo da temperatura de transição vítrea – sendo aplicada uma diferença de potencial da ordem dos 600 V, originando a formação de ligações covalentes entre os 2 substratos. No entanto o sucesso deste método depende grandemente da planaridade dos substratos sendo que a sua rugosidade deve ser da ordem de 0,1 μ m. Apesar das LTCC apresentarem uma rugosidade da ordem de grandeza necessária para o sucesso do método, a planaridade destas é baixa, e dependente de muitos factores de fabricação não controlados como a homogeneidade de calor do forno no processo de sinterização. A baixa área de contacto obtida entre um substrato LTCC e um vidro impossibilita a utilização deste método.

O elastómero PDMS ⁽⁶⁾ formado por unidades -O-Si(CH₃)₂, tem vindo a ser muito usado em microfluídica, dada a existência de métodos de microfabricação incrivelmente simples

e baratos. Existem sistemas de selagens reversíveis ⁽³⁰⁾ e irreversíveis ⁽³¹⁾ descritos de dispositivos PDMS com vidro e PMMA.

A obtenção de selagem irreversível entre PDMS e vidro implica a formação de ligações covalentes entre os 2 substratos. A exposição de PDMS a plasma de oxigênio origina uma modificação temporária da química de superfície do PDMS, com a substituição de grupos Si-CH₃ por Si-OH. Assim, o PDMS com superfície activada, ao entrar em contacto com substratos que apresentem grupos funcionais -OH, criam ligações covalentes O-Si-O, por perda de uma molécula de H₂O.

Sistemas de selagem reversíveis de PDMS, são originados pela existência de forças de van der Waals entre substratos de PDMS e de vidro ou através da utilização de PDMS como junta tórica. As propriedades elastoméricas do PDMS permitem que este, quando pressionado entre 2 substratos rígidos, se deforme como uma junta tórica, selando fluidicamente o dispositivo.

4.2 CONCEITO DA EXPERIÊNCIA

Foram desenhados 2 protótipos em CAD. O desenho do primeiro protótipo – P1 – baseia-se na metodologia de corte total de capas do protótipo μ -FFE-LTCC V1. O desenho do segundo protótipo – P2 – baseia-se na metodologia de corte de baixo relevo, apresentando um sistema fluídico baseado no desenho Janasek ⁽²¹⁾. Os dois protótipos foram testados com diferentes sistemas de selagem com PDMS e PMMA.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 Fabricação do dispositivo

O desenho de P1 com base na metodologia de corte por capas apresenta 2 entradas e 3 saídas de líquido, cada uma com 1 mm de raio e 4 capas de cerâmica de altura. O sistema de distribuição de líquido, com canais de 200 μ m de largura, 1 capa de cerâmica de altura e 200 μ m de separação mínima entre canais. A câmara de separação apresenta 31 mm de comprimento, 7 mm de largura e 1 capa de cerâmica de altura. Apresenta ainda 6 orifícios de 6 mm de diâmetro que permitem a introdução de parafusos, usados como sistema de pressão.

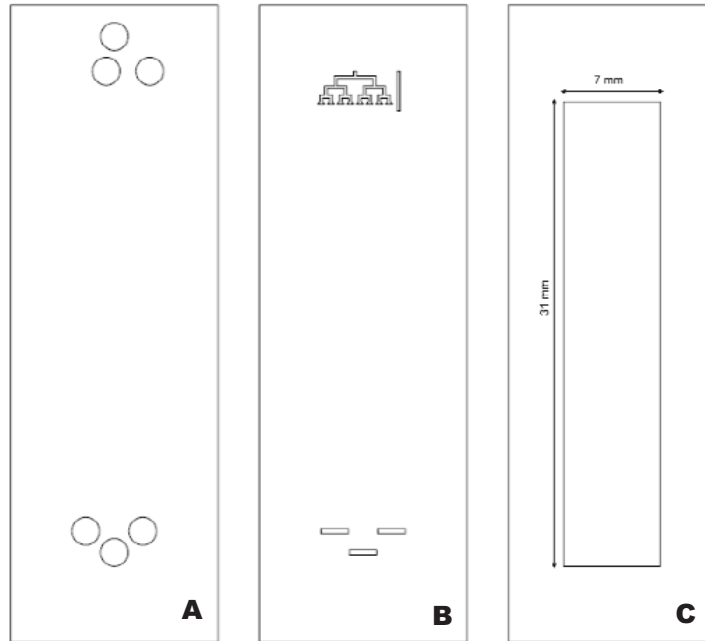


Figura 4.1.: Protótipo P1; **A)** Capa 1,2,3 e 4; **B)** Capa 5; **C)** Capa 6.

Os desenhos em CAD foram processados através do programa CircuitCAM 5.0. Utilizando um LPKF Protolaser 100, foram cortados cerâmicas Dupont 951 AX com os motivos anteriormente desenhados. Os parâmetros de corte a_{49} – recomendados pelo fabricante LPKF – foram utilizados no corte de todas as capas de cerâmica, excepto no caso da capa 5 de P2, cujo malha fluidica foi cortado com o parâmetro a_{35} .

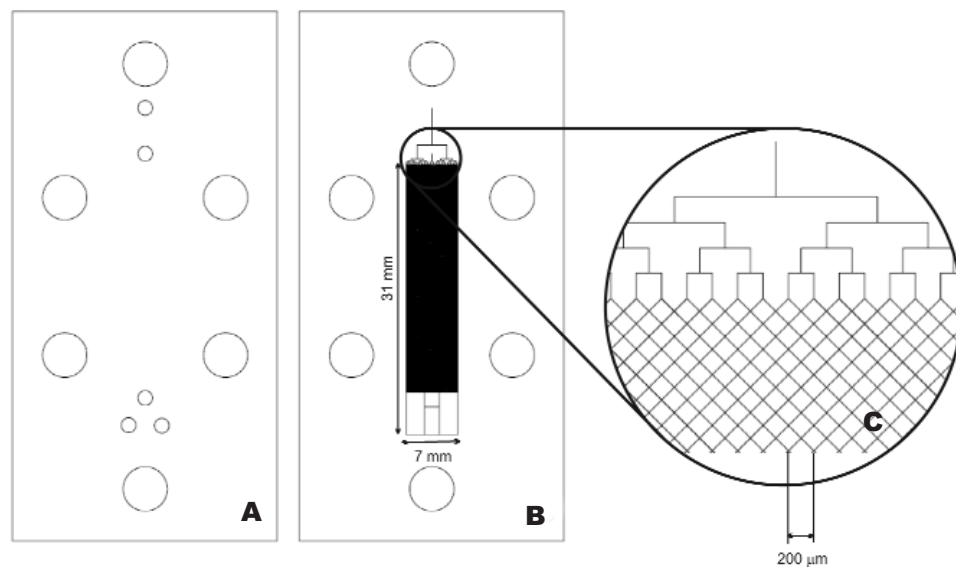


Figura 4.2.: Protótipo P2; **A)** Capa 1,2,3,4 e 5; **B)** Capa 6; **C)** Pormenor da capa B.

As capas de P1 foram alinhadas entre 2 pratos de aço e laminadas durante 15 segundos.

No caso de P2, todas as capas excepto a capa 6 foram alinhadas entre 2 pratos de aço e laminadas durante 15 segundos. Depois desta laminação, a capa 6 foi alinhada com as restantes nos pratos de aço e laminada durante 5 segundos.

Os dispositivos foram então sinterizados.

Depois de retirado o dispositivo do forno, conectores fluídos metálicos foram fixados nos dispositivos.

Placas de PMMA – Plexiglass – de 90 mm de comprimento 50 mm de largura e 3,5 mm de espessura foram cortadas com uma fresadora CNC Protomat C100. Estas placas apresentam 6 orifícios de entrada de 6 mm de diâmetro, que permitem a introdução de parafusos – Tipo A.

Placas de PMMA – Plexiglass – de 90 mm de comprimento 50 mm de largura e 3,5 mm de espessura com uma abertura interna de 31 mm comprimento e 7 mm de largura foram cortadas com uma fresadora CNC Protomat C100. Estas placas apresentam 6 orifícios de entrada de 6 mm de diâmetro – Tipo B.

O desenho de P2 com base na metodologia de baixo relevo, apresenta 2 entradas e 3 saídas de líquidos, cada uma com 1 mm de raio e 5 capas de cerâmica de altura. O sistema de distribuição, com 1 capa de altura, apresenta 18 entradas, e baseia-se numa malha fluidica em diamante, que apresenta cruzamentos de 45°, sendo a distância máxima entre cruzamentos de 200 μm . Esta distancia foi escolhida para a utilização dos parâmetros de corte a_{35} . Apresenta ainda 6 orifícios de 6 mm de diâmetro que permitem a introdução de parafusos, usados como sistema de pressão.

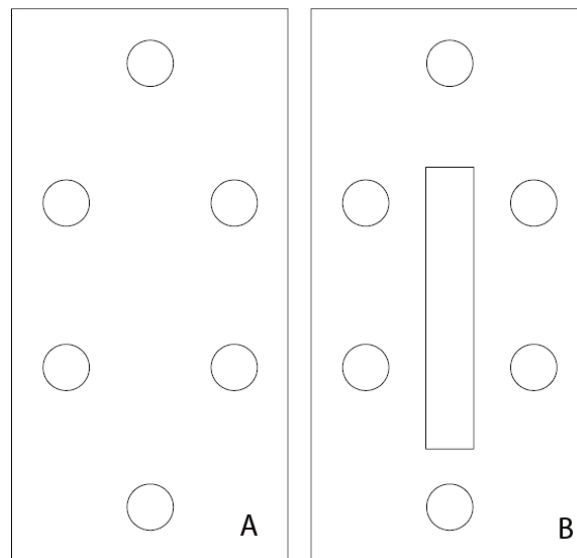


Figura 4.3.: Placas de PMMA; **A)** Tipo A; **B)** Tipo B.

Foram misturados 10 g de pré-polímero de PDMS – Dow Corning Sylgard 184 – com agente corante num proporção de 10:1. A mistura foi misturada vigorosamente durante 5 minutos para melhorar a homogeneidade e deixada num exsiccador em vácuo até a eliminação total das bolhas de ar. Posteriormente foi depositada numa caixa de Petri de PC de 10 cm de diâmetro e curado a 120 °C durante 15 minutos, originando uma capa de 1,5 mm de espessura. O PDMS foi então cortado e retirado com a ajuda de etanol.

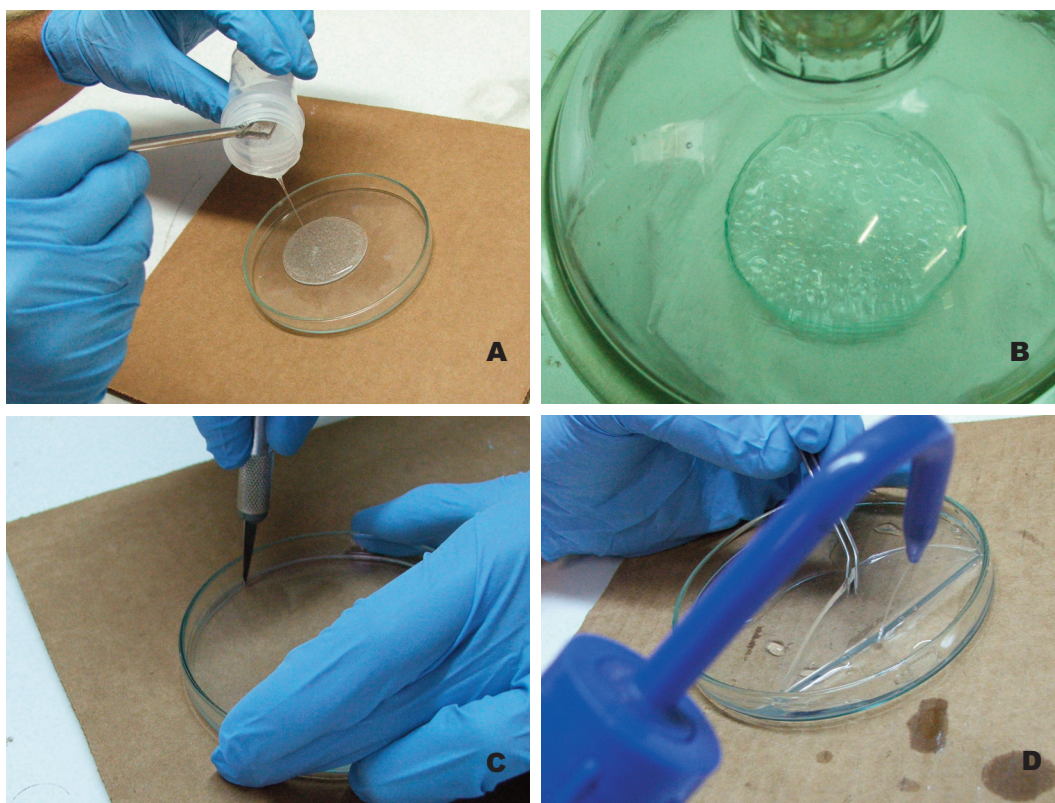


Figura 4.4.: Processo de fabricação de capa de PDMS; **A)** Deposição de pré-polímero 10:1 numa caixa de petri; **B)** Pré-polímero em vácuo para eliminação de bolhas de ar; **C)** Capa de PDMS cortada da caixa de petri com um x-ato **D)** Remoção da capa de PDMS da caixa de petri com a ajuda de pinças e etanol.

4.3.2 Testes de selagem

Os dispositivos P1 e P2 e as placas de PDMS foram limpos com etanol e água destilada e secos com azoto. Estes foram colocados sobre plasma de oxigénio – Oxford RIE System – durante 1 minuto e segundo o protocolo descrito (ANEXO B).

Os dispositivos em LTCC e placas de PDMS e PMMA foram limpos com etanol e água destilada e secos com azoto. Os dispositivos foram alinhados, as zonas de PDMS de in-

serção de parafusos foram cortadas e foram apertados parafusos e porcas manualmente de forma a pressionar o PDMS entre o LTCC e o PMMA.

A um bomba de seringa TSE 540060-OEM, controlada pelo WinPumpControl foram acopladas seringas Hamilton Gastight. Através de um sistema Luer lock, as seringas foram ligadas, através de tubos de teflon ao sistema de válvulas Hamilton e este aos dispositivos. O dispositivo foi montado no microscópio.

4.4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.4.1 Construção dos dispositivos

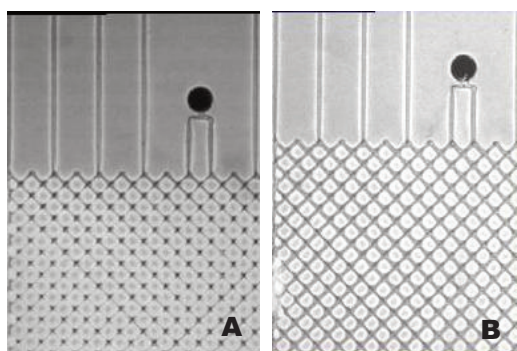


Figura 4.5.: Fotografias de estruturas fluídicas; **A)** Dispositivo P2 laminado durante 15 segundos; **B)** Dispositivo P2 laminado durante 5 segundos.

Verificou-se que, para o dispositivo P2 a utilização do sistema de laminação usual durante 15 segundos provocou deformações e obstrução de estruturas fluídicas (FIGURA 4.5). De forma a evitar este problema, as cerâmicas estruturais – capas 1, 2, 3, 4, 5 – foram pré-laminadas por termo-compressão durante 10 s, sendo depois laminadas com a capa 6 que apresentava estruturas fluidicas durante 5 segundos. Verifica-se que apesar do reduzido tempo de laminação, existem, ainda que menores, deformações nas estruturas fluidicas construídas. De forma a eliminar este tipo de deformações em estruturas frágeis, é necessário modificar o sistema de laminação. Uma opção que deve ser estudada no futuro é a utilização do sistema de laminação descrito por Góngora ⁽³²⁾. Este sistema baseia-se no uso de soluções de glucose que permitem a união temporária das capas de cerâmica. Segundo Gongora, qualquer solução açucarada, com temperaturas de decomposição entre 100 e 150 °C, temperatura a partir dos quais os primeiros componentes orgânicos da cerâmica começam a evaporar, podem ser usadas, já que favorecem o início da interpenetração entre capas.

A caracterização dos motivos fabricados através de um perfilómetro demonstrou concordância com as dimensões esperadas (canais de 60 μm de largura e 40 μm de profundidade).

Verifica-se no perfil uma certa irregularidade na altura dos picos. Esta deverá estar associada as deformações provocadas pelo sistema de laminação.

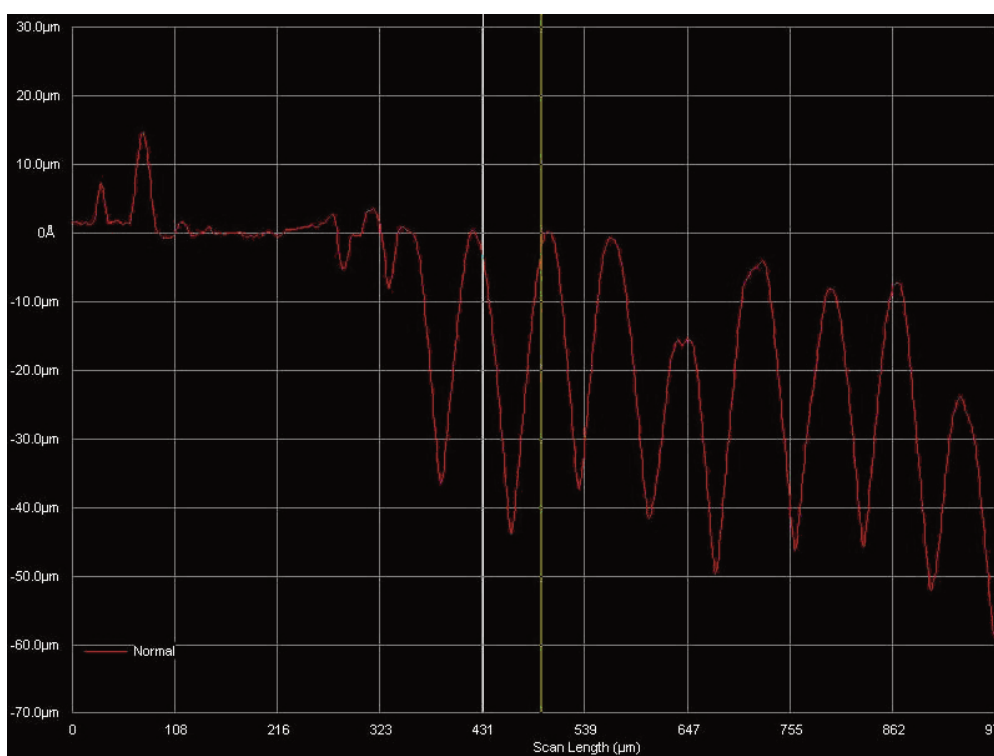


Figura 4.6.: Perfil de sistema fluídico de P2.

4.4.2 Testes de selagem

As provas de adesão de LTCC com PDMS revelaram uma afinidade muito pequena entre os 2 materiais. Ao contrário do que acontece com vidro, o PDMS em contacto com as LTCC desprendia-se desta pela simples manipulação dos dispositivos.

Os testes feitos com activação da superfície do LTCC e do PDMS com plasma de oxigénio, originaram os mesmos resultados da experiência anterior. Segundo o modelo de sinterização das LTCC, o vidro, neste processo envolve as partículas de alumina, movendo-se por capilaridade. Isto pode significar que a quantidade de vidro na superfície das LTCC seja muito pequena, originando assim uma reduzida área de contacto com a superfície activada do PDMS. No entanto, este tipo de selagem deverá ser estudado de forma mais aprofundada.

Usando o PDMS como junta tórica, placas de PDMS foram pressionadas entre dispositivos de LTCC e placas de PMMA. Verificou-se que, em sistemas com câmaras de separação – P1 – a pressão exercida por um substrato de PMMA do tipo A originava a obstrução da câmara de separação pelo PDMS. A utilização de substratos de PMMA com corte na zona da câmara de separação – tipo B – possibilitou a selagem fluidica da câmara de separação, utilizando PDMS como junta tórica. No entanto, devido à flexibilidade do PDMS, o volume da câmara de separação dependia do fluxo de entrada de líquidos na câmara.

Usando um sistema fluídico de canais em diamante, placas de PDMS e substratos de PMMA do tipo A, verificou-se que as estruturas entre os canais funcionavam como suporte ao PDMS, permitindo selar os canais, sem os obturar. Foi possível observar que a entrada e a saída de líquidos do dispositivo apenas se davam pelas entradas e saída respectivas, não existindo fugas laterais. No entanto foi impossível verificar o percurso fluídico dos líquidos no dispositivo, devido às limitações do microscópio utilizado.

4.5 CONCLUSÕES

O maior controlo dos parâmetros de corte do laser abriu as portas ao desenho de motivos mais complexos, utilizando a técnica de corte de baixo relevo, nomeadamente a construção de sistemas fluídicos com dimensões e complexidade nunca antes alcançadas.

A fabricação de motivos fluídicos com dimensões da ordem das dezenas de micrómetros implica no entanto a utilização de outra técnica de laminação que não a termocompressão, devido a fragilidade das estruturas. No futuro sistemas de laminação como o desenvolvido por Gongosa deverão ser estudados.

Foi possível, através da utilização de um sistema de sanduíche LTCC-PDMS-PMMA, selar fluidicamente o dispositivo, permitindo assim a monitorização e detecção óptica desejada.

CAPITULO 5: MICROFABRICAÇÃO DE PROTÓTIPO μ -FFE-LTCC V2

INTRODUÇÃO — PARTE EXPERIMENTAL: Fabricação do dispositivo; Montagem para a fabricação de eléctrodos; Montagem experimental — RESULTADOS E DISCUSSÃO: Construção do dispositivo; Fabricação do electrodo; Testes fluídicos; Conectores fluídicos — CONCLUSÕES

5.1 INTRODUÇÃO

O estudos de microfabricação, associados à utilização de sanduíche LTCC-PDMS-PMMA, possibilitaram não só a construção de dispositivos para detecção óptica, mas também a construção de um dispositivo cujo campo eléctrico era gerado por indução electrostática.

O princípio da indução electrostática, baseia-se na utilização de barreiras dieléctricas em contacto com eléctrodos. Este princípio permite a geração de um campo eléctrico, mas devido à utilização de barreira dieléctricas, não ocorre passagem de corrente, não ocorrendo electrólise da água. Este tipo de desenho de dispositivos, permite eliminar o problema de formação de bolhas de gás por hidrólise da água, um dos maiores problemas sistemas dos FFE miniaturizados.

O dispositivo pode ser descrito como um condensador. A quantidade de cargas geradas numa barreira dielectrica e dada por

$$Q = UC \quad (9)$$

sendo U o potencial aplicado e C a capacitância.

A capacitância define-se como

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (10)$$

sendo ϵ_0 a permitividade absoluta, ϵ_r a permitividade relativa, A a área da barreira e d a distância das barreiras dieléctricas.

Janasek, utilizando vidro como substrato, fabricou um dispositivo, com uma barreira dieléctrica de 146 μm , cujo ϵ_r varia de 5 a 16. As LTCC, apresentam um ϵ_r de 7,8, da ordem de grandeza da constante do vidro. Este conceito de dispositivo apresenta ainda o aliciente, da possibilidade de utilização de pastas dieléctricas serigrafiáveis em LTCC que apresentam constantes dieléctricas que podem chegar aos 3000 (DuPont EP310). A utilização de barreiras dieléctricas com tal capacidade dieléctrica pode implicar melhorias extraordinárias ao nível da capacidade de separação, ou da diminuição da diferença de potencial, e logo da energia, necessária para as mesmas separações.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Fabricação do dispositivo

O desenho do protótipo μ -FFE-LTCC V2 desenhado em CAD apresenta 4 entradas e 5 saídas de líquidos, cada uma com 1 mm de raio e 5 capas de cerâmica de altura. O sistema de distribuição, com 1 capa de altura, apresenta 10 entradas, e baseia-se numa malha fluidica em diamante, que apresenta cruzamentos de 45° , sendo a distância máximo entre cruzamentos de $400 \mu\text{m}$. Os canais de eléctrodos são fabricados através de 10 linhas com espaçamentos de $100 \mu\text{m}$. A barreira dieléctrica apresenta no desenho $430 \mu\text{m}$. Esta distância foi escolhida para a utilização dos parâmetros de corte a_{49} . Os dispositivos apresentam ainda 6 orifícios de 6 mm de diâmetro para a introdução de parafusos.

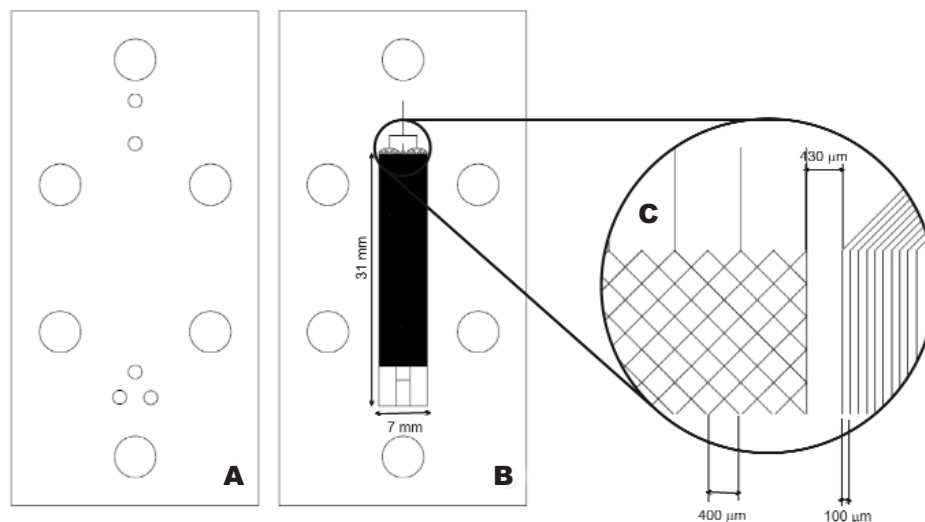


Figura 5.1.: Prototipo P2; A) Capa 1, 2, 3, 4 e 5; B) Capa 6; C) Pormenor da capa B.

Os desenhos em CAD foram processados através do programa CircuitCAM 5.0. 2 capas de LTCC, capas 5 e 6 foram pré-laminadas durante 3 segundos antes de serem cortadas, de forma a que a capa inferior – capa 5 – funcionasse com suporte dos canais cortados na capa superior – capa 6.

Através de um LPKF Protolaser 100, foram cortadas cerâmicas DuPont 951 AX com os motivos anteriormente desenhados. Os parâmetros de corte a_{49} – recomendados pelo fabricante LPKF – foram utilizados no corte de todas as capas de cerâmica.

As capas 1, 2, 3 e 4 foram alinhadas nos pratos de aço e laminadas durante 15 segundos. Posteriormente as capas pré-laminadas foram alinhadas com as restantes nos pratos de aço e laminadas durante 3 segundos.

O dispositivo foi então sinterizado.

Depois de retirado do forno, foram colados conectores fluidos metálicos ao protótipo.

Placas de PMMA – Plexiglass – de 90 mm de comprimento 50 mm de largura e 3,5 mm de espessura foram cortadas com uma fresadora CNC Protomat C100. Estas placas apresentam 6 orifícios de entrada de 6 mm de diâmetro que permitem a introdução de parafusos.

Uma capa de 1,5 mm de espessura de PDMS foi fabricada pelo método já descrito. O PDMS foi então cortado e retirado da caixa de petri com a ajuda de etanol, e alinhado manualmente com a câmara de separação. Através de parafusos e porcas, o PDMS foi pressionado entre a LTCC e a placa de PMMA previamente cortada.

5.2.2 Montagem para a fabricação de eléctrodos

Um tubo de teflon de diâmetro interno 0,8 mm, ligado por um sistema Luer lock a uma seringa Hamilton Gastight onde se havia introduzido liga de Wood de composição Bi 50% / Pb 25% / Cd 12,5% / Sn 12,5%. Esta foi ligada a um tubo de tygon ligado à entrada de líquido do canal de eléctrodo. A montagem foi colocada num forno a 150 °C e a seringa foi pressionada manualmente, até a liga de Wood encher por completo o canal de eléctrodo. Aplicaram-se pinças convencionais aos tubos de tygon, de forma a fechar o sistema. Finalmente o dispositivo foi retirado da forno, retirando-se as pinças quando o dispositivo havia arrefecido.

5.2.3 Montagem experimental

A um bomba de seringa TSE 540060-OEM, controlada por computador foram acopladas seringas Hamilton Gastight. Através de um sistema Luer lock, as seringas foram conectadas, através de tubos de teflon a sistema de válvulas Hamilton MVP e este aos dispositivos. O dispositivo foi montado no microscópio.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudos de microfabricação, associados à utilização de sanduíche LTCC-PDMS-PMMA, possibilitaram não só a construção de dispositivos para detecção óptica, mas também a construção de um dispositivo cujo campo eléctrico era gerado por indução electrostática.

5.3.1 Construção do dispositivo

As fotografias obtidas, através de câmara CCD, demonstram que apesar da laminação ser apenas de 3 s, existem algumas deformações nos motivos fluidicos em diamante, não existindo no entanto ruptura de estruturas. Como já referido anteriormente, no futuro deverá fazer-se um estudo sobre a viabilidade de utilização da técnica de laminação sem pressão de forma a evitar este tipo de problemas.

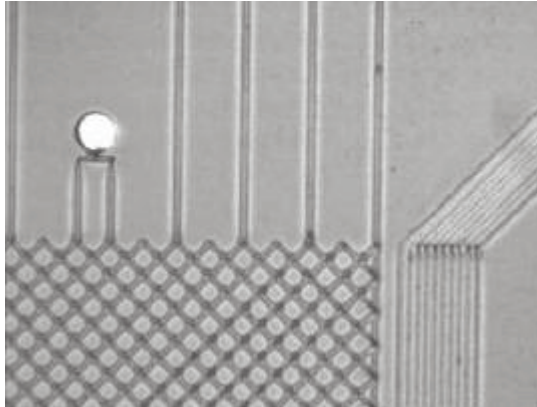


Figura 5.2.: Fotografias de sistema fluídico de Protótipo μ -FFE-LTCC V2.

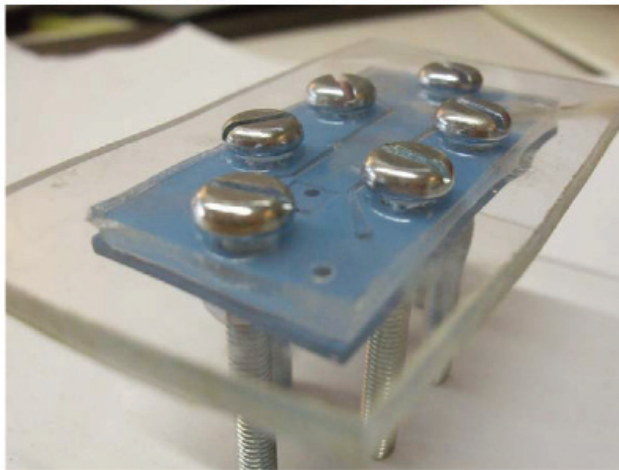


Figura 5.3.: Protótipo μ -FFE-LTCC V2 selhado com sanduiche LTCC-PDMS-PMMA.

5.3.2 Fabricação do electrodo

Apesar de a liga de Wood usada como eléctrodo, apresenta segundo o fornecedor um ponto de fusão de 70 °C, apenas a 150 °C apresentava viscosidade suficiente para ser injectada pelo sistema descrito.

Com canais de eléctrodo de 1 mm, foi possível, injectar e encher completamente os canais de eléctrodo líquido. A liga de Wood utilizada, para além de apresentar um ponto de fusão que permite a sua injeção em estado líquido a baixa temperatura, apresenta ainda uma menor densidade no estado sólido que no estado líquido, dando-se assim a uma expansão do material quando solidifica. O funcionamento dos eletrodos fabricados foi verificado com um Multimetro Fluke 117..

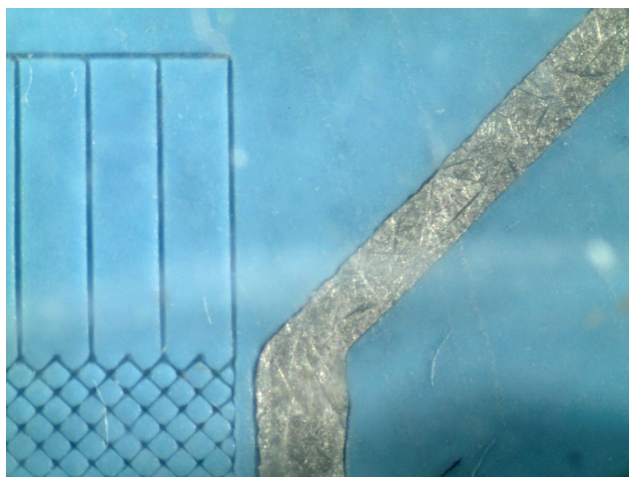


Figura 5.4.: Pormenor de eléctrodo de liga de Wood.

5.3.3 Testes fluídicos

Apesar de não ter havido tempo para testar a capacidade de separação do dispositivo foi possível efectuar alguns testes fluídicos. Devido aos problemas obtidos anteriormente com a visualização do movimento de líquido nos canais, o desenho do protótipo μ -FFE-LTCC V2, foi calculado para utilização de parâmetros de corte a_{49} . Com estes parâmetros esperava-se uma dimensão de canais fluídicos de 110 μm de largura e 75 μm de profundidade, cerca de 2 vezes maiores que os canais utilizados na experiência anterior.

As bombas de seringa usadas permitem uma injeção mínima de 0,5 $\mu\text{l}/\text{min}$, permitindo assim um sistema de injeção contínua e precisa. No entanto, e apesar do uso de corantes, foi praticamente impossível verificar visualmente o percurso do líquido. Este facto deve-se, em primeiro lugar, à necessidade de utilização de um microscópio com maior resolução. Por outro lado a cor azul das cerâmicas origina menor contraste em relação às cores dos corantes. Será assim necessário a aquisição de um microscópio de fluorescência, que permita, não só o aumento da resolução do campo visual, como a utilização de

analitos marcados com corantes fluorescentes, que permitam um melhor contraste. Ainda assim foi possível verificar que não existiam fugas de líquidos para os canais de eléctrodo. Existem no entanto problemas com as entradas de líquidos. Devido ao facto de as entrada de líquidos serem perpendiculares ao canal, a pressão exercida pelo PDMS, obstrui muitas vezes as entradas. Este problema pode ser solucionado através da adopção do sistema de conectores fluídicos descritos na próxima secção.

5.3.4 Conectores fluídicos

O sistema fluídico em diamante fabricado corresponde a 27% da área total da câmara de separação. Assim, o volume total do câmara de separação será $27 \text{ mm} \times 6,10 \text{ mm} \times 0,075 \text{ mm} \times 0,27 = 3,33 \text{ }\mu\text{l}$.

	VOLUME (μl)
CÂMARA DE SEPARAÇÃO	3,33
CONECTOR FLUIDICO	3,925

Tabela 5.1.: Volumes de câmara de separação e do conector fluídico.

Apesar de este tipo de conectores apresentar a vantagem de permitir conectar facilmente os dispositivos a sistemas de injeção externas, através de montagem simples com tubos de tygon como as que foram descritas, apresenta volumes mortos de $3,925 \text{ }\mu\text{l}$, superiores ao volume da câmara de separação.

No futuro este problema pode vir a ser solucionado através da adaptação do método de fabricação de conectores fluídicos descrito por Hartmann⁽³³⁾. O método consiste em introduzir capilares nos canais. Os capilares são colados nos canais através da utilização de resinas epoxi, curáveis através de radiação ultra-violeta emitida por um microscópio de fluorescência.

Estes conectores fluídicos apresentam volumes mortos menores que 10 fentolitros, com volumes inoperantes definidos pelo comprimento do capilar. A utilização deste sistema de conectores permitirá ainda resolver o problema relacionado com a obstrução por parte do PDMS da entrada dos canais, devido a perpendicularidade das duas estruturas.

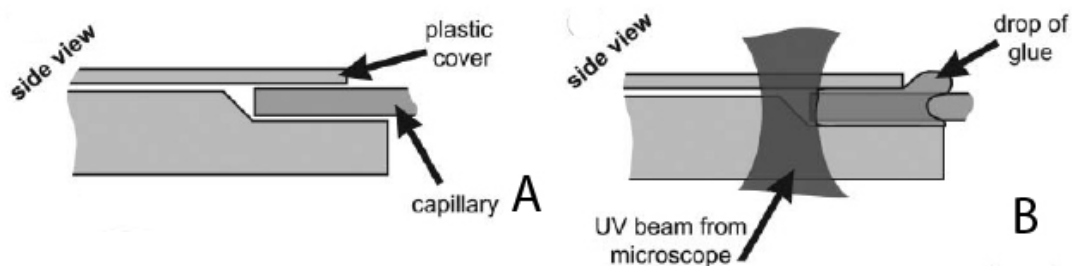


Figura 5.5.: Ilustração do sistema de fabricação de conectores fluidicos através de resinas epoxi curável por UV; **A)** Colocação de capilar na entrada; **B)** Utilização de um microscópio de fluorescência como sistema alinhamento e fonte de luz UV para curar a resina epoxi.

5.4 CONCLUSÕES

Foi possível a construção de um dispositivo com desenho baseado em sistemas de geração de campo eléctrico através de indução electrostática, que permitem assim eliminar um dos problemas limitantes em dispositivos μ -FFE, a -produção de bolhas de gás devido a electrólise da água. Este tipo de dispositivos apresenta um aliciente ao nível da utilização de substratos de LTCC, já que existe uma grande variedade de materiais cerâmicos que apresentam constantes dieléctricas elevadas.

Foi possível selar o dispositivo fluidicamente através da utilização de sanduíche de LTCC-PDMS-PMMA. Este é um sistema modular, e barato, que permite a limpeza do dispositivo fabricado em LTCC facilmente.

Não foi possível verificar o percurso fluídico dos corantes injectados, devido à falta de contraste originado pela cor azul das LTCC, e às limitações ópticas do microscópio usado. A aquisição de um microscópio de fluorescência permitirá aumentar a qualidade óptica das observações bem como a utilização de análíto fluorescentes, resolvendo os problemas de contraste encontrados. A aquisição de um microscópio de fluorescência, permitirá ainda a resolução dos problemas encontrados com os sistemas de conectores usados, já que permitirá a utilização da técnica descrita por Hartmann.

Foi possível, através da injeção de liga de Wood com uma composição que origina a expansão deste material a quando da sua solidificação, a fabricação de eletrodos funcionais. No entanto, não ainda possível verificar as capacidades de separação do dispositivo, devido a escassez de tempo. Este será o próximo passo do projecto.

CAPITULO 6: CONCLUSÕES GERAIS

Depois de avaliados os problemas existentes tanto na fabricação de um dispositivo de μ -FFE com tecnologia LTCC, que permitisse a utilização de detecção óptica por fluorescência, como nos tipos de equipamentos a serem usados com o dispositivo, foram desenvolvidos estudos que permitiram a resolução progressiva dos problemas iniciais.

Através do estudo da influência dos parâmetros Potência e Frequência de impulso no corte de LTCC através de LPKF ProtoLaser 100, foi possível obter o conhecimento à priori de um espectro de dimensões de corte. Foi ainda possível fabricar motivos fluídicos de 25 μm de profundidade e 45 μm de largura, que corresponde a uma miniaturização de 13,3 vezes em profundidade e 8,6 vezes em largura em relação a canais de menor dimensão fabricados com tecnologia anterior, atingindo-se pela primeira vez, dimensões de fabricação de motivos fluídicos da ordem de grandeza das dezenas de micrometros em tecnologia LTCC.

O conhecimento à priori das dimensões finais de cortes da LTCC permitiu o desenho de estruturas fluídicas complexas, com uma metodologia de fabricação de baixo relevo. Conclui-se que os sistemas de laminação por termocompressão habituais não podem ser utilizados, quando se pretende fabricar motivos com dimensões da ordem das dezenas de micrómetros. O sistema de laminação descrito por Gongosa deverá ser estudado como solução dos problemas encontrados neste tipo de estruturas.

A possibilidade de construção das referidas estruturas fluídicas complexas permitiu a selagem fluídica do dispositivo através da utilização de um sistema de sanduíche LTCC-PDMS-PMMA, permitindo assim a utilização do sistema óptico desejado. Este sistema é modular permitindo a limpeza do dispositivo. No entanto, o sistema de pressão usado – parafusos e porcas apertadas manualmente – deverá ser alvo de melhoramentos de forma a garantir a uniformidade dos dispositivos fabricados.

Utilizando o sistema de corte por baixo relevo e o sistema de selagem do dispositivo através do sistema modular de sanduíche, foi fabricado um dispositivo de μ -FFE em tecnologia LTCC com geração de campo eléctrico pelo princípio de indução electrostática. Este tipo de funcionamento permite a eliminação da electrolise da água nos dispositivos. Este tipo de funcionamento apresenta ainda o aliciante, de, no futuro, se poderem usar pastas dielectricas LTCC que apresentam constantes dieléctricas que podem chegar aos 3000. Estes materiais poderiam originar melhorias significativas tanto na separação obtida como na redução do potencial aplicado nos dispositivos.

A redução das dimensões dos motivos fluídicos fabricados, conduziu à diminuição do volume total do sistema. Esta diminuição implica que os conectores fluídicos utilizados, apre-

sentam agora volumes maiores que os volumes totais dos dispositivos. A aquisição de um microscópio de fluorescência, além de solucionar os problemas de visualização dos percursos fluídicos dos analitos, permitira ainda a fabricação de conectores fluídicos descrito por Hartmann.

Foi possível, através utilização de liga de Wood a fabricação de electrodos funcionais. No entanto, e apesar de com este passo final ter sido possível construir um dispositivo funcional, não ainda possível verificar as capacidades de separação do mesmo, devido a escassez de tempo. Este será o próximo passo do projecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) S. C. Terry, J. H. Jerman, J. B. Angell, A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer, *IEEE Trans. Electron Devices* 26 (1979) 1880-1886.
- (2) D. Reyes, D. Iossifidis, P. Aroux, A. Manz, Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology, *Analytical Chemistry* 74 (2002) 2623-2636.
- (3) J. G. Smits, A Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically, *Sensors and Actuators* 21 (1990) 203-206.
- (4) M. Esashi, Integrated micro flow control systems, *Sensors and Actuators A* 21 (1990) 161-167.
- (5) A. Manz, N. Graber, H. M. Widmer, Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing, *Sensors and Actuators B* 1 (1990) 244-248.
- (6) M. Hecke, W. K. Schomburg, Review on micro molding of thermoplastic polymers, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004) R1-R14.
- (7) J. Wang, M. Pumera, M. P. Chatrathi, A. Escarpa, R. Konrad, A. Griebel, W. Dorner, H. Lowe, Towards disposable lab-on-a-chip: Poly(methylmethacrylate) microchip electrophoresis device with electrochemical detection, *Electrophoresis* 23 (2002) 596-601.
- (8) J. M. K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock, G. M. Whitesides, Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems, *Electrophoresis* 23 (2002) 3461-3473.
- (9) S. Metz, R. Holzer, P. Renaud, Polyimide-based microfluidic devices, *Lab Chip* 1 (2001) 29-34.
- (10) N. Ibáñez-García, Miniaturización de analizadores químicos mediante la tecnología LTCC, Ph.D dissertation, UAB, Bellaterra 2007.
- (11) K. A. Peterson, S. B. Rohde, K. D. Patel, C. Ho, C. D. Nordquist, C. A. Walker, B. R. Rohrer, S. Buerger, T. S. Turner, B. Wroblewski, M. Okandan, K. B. Pfeifer, Macro-Meso-Microsystems Integration in LTCC: LDRD Report, Sandia Report 2007.

- (12) M. Góngora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, J. Santiago-Avilés, Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST), *Sensors and Actuators A* 89 (2001) 222-241.
- (13) D. Kohlheyer, J. Eijkel, A. Van den Berg, R. Schasfoort, Miniaturizing free-flow electrophoresis - a critical review, *Electrophoresis* 29 (2008) 977-993.
- (14) J. Bauer, (Ed.), Special Issue on Free-Flow Electrophoresis, *Electrophoresis* 19 (1998) 1057–1235.
- (15) H. Canut, J. Bauer, G. Weber, Separation of plant membranes by electromigration techniques, *Journal of Chromatography B*, 722 (1999) 121-139.
- (16) A. Manz, J. Eijkel, Miniaturization and chip technology. What can we expect?, *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001) 1555.
- (17) D. E. Raymond, A. Manz, H. Widmer, Continuous Sample Pretreatment Using a Free-Flow Electrophoresis Device Integrated onto a Silicon Chip, *Analytical Chemistry* 66 (1994) 2858–2865.
- (18) B. R. Fonslow, V. H. Barocas, M. T. Bowser, Using Channel Depth To Isolate and Control Flow in a Micro Free-Flow Electrophoresis Device, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 5369–5374.
- (19) C.-X. Zhang, A. Manz, High-Speed Free-Flow Electrophoresis on Chip, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 5759–5766.
- (20) D. Kohlheyer, G. A. J. Besselink, S. Schlautmann., R. B. M. Schasfoort, Free-flow zone electrophoresis and isoelectric focusing using a microfabricated glass device with ion permeable membranes, *Lab Chip* 6 (2006) 374–380.
- (21) D. Janasek, M. Schilling, A. Manz, J. Franzke, Electrostatic induction of the electric field into free-flow electrophoresis devices, *Lab Chip* 6 (2006) 710–713.

- (22) N. Ibáñez-García, R. D. M. Gonçalves, Z. M. Rocha, M. R. Góngora-Rubio, A. C. Seabra, J. Alonso, LTCC meso-analytical system for the detection of chloride ion in drinking waters, *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 67-72.
- (23) N. Ibáñez-García, M. Bautista, Z. M. Rocha, C. A. Seabra, M. R. Góngora-Rubio, J. Alonso, Continuous Flow Analytical Microsystems Based on Low-Temperature Co-Fired Ceramic Technology. Integrated Potentiometric Detection Based on Solvent Polymeric Ion-Selective Electrodes, *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 2985-2992.
- (24) X. Llopis, N. Ibáñez-García, S. Alegret, J. Alonso, Pesticide determination by enzymatic inhibition and amperometric detection in a LTCC microsystem, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 3662-3666.
- (25) M. C. S. Martínez-Cisneros, N. Ibáñez-García, F. V. Perezgasga, J. Alonso, LTCC Microflow Analyzers with Monolithic Integration of Thermal Control, *Sensors and Actuators A* 138 (2007) 63–70.
- (26) M. C. S. Martínez-Cisneros, N. Ibáñez-García, F. V. Perezgasga, J. Alonso, Novel miniaturized total analysis systems: integration of electronics and fluidics using low temperature co-fired ceramics, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 8376-8380.
- (27) N. Ibáñez-García, M. Puyol, C. M. Azevedo, M. C. S. Martínez-Cisneros, F. Villuendas, M. R. Góngora-Rubio, A. C. Seabra, J. Alonso, Vortex Configuration Flow Cell Based on Low-Temperature Cofired Ceramics As a Compact Chemiluminescence Microsystem, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 5320–5324.
- (28) S. Carroll, M.M. Crain, J. F. Naber, R. S. Keynton, K. M. Walsh, R. P. Baldwin, Room temperature UV adhesive bonding of CE devices, *Lab Chip* 8 (2008) 1564-1569.
- (29) M. Chen, L. Yuan, S. Liu, Research on low-temperature anodic bonding using induction heating, *Sensors and Actuators A* 133 (2007) 266–269.
- (30) C. D. Mansfield, R. Mazurczyk, J. Vieillard, A foolproof method for enclosing glass-based LOC devices for electrophoresis, *Lab Chip Chips & Tips*.

- (31) A. Plecis, Y. Chen, Fabrication of microfluidic devices based on glass–PDMS–glass technology, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1265-1269.
- (32) M. R. Góngora-Rubio, Z. Rocha, N. Ibáñez-García, N. A. Oliveira, J.R Matos, Low Temperature and Pressure Lamination of LTCC Tapes For Meso-Systems, in: *IMAPS Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect Technology, 2004 Proceedings in CD-ROM*.
- (33) D. M. Hartmann, J. T. Nevill, K. I. Pettigrew, G. Votaw, P.Kung , H. C. Crenshaw, A low-cost, manufacturable method for fabricating capillary and optical fiber interconnects for microfluidic devices, *Lab Chip* 8 (2008) 609–616.

ANEXO A

951 Green Tape™

Thick Film Composition

All values reported here are results of experiments in our laboratories intended to illustrate product performance potential with a given experimental design. They are not intended to represent the product's specifications.

Product Description

951 Green Tape™ is a low-temperature cofired ceramic tape. The 951 system comprises a complete cofireable family of Au and Ag metallizations, buried passives, and encapsulants. 951 is available in multiple thicknesses and is designed for use as an insulating layer in:

- Multichip modules
- Single chip packages
- Ceramic printed wiring boards
- RF modules

The 951C2, 951PT, 951P2 and 951PX products are provided on a base film with improved punching characteristics. Tape performance properties are not affected by base film type.

Product Benefits

When used with compatible metallizations, 951 offers the following benefits:

- Component integration – buried resistors, capacitors, and inductors
- Hermetic packaging
- Low temperature brazing
- Cavities
- High density interconnections
- Cofire processing and refire stability

Processing

Design

For detailed recommendations on use of 951 Green Tape™, see the 951 Green Tape™ Design Guide. For compatible metallizations and their recommended use see the 951 Product Selector Guide.

System Capability

The 951 Green Tape™ system is designed to deliver line and space resolution of 100 μm, via diameters of 100 μm, and maximum layer counts in excess of 100.

Typical Tape Properties

Physical

Unfired Thickness (μm)	50 ± 3 (951C2) 114 ± 8 (951PT/951AT) 165 ± 11 (951P2/951A2) 254 ± 13 (951PX/951AX)
------------------------	---

X, Y Shrinkage (%)	12.7 ± 0.3
Z Shrinkage (%)	15 ± 0.5

TCE(25 to 300°C), ppm/°C	5.8
--------------------------	-----

Density (g/cm³)	3.1
-----------------	-----

Camber, inch/inch	Conforms to setter
-------------------	--------------------

Surface Roughness, μm	<0.34
-----------------------	-------

Thermal Conductivity, W/m-K	3.3
-----------------------------	-----

Flexural Strength¹, MPa	320
-------------------------	-----

Young's Modulus, GPa	120
----------------------	-----

Electrical

Dielectric constant @ 3 GHz	7.8
-----------------------------	-----

Loss Tangent @ 3 GHz	0.006
----------------------	-------

Insulation resistance at 100VDC, Ω	>10 ¹²
------------------------------------	-------------------

Breakdown voltage, V/μm	>1000/25
-------------------------	----------

¹ Four point bend

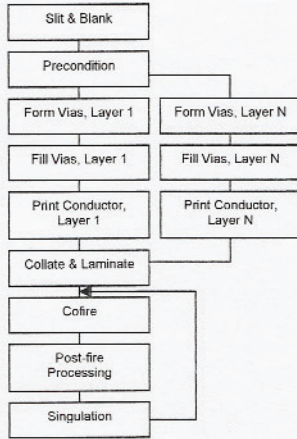
Printing

Following blanking and preconditioning of 951 green sheets, print compatible compositions directly onto unfired 951 Green Tape™ using thick film printing methods and a vacuum stone or other support structure that uniformly distributes vacuum. Follow specific printing and drying recommendations described on individual composition product data sheets.

Inspection

Inspect via, conductor and other prints prior to collation and lamination.

Typical Process Flow



Lamination and Firing

Laminate multiple sheets of 951 Green Tape™ according to processing parameters detailed in the DuPont™ 951 Green Tape™ Design Guide. Recommended parameters for lamination are 3000 psi at 70°C for 10 minutes. Cofire laminates of 951 using the recommended firing profile and a belt or box furnace.

Post-fire Processing

Print compatible compositions onto cofired substrate surface and refire.

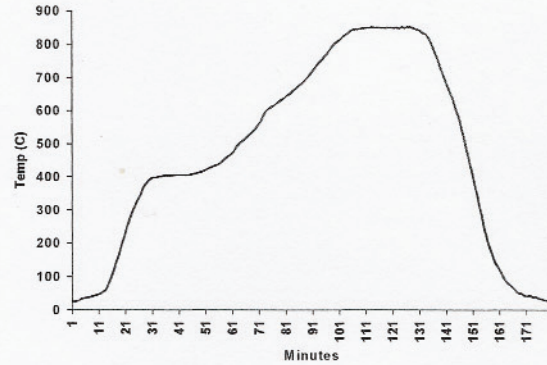
Singulation

Singulate multi-up substrates either in the green state using a hot-knife or after cofire using either a diamond saw (preferred) or laser scribe.

Storage and Shelf Life

Tape rolls, or boxes of sheeted tape, should be stored tightly sealed in a clean, stable

Recommended Firing Profile



environment at room temperature (<25°C). Shelf life of material in unopened containers is six months.

Safety and Handling

DuPont dielectric tapes are intended for use in an industrial environment by trained personnel. Users should comply with all appropriate health and safety regulations regarding storage, handling, and processing of such materials. 951 contains organic solvent and materials. The following precautions should be taken when handling 951:

- Use with adequate ventilation
- Avoid prolonged breathing of vapor
- If contact with skin occurs, wash affected area immediately with soap and water
- Dangerous if swallowed – DO NOT CONSUME.
- Refer to MSDS for additional details.

United States	Europe	Japan
DuPont Microcircuit Materials	DuPont (UK) Limited	DuPont Kabushiki Kaisha
14 T.W. Alexander Drive	DuPont Microcircuit Materials	ARCO Tower
Research Triangle Park, NC 27709	Coldharbour Lane	8-1, Shimomeguro 1-Chome
Tel.: 800-284-3382	Bristol BS16 1QD	Meguro-ku, Tokyo 153-0064
	England	Japan
	Tel.: 44-117-931-1444	Tel.: 81-35-434-6573

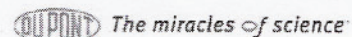
Visit our website at: <http://www.dupont.com/mcm>

The information given herein is based on data believed to be reliable, but DuPont makes no warranties express or implied as to its accuracy and assumes no liability arising out of its use by others. This publication is not to be taken as a license to operate under, or recommendation to infringe, any patent.

Caution: Do Not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement," H-50102

Copyright © 2001 E. I. DuPont de Nemours and Company. All right reserved.

MCM951 (9/03) Printed in U.S.A.



ANEXO B

Microfabrication Technology Library

Oxygen Plasma PDMS Bonding Tutorial

I. Sample Preparation

1. The key to Oxygen plasma bonding is to use clean surfaces.
 - a. wear latex gloves.
2. Do not peel the PDMS off its mold until ready to do the bonding.
3. If bonding PDMS to a glass¹ slide, do not remove the glass slide from its container until ready to do the bonding. Glass slides come pre-cleaned from the manufacturer so avoid touching the slides.
4. If the PDMS or glass needs to be cleaned, use isopropyl alcohol, DI water and nitrogen drying. To clean the glass, use acetone, isopropyl alcohol, DI water and blow dry with nitrogen

II. Bonding

5. The oxygen plasma bonding can be done using a RIE system (e.g. the Oxford in the Microfabrication lab's clean room).



Figure 1 Oxford RIE system

6. Open the etching chamber ('B') and place the glass and PDMS in

the chamber with the surfaces that will be bonded facing up.

7. Close the chamber.
8. Program the recipe given in table I. Start the process.

Oxygen Cleaning Recipe	
O2	60 sccm
Base Pressure	0.3 T
RF power (fwd)	125 W
Time	1 min.

Table 1. Oxygen cleaning recipe

9. Once the recipe has ended, open the chamber and immediately place the PDMS on the glass. There is a window of approx. 15s where the PDMS can be moved while on the glass
10. Press the PDMS on the glass and remove the air bubbles starting in the center of the PDMS and working outward
11. Place a piece of paper (or other material that does not stick to PDMS) on top of the PDMS and press the PDMS and glass together. Apply force (approx 10 lbs.) for 2 min.

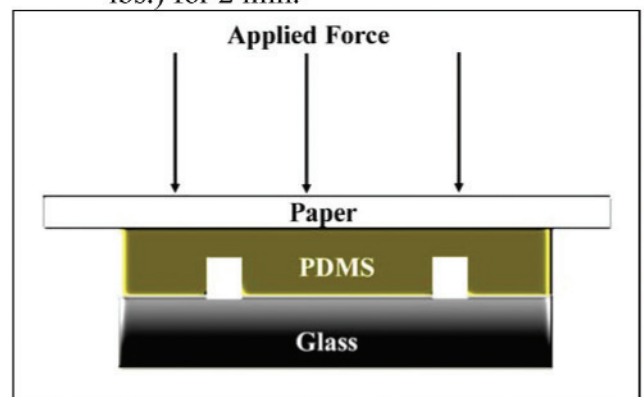


Figure 2 PDMS to Glass Bond

12. This bond is irreversible and the PDMS will tear before it can be removed.

¹ This process can also be used to bond PDMS to silicon, silicon oxide, silicon nitride, quartz, polyethylene, polystyrene (Duffy 1998)