Gustavo Marcati Alexandrino Alves

**Dispositivos micromecânicos para caracterização
de materiais: Instrumentação e análise térmica de
polímeros**

São Paulo

2019

Gustavo Marcati Alexandrino Alves

**Dispositivos micromecânicos para caracterização de
materiais: Instrumentação e análise térmica de polímeros**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Universidade de São Paulo – USP

Escola Politécnica

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Ronaldo D. Mansano

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Alves, Gustavo Marcati Alexandrino

Dispositivos micromecânicos para caracterização de materiais:
Instrumentação e análise térmica de polímeros / G. M. A. Alves -- versão corr. -
São Paulo, 2019.
138 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.MEMS 2.MICROELETRÔNICA 3.BIOMATERIAIS 4.PROPRIEDADES
DOS MATERIAIS I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Agradecimentos

Agradeço à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Departamento de Sistemas Eletrônicos (PSI/POLI/USP) por possibilitar e incentivar que seus funcionários se qualifiquem da melhor maneira possível.

Agradeço a todos do LSI-USP que ajudaram a realização técnica desse trabalho: Ao Prof. Ronaldo Mansano por aceitar orientar essa tese e todo apoio despendido, ao Sr. Nelson Ordonez que ajudou com a usinagem de peças, ao Sr. Alexandre Camponucci que auxiliou com os computadores, ao Sr. Ricardo Rangel que auxiliou com processos de microfabricação, ao Prof. Antonio Seabra e Prof. Sebastião Filho que apoiaram minha ida ao exterior para realizar o estágio.

I would like to thanks Prof. Anja Boisen for accepting me at the Nanoprobes Group and all the valuable mentoring during those 6 months in 2015. I also thanks to Ms. Sanjukta Bose for training me to operate several equipments and discussions about polymers and all the colleagues that made my stay at DTU very pleasant.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro com a implementação da bolsa de doutorado sanduíche.

Agradeço também aos meus amigos pelo apoio e momentos de descontração, aos meus pais, que sempre incentivaram os estudos e à minha família: Raquel, Duque e Juju pelo encorajamento diário e todo apoio.

Resumo

A miniaturização de elementos mecânicos como pontes e vigas por meio de processos de fabricação antes utilizados exclusivamente em microeletrônica, levou ao desenvolvimento de sensores físicos que hoje são onipresentes no dia-dia. Desses elementos, o cantilever, ou viga engastada, é a estrutura mais simples, porém, quando miniaturizado em escala micrométrica, suas propriedades mecânicas como frequência de ressonância e curvatura são muito sensíveis a eventos que ocorrem em sua superfície. Stresses superficiais mínimos, como aqueles gerados pela adsorção de monocamadas na superfície, causam deflexões em uma escala que é facilmente medida com técnicas relativamente simples. Além disso, a frequência de ressonância que é característica da estrutura, é proporcional às mudanças relativas de massa do dispositivo, sendo possível assim, a medida de massa em baixíssimas escalas. Nesse trabalho, estudou-se a utilização do microcantilever como uma plataforma para estudo de materiais, mais especificamente, materiais poliméricos. Depositando-se uma quantidade muito pequena de polímero na superfície de um microcantilever de silício, essa estrutura se curvará devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre os materiais. Medindo-se essa curvatura em função da temperatura, é possível detectar eventos térmicos que esse polímero venha sofrer. Esse efeito foi utilizado para estudar como a absorção de água afeta o evento térmico de transição vítrea do polímero PLGA. Observou-se que essa caracterização é muito mais rápida utilizando microcantilever se comparado às técnicas convencionais, além de ser também, muito sensível às variações de quantidade de água. Para a realização desses estudos, foi desenvolvido um sistema de medidas que utiliza *pick-up* de CDRom, retirada de um leitor comum, para medir a deflexão dos dispositivos. Esse tipo de arranjo é capaz de medir diferenças de nanômetros de deslocamento com um custo mínimo. Explorou-se a capacidade de controle de temperatura e leitura de deslocamento aplicando-se a técnica de modulação de temperatura nos estudos de eventos térmicos do PLGA. Observou-se que a modulação de temperatura é aplicável a esse tipo de medida e resultados muito semelhantes àqueles obtidos com técnicas convencionais são obtidos com uma quantidade muito menor de material. Como essas medidas foram realizadas utilizando sensores comerciais, realizamos a construção de matrizes de cantilevers no laboratório para demonstrar completo desenvolvimento desse tipo de plataforma de sensor. Empregando um polímero fotossensível relativamente novo para o desenvolvimento dessas matrizes, às utilizamos para caracterizações das propriedades mecânicas desse material.

Palavras-chave: MEMS, Ressonadores, Microcantilever, Microfabricação, Análise térmica, Polímero, PLGA, Modulação de temperatura.

Abstract

The miniaturization of mechanical elements such as bridges or beams employing fabrication process previously used exclusively in microelectronics, resulted in the development of ubiquitous physical sensors used today. The cantilever, or single supported beam is the most simple of these structures, but, when miniaturized in the micrometer scale, the properties of the structure are highly dependent on events that takes place in its surface. Minimal superficial stresses like the ones generated by the adsorption of monolayers causes deflection of the structure in a scale that are easily measured by simple techniques. Moreover, the resonant frequency is highly dependent on relative mass changes of the device, making it a very sensitive microbalance. In this work, it was studied the application of microcantilevers as a platform for the study of materials properties, more specifically thermal analysis of polymeric material. When a very small quantity of polymer is deposited in the surface of a silicon microcantilever, the structure will bend due to the mismatch of thermal expansion between the materials. Measuring the beam curvature in function of temperature enables the detection of thermal events suffered by the polymer. This effect was used to measure how the water absorption by the polymer affect the glass transition thermal event of the PLGA polymer. It was observed that this technique is faster if compared to traditional thermal chracterization techniques. To enable those characterizations, it was developed a measurement systems based on CDRom pick-up that can read the nanometer scale cantilever deflection with a minimum cost. The full capabilities of this system was then used to apply temperature modulation to the thermal studies of PLGA, we observed similar responses if compared to traditional approaches but with much less material use. Comercial sensors were used on these characterization, but, to present complet domain of cantilever sensor platform, we developed a fabrication process of polymeric cantilever array at the lab. These arrays were then used to extract mechanical information about the polymer used in its construction.

Keywords: MEMS, Resonators, Microcantilever, Microfabrication, Thermal analysis, polymer, PLGA, Temperature modulation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de um cantilever com espessura t , comprimento L e largura w , representação do efeito bimetalico e representação de um cantilever vibrando no primeiro modo de frequência de ressonância	24
Figura 2 – Cantilever curvado devido a força F gerando um momento fletor M . 28	
Figura 3 – Representação da secção dx e secção transversal de uma viga deformada.	29
Figura 4 – Forças e momentos que agem sobre uma secção dx quando essa traslada em y	30
Figura 5 – 3 primeiros modos de vibração de uma viga com uma extremidade engastada e outra livre (i.e. cantilever).	32
Figura 6 – Representação do esquema de medida que utiliza triangulamento óptico utilizado na maioria dos microscópios AFM.	34
Figura 7 – Esquemático simplificado de um <i>pick-up</i> de CD-ROM e Representação de uma lente com astigmatismo	36
Figura 8 – Curva FES resultante da variação da distância entre um anteparo/disco à lente objetiva.	37
Figura 9 – Esquemático para alimentação em malha fechada analógica do diodo laser, para cálculo analógico do sinal FES e alimentação das bobinas de foco e tracking	38
Figura 10 – Gráfico de potência luminosa, potência elétrica e tensão de saída do circuito leitura do fotodiodo integrado ao laser	40
Figura 11 – Gráfico do deslocamento da lente objetiva versus a tensão que controla a fonte de corrente da Figura 9c)	41
Figura 12 – Gráfico do sinal de erro de foco (FES) em função do deslocamento da lente. Observa-se que a região linear de deslocamento é da ordem de $8\mu\text{m}$ Fonte: Autor.	42
Figura 13 – a) Desenho utilizado para usinagem convencional da célula de fluxo; b) Visão explodida da célula de fluxo.	44
Figura 14 – Foto da célula de fluxo	45

Figura 15 – Esquemático de funcionamento da instrumentação de controle de temperatura.	46
Figura 16 – Típica resposta à um degrau de 2°C no <i>setpoint</i> de controle da temperatura. <i>Settling time</i> é da ordem de 2 minutos. Fonte: Autor.	47
Figura 17 – Gráfico da resposta do sensor de umidade à 50 sccm de gás umidificado em diversas proporções.	48
Figura 18 – Gráfico da resposta de um cantilever de silício a um aumento de 3 °C para comparação da leitura de deflexão em malha aberta e fechada.	50
Figura 19 – Gráfico da resposta da leitura simultânea de 8 cantileveres a uma variação de temperatura de 2 °C (pontilhado).	51
Figura 20 – Gráfico do FFT do sinal FES para um cantilever de silício com atuação do piezoelétrico para valores de 3 KHz até 8 KHz em 0,2 segundos.	52
Figura 21 – Esquemático para leitura da frequência de ressonância utilizando filtro passa-alta, amplificador e osciloscópio.	53
Figura 22 – Gráfico da varredura de frequência com diferentes tensões de excitação para medida da frequência de ressonância do primeiro modo de vibração de um cantilever de Si.	54
Figura 23 – Resposta da frequência de ressonância (pontilhado) de um cantilever de Si à um aumento de 10 à 90% na umidade relativa (linha) medido em malha fechada.	54
Figura 24 – Diferença de fase em função da frequência medido a 10 e 90% de umidade relativa ao redor da frequência de ressonância.	56
Figura 25 – Esquema para medida simultânea de modos de vibração superiores.	57
Figura 26 – Amplitude e fase dos 3 primeiros modos de vibração em função da distância da ponta suspensa de um cantilever de Si.	59
Figura 27 – Exemplo de curva DSC com os eventos térmicos mais comuns. .	63
Figura 28 – a)Exemplo da extração de T_g de um polímero utilizando a deflexão estática de um cantilever coberto com poliestireno; b) Representação do comportamento da frequência de ressonância . Fonte: Adaptado para representar as medidas de realizadas por Jung <i>et al.</i>	65
Figura 29 – Imagem AFM (acima) e imagem de microscopia óptica dos dispositivos cobertos de com PLGA.	68
Figura 30 – Deflexão diferencial para 6 dispositivos (2 referências) com uma varredura de temperatura de 38 °C a 53 °C.	69
Figura 31 – Visão geral do experimento: perfil de temperatura e <i>setpoint</i> de umidade para estudo da T_g versus umidade do polímero PLGA. A temperatura é varrida linearmente de 25 a 50 °C à uma taxa de 2 °C min ⁻¹ . Durante as rampas de temperatura um período de 10 min é respeitado para estabilização. Fonte: Autor	70
Figura 32 – Perfil de temperatura e <i>setpoint</i> de umidade para estudo da T_g versus umidade do polímero PLGA.	71

Figura 33 – Gráfico de deflexão do cantilever coberto com PLGA em função da temperatura para várias condições de umidade.	72
Figura 34 – Gráfico de frequência de ressonância e deflexão do cantilever coberto com PLGA versus tempo para degraus de umidade variando de 10 a 70%.	74
Figura 35 – Medida da secção transversal do filme de PLGA depositado sobre o cantilever para medida da área de secção transversal.	75
Figura 36 – Frequência de ressonância versus atividade da água.	76
Figura 37 – Tg da mistura água e PLGA em função da fração de água no polímero.	77
Figura 38 – Perfil de temperatura para aplicação de modulação de temperatura na análise térmica nanomecânica e curva de deflexão resultante para um cantilever de Si coberto com PLGA. Fonte: Autor . . .	81
Figura 39 – Sinal da Figura 38 filtrado para obtenção do sinal modulado de temperatura e deflexão.	82
Figura 40 – Gráfico da sensibilidade de deflexão a temperatura para o cantilever coberto com PLGA à 50% de U.R.	83
Figura 41 – Perfil de temperatura utilizado nos experimentos para medida do efeito de envelhecimento físico na curva de TM-NTA.	84
Figura 42 – Deflexão média para vários tempos de envelhecimento.	84
Figura 43 – Gráfico do sinal não reversível (aquecimento linear) da sensibilidade de deflexão à temperatura para vários tempos de envelhecimento.	85
Figura 44 – Gráfico do sinal reversível da sensibilidade de deflexão à temperatura para vários tempos de envelhecimento.	86
Figura 45 – T_g medido utilizando o sinal de deflexão, conforme descrito por Jung <i>et al.</i> e utilizando o sinal reversível como descrito nesse trabalho.	87
Figura 46 – Integral do pico do sinal reversível da Figura 43 em função do tempo de envelhecimento.	88
Figura 47 – Fluxo de processo para fabricação de matrizes de cantileveres poliméricos.	92
Figura 48 – Três máscaras utilizadas nesse processo.	93
Figura 49 – Imagens de microscopia óptica da evolução da corrosão anisotrópica do silício com TMAH.	94
Figura 50 – Comparação entre método de indentação e flexão de cantilever. .	96
Figura 51 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias forças.	97
Figura 52 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias velocidades de varredura da ponta e 24,5 μ N de força.	98

Figura 53 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias forças aplicadas pelo perfilômetro.	99
Figura 54 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro para uma força de $9,8 \mu\text{N}$	100
Figura 55 – Distribuição das medidas de módulos de elasticidade em função da força aplicada	101
Figura 56 – Foto dos <i>chips</i> testados nessa sessão.	102
Figura 57 – Amplitude de vibração <i>versus</i> frequência de excitação para diferentes dimensões de comprimento L em um mesmo <i>chip</i>	103
Figura 58 – Gráfico de Frequência de ressonância e fator de qualidade <i>versus</i> comprimento nominal do dispositivo.	104
Figura 59 – Gráfico de Frequência de ressonância e fator de qualidade <i>versus</i> largura nominal do dispositivo.	105
Figura 60 – Medida de T_g para umidade relativa variando 1% entre as linhas.	128
Figura 61 – Gráfico do sinal FES <i>versus</i> o deslocamento da lente objetiva para um cantilever coberto com PLGA	129
Figura 62 – Medida de T_g para umidade relativa variando 1% entre as linhas.	130
Figura 63 – Medida de T_g consecutivas para a mesma condição.	131
Figura 64 – Painel do programa LabView para extração da T_g utilizando a norma ASTM 1356-98.	132
Figura 65 – Diagrama para extração de T_g conforme a norma ASTM 1256-98.	133
Figura 66 – Fluxo de processo para o fotorresiste Protek-PSB	136

Lista de tabelas

Tabela 1 – Dimensões dos cantileveres nos 6 diferentes tipos de <i>chips</i>	93
--	----

Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Microscópio de força atômica
ADC	Conversor analógico-digital
DAC	Conversor digital-analógico
DRIE	Corrosão profunda à plasma reativo
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
FES	Sinal de erro de foco
FFT	Transformada rápida de Fourier
GPIB	Barramento de interface com propósito geral
KOH	Hidróxido de potássio
LPCVD	Deposição em fase vapor a baixa pressão
MFC	Controlador de fluxo mássico
MEMS	Sistemas microeletromecânicos
PLL	<i>Loop</i> de controle por fase
PID	Controlador proporcional-integral-diferencial
PDMS	Polidimetilsiloxano
PMMA	Polimetilmetacrilato
PLGA	Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PSD	Detector sensível a posição
QCM	Microbalança a cristal de quartzo
TMAH	Tetrametilhidroxido de amônia

TMDSC	Calorimetria diferencial com temperatura modulada
TMDIL	Dilatometria com temperatura modulada

Lista de símbolos

κ	Curvatura
α	Raio de curvatura
σ	Stress
ϵ	Deformação
v	Deflexão
Q	Força de cisalhamento
M	Momento fletor
K	Rigidez da viga
E	Módulo de elasticidade
I	Momento de inércia
W, L, t	Largura, comprimento e espessura da viga
w	Frequência angular
f	Frequência
ρ	Densidade
T_g	Temperatura de transição vítrea
Q	Fator de qualidade
ϕ	Fração de massa
a_w	Atividade da água
τ	Tempo de relaxamento médio
t	Tempo de envelhecimento
ΔH	Entalpia de relaxamento

Sumário

Introdução	23
1	TEORIA DE VIGAS 27
1.1	Equação estática de uma viga 27
1.2	Equação dinâmica da viga 30
I	PLATAFORMA DE MEDIDAS 33
2	SISTEMAS DE MEDIDAS DE DESLOCAMENTO EM ESCALA NANOMÉTRICA 34
2.1	Sistema de astigmatismo óptico 35
2.2	Desenvolvimento e caracterização de um sistema de astigmatismo 37
2.2.1	Caracterização 39
3	INSTRUMENTAÇÃO PARA CONTROLE DE VARIÁVEIS . . . 43
3.1	Célula de fluxo 43
3.2	Controle de temperatura 45
3.3	Controle de umidade 47
4	MODOS DE MEDIDAS 49
4.1	Deflexão estática 49
4.2	Frequência de ressonância 51
4.3	Frequência de ressonância multimodos 56
4.4	Conclusão parcial 60
II	APLICAÇÕES EM CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS 61
5	MICROMECAÂNICA PARA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS 62
5.1	Técnicas convencionais de análise térmica de materiais e a transição vítrea 62
5.2	Dispositivos micromecânicos na caracterização térmica de polímeros 64

6	UTILIZANDO MICROCANTILEVER PARA MEDIR PLASTI- CIZAÇÃO DO PLGA	66
6.1	<i>Spray-coating</i> PLGA sobre arrays de cantilevers	67
6.2	Extração de T_g utilizando a deflexão estática diferencial	68
6.3	Extração de T_g do PLGA em função da atividade d'água	70
6.4	Medida da sorção de água utilizando a frequência de ressonância	73
6.5	Conclusão parcial	78
7	MODULAÇÃO DE TEMPERATURA NA ANÁLISE TÉRMICA NANOMECÂNICA	79
7.1	Efeito da modulação de temperatura na curva de deflexão	80
7.2	Estudo do envelhecimento físico do PLGA utilizando TM-NTA	83
7.3	Conclusão parcial	88
III	MICROFABRICAÇÃO	89
8	FABRICAÇÃO DE MATRIZES DE MICROCANTILEVER PO- LIMÉRICOS	90
8.1	Fluxo de processo	91
9	CARACTERIZAÇÃO	95
9.1	Medida do módulo de elasticidade por flexão de cantilever: In- trodução	95
9.2	Efeito de diferentes forças e velocidades de varredura na defle- xão do cantilever de Protek-PSB	97
9.3	Extração do módulo de elasticidade do Protek-PSB	98
9.4	Caracterização dinâmica dos dispositivos fabricados	101
9.5	Conclusão parcial	105
	REFERÊNCIAS	108

APÊNDICES 127

APÊNDICE A	–	CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE TEMPERATURA	128
APÊNDICE B	–	VERIFICAÇÃO DO SINAL FES PARA DIFEREN- TES ÂNGULOS DE DEFLEXÃO	129
APÊNDICE C	–	AVALIAÇÃO DA RESOLUÇÃO E REPETIBILIDADE DA MEDIDA DE T_g	130
APÊNDICE D	–	PROGRAMA PARA EXTRAÇÃO DE T_g VIA ASTM 1356-98	132

ANEXOS

135

ANEXO A	–	FLUXO DE PROCESSO DO PROTEK-PSB	136
----------------	----------	--	------------

Introdução

O avanço da microeletrônica possibilitou o desenvolvimento de dispositivos além daqueles que aproveitam somente as propriedades elétricas dos materiais. Com a miniaturização de elementos mecânicos como vigas engastadas e membranas, os dispositivos micromecânicos ou microeletromecânicos (MEMS) mostraram que os sensores podem ser pequenos e sensíveis de maneira a se tornarem ubíquos em nosso dia-dia.

Se classificado por sua complexidade de fabricação/operação, o microcantilever é um dos dispositivos micromecânicos mais simples, pois, trata-se somente de uma viga engastada em uma das extremidades conforme mostrado na Figura 1. Apesar da aparente simplicidade, esse dispositivo foi estudado por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo, sendo publicados inúmeros artigos de revisão sobre o tema [1–10].

A utilização desta estrutura como sensor tem origem no desenvolvimento do microscópio de força atômica (AFM) em 1986 [11]. Nesse tipo de microscópio, um microcantilever com uma agulha na ponta é utilizado como sonda que varre a superfície da amostra para registrar a sua topografia em escala submicrométrica. No meio da década de 90, começou a explorar-se o uso do microcantilever como sensor físico e químico, possivelmente motivado por efeitos da interação desse dispositivo com vapores e variações de temperatura que causavam artefatos nas imagens AFM [12].

A partir desses artefatos, observou-se que essa microestrutura é sensível ao efeito bimetalico. Dois materiais com diferentes coeficientes de dilatação, quando em contato se deformam de maneira díspar, gerando stresses que podem curvar a estrutura. Além disso, demonstrou-se que medindo variações na frequência de ressonância do cantilever, era possível estimar a massa de água depositada na superfície devido à adsorção de vapor de água. A alta sensibilidade a esses dois efeitos: deflexão gerada por pequenos stresses superficiais e mudança da frequência de ressonância produto de uma pequena variação de massa, fazem com que seja possível medir efeitos em escalas em que antes não era possível com nenhum equipamento [1].

Diversas aplicações para esses dispositivos foram exploradas desde a obser-

Figura 1 – **Esquerda:** Representação de um cantilever com espessura t , comprimento L e largura w . **Meio:** Representação do efeito bimetalico onde um filme fino depositado no cantilever (em amarelo) curva a estrutura pois os materiais tem coeficientes de expansão diferentes. **Direita:** Representação de um cantilever vibrando no primeiro modo de frequência de ressonância: a frequência depende da massa e características dos materiais. Fonte: Autor

vação desses efeitos. Na área de ciências biológicas e diagnóstico, a potencialidade foi observada inicialmente no ano de 2000, onde o stress superficial induzido bioquimicamente pela hibridização de DNA, possibilitou a transdução de reconhecimento molecular em resposta nanomecânica do cantilever [13]. Esse resultado foi fonte para muitos outros estudos baseados no reconhecimento de moléculas biológicas específicas, como por exemplo, proteínas em antígenos para detecção das mais variadas doenças, enzimas e biomarcadores [6, 9, 14].

Como sensores físicos essas estruturas também apresentam diversas aplicações como, por exemplo, sensores de calor [15, 16], de viscosidade [17, 18], como microfone [19] e como nariz eletrônico [20, 21]. Uma aplicação emergente é a realização de espectrometria de massa [22–24] utilizando as propriedades dinâmicas do cantilever. Possibilitando além de medir a massa de partículas que atingem o cantilever, como também, estimar a posição, a distribuição de massa no dispositivo [25] como também, a rigidez dessas partículas [26, 27].

A caracterização de materiais utilizados em MEMS é um importante tópico pesquisado desde o começo do seu desenvolvimento, pois, medir características de filmes finos é deveras mais complicado do que medir materiais *bulk* [28]. Devido às pequenas dimensões envolvidas, os equipamentos tradicionais não são apropriados para essa escala, além disso, as propriedades de filmes finos muitas vezes divergem daquelas de materiais *bulk*. Assim, diversos métodos e estruturas micrométricas foram desenvolvidas para a caracterização dos materiais utilizados nessa tecnologia [29].

A frequência de ressonância de uma viga engastada depende tanto das dimensões, como das propriedades mecânicas do material no qual é construído. Assim, estruturas do tipo cantilever são umas das principais utilizadas para caracterização de propriedades mecânicas de filmes finos [1]. Quando um material é depositado na

superfície de um cantilever, sua deflexão e frequência dependem, além das propriedades mecânicas, também das propriedades térmicas dos materiais envolvidos. Isso possibilitou que esses dispositivos passassem de corpo de teste, onde é necessário que o dispositivo seja construído com o material a ser testado, para plataforma de teste, onde diferentes materiais podem ser depositados na superfície de um cantilever com propriedades mecânicas e térmicas conhecidas para assim ter suas propriedades mensuradas.

Dessa maneira, amplia-se a aplicação desses dispositivos para além de materiais utilizados em microeletrônica. Muitos tipos de polímeros e outros materiais que são utilizados também na forma de filme fino, podem ter suas propriedades medidas com esses dispositivos. Essa tese trata em sua maior parte da utilização de microcantileveres como plataforma de testes para análises térmicas e mecânicas de materiais poliméricos, além de toda a instrumentação que é necessária para isso.

Objetivos e justificativas

Como exposto na introdução, sensores do tipo microcantilever são versáteis, podendo ser utilizados em uma grande gama de aplicações. Além disso, é um dispositivo simples de ser construído utilizando processos de microfabricação. Assim, é justificável do ponto de vista acadêmico, estudo, desenvolvimento e domínio dessa tecnologia, pois, da mesma maneira que muitas aplicações já foram estudadas, muitas outras ainda podem ser desenvolvidas. Independente da aplicação, é necessário o desenvolvimento de um sistema de leitura do deslocamento de dispositivos micromecânicos, com resolução suficiente e baixo custo, que permita com que os dispositivos sejam medidos, sendo esse um dos objetivos primários da tese.

Em se tratando de aplicações, a caracterização térmica de filmes poliméricos com dispositivos micromecânicos é tema notório na bibliografia nos últimos anos [30–34]. O principal motivador desses estudos é o fato de que as técnicas tradicionais de caracterização térmica, como calorimetria diferencial, não são sensíveis o bastante para estudo de filmes finos, pois, a pequena quantidade de material limita a sensibilidade. A medida da temperatura de transições térmicas é importante, pois, a transição vítrea, que é a mais importante transição térmica, define a aplicação de dado polímero [35]. Assim, os fatos citados, aliados com o crescente uso de filmes poliméricos [36], mostram que há uma demanda por novas técnicas de caracterização, justificando-se dessa maneira a aplicação em caracterização térmica de polímeros como outro objetivo primário dessa tese.

Matrizes com vários cantileveres em um *chip* são disponíveis comercialmente em 2018 [37], assim, é possível utilizar essas matrizes comerciais que têm ótimas características de reprodutibilidade para as medidas. Esses dispositivos são construídos normalmente utilizando processos de corrosão a plasma profunda (DRIE) e lâminas de silício sobre isolante (SOI). O Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), onde essa tese foi desenvolvida, tem as capacidades necessárias para construção desse

tipo de *chip*, porém, o desenvolvimento do processo de fabricação de dispositivos com as características de reprodutibilidade de dimensões e rendimento por *wafer* pode ter altos custos devido às iterações de máscaras, preço do *wafer* SOI que é elevado, além do desenvolvimento de um processo de corrosão profunda. A fabricação de dispositivos micromecânicos no laboratório, então, é um objetivo secundário a ser realizado nessa tese, porém, necessário para demonstrar completo domínio da tecnologia.

Organização do texto

O texto foi dividido em três partes: Na primeira parte mostramos o princípio de funcionamento da plataforma de medida, seu desenvolvimento e caracterização. Na segunda parte, que é baseada em dois artigos publicados em periódicos [38, 39], é descrita a aplicação desse sistema para medida de propriedades térmicas de polímeros depositados na superfície de matrizes comerciais e medidos no laboratório. Na terceira parte, é descrito um processo de fabricação de matrizes de dispositivos micromecânicos no laboratório e sua utilização como corpo de prova para extração de propriedades mecânicas do material no qual foi construído. Essa parte é baseada em um artigo de conferência [40]. Alguns conceitos e bibliografia que são pertinentes somente àquele capítulo são descritos no início de cada um deles, enquanto a teoria das vigas, que é fundamental para a aplicação desses sensores, é apresentada a seguir.

Teoria de vigas

Uma viga é definida como um objeto que tem uma de suas dimensões muito maior que as outras duas. Um microcantilever, por exemplo, é uma viga [41]. O objetivo desse capítulo é introduzir a teoria básica que descreve matematicamente o comportamento de uma viga mecânica¹. As equações derivadas aqui são utilizadas para, por exemplo, modelar qual a deflexão de cada parte do cantilever ao aplicar uma força em sua ponta (i.e. rigidez da viga), ou prever qual será sua frequência de ressonância com base em suas dimensões e material, ou seja, são equações de fundamental importância para esse trabalho. A teoria mostrada aqui tem como requisito o entendimento dos conceitos básicos da mecânica dos materiais, como módulo de elasticidade, deformação relativa e elasticidade linear.

1.1 Equação estática de uma viga

Ao aplicarmos uma força F em um cantilever no qual a ponta engastada está na origem de um plano xy , conforme a Figura 2, observa-se que essa viga irá curvar. Uma primeira simplificação do modelo de vigas, é que a deformação da estrutura deve ocorrer somente no plano xy . Como esse é o plano da maior dimensão do cantilever, conseqüentemente, a rigidez da estrutura é muito menor para deformações nesse plano.

O conceito central na teoria de vigas é a relação entre curvatura e momento fletor. A curvatura κ de uma viga é definida de maneira na qual a viga curvada é dividido em arcos com seções infinitesimais ds onde cada uma dessas seções tem um ângulo $d\theta$ e raio de curvatura α associados. Assim, a curvatura dada por $\kappa = 1/\alpha$ é maior caso a força F aumente, pois assim, o raio de curvatura diminui. Por geometria a curvatura também é relacionada à ds por $\kappa = d\theta/ds$. Caso a deflexão seja pequena, é possível aproximar ds por dx , resultando em $\kappa = d\theta/dx$.

Para relacionar a curvatura com o momento de fletor M gerado ao aplicar a força F é necessário recorrer à deformação que a seção dx sofre ao curvar a

¹ Essa seção onde é obtida a equação diferencial da viga é largamente baseada no livro *Mechanics of Materials* [42].

Figura 2 – Cantilever curvado devido a força F gerando um momento fletor M . A viga é dividida em seções ds na forma de arcos com raio de curvatura α . Fonte: Baseado em [42]

viga. Uma teoria fundamental é a de que as seções transversais da viga quando curvada, se mantenham planas, em um ângulo de 90° em relação ao eixo neutro $a-a'$, conforme a Figura 3. Essa simplificação facilita o cálculo, pois assim, tanto o stress σ_x na direção x gerado na seção transversal como a deformação relativa sofrida em x (ϵ_x) variam linearmente na direção y .

Um resultado dessa simplificação é a de que no eixo neutro $a - a'$, não há deformação. Assim, caso o cantilever esteja curvado conforme a Figura 2, acima do eixo neutro o stress é compressivo e abaixo é tensivo. Conforme a Figura 3, a nova dimensão L da seção dx a uma distância y do eixo neutro é dada pelo arco de ângulo $d\theta$ e raio $(\alpha - y)$. Assim, $L = (\alpha - y)d\theta$. A deformação relativa dada por $\epsilon_x = (L - dx)/dx$ resulta em $\epsilon_x = -\kappa y$, após substituir $d\theta$ por dx/α . Como estamos tratando de materiais no linearmente elásticos, vale a lei de Hooke onde a deformação é proporcional ao stress aplicado, ou $\sigma_x = E\epsilon_x$ onde E é o módulo de elasticidade do material, substituindo, obtém-se a Equação 1.

$$\sigma_x = -E\kappa y \quad (1)$$

A seção transversal da viga estará então, sujeita a um momento M com eixo de rotação dado pelo eixo neutro $a-a'$, conforme a Figura 3. Esse momento M é dado pela somatória dos momentos atuando sobre cada elemento de área dA , ou seja $M = \int_A \sigma_x y dA$, substituindo a Equação 1 obtém-se a relação momento-curvatura de uma viga dada pela Equação 2.

$$M = \kappa EI \quad (2)$$

Onde I é dado por $I = \int_A y^2 dy$, onde I é chamado segundo momento de inércia. Para uma viga de seção transversal retangular como da Figura 3, $I = wt^3/12$. Após obtenção da relação momento-curvatura, é necessário obter uma relação entre curvatura e deflexão para somente após, ser possível a obtenção de uma relação deflexão-momento. Observando a Figura 2 é possível provar geometricamente que

Figura 3 – **Esquerda:** Representação da deformação da secção dx sofrida pela viga ao ser curvada. A linha $a-a'$ representa o eixo neutro onde não há deformação. **À direita:** Secção transversal de uma viga retangular com largura w e espessura t . dA é área elementar distante y do eixo neutro. É importante notar que as deformações mostradas nessa figura são exageradas de forma a ilustrar melhor o conceito. Fonte: Autor.

$\tan(\theta) = dv/dx$, fazendo uma aproximação de $\theta \approx \tan(\theta)$ têm-se que $d\theta/dx = d^2v/dx^2$ resultando na relação curvatura-deflexão dada por $\kappa = d^2v/dx^2$. Em conjunto com a Equação 2 é possível assim, obter a relação momento-deflexão que é a equação diferencial da viga, dada pela Equação 3.

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{M}{EI} \quad (3)$$

A Equação 3 é utilizada para prever as deflexões em caso estático, caso alguma carga seja aplicada à estrutura. Por exemplo, a estrutura do tipo cantilever presente na Figura 2 com força pontual F na ponta livre, comprimento L , largura w e espessura t , pode ser resolvida em relação ao momento fletor dado nesse caso por $M = F(L-x)$, substituindo na Figura 2 e integrando duas vezes obtém-se que a deflexão v em qualquer ponto x da estrutura é dado por $v(x) = (FLx^2/2EI) - (Fx^3/6EI)$.

A Equação 3 é utilizada para pequenas deflexões, para deflexões em maiores escalas, a aproximação $\theta \approx \tan(\theta)$ não é válida. Assim, deve-se usar a expressão completa onde $\kappa = d(\arctan(v'))/dx$, resultando assim na Equação 4.

$$\kappa = \frac{\frac{d^2v}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dv}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

1.2 Equação dinâmica da viga

A equação de movimento de uma viga ² pode ser obtida a partir das equações de equilíbrio do elemento dx que está trasladando na direção y . Nesse caso aplicando a segunda lei de Newton têm-se que a massa da secção dx dada por $\rho A dx$ vezes a aceleração da secção dx é igual a força efetiva na secção: $F = \rho A dx \frac{d^2 v}{dt^2}$.

Figura 4 — Forças e momentos que agem sobre uma secção dx quando essa traslada em y .

Conforme a Figura 4 a força que age sobre a secção dx são as forças de cisalhamento Q e $Q + dQ$ que são aplicadas nas secções dx vizinhas e que sustentam a viga inteira. No equilíbrio obtém-se então a Equação 5.

$$\rho A \frac{d^2 v}{dt^2} = \frac{dQ}{dx} \quad (5)$$

Obtendo-se o equilíbrio de momentos na secção transversal, dado pela soma dos momentos fletores M e $M + dM$ e os momentos devidos às forças de cisalhamento agindo sobre o ponto O : $Q dx/2$ e $(Q + dQ) dx/2$, obtém-se que a variação de momento fletor em x é igual à força de cisalhamento, ou: $Q = \frac{dM}{dx}$. Inserindo Q na equação de equilíbrio de forças, Equação 5 e substituindo o momento fletor M pela equação diferencial da viga, Equação 3 obtida na sessão anterior, obtém-se a equação de dinâmica da viga, dada pela Equação 6.

$$\rho A \frac{d^2 v}{dt^2} = -EI \frac{d^4 v}{dx^4} \quad (6)$$

Essa equação diferencial pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis, onde a deflexão em função do espaço e tempo é o produto de duas funções: $v(x, t) = \phi(x)T(t)$. Substituindo na equação diferencial da Equação 6 obtém-se duas equações diferenciais, uma em função do tempo e outra em função da coordenada x , no qual, a única possibilidade de ambas serem satisfeitas é por meio de uma constante w^2 , conforme Equação 7.

$$\frac{d^2 T(t)}{dt^2} \frac{1}{T(t)} = w^2 \quad (7)$$

A Equação 7 tem a mesma forma de um oscilador harmônico com frequência w , assim, a mesma solução é válida para essa equação: $T(t) = \text{sen}(wt + \theta)$. Resultando

² Essa seção onde é obtida a equação dinâmica da viga é largamente baseada no livro *Vibration of Structures and Machines* [43], no livro *Structural Vibrations* [44] e no artigo [1].

na função solução $v(x, t) = \phi(x)\text{sen}(wt + \theta)$, onde cada ponto no cantilever realiza um movimento harmônico com frequência w enquanto a amplitude do movimento é dada pela função $\phi(x)$. Substituindo $v(x, t)$ na Equação 6, obtém-se a Equação 8 que tem somente termos em função de x e w .

$$\phi(x)\beta^4 = \frac{d^4\phi(x)}{dx^4} \quad (8)$$

Onde $\beta^4 = \rho A w^2 / EI$. A Equação 8 é uma equação diferencial de 4º ordem com várias soluções gerais, para uma solução única seriam necessárias pelo menos 4 condições de contorno, onde a solução particular seria dada por uma combinação linear de 4 soluções gerais, conforme a Equação 9, onde os coeficientes de peso de cada solução são calculados por meio das condições de contorno.

$$\phi(x) = C_1 \cos(\beta x) + C_2 \text{sen}(\beta x) + C_3 \cosh(\beta x) + C_4 \sinh(\beta x) \quad (9)$$

Onde $C_{1,2,3,4}$, são coeficientes a serem determinados pelas condições de contorno. Aplicando a primeira condição de contorno $\phi(0) = 0$, (i.e. base do cantilever não move), temos que $C_1 = -C_3$, da segunda condição de contorno $d\phi(0)/dx = 0$ (i.e. cantilever se mantém horizontal na base) obtém-se que $C_2 = -C_4$. Utilizando a terceira e quarta condições de contorno, $d^2\phi(L)/dx^2 = 0$ e $d^3\phi(L)/dx^3 = 0$ (i.e. na ponta livre o momento fletor e a força de cisalhamento são zero) obtém-se a Equação 10.

$$\cos(\beta L) \cosh(\beta L) = -1 \quad (10)$$

Somente alguns valores de βL satisfazem a Equação 10, podendo ser obtidos numericamente ou graficamente, assim, os três primeiros são: $\lambda_1 = (\beta L_1) = 1,8751$; $\lambda_2 = 4,6941$; $\lambda_3 = 7,8548$. Igualando λ_n/L em $\beta^4 = \rho A w^2 / EI$ obtém-se a Equação 11.

$$w = \frac{\lambda_n^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (11)$$

A Equação 11 é a expressão para a frequência de vibração natural do cantilever, ou seja, mesmo que nenhuma força seja aplicada à estrutura, essa deverá se movimentar com a frequência w , caso nenhum efeito de amortecimento esteja presente. Essa equação é muito similar à equação do oscilador harmônico ($w = \sqrt{K_{eff}/m_{eff}}$), assim, é comum simplificar a dinâmica de vibração da viga utilizando massa efetiva e rigidez efetiva do oscilador calculados pela Equação 11.

Utilizando 3 condições de contorno ao invés de 4 e aplicando na Equação 9 é possível obter a função $\phi(x)$ em função de x e de uma constante A_n , dada pela Equação 12.

$$\phi_n(x) = A_n \left((\text{sen}(\beta x) - \sinh(\beta x)) - \left(\frac{-\cos(\beta L) - \cosh(\beta L)}{\text{sen}(\beta L) - \sinh(\beta L)} \right) (\cos(\beta x) - \cosh(\beta x)) \right) \quad (12)$$

Como resultado dessa equação de $\phi(x)$, observa-se que a amplitude vibração harmônica com frequência w terá amplitude que varia no eixo x da viga conforme a

Figura 5 – 3 primeiros modos de vibração de uma viga com uma extremidade engastada e outra livre (i.e. cantilever). O modelo dos modos de vibração é dado pela Equação 12. Essa equação foi obtida separando a equação dinâmica da viga em duas partes, uma que depende do tempo e outra que têm informação da amplitude espacial da vibração. Os pontos em que a amplitude é zero são os chamados pontos nodais. Fonte: Autor.

Equação 12. Na Figura 5 é possível observar um gráfico de $\phi(x)$ para os 3 primeiros valores de λ_n . Observa-se que para $n > 1$ e em determinados pontos a amplitude é nula, sendo essas regiões chamados pontos nodais, o número de pontos nodais aumentam conforme aumenta a frequência do modo.

O movimento da viga é uma combinação linear dos modos vibrando cada um em sua frequência, conforme a Equação 13. A constante A_n é o peso que cada modo tem no movimento final. Essa constante é obtida por meio da deflexão da viga $v(x, 0)$ e velocidade inicial. Para uma condição inicial de velocidade inicial nula o termo $T(t)=1$, assim, o coeficiente A_n pode ser resolvido por meio da série generalizada de Fourier, resultando na Equação 14. Uma condição inicial pode ser dada por uma força agindo na ponta e sendo retirada, assim, a deflexão inicial é dada por $v(x, 0) = (FLx^2/2EI) - (Fx^3/6EI)$, inserindo na Equação 14 junto com Equação 12 para os três primeiros modos, obtém-se que, o primeiro modo participa com 97% do movimento enquanto o segundo e terceiro com 2,88 % e 0,11 % respectivamente.

$$v(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \phi_n(x) T(t) \quad (13)$$

$$A_n = \frac{\int_0^L v(x, 0) \phi_n(x) dx}{\int_0^L \phi_n(x)^2 dx} \quad (14)$$

Parte I

Plataforma de medidas

Sistemas de medidas de deslocamento em escala nanométrica

A capacidade de transduzir stress superficial em deflexão e adição de massa em mudança de frequência de ressonância é uma propriedade intrínseca da microestrutura. Assim, realizar a transdução de stress superficial e diferença massa em sinais elétricos, depende diretamente de quanto bem e rápido conseguimos medir o deslocamento do dispositivo. Em aplicações biológicas como diagnóstico, por exemplo, a deflexão a ser medida é da ordem de dezenas de nanômetros [9], assim, é necessário que a resolução do sistema seja menor que 1 nm.

As técnicas utilizadas para detecção do deslocamento podem ser divididas basicamente em duas: ópticas e elétricas [1]. As técnicas elétricas são aquelas em que elementos elétricos são incorporados a viga e que transduzem o comportamento mecânico em sinais elétricos como, por exemplo, a incorporação de piezoresistores,

Figura 6 – Representação do esquema de medida que utiliza triangulamento óptico utilizado na maioria dos microscópios AFM. O laser é refletido em um detetor sensível à posição (PSD - *position sensitive detector*) onde a posição do *spot* de laser refletido na superfície é transduzido em sinais elétricos. Fonte: Autor.

materiais piezelétricos e também via leitura da capacitância entre cantilever e substrato. Por outro lado, as técnicas ópticas utilizam a reflexão de luz, normalmente de um laser, na superfície do dispositivo para medir seu deslocamento. A técnica óptica mais utilizada é a do triangulamento óptico, conforme Figura 6, onde um laser é focado na ponta do cantilever sendo refletido sobre um sensor de posição. Essa técnica é bastante aplicada, pois, tem grande simplicidade e foi amplamente utilizada nos microscópios de varredura por sonda. Outras técnicas ópticas que merecem destaque são, por exemplo, a interferometria por fibra óptica [45] ou velocimetria via efeito doppler [46], sendo essas utilizadas em menor escala.

Enquanto métodos elétricos permitem sistemas mais compactos e simples, geralmente produzem sinais mais ruidosos, o que limita a precisão. Sistemas ópticos são maiores e mais complexos, porém, geralmente geram sinais com menores níveis de ruído, consequentemente com maior precisão. Outra desvantagem dos sistemas ópticos já citados, como a triangulação, está na impossibilidade de leitura simultânea de vários dispositivos.

A leitura do deslocamento de várias vigas simultaneamente possibilita que efeitos secundários como, por exemplo, ruídos mecânicos ou *drift* devido a temperatura sejam eliminados por meio da leitura diferencial. A leitura diferencial aumenta de tal forma a precisão que todos os trabalhos atuais mostram diretamente a deflexão diferencial. Um dos primeiros sistemas de leitura a possibilitar a leitura diferencial utilizou lasers de cavidade (VCSEL), que são integrados em um chip [47]. Esses lasers são multiplexados no tempo, cada laser incidindo sobre um cantilever em um dado momento. Outro sistema desenvolvido para realizar a leitura diferencial utiliza um atuador eletromagnético para varrer o chip ou o laser [48]. Ambos sistemas são maiores e mais complexos se comparados ao sistema de leitura por triangulamento.

Entre os sistemas ópticos, os sistemas de astigmatismo óptico [49–53] têm algumas vantagens se comparados aos sistemas de triangulamento. Entre elas podemos citar: baixíssimo custo, compacto, alta resolução e conta com capacidade de varredura. Os sistemas de astigmatismo óptico utilizam cabeças ópticas de CDROM/DVD/Bluray para medir deslocamentos nanométricos utilizando o mesmo mecanismo que é utilizado para manter o disco em foco. Devido as vantagens citadas, o sistema de astigmatismo óptico se mostra conveniente para utilização nesse trabalho e será discutido a seguir.

2.1 Sistema de astigmatismo óptico

Em um *pick-up* óptico utilizado para leitura de informações em um disco como CD/DVD ou BluRay, Figura 7a), um laser incide sobre um semiespelho que desvia o feixe para lente objetiva. Essa lente objetiva que é montada sobre um atuador eletromagnético (i.e. móvel) foca o laser no disco o qual reflete de volta pelo mesmo caminho, incidindo a luz sobre um sensor óptico sensível à posição (PSD). Para que o sistema leia os dados dos disco da maneira correta, é necessário manter a distância

Figura 7 – a) Esquemático simplificado de um *pick-up* de CD-ROM com as possíveis posições do disco e os *spots* correspondentes no PSD utilizados para detecção da posição de foco; b) Representação de uma lente com astigmatismo. Fonte: Autor.

entre disco e objetiva (i.e. foco) mesmo que o disco esteja empenado ou com pequenos defeitos. Para que isso seja possível, essa lente objetiva é construída de maneira a ser adicionada uma aberração astigmática.

O astigmatismo dessa lente projeta *spots* com formas diferentes no PSD conforme a posição do disco relativa ao leitor, conforme a Figura 7a). Nesse PSD, normalmente do tipo quadricélula, há 4 fotodiodos independentes para medir a intensidade luminosa. Assim, caso o disco esteja longe da lente, os fotodiodos B e C recebem uma intensidade luminosa maior que os outros dois. Caso o disco esteja perto demais da lente, os fotodiodos A e D são mais iluminados e caso esteja na posição correta os 4 diodos são iluminados de maneira igual.

Esse efeito ocorre em uma lente esférica com astigmatismo, quando não há simetria em relação ao eixo focal, conforme Figura 7b). Assim, os eixos perpendiculares aa' e bb' possuem focos distintos. Caso um anteparo seja colocado, por exemplo, no foco do eixo aa' , o feixe formado pela imagem puntual P terá um tamanho menor na direção do eixo aa' , pois estará em foco porém será maior no eixo bb' , estando esse desfocado. O mesmo acontecerá caso o anteparo seja colocado no foco do eixo bb' . Entre os dois focos há o chamado foco medial, onde uma imagem redonda e levemente desfocada será formada.

Uma medida da distância da *pick-up* em relação ao disco é então dada pelo sinal erro de foco (FES - *Focus error signal*), definido por: $FES = (A + D) - (B + C)$. Assim, o sinal FES deverá ser 0 caso o disco esteja no foco medial e variar de negativo caso esteja perto até positivo caso esteja longe. A curva formada pelo FES em função da distância do anteparo ao pick-up é chamada curva S, um desenho pode ser visto na Figura 8 [54]. Uma região importante é aquela compreendida entre os dois focos,

Figura 8 – Curva FES resultante da variação da distância entre um anteparo/disco à lente objetiva. Fonte: Baseado em [54].

nessa região o FES é proporcional à distância do anteparo, sendo essa região utilizada para medir deslocamentos. Um fator importante a citar é que a amplitude da curva S é dependente da refletância da superfície: caso a refletância da superfície seja baixa a amplitude da curva S será baixa, assim como a resolução em V/nm da medida do deslocamento. Outro sinal importante que pode ser utilizado é o sinal de soma, dado por: $SUM = (A + D) + (B + C)$. Esse sinal pode servir com referência da refletância da superfície e pode ser utilizado para normalizar o FES para obter sensibilidades semelhantes para diferentes superfícies.

2.2 Desenvolvimento e caracterização de um sistema de astigmatismo

Drives ópticos são equipamentos ubíquos, foram e ainda são fabricados em massa para o consumidor final. Inicialmente na forma de CD-ROM, passando pelo DVD e mais recentemente no Bluray aumentando a capacidade de armazenamento a cada geração. Apesar da escala de utilização, esses equipamentos são geralmente de tecnologia proprietária e dificilmente encontra-se documentação completa sobre as especificações técnicas, pinagens e desenhos. Sendo assim, todo o desenvolvimento do sistema utilizando esse componente foi realizado com base em artigos científicos e engenharia reversa.

A quantidade de pinos de entrada e saída presentes em um *pick-ups* óptico aumenta conforme sua funcionalidade e geração, assim, *pick-ups* de CDROM simples sem gravador, têm em média 7 a 8 pinos, sendo que *pick-ups* de última geração de Bluray com gravadores podem superar 40 pinos. Assim, decidiu-se iniciar esse trabalho com *pick-ups* de CDROM, pela simplicidade, mas também pelo custo, já que é possível adquirir drives de CDROM por uma dezena de Reais, enquanto um drive de Bluray pode custar várias centenas em 2018.

Figura 9 – a) Esquemático para alimentação em malha fechada analógica do diodo laser. Dessa maneira o laser emite em intensidade/potência constante; b) Esquemático para cálculo analógico do sinal FES. Os sinais ACBD já são transformados de corrente para tensão pelo circuito integrado presente na *pick-up* óptica; c) Circuito para alimentação das bobinas de foco e tracking. A configuração push-pull dos transistores permite que corrente flua nas duas direções. Fonte: Autor.

Os lasers utilizados nos drives de CDROM funcionam no espectro de infravermelho, em 780 nm. Esses lasers devem funcionar no modo de potência constante, assim, em seu encapsulamento há também um fotodiodo que mede a intensidade luminosa do laser. É importante que o laser emita em intensidade constante, pois, a amplitude total do sinal FES é dependente da potência luminosa do laser. O circuito para polarização do laser pode ser visto na Figura 9a), onde o laser é alimentado pelo transistor NPN, que tem a corrente de base controlada por um amplificador operacional.

Esse amplificador operacional está no modo de realimentação negativa com um circuito amplificador de transimpedância que tem a tensão de saída proporcional à potência luminosa emitida pelo laser. Essa potência luminosa é medida por um fotodiodo presente no encapsulamento do próprio laser. Assim, variando-se a tensão de *setpoint* é possível regular a potência emitida pelo laser.

O circuito integrado PSD disponível nas *pick-ups* ópticas tem um processamento de sinal interno no qual o sinal de fotocorrente é transformado em tensão. Na Figura 9b) está descrito o circuito utilizado para realizar de maneira analógica o cálculo do sinal FES. Nos nós M1 e M2 do circuito temos a média da tensão entre A e D e B e C respectivamente. O INA 138 é um amplificador de instrumentação onde a saída VFES então é dada por: $VFES = (((A + D)/2) - ((B + C)/2)) * G$ onde G é o ganho do amplificador de instrumentação que deve ser definido por um resistor.

Para atuação da bobina de movimentação da lente objetiva, foi utilizado o circuito da Figura 9c), no qual a configuração *push-pull* dos transistores tem sua corrente de base controlada por um amplificador operacional que é realimentado por uma tensão proporcional à corrente que passa pela bobina de foco. Assim, esse circuito pode controlar a corrente da bobina nas duas direções.

2.2.1 Caracterização

Nessa sessão serão testados os 3 circuitos desenvolvidos na sessão anterior de modo a verificar seu funcionamento ao mesmo tempo caracterizando a *pick-up* óptica no termos da potência luminosa emitida pelo laser, deslocamento da lente objetiva e finalmente a obtenção da curva FES. O circuito da Figura 9a) tem como principal função controlar a potência luminosa do laser em malha fechada, dessa maneira é importante medir e relacionar o sinal lido pelo fotodiodo integrado ao laser com valores de potência luminosa efetivamente emitidos. Para isso, foi utilizado um fotodiodo comercial de silício Newport modelo 818-SL calibrado de fábrica. Esse fotodiodo foi conectado à um medidor de potência Newport 1825-C. Para obtenção da potência elétrica que alimenta o fotodiodo mediu-se a tensão e corrente que alimenta o diodo por meio do resistor Rs. A tensão de *setpoint* foi variada por meio de um potenciômetro enquanto todos os sinais de tensão foram obtidos por meio de uma placa de aquisição NI PCI6040.

Conforme a Figura 10, podemos observar que a tensão Vp é proporcional à

Figura 10 – Gráfico de potência luminosa, potência elétrica e tensão de saída do circuito leitura do fotodiodo integrado ao laser (vide Vp na Figura 9b)). A potência elétrica é obtida pelo produto $I_d \times V_d$ e a potência luminosa é obtida colocando-se um fotodiodo diretamente sobre a lente objetiva. Fonte: Autor.

potência luminosa emitida pelo diodo laser. Assim, controlando-se em malha fechada a tensão V_p por meio da corrente que alimenta o laser, controla-se diretamente a potência emitida pelo laser. A potência elétrica, entretanto, tem comportamento não linear com a potência luminosa emitida, pois, a potência elétrica necessária para emitir determinada intensidade luminosa pode depender de fatores como temperatura e degradação do laser. Assim, é necessário encontrar um valor no qual há brilho suficiente para que se obtenha uma relação sinal/ruído boa e que não degrade o laser. Observou-se que potência luminosa em torno de 0,5 mW é suficiente para um bom nível de sinal e durabilidade, sendo utilizada a mesma *pick-up* durante todas as medidas desse trabalho (i.e. várias horas).

O circuito da Figura 9c) controla a posição vertical (i.e. foco) da lente objetiva. Efetivamente, o deslocamento da lente objetiva em relação a tensão de atuação do circuito da Figura 9c) vai servir de referência para transformar o valor FES de tensão para metros, por isso, é importante que seu deslocamento seja caracterizado.

Essa razão do deslocamento em função da tensão aplicada ao circuito é desconhecido, dependendo de características do atuador e da lente que não são documentados. O arranjo experimental para caracterização do deslocamento da lente em metros versus a tensão aplicada está mostrado na Figura 11. O dispositivo Keyence LT8010 é um sistema de medida de deslocamento confocal com laser. Esse equipamento tem resolução nominal de 100 nm com alcance máximo de 300 μm e 2,2 ms de tempo máximo de resposta, o que o torna lento e pouco preciso para as

Figura 11 – Gráfico do deslocamento da lente objetiva versus a tensão que controla a fonte de corrente da Figura 9c). Observa-se que comportamento do deslocamento é linear com aplicação de corrente e também com a tensão de controle. Fonte: Autor.

medidas dos dispositivos diretamente.

O LT8010 foi focado em um pedaço de silício colocado na superfície da lente para funcionar como espelho. Variou-se a tensão de entrada do circuito fonte de corrente utilizando um conversor DAC NI USB 6009 com 12 bits de resolução. A resposta obtida pode ser observada no gráfico da Figura 11. Nota-se que a resposta da lente é bastante linear com $R^2 = 0,999$ e com histerese desprezível. A sensibilidade dada pela inclinação da curva é controlada pelo ganho do conversor tensão corrente. O valor de $11,26 \mu\text{m V}^{-1}$ foi escolhido para proporcionar deslocamento máximo de $55 \mu\text{m}$, valor suficiente para operação em malha fechada que será mostrado a frente.

Tendo calibrado o deslocamento da lente, a curva S do sinal FES pode ser medida com um espelho é colocado fixo na frente do pick-up, conforme Figura 12. Variando-se o deslocamento da lente objetiva com a calibração anterior, é possível ajustar o ganho do amplificador de instrumentação para que toda curva S caiba dentro do alcance do conversor ADC de 14 bits do NI USB 6009, conforme gráfico da Figura 12. É possível também observar que a região linear da curva S tem em torno de $8 \mu\text{m}$. Ajuste linear nessa região resultou em $R^2 = 0,998$ e inclinação de $2,9054 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, sendo assim, possível cálculo da resolução máxima do sinal FES para esse ganho de amplificação, sendo em torno de $0,5 \text{ nm}$ para um ADC de 14 bits.

A amplitude do sinal FES depende da refletância do material, materiais com maiores refletâncias geram sinais FES com maiores amplitudes. Esse problema pode ser resolvido medindo-se a curva FES a cada ponto caso diferentes materiais sejam medidos, conforme Liao *et al.* [55]. Deslocamentos angulares, podem causar pequenos

Figura 12 – Gráfico do sinal de erro de foco (FES) em função do deslocamento da lente. Observa-se que a região linear de deslocamento é da ordem de 8 μm Fonte: Autor.

offsets no sinal FES, pois, causam translação do *spot* no PSD. Esse efeito foi utilizado para medir deslocamentos angulares em tempo real por Hwu *et al.* [56,57], o qual também publicou um *review* onde detalha a utilização de cabeças ópticas de CDROM e Bluray em aplicações de biosensoriamento [58]. Entre as aplicações pode-se citar além daquela utilizada nesse trabalho, armadilhas ópticas para células, imageamento óptico e outras.

Instrumentação para controle de variáveis

Após a caracterização do *pick-up* óptica, que é o elemento que efetivamente irá medir os sensores, é necessário expor os sensores ao ambiente controlado no qual será efetuada a medida, seja esse líquido ou gás. Uma das vantagens de se utilizar elementos miniaturizados como sensores é que eles necessitam uma quantidade muito menor de reagente [1], assim, o acondicionamento deve refletir esse volume. Algumas medidas podem ser realizadas utilizando a técnica *dip-dry*, onde o sensor é levado ao meio líquido em que se quer medir, seco, e só depois medido. Porém, observa-se que em geral, uma abordagem onde o líquido é levado ao sensor (i.e. em fluxo) apresenta melhor sensibilidade [59].

Dependendo do tipo de medida que se deseja realizar, é importante que efeitos secundários fruto do ambiente, como por exemplo, variação de temperatura, variação de fluxo de gás ou líquido ou variações de densidade do fluxo sejam desacopladas dos efeitos dos quais se deseja medir. Isso é feito por meio da leitura diferencial de dispositivos no mesmo chip como também por um controle estrito dessas variáveis [14, 59].

Nesse trabalho optou-se pelo desenvolvimento de uma célula de fluxo a qual pudesse ser utilizada em diferentes experimentos, com líquidos ou gases. Durante o estágio de doutorado em 2015 na DTU Dinamarca, estava sendo desenvolvido uma plataforma para caracterização utilizando *pick-up* de BluRay [60] onde utilizava-se células de fluxo em PMMA. Uma abordagem semelhante foi empregada para o desenvolvimento de uma célula de fluxo nesse trabalho.

3.1 Célula de fluxo

Com o objetivo de utilizar *arrays* comerciais fabricados pela IBM [6, 59, 61] com as dimensões descritas na Figura 13a), foi desenhada uma célula com capacidade para 4 chips à ser fabricada em PMMA (Polimetilmetacrilato) por usinagem convencional, conforme desenho CAD da Figura 13a).

Figura 13 – a) Desenho utilizado para usinagem convencional da célula de fluxo: as linhas representam o caminho no qual a ferramenta deve seguir, com diferentes cores representando cada camada. Embaixo está representado as dimensões do *chip* comercial da IBM; b) Visão explodida da célula de fluxo. De cima para baixo, as camadas são de PMMA, PDMS, PMMA, adesivo e vidro. A camada central de PMMA tem 1 mm de espessura é colada ao vidro utilizando um adesivo cortado à laser, enquanto as outras camadas são fixadas por pressão. Fonte: Autor.

A camada principal da célula com os canais de fluxo, foi usinada em PMMA com 1 mm de espessura. Na região do canal propriamente dito, conforme indicado pela seta na Figura 13a), o volume do líquido é de 57 mm^3 , pois, todo o material do PMMA foi retirado. Porém, na região que suportará o corpo do *chip*, é usinado o PMMA até que reste somente $100 \mu\text{m}$, evitando assim que o *chip* fique em contato com o vidro que é colado por meio de um adesivo ao PMMA, conforme Figura 13b). Esse adesivo é cortado com a forma do canal com uma cortadora à laser. Dessa maneira, entre a *pick-up* óptica e o cantilever há somente a lamínula de vidro de 1 mm de espessura, evitando assim, interferências no caminho óptico.

A célula de fluxo deverá possibilitar a troca do *chip* e, para isso, foi utilizada uma camada de PDMS como selante para gás ou líquido. Essa camada foi moldada com o perfil do anel que circunda o canal, utilizando um molde também usinado em PMMA. Outra função da camada de PDMS é suportar o sensor de temperatura PT100 que é colocado em posição durante a moldagem dessa camada. Essa integração possibilita que a temperatura seja medida mais próximo possível dos sensores, como será visto mais a frente.

Figura 14 – Foto da célula de fluxo montada no suporte de alumínio fixado em um estágio de deslocamento micrométrico utilizado para alinhamento dispositivo/laser auxiliado por uma câmera. Abaixo da célula de fluxo a *pick-up* de CD-ROM é fixada à mesa por meio de suportes. Fonte: Autor.

A última camada superior, contém somente uma lâmina de PMMA usinada com os furos de acesso. Essa camada é utilizada para distribuir a pressão por igual sobre a camada de PDMS. Todas as camadas são pressionadas utilizando um suporte usinado em alumínio e uma tampa de acrílico parafusada. Esse suporte de alumínio é fixado em um estágio com regulagem de deslocamento micrométrico do tipo manual. Esse estágio permite a movimentação tridimensional e rotação da célula, permitindo assim, o alinhamento do laser com os dispositivos. Uma foto do aparato montado pode ser visto na Figura 14.

3.2 Controle de temperatura

O controle de temperatura na região do canal é realizado posicionando um atuador Peltier sobre a célula de fluxo. A potência elétrica é aplicada ao Peltier utilizando uma fonte de corrente similar ao circuito da Figura 9c), porém, utilizando transistores de maior potência. A potência máxima que pode ser aplicada ao circuito depende do ganho do circuito, sendo regulado para no máximo 1 A bipolar, ou seja, pode aquecer e também resfriar. A medida de temperatura é feita pelo sensor PT100 integrado ao anel de vedação em PDMS da Figura 13b).

O PT100 é um sensor resistivo de temperatura onde o elemento sensível é

Figura 15 – Esquemático de funcionamento da instrumentação de controle de temperatura. A referência de *bandgap* gera tensão constante de 4.096 V que é utilizada para gerar corrente constante. A temperatura é atuada por meio da tensão de controle DAC e lida por meio da tensão ADC. O controle é feito por meio de controle PID em software. Fonte: Autor.

um filme de platina projetado para que a resistência a 0 °C seja 100 ohms. Esse tipo de sensor é muito utilizado devido sua alta linearidade. Para a leitura de temperatura com o PT100, utilizou-se uma referência de tensão de *band gap* para gerar uma corrente constante de 1 mA, realizando a leitura da queda de tensão no sensor por meio de um amplificador de instrumentação, conforme a Figura 15.

Como a sensibilidade do circuito depende do ganho do amplificador de instrumentação, é necessário realizar a calibração utilizando um *hot plate* para correlacionar tensão e temperatura (vide Apêndice A). Os sinais são adquiridos via NI USB6009 nos pontos DAC E ADC do circuito da Figura 15. O controle PID é então implementado via software LabVIEW. As constantes K_p , K_i , e K_d são calibradas de maneira empírica de modo a se obter o melhor controle. Na Figura 16 é possível ver a resposta típica do controle para um degrau de 25°C à 27°C. Observa-se que o *settling time* (i.e. tempo de estabilização) para essas temperaturas é da ordem de 2 minutos. A precisão da medida e controle de temperatura é da ordem 0,01 °C.

A estratégia de controle de temperatura utilizada nesse trabalho, difere de outros trabalhos onde todo o sistema é colocado em uma câmara de temperatura controlada [59, 61]. Esse tipo de controle resulta em um sistema com maior volume e também, necessita maior potência para controle, conseqüentemente é mais lento para estabilização. Uma vantagem desse tipo de sistema é que os reagentes também são acondicionados dentro dessa câmara, estando assim, na mesma temperatura de todo o *set-up*.

Figura 16 – Típica resposta à um degrau de 2°C no *setpoint* de controle da temperatura. *Settling time* é da ordem de 2 minutos. Fonte: Autor.

3.3 Controle de umidade

O controle e medida da umidade na célula fluídica será necessário nas medidas realizadas em polímeros mais a frente nesse trabalho, sendo assim, uma das variáveis a ser controlada. Esse controle pode ser realizado utilizando-se soluções saturadas de sais, onde cada solução atinge uma umidade relativa constante no equilíbrio [62–64]. Esse método, apesar de preciso, é complicado na prática, pois é necessário produção de várias soluções a cada medida e também o acondicionamento em câmaras herméticas.

Outro método para controle da umidade, é regulando a proporção entre fluxos de gás seco e saturados com água [65,66]. Nesse caso, gás seco, normalmente nitrogênio é borbulhado em água para gerar o fluxo de gás saturado. Ambos os fluxos, de gás seco e saturados são controlados utilizando controladores de fluxo do tipo MFC (*mass flow controllers*).

Esse método foi utilizado nesse trabalho e um esquema pode ser visto no *inset* do gráfico na Figura 17. Os MFC's são da MKS com fundo de escala de 100 sccm, enquanto o sensor de umidade é do modelo HIH-4000 da Honeywell [67], esse já possuindo calibração de fábrica. Os MFC's são interfaceados com o computador por meio de um microcontrolador que está programado para gerar os sinais analógicos de controle, enquanto o sensor de umidade tem sua tensão de saída medida pelo A/D USB-6009.

No gráfico da Figura 17 é possível observar que a umidade relativa é praticamente diretamente proporcional à proporção de gás umidificado. Além disso, é possível observar que o fluxo de 50 sccm utilizado, gera um tempo de equilíbrio relativamente rápido da umidade relativa. A umidade relativa com 0% de gás umidi-

Figura 17 – Gráfico da resposta do sensor de umidade à 50 sccm de gás umidificado em diversas proporções. Os números são as proporções de gás umidificado em relação ao de gás seco. O *inset* do gráfico mostra o esquema utilizado para geração de ambiente com umidade controlada na célula de fluxo. Fonte: Autor.

ficado, é constante em torno de 10% , provavelmente devido a umidade residual no gás e também água adsorvida na tubulação. Devido às dimensões e fragilidade, o sensor de umidade não pode ser integrado á célula de fluxo da mesma maneira que o sensor de temperatura. Dessa maneira, a tomada de medida da umidade no sistema é realizada fora da célula, na entrada de gases. Como resultado, caso a temperatura na tomada da medida, esteja diferente de onde o gás for utilizado, a umidade relativa será diferente nesse ponto.

A umidade relativa é dada por $RH\% = a_w * 100$ onde a_w é a atividade da água, dada por $a_w = p_w/p_w^*$ onde p_w é a pressão parcial d'água e p_w^* a pressão de vapor d'água. A pressão de vapor d'água varia com a temperatura. Vários modelos para o valor de pressão de vapor d'água foram propostos, entre elas a equação de Arden-Buck [68] fornece bom compromisso entre custo computacional e precisão, ela é descrita pela Equação 15.

$$p_w^* = 0,61121 \exp \left(18,678 - \frac{T}{234,5} \frac{T}{257,14 + T} \right) \quad (15)$$

Onde p_w^* é pressão de vapor d'água em kPa e T é a temperatura em °C. A umidade na célula é corrigida assumindo-se que a pressão parcial d'água se mantenha constante no sensor e célula, utilizando a medida de temperatura dos dois sensores PT100 para calcular a pressão de vapor d'água dentro da célula utilizando a Equação 15.

Modos de medidas

Nesse capítulo serão demonstrados os diferentes modos nos quais a cabeça óptica pode ser utilizada para medir a deflexão estática e a frequência de ressonância. Para verificar o funcionamento de cada um desses modos, suas vantagens e desvantagens foram utilizadas rampas de aquecimento, e mudanças na umidade relativa e a influência desses parâmetros em cantileveres de silício comerciais.

4.1 Deflexão estática

Nessa seção os modos de medidas de deflexão estática serão demonstrados para verificação do funcionamento do sistema. Para isso, serão utilizadas matrizes comerciais da IBM nas quais há 8 dispositivos com dimensões nominais de 1 μm de espessura, 100 μm de largura e 500 μm de comprimento, cobertos com um camada de ouro de 100 nm de espessura.

O modo mais simples e rápido de medida de deflexão estática é focando o laser na ponta de um dos cantileveres ajustando a distância da *pick-up* ao dispositivo manualmente de modo que a curva S esteja na região linear. Dessa maneira a deflexão do cantilever será proporcional ao sinal FES que deverá ser registrado no tempo. Chamaremos esse modo de malha aberta. Outro modo consiste movimentar a lente objetiva dinamicamente tentando manter o laser e dispositivo em foco, modo que chamaremos malha fechada. Na malha fechada, utiliza-se o deslocamento da lente, que como vimos é linear com a aplicação de tensão, como medida de deslocamento do dispositivo.

Medidas em malha aberta geralmente têm menor ruído e permitem leitura de variações de deflexão mais rápidas e com menor ruído, porém o fundo de escala é limitado à região linear da curvas FES, ou seja, em torno de 8 μm . Medidas em malha fechada têm a vantagem de possuir fundo de escala que podem atingir milímetros, pois dependem do deslocamento da lente. Porém, apresentam menor velocidade de resposta e são, geralmente, mais ruidosas.

Na Figura 18 é possível observar o efeito de um degrau de temperatura na deflexão estática medida em malha aberta e malha fechada. Nesse gráfico ambos

Figura 18 – Gráfico da resposta de um cantilever de silício a um aumento de 3 °C para comparação da leitura de deflexão em malha aberta e fechada. Observa-se que ambos os métodos produzem resposta com ruído e amplitudes similares. Fonte: Autor.

os métodos produzem amplitude de deflexão semelhante. Os ruídos também estão na mesma ordem. Ambos os métodos podem ainda ser otimizados. No método em malha aberta, por exemplo, pode-se aumentar o tempo de aquisição da média. No caso do método por malha fechada, as constantes PID podem ser escolhidas de modo a deixar o sistema menos responsivo, consequentemente, produzindo menor ruído.

Para realização de medidas diferenciais, foi utilizado o motor de passo que é utilizado para movimentação da *pick-up* óptica entre as trilhas do CDROM. Esse motor foi alimentado com um *driver* que movimenta a cabeça óptica proporcionalmente à um trem de pulsos em sua entrada. Para a geração desse trem de pulsos foi utilizado um microcontrolador no qual pode ser programada a distância, velocidade e aceleração na qual o motor deve ser acionado. Ao chegar no destino determinado, o microcontrolador comanda que seja realizada a volta ao início, varrendo assim um determinado alcance de forma de forma repetitiva. A cada começo de varredura é gerado um sinal pelo microcontrolador que é utilizado para sincronizar o sinal de leitura pelo ADC.

Na Figura 19 está registrado o sinal de 8 cantileveres de silício obtidos com essa técnica. Observa-se que as deflexões são homogêneas entre os cantileveres, possibilitando assim, a leitura diferencial. No *inset* do gráfico da Figura 19 está registrado o sinal FES no tempo durante uma varredura da cabeça óptica com velocidade de 500 pulsos/segundo. O tempo de leitura nesse caso é de aproximadamente 0,6 segundos, obtendo-se assim aproximadamente 1 leitura por segundo (i.e. ida e volta).

Essa técnica tem algumas limitações, a principal está relacionada com o

Figura 19 – Gráfico da resposta da leitura simultânea de 8 cantileveres a uma variação de temperatura de 2 °C (pontilhado). O *inset* mostra o sinal FES no tempo onde cada pulso no sinal corresponde a um cantilever. O sinal de deflexão é obtido registrando a amplitude de cada um desses pulsos no tempo. Fonte: Autor.

mesmo problema da leitura da deflexão estática em malha aberta: O fundo de escala está limitado à região linear do FES. Além disso, a diferença de deflexão entre os cantileveres também deve estar dentro dessa escala. Outra limitação é a inclinação do plano dos cantileveres em relação ao plano de varredura da cabeça óptica. Esses devem estar alinhadas, com diferença que deve ser menor que os 8 μm da região linear do FES. Esse alinhamento pode ser demorado.

4.2 Frequência de ressonância

Nessa seção será descrita as diversas maneiras na quais podem ser realizadas medidas de frequência de ressonância em função do tempo. O modo mais simples de realizar essa medida, consiste em tomar a transformada rápida de Fourier (FFT) do sinal FES enquanto o dispositivo é excitado em diversas frequências. Para isso é utilizado um atuador piezoelétrico do tipo *buzzer* que é ligado a um gerador de funções. Esse gerador de funções tem a capacidade de realizar varreduras de frequências onde a cada começo de varredura o gerador produz um pulso que serve para sincronizar a leitura do sinal FES com o início da varredura de frequência. Esse sinal FES em tensão no domínio do tempo é então processado, sendo realizada a transformada rápida de Fourier (FFT), passando assim o sinal para o domínio da frequência. O resultado pode ser visto na Figura 20, para uma varredura de 3 KHz até 8 KHz durante 200 ms com a média de 5 medidas.

O pico de frequência de 5500 Hz corresponde ao primeiro modo de vibração

Figura 20 – Gráfico do FFT do sinal FES para um cantilever de silício com atuação do piezoelétrico para valores de 3 KHz até 8 KHz em 0,2 segundos. Uma curva lorentziana foi ajustada aos dados experimentais. O *inset* mostra o sinal no domínio do tempo. A oscilação observada no sinal no sinal é ruído mecânico proveniente do ambiente. A oscilação do cantilever pode ser observada por um sinal sobreposto de alta frequência entre 0,1 e 0,15 segundos. Fonte: Autor.

de um cantilever com as medidas de $500 \times 100 \times 1 \mu\text{m}$ [1]. Para medidas de frequência em função do tempo, uma função lorentziana é ajustada ao sinal FFT [59, 69, 70]. O valor central da lorentziana retorna o valor da frequência de ressonância e a largura a meia altura pode ser utilizada para calcular o fator de qualidade quantificando, assim, o amortecimento da vibração.

A principal vantagem desse modo é que é o método mais simples e direto de obtenção da frequência de ressonância, porém, é lento, sendo necessária algumas iterações para que o pico se torne distinguível entre o ruído. Além disso, é limitada pela taxa de amostragem do conversor ADC. O conversor utilizado, NI USB 6009, tem faixa de 15 KHz, assim, somente o primeiro modo de vibração desse cantilever pode ser medido. Para superar essas limitações e obter a frequência de ressonância de forma mais rápida e também aumentar a largura de banda de forma a medir os modos de vibração secundários, foi utilizado o *set-up* da Figura 21. Enquanto o conversor USB 6009 permite aquisição com taxa de 15 Ks/s com 14 bits de resolução o osciloscópio DSO-X 2012a da Agilent permite aquisição com taxas de 2 Gs/s com 8 bit de resolução, substituindo assim, placas de aquisição de alta velocidade que tem valores elevados.

A utilização de um filtro passa alta mais amplificador na entrada do osciloscópio permite que as vibrações de baixa frequência de amplitude nanométrica

Figura 21 – Esquemático para leitura da frequência de ressonância utilizando filtro passa-alta, amplificador e osciloscópio. Enquanto o conversor NI-USB 6009 mantém em malha fechada o sinal FES em foco, o sinal de alta frequência (> 1 KHz) da vibração do cantilever é lido pelo osciloscópio sem interferência de vibrações mecânicas. Fonte: Autor.

provenientes do ambiente possam ser retiradas do sinal, permitindo que a faixa de 8 bits de leitura do osciloscópio seja inteiramente utilizada. A segunda entrada de leitura do osciloscópio é alimentada com o sinal proveniente do gerador de funções. A obtenção desse sinal tem como objetivo a leitura da diferença de fase entre o sinal de excitação e o sinal de deslocamento.

Na Figura 22 é possível observar a leitura de varreduras de frequência na faixa do primeiro modo de vibração do cantilever para várias amplitudes de tensão de excitação. Percebe-se que o sinal de leitura de deslocamento pode atingir vários volts de amplitude. Esse sinal de maior amplitude se comparado com o da Figura 20 permite que o valor da diferença de fase seja lido com maior precisão e está mostrado como o sinal pontilhado na Figura 22.

A diferença de fase pode também ser utilizada para a leitura da frequência de ressonância em malha fechada, pois, a fase é diretamente proporcional à frequência nos arredores da ressonância, conforme curva ajustada na Figura 22. Muitos trabalhos utilizam esse fato juntamente com PLL's [71, 72] para monitorar a frequência de ressonância. A sensibilidade desse método depende do fator de qualidade Q do ressonador que é dado por $Q = (f_f - f_0)/f_r$ conforme *inset* da Figura 22. Onde f_f e f_0 são as frequências à meia altura e f_r é a frequência de ressonância.

Conforme a Figura 22, variação de 1 Hz ao redor da frequência de ressonância gera uma variação de $0,66^\circ$ de diferença de fase para o presente ressonador nas presentes condições (i.e. ar atmosférico). Assim, para obter precisão melhor que 1 Hz de leitura, o sistema necessita um ruído de leitura de fase menor que $0,66^\circ$. Por esse motivo, ressonadores com maiores Q geram melhores sensores, pois, assim, essa variação de fase com a frequência é maior, possibilitando leitura da frequência com maior precisão.

Figura 22 – Gráfico da varredura de frequência com diferentes tensões de excitação (0,5; 1; 2; 3 e 5 V) para medida da frequência de ressonância do primeiro modo de vibração de um cantilever de Si medido com esquema experimental da Figura 21. Os pontos são a diferença de fase entre sinal de excitação e sinal de deslocamento e a linha contínua um ajuste linear ao redor da frequência de ressonância. O *inset* mostra a medida do fator de qualidade, dado por $Q = (f_f - f_0)/f_r$. Fonte: Autor.

Figura 23 – Resposta da frequência de ressonância (pontilhado) de um cantilever de Si à um aumento de 10 à 90% na umidade relativa (linha) medido em malha fechada utilizando o esquema apresentado na Figura 21. Fonte: Autor.

O aumento do fator de qualidade pode ser obtido por diversas maneiras. A maneira usual é mudando as dimensões objetivando-se maiores valores de f_r , dessa maneira, utiliza-se dispositivos mais curtos ou com maiores espessuras, com a desvantagem que normalmente, geram sinais com menores amplitudes. Outro modo de aumentar o Q do dispositivo é mudar o meio no qual o cantilever está inserido, colocando-o em vácuo por exemplo. O Q é proporcional ao amortecimento no qual a vibração da estrutura está exposta. Por exemplo, a vibração em ambiente líquido propicia um Q muito menor se comparado ao obtido em ar atmosférico que é muito menor ao obtido em vácuo. Ainda assim, é possível obter um enriquecimento do fator de qualidade utilizando-se por exemplo de artifícios eletrônicos, como por exemplo, realimentação positiva [71–75].

Utilizando o aparato da Figura 21, foi medida em malha fechada a frequência em função de um aumento de umidade relativa. Essa medida foi realizada mantendo-se constante a diferença de fase e variando-se a frequência por meio do comando via GPIB do gerador de funções. Observa-se que na Figura 23 a frequência de ressonância diminui em 2 Hz com o aumento de 90% de umidade devido à adsorção de água na superfície do microcantilever [12]. Esse efeito, combinado com a leitura rápida da frequência possibilita, por exemplo, estudar a cinética de adsorção de gases em diferentes superfícies [76].

De acordo com a Figura 22, 2 Hz de variação de frequência geraria ao redor de $1,3^\circ$ de diferença de fase. Para validar essa medida, foi realizada a varredura de frequência ao redor de f_r a 10 e 90%. O resultado da medida pode ser vista na Figura 24. Observa-se que a diferença de fase tem uma diminuição constante de $1,4^\circ$ para frequências ao redor de f_r . Assim, poderíamos por exemplo, somente monitorar a diferença de fase no tempo para medir a frequência de ressonância, com a desvantagem de uma diminuição na amplitude do sinal caso a diferença na f_r seja grande.

Figura 24 – Diferença de fase em função da frequência medido a 10 e 90% de umidade relativa ao redor da frequência de ressonância. Gráfico obtido por meio de varredura de frequências comandada pelo PC. Fonte: Autor.

4.3 Frequência de ressonância multimodos

Os modos superiores de vibração foram utilizados inicialmente com o intuito de aumentar a sensibilidade da medida de massa pelo dispositivo, pois, modos superiores de vibração possuem melhor fator de qualidade se comparado ao modo fundamental [77]. Além disso, a medida de vários modos de vibração pode ser utilizada para gerar resolução espacial da massa adicionada ao dispositivo, visando por exemplo, medir a posição de uma massa pontual na superfície do dispositivo [78, 79], aumentando a funcionalidade do dispositivo.

Isso é possível, porque, diferente do modo fundamental de vibração, os modos superiores possuem nós, ou seja, pontos nodais na estrutura onde a vibração naquela frequência é nula. Quanto mais alto o modo, maior o número de pontos nodais. Assim, a sensibilidade à adição de massa em um ponto nodal ou ao redor dele é nula ou muito baixa, utilizando assim a leitura de vários modos de vibração é possível então também calcular a posição. Recentemente, foi desenvolvida uma teoria na qual é possível não só calcular a posição de uma massa pontual, mas uma distribuição de massa na superfície do dispositivo, permitindo reconstruir uma *imagem inercial* da massa adicionada à superfície do dispositivo [80, 81].

Os modos superiores de vibração podem ser medidos via FFT de um sinal de deslocamento no tempo [77–79] sendo essa a técnica mais lenta. Caso seja necessária uma leitura rápida da frequência de ressonância, PLL e amplificadores *lock-in* podem ser utilizados [82]. Em casos extremos como, por exemplo, espectrometria de massa,

Figura 25 – Esquema para medida simultânea de modos de vibração superiores. Instrumentos virtuais em LabVIEW (Vi) são utilizados para gerar um sinal único com diversas frequências e amplitudes, esse sinal é baixado no gerador de funções via interface GPIB. O gerador de funções excita um atuador piezoelétrico onde está localizado o dispositivo. A bobina de *tracking* normalmente utilizada para ajuste fino da posição de trilha em um CD é utilizada para varrer o comprimento do dispositivo enquanto o sinal FES é lido pelo osciloscópio. Outro Vi é utilizado para separar as frequências de cada modo de vibração. Fonte: Autor.

PLL's implementados em FPGA's podem monitorar cada modo de vibração [83] obtendo até 682 leituras de frequência por segundo para 4 modos de vibração.

Outra opção é a medida completamente digital [75], onde o computador adquire o sinal por meio de ADC e realiza todas as medidas digitalmente. Essa é a opção intermediária de velocidade e com menor custo. Além da medida dos modos de vibração, a identificação dos modos pode ser realizada por meio da medida da amplitude da vibração com resolução espacial no dispositivo.

Algumas técnicas que resolvem espacialmente a frequência de vibração utilizam velocimetria a efeito doppler (VED) [84] e a interferometria a luz branca (ILB) [85]. Ambas as técnicas tem resolução em 2 dimensões no plano, podendo assim, medir também modos torsionais. Outra técnica inclui montar um laser sobre um estágio automático e varrer esse laser em 2 dimensões sobre os dispositivos refletindo-o em um PSD [86]. Uma técnica semelhante foi utilizada nesse trabalho para mostrar a possibilidade de leitura de modos superiores de vibração e resolução espacial dessa leitura.

Conforme o esquema da Figura 25, um instrumento virtual (Vi) em labVIEW

foi utilizado para gerar um sinal que é a combinação linear de funções senóides de frequências diferentes. Esse sinal é baixado em um gerador de funções via interface GPIB, o qual reproduz a onda por meio de síntese digital direta (DDS) com amplitude máxima de 10 Vpp. Esse sinal alimenta um atuador piezo no qual o dispositivo se encontra. O dispositivo é então medido pela *pick-up* de CD-ROM, onde a lente objetiva é mantida em foco utilizando a bobina de foco enquanto a varredura horizontal é realizada com a bobina de *tracking*. Essa bobina tem a função de, junto com o motor de passo, colocar o laser na trilha correta a ser lida, funcionando como um ajuste fino. O sinal FES é então alimentado ao osciloscópio, junto com o sinal que excita o piezo.

Em outro Vi, as frequências são então demultiplexadas. Para isso tanto o sinal de deslocamento do dispositivo como o sinal de excitação, passam por um filtro passa-faixa com 3 KHz de largura de banda ao redor das frequências que foram utilizadas para sintetizar o sinal de excitação. Esse filtro é do tipo *zero-phase*, ou seja, do tipo que conserva a informação de fase do sinal original. Após a demultiplexação, os sinais têm a amplitude RMS e a diferença de fase calculadas para cada ponto da varredura no sentido do comprimento do cantilever. O resultado para a medida dos primeiros 3 modos de vibração podem ser vistos na Figura 26.

No primeiro modo, a 5300 Hz, observa-se a que cada ponto no comprimento do cantilever se movimenta em fase, ou seja não há pontos nodais. Esse é o modo no qual a estrutura é mais facilmente excitável, gerando a maior amplitude. Desse modo a amplitude de excitação nessa frequência é bem baixa, da ordem de 0,1 % do total da energia do sinal de excitação. Observa-se que a fase é constante e se torna ruidosa perto da base pois a amplitude do sinal é menor.

No segundo modo, a 33500 Hz, é possível observar um ponto nodal perto da ponta livre do cantilever. A fase tem um degrau de 180° no ponto nodal, significando que essas duas partes estão fora de fase, ou seja, estão se deslocando em direções contrárias no eixo z, enquanto um sobe, outro desce e vice-versa. A amplitude de excitação nesse modo corresponde a 2% do total da energia do sinal de excitação. O terceiro modo apresenta 2 pontos nodais, e é excitado a 94000 Hz, com 98% do total da energia de excitação.

O percentual de energia de cada modo é escolhido de forma a resultar em amplitude de oscilação na mesma ordem. Enquanto a frequência é escolhida com base no valor nominal, seguido de uma varredura de frequência ao redor. Com esse arranjo foi possível a medida de até o quarto modo de ressonância. Provavelmente limitado pelo atuador piezoelétrico com baixa eficiência para altas frequências.

A monitoração da frequência de ressonância de múltímodos utilizando esse *set-up* poderia ser realizada por meio da mudança na fase em malha aberta. Um esquema de malha fechada só seria possível caso a comunicação GPIB do computador com o gerador de funções fosse rápida, pois, com o equipamento atual, são necessários vários segundos para baixar uma onda completa no equipamento.

Figura 26 – Amplitude e fase dos 3 primeiros modos de vibração em função da distância da ponta suspensa de um cantilever de Si com dimensões de 500x100x1 μm medido simultaneamente com o esquema da Figura 25. O 1º modo tem associada a frequência de 5500 Hz, o 2º modo a 33500 e o 3º modo a 94000 Hz. Fonte: Autor.

4.4 Conclusão parcial

Nessa primeira parte do trabalho foi desenvolvido um sistema de leitura ótico de baixíssimo custo que permite que dispositivos micromecânicos sejam medidos em presença de líquido ou gás. Foram mostrados os vários modos que permitem a medida de deflexão e frequência de ressonância medindo a resposta de cantileveres de silício à temperatura e umidade. Observa-se que esses cantileveres não têm nenhuma funcionalização em sua superfície, assim, essa resposta obtida é somente devido à adsorção de monocamadas de água na superfície do silício.

Observou-se a capacidade de leitura de múltiplos modos de ressonância de dispositivos utilizando equipamentos comerciais (*off the shelf*), como osciloscópios e geradores de função, assim, estudos da variação dos modos com a adição de massa assimétrica no dispositivo poderiam ser realizados.

A utilização de *pick-ups* de CDROM e equipamentos ubíquos para a medida de sensores mecânicos com alta sensibilidade podem facilitar sua popularização e futura comercialização caso encontrem nichos de aplicações onde sua utilização possa ser justificada. Além disso, essa tecnologia poderia ser utilizados na educação e popularizar as nanociências, por exemplo, em microscópios AFM acessíveis.

Parte II

Aplicações em caracterização térmica de
materiais poliméricos

Introdução à micromecânica para caracterização térmica de polímeros

A partir desse capítulo serão mostradas aplicações do sistema que foi desenvolvido e caracterizado anteriormente. A primeira aplicação é a utilização do sistema na caracterização térmica do polímero poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) em função da quantidade de água em seu volume. Antes dos resultados propriamente ditos, alguns conceitos sobre caracterização térmica e resultados prévios sobre a utilização de dispositivos micromecânicos nessa área serão discutidos.

5.1 Técnicas convencionais de análise térmica de materiais e a transição vítrea

As análises térmicas de materiais são um conjunto de técnicas que estudam as variações de características físicas quando os materiais são submetidos à variações controladas de temperatura [87]. Essas técnicas encontram aplicação nas mais diversas disciplinas como química, metalurgia, cerâmica, oceanografia, agronomia, tecnologia de alimentos, etc. As técnicas mais comuns de análise térmica são: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), Termogravimetria (TG), Dilatometria (DL) e Análise Termomecânica Dinâmica (DMTA - *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*).

A DSC é a técnica mais utilizadas na análise térmica de materiais. Essa técnica mede a diferença de energia necessária (fluxo de calor, Watts) para aumentar a temperatura do material em relação à uma referência. Amostra e referência são mantidas na mesma temperatura com um conjunto próprio de atuador de temperatura e medidor. Assim, são aplicadas rampas de temperatura e registrada a diferença de potência necessária para mantê-las na condição isotérmica, essa diferença de potência é diretamente proporcional ao fluxo de calor. Assim, curvas de fluxo de calor versus temperatura são registradas e eventos térmicos podem ser identificados nas curvas

Figura 27 – Exemplo de curva DSC com os eventos térmicos mais comuns. Na mudança de calor específico está ilustrado um exemplo de transição de segunda ordem (i.e. mudança na linha de base), nos picos endotérmicos e exotérmico são exemplos de primeira ordem. Fonte: Autor

por meio de picos e mudanças bruscas no fluxo de calor.

Na Figura 27 é possível observar os principais eventos térmicos passíveis de serem observados em uma curva DSC. As mudanças de calor específico ocorrem em eventos físicos nos quais o material necessita mais ou menos energia para ser aquecido, gerando assim, uma mudança na linha de base. Essas transições são conhecidas como transições de segunda ordem, sendo a transição vítrea (T_g – *glass transition temperature*) o melhor exemplo. Eventos que causam picos na curva são chamados de transições de primeira ordem. Picos endotérmicos ocorrem em eventos nos quais o material absorve energia de maneira abrupta, como por exemplo: na fusão, na perda de massa e na dessorção. Picos exotérmicos ocorrem em eventos nos quais o material libera energia de maneira abrupta, como na cristalização, na cura, polimerização, oxidação, degradação e adsorção [88].

Vidros são materiais sólidos amorfos que se encontram fora do equilíbrio termodinâmico [89], ou seja, em um estado metaestável. Quando aquecemos um vidro, a partir de determinada temperatura, o vidro diminui sua viscosidade, passando do estado vítreo para um estado líquido viscoso ou borrachoso. Isso faz com que sua estrutura relaxe atingindo assim o equilíbrio termodinâmico rapidamente. Essa determinada temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), é uma pequena faixa de valores nas quais as propriedades do material mudam drasticamente. Por exemplo, o calor específico e o coeficiente de dilatação sobem de valor enquanto a viscosidade e o módulo de elasticidade caem várias ordens de grandezas. Assim, quaisquer estruturas construídas com esses materiais consequentemente sofrerão mudanças ao passar do estado vítreo para o estado borrachoso, acima de T_g .

Já que materiais vítreos são amplamente utilizados, a medida de T_g é um

parâmetro importante de dado material, pois define a rigidez da estrutura a dada temperatura. Como esse fenômeno causa diversas mudanças no material, há várias maneiras de medi-lo. A maneira usual é utilizando-se DSC como descrito anteriormente, porém é comum também o uso de dilatometria e DMA sendo todos esses métodos aceitos, desde que documentados os parâmetros de medida, principalmente a taxa de aquecimento.

5.2 Dispositivos micromecânicos na caracterização térmica de polímeros

Por se tratar de uma técnica não convencional de caracterização de materiais, essa seção tem como objetivo fazer uma breve revisão da literatura sobre a utilização de dispositivos micromecânicos como sensores para caracterização térmica de materiais.

Os primeiros trabalhos em que microresonadores foram utilizados para caracterização térmica de materiais datam de 1996 e 1998 quando Berger *et al.* [90] e Nakagawa *et al.* [91] utilizaram pontas de AFM para caracterizar as mudanças de fase de parafinas, colocando pequenos flocos desse material na ponta do cantilever realizando rampas de temperatura e registrando a deflexão dessa ponta.

Em 2004 Nagy *et al.* [92] foi um dos pioneiros ao estudar as mudanças de fase de polímeros, estudando as transições do polímero PPV ao depositar uma fina camada desse polímero sobre cantileveres de silício. Ao excitar esses cantileveres em sua frequência de ressonância e ter fator de qualidade medido durante rampas de temperatura, observou-se que em determinadas temperaturas haviam picos na medida de ressonância e amortecimento, comparando-se com a literatura já existente sobre o material, os picos coincidiam com picos de transições do material.

Jung *et al.* usou em 2008 a deflexão estática de microcantileveres para medir a T_g de poliestireno [32]. Nesse estudo, Poliestireno foi depositado por meio de impressora de jato de tinta sobre os sensores. Esses dispositivos foram então expostos a rampas de temperatura em temperaturas ao redor da transição vítrea do poliestireno. Observou-se que enquanto $T < T_g$ a deflexão do cantilever é proporcional a temperatura, porém quando $T = T_g$ há o decréscimo do módulo de elasticidade do polímero, conforme Figura 28a), e então a deflexão se torna constante para $T > T_g$. Essa descontinuidade foi utilizada para medir então a transição vítrea ajustando-se duas retas: uma após T_g e outra antes, o encontro das duas retas é a medida de T_g , conforme Figura 28a).

Na Figura 28b) está representado o comportamento da frequência de ressonância do cantilever coberto com polímero do mesmo estudo de Jung *et al.* Como a frequência depende da massa e da rigidez do cantilever, a queda na frequência pode ser relacionada e utilizada para medir a queda no módulo de elasticidade do polímero, considerando que tanto massa, quanto a elasticidade do material do cantilever não

Figura 28 – a) Exemplo da extração de T_g de um polímero utilizando a deflexão estática de um cantilever coberto com poliestireno; b) Representação do comportamento da frequência de ressonância. Fonte: Adaptado para representar as medidas realizadas por Jung *et al.* [32].

mudem. Essa técnica foi utilizada para caracterizar outros materiais, como PMMA, estudando o efeito do envelhecimento físico na curva de deflexão [33] como também o efeito na transição vítrea de polímeros fotossensíveis [93].

Os últimos avanços em se tratando desse tipo de medida estão relacionados à utilização de microcanais suspensos sobre microresonadores, o que de certa forma facilitaria o emprego desses dispositivos, pois, o material é colocado dentro do ressonador de maneira mais fácil, utilizando por exemplo, seringas. [94, 95]. Outro avanço recente está ligado à utilização em conjunto com os sinais de deflexão e frequência, a excitação com laser de infravermelho com comprimento de ondas variáveis, visando dessa maneira, a realização de espectrometria de infravermelho por deflexão [96].

Em relação aos métodos de caracterização térmica tradicionais, dispositivos micromecânicos têm como a principal vantagem a utilização de quantidades significativamente menores de material. Enquanto métodos tradicionais como DSC utilizam em torno de 3 a 10 mg de material, empregando dispositivos micromecânicos essa quantidade pode cair para ordem de nanogramas [34], ou seja, seis ordens de grandeza abaixo. Isso possibilita medidas mais rápidas, pois, essa quantidade de material se equilibra rapidamente com as condições de umidade e temperatura, como também possibilita o estudo dos efeitos que possa ocorrer em amostras em escala nano que não ocorrem em material *bulk*.

Microcantilever para medida da plasticização do poli(ácido lático-co-ácido glicólico)

O polímero PLGA (poli(ácido lático-co-ácido glicólico)) é o biopolímero degradável mais utilizado em sistemas de *drug delivery* [97] e dispositivos implantáveis [98], sendo empregado em diversos medicamentos aprovados pela FDA (*US Food and Drug Administration*). Se comparado com outros biopolímeros degradáveis, o PLGA tem como vantagem a longa experiência clínica, características de degradação são mais favoráveis, além da possibilidade de mudar as características físicas por meio de parâmetros como o peso molecular e a razão entre os componentes.

Em um polímero vítreo amorfo como PLGA, a movimentação das cadeias poliméricas encontra-se num estado congelado, restrito. Porém, há espaços vazios e lacunas na cadeia, o chamado ‘volume livre’ [65]. Quando o polímero é exposto a uma solução aquosa ou colocado em um ambiente úmido, água ocupa esse volume livre do polímero, essas moléculas de água podem ou não interagir com as moléculas do polímero. Essa interação ou não interação da água gera a classificação de três tipos de *espécies* de água presente em um polímero [63]: 1- água ligada quimicamente não congelável, 2- água ligada quimicamente congelável e 3 – água congelável livre, também chamada de água *bulk*. O primeiro tipo é aquela que está ligada à matriz polimérica de maneira forte, e não gera, assim, nenhum sinal de mudança de fase em estudo calorimétrico, ou seja, não congela na mesma temperatura da água. O tipo ligado e congelável é o tipo de que está ligado à matriz, porém possui assinatura calorimétrica ligeiramente diferente da água *bulk*, sendo que esta última apresenta assinatura calorimétrica igual à da água livre.

Essa interação água/polímero tem efeito profundo em algumas características físico-químicas do material. A mudança mais notável é a queda no valor de T_g em um efeito chamado plastificação. Como a água tem T_g de aproximadamente $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto o T_g do PLGA é $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pequenas adições de água na matriz polimérica

podem causar quedas acentuadas na T_g da mistura polímero/água, podendo chegar em temperaturas menores que a temperatura corporal. Como visto antes, um polímero vítreo em temperaturas acima de T_g adquire propriedades borrachosas, diminuindo sua viscosidade. Para sistemas de *drug delivery*, a viscosidade é um parâmetro importante, pois, altera a difusividade de drogas e consequentemente o perfil de liberação da droga [99]. Além disso, mudanças estruturais devem ser levadas em conta em dispositivos implantáveis, onde a rigidez da estrutura (*stiffness*) cairá para $T > T_g$.

Assim, é justificável que seja quantificada a queda na T_g do polímero, pois, esse pode estar em estado vítreo em temperatura ambiente quando seco, porém, pode passar para estado borrachoso mesmo sem aumento da temperatura caso o efeito da plastificação seja acentuado.

6.1 *Spray-coating* PLGA sobre arrays de cantileveres

Spray-coating é uma técnica utilizada para cobrir filmes poliméricos em superfícies extensas e foi utilizado nesse trabalho para cobrir os dispositivos com PLGA. Normalmente, essa técnica é realizada formando-se gotículas da solução polimérica da qual se quer depositar, lançando-as em direção ao substrato. Para isso, basicamente há duas técnicas: pneumática e atomização ultrassônica [100]. Na atomização pneumática, ar pressurizado é utilizado para carregar o líquido que quando na passagem por um pequeno orifício é quebrado em pequenas partes. Já na atomização por ultrassom, um atuador piezo é vibrado em alta frequência que em contato com o líquido forma uma névoa que é carregada para o substrato por meio de um jato de nitrogênio.

Se comparado com outras técnicas de cobertura de filmes poliméricos, como por exemplo, *spin-coat* ou jato de tinta, *spray coating* tem a vantagem da possibilidade de cobertura em 3 dimensões, associado com baixo custo, cobertura conformal e boa reproducibilidade [101]. Pode ser utilizado para, por exemplo, tanto cobrir fotoresiste sobre wafers de silício para realizar microfabricação [102] como pode também ser utilizado para cobrir *stents* utilizados em cirurgias cardíacas [103].

Nesse trabalho o sistema de *spray-coating* Exacta coat da Sonotek foi utilizado para cobrir os *arrays* de cantileveres da IBM. Os principais parâmetros de controle da topografia e espessura do filme são fluxo de alimentação do líquido e potência do atuador piezoelétrico. Como o processo para obtenção de filmes uniformes já havia sido otimizado anteriormente [100] com todos os parâmetros já controlados, não houve necessidade de se aprofundar nessa questão.

Os *chips* com os dispositivos são colocados em um suporte no qual é possível proteger um cantilever individualmente, inserindo-lhes em tubos capilares, para assim não serem cobertos, servindo de referência. Os parâmetros utilizados foram de 1,3 W de potência de alimentação no piezo, fluxo de $100 \mu\text{L min}^{-1}$. A espessura é controlada

Figura 29 – Imagem AFM (acima) e imagem de microscopia óptica dos dispositivos cobertos de com PLGA. A imagem antes do recozimento mostra superfície ligeiramente rugosa. Após o recozimento, o polímero refluí e a superfície se torna menos rugosa, homogenizando o filme na superfície. Fonte: Autor

por meio do número de varreduras do bico sobre a região dos dispositivos. Nos dispositivos estudados nessa capítulo foram realizadas duas passadas, e a espessura obtida foi de $1,93 \pm 0,04 \mu\text{m}$.

Na Figura 29 é possível observar uma imagem de microscopia óptica do cantilever coberto antes e depois do tratamento térmico a 60°C durante uma hora. Esse tratamento tem como objetivo refluir o polímero e uniformizar a cobertura. Na imagem AFM acima das imagens de microscopia óptica é possível observar que esse recozimento gera uma superfície menos rugosa e com maior homogeneidade. É possível observar também a presença de poros, característica da superfície do PLGA [104].

6.2 Extração de T_g utilizando a deflexão estática diferencial

Inicialmente, objetivou-se a leitura diferencial dos dispositivos no *chip*, realizando a leitura dos 8 dispositivos simultaneamente, conforme o procedimento descrito na seção 4.1. O objetivo desse teste é confirmar se a resposta, tanto de deflexão como de T_g medido é homogênea entre os dispositivos de um mesmo *chip*. Isso confirmaria que os dispositivos estão em uma situação de isoterma.

A dificuldade de realização dessa medida se dá na dificuldade de colocar

Figura 30 – Deflexão diferencial para 6 dispositivos (2 referências) com uma varredura de temperatura de 38 °C a 53 °C. Observa-se que a resposta dos cantilevers é homogênea. A reta no meio do gráfico é a deflexão diferencial do segundo cantilever não coberto, sendo que o primeiro é a referência. O *inset* mostra a dispersão de T_g extraída a partir dessas curvas igual a $46,68 \pm 0,11$ °C Fonte: Autor

todos os dispositivos dentro do sinal linear do FES, corrigindo assim, o paralelismo do *chip* em relação à *pick-up* utilizando os parafusos micrômetros. Além disso, a varredura de temperatura não pode gerar uma magnitude de deflexão maior que a faixa de leitura. Para isso é necessário a realização de várias varreduras para estipular a temperatura inicial e final no qual a deflexão gerada caberá dentro da faixa de leitura.

A extração do T_g do PLGA utilizando os dispositivos cobertos foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito por Jung *et al.* [32] na seção 5.2. Observou-se conforme a Figura 30, que a resposta dos 6 dispositivos cobertos em relação ao não coberto (i.e. deflexão diferencial) é uniforme. O valor de T_g obtido foi de $46,68 \pm 0,11$ °C. A dispersão de valores de T_g entre os dispositivos foi menor que 0,5 °C. Esse valor é compatível com valores descritos no *datasheet* do material [105]. Observando que os dispositivos tem resposta homogênea, decidiu-se que todas as medidas desse capítulo seriam realizada em um só dispositivo, utilizando o esquema de malha fechada descrito na seção 4.1. Desse modo é possível medir uma faixa de temperatura maior e de maneira mais rápida.

Como citado na subseção 2.2.1, deslocamentos angulares podem inserir *offset* na curva FES, isso pode fazer com que o *setpoint* escolhido para o FES no modo malha fechada não seja o ponto de foco. Quando o cantilever flexiona devido a temperatura, deslocamento angular ocorre na sua ponta livre podendo causar

distorções no sinal FES. Antes de realizar as medidas em malha fechada observou-se que os deslocamentos do cantilever no eixo z não mudam significativamente a curva FES (conforme Apêndice B) na escala estudada, assim, os efeitos do deslocamento angular da ponta podem ser desprezados.

6.3 Extração de T_g do PLGA em função da atividade d'água

O efeito da atividade d'água (i.e. umidade) no T_g do PLGA foi estudado nesse trabalho por meio de rampas de aquecimento a umidade constante a 2°C min^{-1} de 25 à 50°C . Conforme a Figura 31, a cada rampa de temperatura o *setpoint* de umidade é aumentado em 10 % e 10 minutos de tempo de estabilização é respeitado. Enquanto isso, a deflexão do cantilever coberto com PLGA é monitorada utilizando o esquema de malha fechada e os resultados podem ser vistos na Figura 32. Em condições de baixa umidade, o polímero contém uma quantidade muito baixa de água absorvida em sua composição. Isso induz um stress compressivo no cantilever pelo polímero o defletindo para cima. Durante o ciclo de aquecimento, a expansão térmica do polímero diminui esse stress compressivo até atingir zero, ao continuar o aquecimento, induz stress tensivo na estrutura do cantilever. Quando o T_g do PLGA é atingido, a viscosidade e módulo de elasticidade diminuem, e o stress aplicado pelo filme se torna completamente relaxado, resultando em deflexão diferencial zero entre cantilever coberto e descoberto.

Figura 31 – Visão geral do experimento: perfil de temperatura e *setpoint* de umidade para estudo da T_g versus umidade do polímero PLGA. A temperatura é varrida linearmente de 25 a 50°C à uma taxa de 2°C min^{-1} . Durante as rampas de temperatura um período de 10 min é respeitado para estabilização. Fonte: Autor

Figura 32 – Perfil de temperatura e *setpoint* de umidade para estudo da T_g versus umidade do polímero PLGA. A temperatura é varrida linearmente de 25 a 50 °C à uma taxa de 2 °C min⁻¹. Durante as rampas de temperatura um período de 10 min é respeitado para estabilização. Fonte: Autor

Durante o estágio de resfriamento, uma deflexão diferencial é aumentada quando a temperatura cai abaixo de T_g . Um aumento na umidade diminui o stress inicial que o filme aplica no cantilever, pois, o filme absorve água, assim, a deflexão inicial é inversamente proporcional à umidade.

A histerese na curva de deflexão observada entre as fases de aquecimento e resfriamento são atribuídas ao envelhecimento físico que o polímero sofre quando em temperaturas abaixo de T_g [33]. Esse envelhecimento físico está ligado ao fato do polímero estar, mesmo abaixo de T_g , em um estado metaestável, ou seja, relaxando. Esse efeito pode ser observado na Figura 30 notando que após o resfriamento, quando o sistema está no período de estabilização de 10 minutos, a deflexão cai de 2000 nm para 0, como está em estado isothermal nesse tempo, essa deflexão só pode ocorrer por relaxamento do stress, assim, quando o aquecimento recomeça o cantilever já está em uma posição mais defletida, gerando assim, a histerese. O efeito do envelhecimento físico será estudado com mais detalhe a frente nesse trabalho.

Na Figura 33 é possível observar a extração dos valores de T_g para condições de 0% a 70% de umidade conforme o método de Jung *et al.* [32]. Observa-se que o máximo de stress se desloca para esquerda, pois a T_g é atingida a menores temperaturas conforme há o aumento da umidade. A T_g do PLGA foi medida em 41,52 °C para 1,4% de umidade relativa caindo para 33,54 °C a 70% de umidade relativa.

Blasi *et al.* mediu o efeito da plastificação em amostras de PLGA em função

Figura 33 – Gráfico de deflexão do cantilever coberto com PLGA em função da temperatura para várias condições de umidade. As linhas vermelhas são funções lineares ajustadas para extração de T_g . Ao lado do valor de cada condições de umidade está o T_g . Fonte: Autor

da atividade d'água utilizando DSC [63]. De modo geral os valores de T_g obtidos nesse trabalho são em torno de 2 °C menores do que as medidas realizadas por Blasi *et al.*. Diversos fatores podem ter influenciado esse resultado, o principal pode estar relacionado com o peso molecular. O PLGA pode ser produzido com diferentes pesos moleculares sendo o valor de T_g mais alto conforme se aumenta o peso molecular do polímero [106]. O Resomer RG502 utilizado nesse trabalho tem o menor peso molecular, variando de 7000 até 17000 Da, menor que o valor utilizado no trabalho de Blasi *et al.*. O valor de T_g de 41,52°C encontrado para 1,4% de umidade é similar ao valor reportado em *datasheet* (42-26 °C [105]). Valores diferentes de T_g são reportados na literatura para o RG502: 35 °C [107]; 40,04 °C [108] e 46 °C [109].

Conforme a seção 3.3, a umidade relativa depende da temperatura. Assim, conforme há o aumento da temperatura, a umidade na célula diminui, assim, o controle necessita aumentar a razão de gás umidificado, porém, como há uma inércia entre o comando e ação, pode haver um erro que depende da taxa de mudança da temperatura. Observou-se que o erro relativo da umidade e_u medida em relação ao *setpoint* ou seja, $e_u = (\%RU - S.P.)/S.P$ é menor que 13% para $T=T_g$ para todas os valores de umidade relativa.

A capacidade de resolução dessa técnica pode ser observada pela facilidade na resolução de pequenas variações de umidade. Para 10, 11 e 12% de umidade foram medidos 41,914 °C; 41,75 °C e 41,683 °C respectivamente. Assim, esse sistema pode medir variações de T_g menores que 1 °C. A repetibilidade do sistema pode ser avaliada realizando-se a repetição de 4 medidas consecutivas. Essa repetição de

medidas indicou um desvio padrão de 0,025 °C. Essas medidas podem ser visualizadas no Apêndice C.

6.4 Medida da sorção de água utilizando a frequência de ressonância

Em medidas de plastificação de polímeros, a queda de T_g é dada normalmente em função da quantidade do composto plastificante, no caso desse trabalho esse composto é a água. Há diversos métodos para medir a quantidade de água no interior de um polímero. O método mais preciso é a titulação Karl Fischer [63,110]. Esse é um método destrutivo, no qual o polímero necessita ser diluído em uma solução contendo metanol sendo posteriormente adicionada uma solução contendo Iodo (solução de Karl Fischer). Esse iodo se liga com a água presente na solução até que essa seja completamente neutralizada, assim, monitorando eletroquimicamente a quantidade de iodo na solução é possível quantificar a água na solução de forma muito precisa.

A titulação é um método de medida absoluta, medindo assim, até valores residuais de água no polímero. Outros métodos relativos como por exemplo a medida da sorção com microbalanças de quartzo (QCM) [64,111,112] são medidas que vão medir a adição de água relativo a um estado inicial. Esse tipo de medida é de característica não destrutiva, permitindo também a medida da cinética do processo de sorção (i.e. absorção vs. tempo).

A medida de sorção utilizando microcantilever [113–115] é uma medida também relativa que utiliza a frequência de ressonância de um cantilever coberto para monitorar a adição de massa. Tanto a QCM quanto os microcantilevers sofrem com a dependência da frequência com o módulo de elasticidade do polímero. Essa variação pode ser minimizada se a constante de mola associada ao polímero é pequena se comparada a constante de mola do cantilever. Isso pode ser feito diminuindo a espessura do polímero ou aumentando a espessura do cantilever. Como consequência, haverá diminuição na variação da sensibilidade da deflexão estática. Tanto cantilever como QCM possuem vantagens em relação aos métodos *bulk* como sensibilidade na ordem de pictogramas e possibilidade de medidas em tempo real. Por outro lado, ambos são métodos de medida indiretos nas quais não é possível medir a quantidade residual de água no polímero.

A frequência de ressonância do cantilever coberto com PLGA foi medida utilizando o FFT do sinal FES conforme descrito na seção 4.2. O cantilever foi excitado com uma varredura de frequência de 5 a 10 KHz a cada 0,2 segundos. Objetivando a retirada da água no polímero, fluxo de nitrogênio seco foi inserido durante 30 minutos. A umidade então foi aumentada em passos de 10% a cada meia hora, junto com a frequência a deflexão também foi monitorada. O resultado pode ser visto na Figura 34 para uma temperatura constante de 25 °C.

Observa-se que frequência e deflexão seguem os degraus de umidade para

Figura 34 – Gráfico de frequência de ressonância e deflexão do cantilever coberto com PLGA versus tempo para degraus de umidade variando de 10 a 70%. A frequência inicialmente cai somente devido à adição de massa, porém a queda contínua pode ser atribuída a queda no módulo de elasticidade. A temperatura é constante a 25 °C. Fonte: Autor

valores menores que 40%. Para valores maiores que 40% é observado o efeito de *creep* na curva de deflexão, ou seja, o stress gerado pela absorção d'água relaxa com o passar do tempo. Isso é um sinal que o tempo de relaxamento para o polímero está menor, efeito de uma plastificação significativa sofrida pelo polímero. A frequência decresce significativamente de forma constante, sinal de que o módulo de elasticidade está caindo.

A massa total de um cantilever que vibra em sua frequência de ressonância pode ser estimada pela equação do oscilador harmônico [2] descrito pela Equação 16.

$$m_{total} = \frac{k}{f_0^2 4\pi^2 n} \quad (16)$$

Onde m_{total} é soma da massa do polímero e cantilever ($m_{total} = m_{poly} + m_{canti}$), k é a constante de mola do cantilever, f_0 é a frequência de ressonância e n é constante de ajuste de massa efetiva do oscilador harmônico, sendo igual a 0,24 para um cantilever com seção transversal retangular [12]. Caso a constante de mola do cantilever permaneça constante durante a adição de massa e a mudança da frequência de ressonância após a adição de massa seja relativamente pequena em relação a frequência inicial ($f + f_0 = 2f_0$) a adição de massa relativa pode ser expressa pela Equação 17.

$$\frac{\Delta m}{m_{total}} = -2 \frac{\Delta f}{f_0} \quad (17)$$

Onde Δm é a mudança de massa em Kg e Δf é a mudança de frequência em Hz. Dessa maneira a fração de massa de água no polímero pode ser calculada pela

Figura 35 – Medida da secção transversal do filme de PLGA depositado sobre o cantilever para medida da área de secção transversal. A região medida com o perfilômetro Dektak 6m está descrita pela seta branca no *inset* do gráfico. Fonte: Autor

Equação 18 caso a m_{poly} e f_0 são a massa inicial do polímero e frequência para o polímero em condição seca, respectivamente.

$$\phi_w = \frac{\Delta m}{m_{poly}} \quad (18)$$

Onde ϕ_w é a fração de massa de água no polímero, equacionando Equação 17 e Equação 18 a fração de água no polímero pode ser dada em relação a mudança relativa de frequência, conforme a Equação 19.

$$\phi_w = -2 \frac{m_{total}}{m_{poly}} \frac{\Delta f}{f_0} \quad (19)$$

A massa total e a massa do polímero podem ser calculadas utilizando as densidades e geometrias do *chip*. O cantilever de silício é microfabricado com pequena variação na suas dimensões, sendo atestado pela pequena variação na frequência de ressonância entre os *chips* de um mesmo wafer (<1%). A massa do cantilever sem o polímero pode então ser calculada em $m_{canti} = 116,4 \pm 0,1$ ng

O filme polimérico apresentou um perfil não homogêneo após o tratamento térmico, indicando que refluuiu, como pode ser visto pela Figura 29. Para medir a área de secção transversal foi utilizado o perfilômetro Dektak 6m na região da base do cantilever, conforme o *inset* da Figura 35. A secção transversal foi medida em $2,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ e pode ser utilizada para medir a massa do polímero seco sobre o cantilever utilizando a densidade do PLGA em 1580 kg m^{-3} [63]. Resultando em $m_{poly} = 182 \pm 5$ ng, sendo essa quantidade 5 ordens de grandeza menor que a quantidade de amostra utilizada em medidas DSC (~ 5 mg).

Figura 36 – Frequência de ressonância versus atividade da água. Os pontos experimentais foram extraídos da Figura 34 para valores menores que 40% de umidade. A linha contínua é o ajuste da Equação 21 que é baseada na teoria de Flory-Huggins. Fonte: Autor

A teoria de Flory-Huggins é amplamente utilizada para descrever a termodinâmica da absorção de água por polímeros [116]. Essa teoria é descrita pela Equação 20 onde é dado a atividade de certo solvente em função da fração de massa do solvente presente no polímero.

$$\ln(a_w) = \ln(\phi_w) + (1 - \phi_w) + \chi(1 - \phi_w)^2 \quad (20)$$

Onde a_w é a atividade da água ($a_w = \frac{\%RU}{100}$) e χ é um parâmetro adimensional de interação que descreve a energia de interação entre polímero e solvente. Equacionando Equação 19 e Equação 20 é possível obter uma equação de umidade relativa em função da frequência de ressonância, dada pela Equação 21.

$$\ln(a_w) = \ln\left(-2 \frac{m_{total}}{m_{poly}} \frac{\Delta f}{f_0}\right) + \left(1 + 2 \frac{m_{total}}{m_{poly}} \frac{\Delta f}{f_0}\right) + \chi \left(1 + 2 \frac{m_{total}}{m_{poly}} \frac{\Delta f}{f_0}\right)^2 \quad (21)$$

Fixando os parâmetros de massa, baseados em geometria e densidade, calculados anteriormente, o parâmetro χ e f_0 foi ajustado aos dados de frequência obtidos na Figura 34. O resultado pode ser visto na Figura 36 onde obteve-se o parâmetro de interação de $\chi = 3,11 \pm 0,03$ e frequência inicial de $f_0 = 7713,1 \pm 0,3$ Hz. Se comparado com medidas de sorção utilizando QCM [64] ($\chi = 2,97$) o parâmetro χ está de acordo com o obtido nesse trabalho.

A medida de sorção para 40% de UR obtida nesse trabalho indica que seria absorvido entre 0,6% a 0,7% de água pelo PLGA, sendo esse, valor compatível com valores obtidos por QCM [64]. Porém valores obtidos por titulação Karl-Fischer indicam que o PLGA a 30% de UR absorveria 0,82% de água [63]. Essa diferença

Figura 37 – T_g da mistura água e PLGA em função da fração de água no polímero. A linha contínua é o modelo de Gordon-Taylor ajustado aos dados experimentais. (i.e. modelo de mistura) dado pela Equação 22. A barra de erro de $T_{g_{mix}}$ é 0,05 °C não sendo visível no gráfico. O erro na fração de água é principalmente advindo do cálculo da massa total. Fonte: Autor

está ligada ao fato de que QCM e cantileveres medem a quantidade relativa de água no polímero, enquanto a titulação mede a quantidade absoluta. Isso pode ser comprovado por meio da medida de água residual no polímero efetuada por Blasi *et al.* [63], onde após secagem do polímero em vácuo durante uma noite inteira ainda assim, havia 0,3% de água presente no polímero.

A equação de Gordon-Taylor é amplamente utilizada para modelar a mudança de T_g para uma mistura de materiais. Esse modelo, dado pela Equação 22, é baseada na premissa da aditividade de volumes (i.e. volume final é a soma do volume dos componentes individuais) e no aumento linear de volume com temperatura [117, 118].

$$T_{g_{mix}} = \frac{\phi_w T_{g_w} + k \phi_{poly} T_{g_{poly}}}{\phi_w + k \phi_{poly}} \quad (22)$$

Onde $T_{g_{mix}}$ é a T_g da mistura água e polímero, ϕ_w é a fração de massa de água, T_{g_w} é a T_g da água (138 K), k é um fator de ajuste que pode ser aproximado por $k = \rho_w T_{g_w} / \rho_{poly} T_{g_{poly}}$, ϕ_{poly} é a fração de massa de polímero e $T_{g_{poly}}$ a T_g do polímero.

Na Figura 37, a Equação 22 foi ajustada aos valores obtidos de T_g versus a fração de massa de água e PLGA. Observa-se que a teoria de Gordon-Taylor concordou bem com os valores experimentais na faixa estudada sugestionando que a água é igualmente distribuída por todo polímero. É observado que nessa escala, a depressão da T_g é linearmente dependente da fração de massa ($R^2=0,993$) e a T_g do PLGA seco é extrapolado em $41,24 \pm 0,07^\circ\text{C}$. A queda da T_g para o RG502 foi

medida em 6.03 ± 0.22 °C a cada 1% de massa de água absorvida. A depressão de T_g para o RG503 medida por métodos convencionais foi de 7,75 a cada 1% [63]. Essa diferença pode ser atribuída a faixa estudada nesse trabalho, desde que em maiores faixas de água absorvida, a teoria de Gordon-Taylor não é mais aderente sendo T_g menor que o previsto pela teoria nesses casos.

6.5 Conclusão parcial

Neste capítulo uma matriz de sensores comerciais foi utilizada para medir o efeito de plastificação pela absorção de água no polímero PLGA. Do melhor do nosso conhecimento, essa foi a primeira vez que esse tipo de medida foi realizada com esse tipo de dispositivo. A variação da deflexão estática do cantilever coberto é muito sensível a variações na T_g do material que cobre o cantilever. Como vantagem dessa técnica, podemos citar a utilização de pelo menos 5 ordens de grandeza menos material do que o utilizado em técnicas convencionais. Como resultado, isso faz com o tempo de equilíbrio da água dentro da amostra seja quase que instantâneo ao invés de vários dias, além disso há a possibilidade de medir a sorção de solvente utilizando o mesmo dispositivo.

A resolução de massa da operação dinâmica do cantilever é dependente do ruído e da mínima frequência detectável. No sistema mostrado nesse trabalho, sendo o desvio padrão de 0,5 Hz a adição de massa relativa que causaria tal mudança na frequência é da ordem de 0,01 % da massa do polímero, ou por volta de 20 pg. A limitação dessa técnica de medida de sorção está ligada com a variação da frequência com o módulo de elasticidade.

Modulação de temperatura na análise térmica nanomecânica

A modulação de temperatura pode ser associada com a maioria das técnicas de análises térmicas, como DSC (Temperature modulated DSC) [119, 120], Dilatometria (TM-DIL) [121, 122] e Análise mecânica dinâmica (TMDMA) [123, 124]. Essa técnica consiste na superposição de aplicação de duas taxas de aquecimento, uma constante e uma variável, normalmente essa última de forma senoidal. A resposta da propriedade do material à esse perfil de temperatura é então dividida em duas partes: uma que responde a taxa fixa, chamada parte não reversível, outra que responde somente a parte variável, chamada parte reversível. A equação geral para uma análise térmica por temperatura modulada é dada pela Equação 23.

$$\frac{dP}{dt} = C \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (23)$$

Onde $\frac{dP}{dt}$ é o derivativo no tempo da propriedade P do material, ou parte total da resposta. No caso de TMDSC, por exemplo, P representa o fluxo de calor e no caso de TMDIL, taxa de mudança do comprimento. A parcela $C \frac{dT}{dt}$ representa a parte reversível, dependente da variação de temperatura dT/dt , no caso de TMDSC, C representaria a capacidade de calor do material, no caso de TMDIL, C é o coeficiente de expansão térmico. Finalmente, o termo $f(T, t)$ é o componente não reversível que depende somente do tempo e temperatura absolutos.

O principal uso da modulação de temperatura é separar efeitos que podem se sobrepor na resposta térmica. Exemplos de efeitos relacionado ao sinal não reversível são: Relaxação entálpica, evaporação e cura. Efeitos que respondem a variações de temperatura que podem ser vistos no sinal reversível são: transição vítrea e fusão por exemplo [125]. A modulação de temperatura tem suas principais aplicações em pesquisa farmacêutica e desenvolvimento de drogas [125, 126], como por exemplo a detecção de polimorfismos, medida precisa de T_g em presença de efeitos como hidratação/desidratação e para medir as transições térmicas na presença de múltiplos excipientes.

Quando o microcantilever de silício é coberto com um material que tem

coeficiente de expansão diferente, toda a estrutura flexiona, acumulando energia elástica [69]. Caso esses coeficientes se mantenham constantes, a variação de deflexão em relação à variação de temperatura é constante. Quando as transições térmicas acontecem, essas propriedades mudam e também a relação deflexão/temperatura.

Frequentemente, algum outro evento que não expansão térmica também muda a deflexão. Esses eventos acontecem em determinado tempo e temperatura absoluta (i.e. eventos cinéticos), armazenando ou liberando energia elástica, como evaporação por exemplo. Quando o aquecimento é linear, ambos efeitos, expansão térmica e eventos cinéticos podem mudar a relação deflexão temperatura, porém, quando um perfil senoidal de temperatura é aplicado, eventos cinéticos irreversíveis não respondem à esse sinal e podem ser separados da expansão térmica pura.

Neste capítulo é estudada a viabilidade da aplicação da modulação de temperatura também em análises térmicas com dispositivos micro e nanomecânicos utilizando o sistema que foi desenvolvido na primeira parte e os dispositivos cobertos com PLGA. Nesse caso a parte total da Equação 23 assume a forma de variação de deflexão no tempo ($\frac{dv}{dt}$), a parte reversível se torna $\gamma \frac{dT}{dt}$ onde γ é a variação de deflexão com a variação de temperatura ou sensibilidade de deflexão, e a parte não reversível é a subtração da parte total e reversível.

7.1 Efeito da modulação de temperatura na curva de deflexão

A modulação de temperatura foi implementada no sistema inserindo um sinal senoidal no *setpoint* de temperatura. Uma taxa de aquecimento fixo de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi superposta por um sinal senoidal e com amplitude de $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,025\text{ Hz}$ de frequência (período de 40 segundos). A taxa constante teve início em $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e fim em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto a deflexão do cantilever coberto com PLGA foi gravada.

Na Figura 38 é possível observar o perfil de temperatura e a curva de deflexão resultante. O sinal de deflexão apresenta típica resposta de análise térmica nanomecânica: inicialmente, como o coeficiente de expansão do polímero é maior que o do silício, a expansão do filme desenvolve deflexão para baixo. Quando T_g é atingindo (por volta de 108 minutos), o módulo de elasticidade do filme diminui várias ordens de grandeza e o stress superficial que polímero aplicava no cantilever é relaxado.

Na curva de deflexão, é possível observar as oscilações geradas pela modulação térmica. Para separar o sinal modulado do sinal de baixa frequência, um filtro passa banda (ordem 2 Butterworth) com $0,03\text{ Hz}$ de banda passante em torno de $0,025\text{ Hz}$ foi aplicado no sinal de deflexão e temperatura. O sinal resultante pode ser visto na Figura 39 plotado versus a temperatura com taxa linear de crescimento.

Uma transformada de Hilbert foi utilizada para extrair os envelopes (i.e. amplitudes) dos sinais em função da temperatura e pode ser observado pela linha continua no topo dos sinais. A amplitude da deflexão apresentou aumento de mais

Figura 38 – Perfil de temperatura para aplicação de modulação de temperatura na análise térmica nanomecânica e curva de deflexão resultante para um cantilever de Si coberto com PLGA. Fonte: Autor

de duas vezes, por volta de 40 °C quando a T_g do PLGA é atingida, enquanto a amplitude da temperatura apresenta pequeno aumento linear. Para extrair a variação da deflexão em função da temperatura para o sinal com aumento linear (i.e. sensibilidade da deflexão), a média móvel da deflexão e temperatura foram obtidas por meio de um filtro Savitz-Golay com ordem 1 aplicado ao perfil da Figura 38. Esses sinais foram diferenciados com respeito ao tempo e os resultados divididos para a obtenção da sensibilidade total. Para a obtenção da parte reversível (i.e. sinal modulado), o envelope da amplitude da deflexão é dividido pelo envelope da parte modulada, conforme a Figura 39. Finalmente, a parte não reversível da sensibilidade de deflexão é a subtração da parte total e da parte reversível. Na Figura 40 é possível observar os sinais de sensibilidade de deflexão total, reversível e não reversível.

O *inset* da Figura 40 mostra a sensibilidade para um cantilever em branco medido com o mesmo perfil de temperatura. O sinal total do cantilever em branco é positivo durante todo o experimento, significando que o cantilever em branco flexiona para cima quando aquecido, devido ao efeito de ancoramento ao substrato [127]. O sinal total do cantilever coberto tem sua sensibilidade de deflexão como soma do stress de ancoramento e do stress do filme. Para temperaturas menores que T_g , o stress do filme é dominante e o sinal total é negativo. Quando o polímero é aquecido acima de T_g o stress do filme segue o módulo de elasticidade e diminui várias ordens de grandeza. Nesse evento, o stress de ancoramento é dominante e a sensibilidade total se torna positiva. Esse comportamento pode ser visto em ambos sinais, total e reversível, com a diferença de que o sinal reversível é sempre positivo pois se trata do produto de duas amplitudes.

Figura 39 – Sinal da Figura 38 filtrado para obtenção do sinal modulado de temperatura e deflexão. Observa-se que a o sinal modulado da temperatura tem um pequeno aumento decorrente do comportamento do controle de temperatura. A deflexão tem um salto de amplitude ao atingir $T = T_g$ Fonte: Autor

O gráfico da Figura 40 apresenta grandes similaridades com gráfico de TMDSC de PLGA mostrado por Passerini *et al.* [119]. Em medidas TMDSC, o pulso no sinal não reversível em temperaturas ao redor de T_g é frequentemente atribuído à recuperação entálpica (*enthalpic recovery*) do material [119, 128, 129]. A recuperação entálpica é um efeito que está estritamente ligado ao envelhecimento físico (*physical aging*) do material quando armazenado em temperaturas menores que T_g [130]. Nessa situação, o material está num estado fora do equilíbrio, lentamente dissipando energia em direção ao equilíbrio. É fenomenologicamente descrito, por exemplo, pelo declínio de volume e entalpia no tempo.

A reversibilidade do envelhecimento físico ocorre quando o material quando o material é aquecido acima de T_g . Devido à alta na mobilidade molecular, a energia dissipada é então recuperada, levando a um repentino aumento no volume e entalpia que se manifesta como um pico no sinal não reversível. Para investigar se o pico não reversível é responsivo a variações na recuperação de entalpia, as amostras foram sujeitas a envelhecimento isothermal com vários períodos de duração.

Figura 40 – Gráfico da sensibilidade de deflexão a temperatura para o cantilever coberto com PLGA à 50% de U.R. mostrando os sinais: reversível(modulado), não reversível (linear) e total (subtração dos sinais). O *inset* mostra a mesma análise para um cantilever não coberto (*baseline*). A transição vítrea tem o mesmo efeito no sinal total e reversível: a troca da linha de base, enquanto no sinal não reversível o pulso é devido ao relaxamento do polímero. Fonte: Autor

7.2 Estudo do envelhecimento físico do PLGA utilizando TM-NTA

Os dispositivos cobertos com PLGA foram submetidos ao perfil de temperatura descrito na Figura 41. A taxa de aquecimento fixa foi de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com frequência de modulação de 0,025 Hz e $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ de amplitude. O envelhecimento físico do material foi realizado isothermalmente a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 10, 30, 60, 120 e 480 minutos em umidade constante de 50%. Os perfis de deflexão médio são apresentados na Figura 42 onde os pontos representam a deflexão do cantilever em branco.

É possível observar que as curvas são deslocadas para baixo com o aumento do tempo de envelhecimento devido ao decréscimo de volume do polímero em função do tempo. Consequentemente, o stress superficial também decresce, e o pico de stress em T_g é maior para maiores tempos de envelhecimento. Yun *et al.* [33] mostrou que quando polímeros são resfriados bruscamente após estarem em $T > T_g$, esses picos de stress desaparecem e apresentam acréscimo similar quando envelhecido.

Na Figura 43 o sinal não reversível para os vários tempos de envelhecimento é mostrado. Aumento no pico devido a recuperação entálpica é observado e é compatível com as medidas realizadas com TMDSC [128, 129]. No caso da análise nanomecânica apresentada aqui, é possível atribuir esse efeito ao relaxamento de volume que acontece quando o polímero é deixado para envelhecer isotermicamente, causando a mudança da deflexão inicial para baixo mostrada na Figura 42. Inicialmente, quando

Figura 41 – Perfil de temperatura utilizado nos experimentos para medida do efeito de envelhecimento físico na curva de TM-NTA. A medida é realizada com taxa de varredura linear de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ enquanto uma taxa senoidal é sobreposta com 40 segundos de período e $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ de amplitude. O tempo de envelhecimento é a variável nesse estudo, onde foram utilizados valores de 10, 30, 60, 120 e 480 minutos. Fonte: Autor

Figura 42 – Deflexão média para vários tempos de envelhecimento, obtido com filtro Savitz-Golay de ordem 1 aplicado ao sinal de deflexão. O sinal de deflexão tem um deslocamento para baixo, ao aumentar o tempo de envelhecimento pois o polímero relaxa. A linha pontilhada é a resposta do cantilever não coberto. Fonte: Autor

Figura 43 – Gráfico do sinal não reversível (aquecimento linear) da sensibilidade de deflexão à temperatura para vários tempos de envelhecimento. O pico aumenta pois o polímero relaxa, isso causa um "pulo" maior quando a temperatura atinge T_g . Fonte: Autor

o polímero é aquecido, não há diferença na sensibilidade apresentada entre os tempos de envelhecimento, entretanto, quando T_g é atingido, o cantilever que envelheceu mais está em uma posição mais defletida para baixo, causando um “pulo” maior na deflexão quando o stress superficial é aliviado devido à queda no módulo de elasticidade.

Como o sinal reversível está medindo a resposta instantânea do cantilever à temperatura, esse sinal mostrado na Figura 44, não depende do estado inicial da deflexão e apresenta mínima variação entre os tempos de envelhecimento. Por essa razão, esse sinal com forma sigmoidal pode ser utilizado para a extração de T_g com picos característicos grandes de recuperação de entalpia. Isso isenta os requerimentos de rápido resfriamento ou medidas anteriores para apagar o histórico térmico da amostra, permitindo uma melhor comparação das medidas para vidros envelhecidos perto de T_g [128].

O T_g do PLGA envelhecido foi extraído usando dois métodos: usando o sinal de deflexão conforme descrito por Jung *et al.* [131] onde duas retas tangentes são ajustadas no sinal de deflexão versus temperatura. No outro método, o padrão ASTM (vide Apêndice D) para medida de transição vítrea por DSC [132] foi aplicado no sinal reversível, usando o midpoint como T_g . O T_g extraído versus o tempo de envelhecimento podem ser vistos na Figura 45. O mesmo padrão de aumento de T_g com o envelhecimento foi observado por Yun *et al.* [33] Entretanto, o T_g extraído usando o sinal reversível mostrou pequena variação de 0,32 °C por volta de 37,8 °C com uma pequena tendência a aumentar em função do tempo de envelhecimento.

Figura 44 – Gráfico do sinal reversível da sensibilidade de deflexão à temperatura para vários tempos de envelhecimento. As curvas se repetem pois o tempo de envelhecimento não tem influência sobre o sinal reversível. Assim, pela mudança no patamar é possível medir T_g sem nenhum tratamento térmico anterior. Fonte: Autor

Esses valores são compatíveis com o T_g do PLGA medido por Blasi *et al.* com valor de 37.7 °C [63].

Esses resultados são compatíveis com o trabalho de Tonchev *et al.* [128] onde vidros são envelhecidos e os valores de T_g obtidos pelos sinais totais e reversíveis comparados. Os valores de T_g obtidos pelo sinal total do DSC apresentam grande variação se comparados com aqueles obtidos pelo sinal reversível. A mesma razão para essa variação pode ser atribuída para o caso da resposta nanomecânica do cantilever: O sinal total e consequentemente o T_g medido, é dependente do estado inicial da amostra, se sofreu ou não relaxamento estrutural, enquanto o sinal reversível é dependente somente da resposta instantânea.

O envelhecimento físico é frequentemente expresso como um tempo de relaxamento médio τ : quanto mais baixo o tempo de relaxamento, mais rápido o material alcança equilíbrio em dada temperatura. O tempo de relaxamento pode ser medido usando o pico de relaxamento entálpico usando o modelo de Cowie-Ferguson [129, 133, 134]. Esse modelo é dado pela Equação 24.

$$\Delta H(t) = \Delta H_{\infty} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right) \quad (24)$$

Onde $\Delta H(t)$ é a entalpia de relaxamento, medida integrando o pico de relaxamento de entalpia no sinal total da medida DSC. ΔH_{∞} é a entalpia de relaxamento para tempos longos de relaxamento (em equilíbrio), t é o tempo de envelhecimento e β é um parâmetro que caracteriza a largura do processo de relaxamento ($0 < \beta < 1$).

Figura 45 – T_g medido utilizando o sinal de deflexão, conforme descrito por Jung *et al.* [131] e utilizando o sinal reversível como descrito nesse trabalho. As linhas contínuas nesse gráfico são somente guias para o olho. Fonte: Autor

Valores pequenos indicam processos de relaxamento com uma distribuição maior de tempos de relaxamento. Analogamente às medidas DSC, os picos de relaxamento não reversíveis da Figura 43 foram integrados e plotados versus o tempo de envelhecimento e o resultado pode ser visto na Figura 46. O modelo de Cowie-Ferguson, foi ajustado à esses dados onde o pico do sinal não reversível em equilíbrio ΔH_∞ , foi utilizado o sinal da amostra envelhecida por 48 horas a $T_g - 10^\circ\text{C}$ (25°C). O tempo de relaxamento τ para o PLGA envelhecido a 20°C e 50 % foi medido em 348 minutos com $\beta = 0,37$. Valores similares foram encontrando para microesferas de PLGA envelhecidas a $T_g - 10^\circ\text{C}$ [129]. O *inset* da Figura 46 mostra que o a integral do pico segue uma relação linear com o log do tempo de envelhecimento com $R^2 = 0,99$, sendo compatível com o modelo de Bauwens-Crowet and Bauwens [135] que relaciona entalpia de relaxamento com o log do tempo de envelhecimento.

Figura 46 – Integral do pico do sinal reversível da Figura 43 em função do tempo de envelhecimento. A linha contínua é o modelo de Cowie-Ferguson dado pela Equação 24. No *inset* é possível ver que a integral do pico tem comportamento linear com o log do tempo de relaxamento, com $R^2 = 0,99$. Fonte: Autor

7.3 Conclusão parcial

Neste capítulo foi estudado como a modulação de temperatura pode ser aplicada à análise térmica nanomecânica. No melhor do nosso conhecimento, foi a primeira vez que essa aplicação foi reportada na literatura. Mostrou-se que muitas ferramentas utilizadas em análises convencionais como DSC, também funcionam na análise utilizando dispositivos micromecânicos, como por exemplo, o modelo de relaxamento.

Do ponto de vista do sistema, foi necessário avançar na automatização do sistema, pois as medidas de envelhecimento são demoradas. Isso também mostrou que o sistema tem um bom grau de confiabilidade, pois a medida presente no gráfico da Figura 43 foi feita sem pausas durante os tempos de espera.

Parte III

Microfabricação

Fabricação de matrizes de microcantilever poliméricos

A partir desse capítulo será mostrado o trabalho realizado com dispositivos fabricados no laboratório. Essa parte do trabalho apesar de ser mostrado por último no texto, foi cronologicamente o primeiro a ser realizado, dessa maneira o sistema de medidas não tinha sido completamente desenvolvido. Porém, decidiu-se fechar o trabalho com essa parte pois assim, mostra-se que todo *know-how* sobre esse tipo de dispositivo foi obtido nesse trabalho: plataforma de medida, funcionalização, aplicações e também a fabricação de dispositivos.

O processo de fabricação descrito, utiliza o polímero Protek-PSB e corrosão úmida anisotrópica de silício para a obtenção de matrizes poliméricas de cantilevers. A principal motivação para fabricação de cantilevers poliméricos é devido ao baixo módulo de elasticidade desses materiais se comparado ao silício ou nitreto de silício [1, 136]. Isso faz com que a deflexão do dispositivo seja mais sensível a stresses superficiais. Além disso, geralmente, o custo de processamento é menor se comparado aos dispositivos fabricado com microfabricação convencional [137].

Uma característica importante na utilização de polímeros como material estrutural em MEMS, está na sensibilidade desses material à absorção de vapores [65]. Muitos sensores de umidade utilizam polímeros, justamente para aproveitar esta característica. Porém, esse fato pode ser uma desvantagem se a estrutura tem como objetivo um sensor de massa por exemplo.

Um dos polímeros mais utilizados para material estrutural em MEMS é o SU-8, principalmente porque é uma resina fotossensível, podendo ser litografado diretamente [138, 139]. Assim, diversos trabalhos citam a fabricação de microcantilevers utilizando SU-8 como pode ser visto na revisão feita por Mathew *et al.* [10]. Como o SU-8, o Protek-PSB utilizado nesse trabalho é uma resina fotossensível negativa (i.e. áreas expostas ao UV não são reveladas), porém, é empregado na substituição de máscaras duras, como nitreto de silício, na corrosão úmida anisotrópica de silício [140, 141] utilizando soluções básicas fortes como KOH e TMAH.

A utilização do Protek-PSB tem como objetivo principal baratear e facilitar o processo de corrosão, pois, a deposição de nitreto de silício depende de equipamentos de LPCVD caros e que utilizam gases perigosos. Além disso, diferente do processo LPCVD, o processamento com o polímero é feito em baixas temperatura permitindo que seja utilizado sobre estruturas sensíveis, como circuitos por exemplo. De maneira geral, o SU-8 também resiste à corrosão com KOH, porém, devido à sua baixa aderência com o substrato de Si [142] altas taxas de *underetch* são observadas, não possibilitando assim, que estruturas ancoradas ao substrato sejam fabricadas por essa técnica.

O Protek-PSB contorna o problema da baixa adesão ao substrato adicionando uma camada de um *primer* entre polímero e substrato. Porém, não há referências da utilização do Protek-PSB como material estrutural e uma das vantagens dessa utilização seria a integração mais barata e rápida de estruturas baseadas em polímeros com o silício, pois, dispensaria a utilização de corrosão a plasma, processo que é utilizado atualmente para essa integração.

8.1 Fluxo de processo

O fluxo de processamento desenvolvido nesse trabalho pode ser visto na Figura 47. Foram empregadas três máscaras e uma camada de óxido de silício que fora previamente crescida em ambiente seco, com espessura de 380 nm. Para a primeira litografia que define esse óxido, utiliza-se processo padrão com fotorresiste AZ 1518 e corrosão com BOE. Essa área aberta no silício tem como função definir a área ativa de silício onde os cantileveres serão construídos; toda a área em azul será então utilizada como ancoragem e para manipulação do *chip*. Além disso, evitará *undercut* na base do cantilever polimérico o qual pode causar acoplamento entre dois cantileveres adjacentes [143], além de mudanças no tamanho efetivo causando desvio na frequência de ressonância [144].

Após a litografia do óxido, é realizada a definição do polímero com a receita especificada pelo fabricante (vide Apêndice A). Esse polímero tem dois componentes, o *primer* e o fotorresiste propriamente dito, ambos aplicados via *spin-coating*. O *primer* é aplicado primeiro, seguido por cura e aplicação do fotorresiste, seguido por cura e exposição ao UV. A revelação é efetuada utilizando etil-lactato por *spinner* antes da última cura.

É realizada a litografia da parte da frente (i.e. onde há dispositivos) com Protek-PSB, seguida pela litografia na parte anterior da lâmina. Assim, nesse processo é utilizado o alinhamento entre costas e frente, necessitando de uma alinhadora que comporte essa etapa. Essa litografia da parte anterior tem como função definir abertura para corrosão da parte de trás, de modo que a abertura aconteça nas duas direções: de cima para baixo e vice-versa. Como os dispositivos devem ser acessíveis em ambos os lados do *chip*, a abertura nos dois lados fará com que a corrosão seja feita em metade do tempo se comparado à uma só abertura.

Figura 47 – Fluxo de processo para fabricação de matrizes de cantileveres poliméricos. Da esquerda para direita, **1-** Lâmina de silício dupla face polida ($380\ \mu\text{m}$ de espessura, plano 100 normal à superfície). **2-** O silício é oxidado a seco até atingir espessura de $380\ \text{nm}$ sendo realizada uma litografia convencional para abrir região do dispositivo. **3-** O polímero Protek-PSB é depositado e realizada a litografia. **4-** É realizada a corrosão anisotrópica de Si com TMAH até que toda região dos dispositivos esteja aberta. **5** - No quinto, é ilustrada a costas da lâmina litografada antes da corrosão. Fonte: Autor.

Na Figura 48 é possível ver um desenho das máscaras desenvolvidas e as dimensões totais do *chip*, que deve ter $3\ \text{mm}$ por $2,4\ \text{mm}$ de área. A primeira máscara de definição do óxido é de campo escuro, pois, deve ser utilizada com fotorresiste positivo, enquanto as outras duas são de campo claro, pois definem padrões com o Protek-PSB negativo. É possível também observar que a região do chip é delimitada por retângulos que servem para prender o *chip* ao substrato e possibilitar destaca-lo sem necessidade de passar por um processo de corte.

As dimensões dos cantileveres desenhados nessa máscara variaram em diversas larguras e comprimentos, havendo *chips* com L fixo e W variável e vice-versa como também *chips* com as dimensões mais usuais na literatura. Na Tabela 1 está descrito as dimensões das 7 vigas em cada um dos 6 tipos de *chips* desenhados nessa máscara. Uma lâmina de 3 polegadas como a utilizada no nosso laboratório é possível desenhar mais de 200 *chips* com as dimensões da Figura 48.

A corrosão anisotrópica empregou TMAH ao invés do tradicional KOH. O principal motivo é que de maneira geral, o TMAH tem melhor desempenho em se tratando de *undercut* [145]. Isso é importante pois evita que o cantilever se solte da base durante a corrosão. O TMAH (J.T. Baker 25% em peso) foi dissolvido em água DI em proporção 1:1. Essa diluição tem como objetivo aumentar a taxa de corrosão da solução, pois, para concentrações maiores que 7-10% a taxa de corrosão apresenta queda [146]. A solução é colocada em reator com paredes quente à $85\ ^\circ\text{C}$ com agitador magnético. A amostra é inserida na solução em um carregador de *teflon*, sendo retirada de tempo em tempo para inspeção com os resultados da corrosão podendo serem vistos na Figura 49.

O primeiro quadro da Figura 49 (esquerda à cima) é uma foto de microscopia óptica após a finalização dos processos de litografia mostrando polímero depositado

Figura 48 – Três máscaras utilizadas nesse processo: a primeira define o óxido de silício e segunda define os cantileveres e a última define as costas da lâmina. As regiões em preto nessa figura são opacas na máscara fabricada. Fonte: Autor.

e curado sobre o silício e óxido de silício. Nessa etapa é possível medir a espessura final do polímero depositado por meio do perfilômetro resultando em uma média de $3,49 \pm 0,12 \mu\text{m}$.

Nas outras figuras é possível acompanhar a evolução da corrosão onde os números indicam a profundidade vertical medida pelo perfilômetro naquele momento da foto. Observa-se que a taxa de corrosão do plano 100 (i.e. taxa vertical) é da ordem de $0,5 \mu\text{m min}^{-1}$. Assim, a corrosão total até abertura de ambos os lados demora em torno de 6,3 horas. No último quadro da Figura 49 (à direita abaixo) está mostrando um dispositivo finalizado onde ambos os lados foram corroídos.

Os dispositivos foram liberados com um bom rendimento, porém é possível observar na última imagem dos dispositivos finalizados um considerável *undercut* que pode variar de 5 à $10 \mu\text{m}$. Isso pode fazer com que o comprimento total do dispositivo varie e também pode mudar as características da âncora. Esse *undercut* tem como principais causas o desalinhamento da máscara com chanfro/plano e também a qualidade da máscara. Caso as bordas da máscara não sejam bem definidas, um

Tabela 1 – Dimensões dos cantileveres nos 6 diferentes tipos de *chips*.

#	L (μm)	W (μm)
1	100	30
2	200	50
3	500	50
4	500	100
5	500; 450; 400; 350; 300; 250; 200	100
6	500	100; 90; 80; 70; 60; 50; 40

Figura 49 – Imagens de microscopia óptica da evolução da corrosão anisotrópica do silício com TMAH. Os números indicam a profundidade vertical da corrosão naquele momento. De cima para baixo o tempo de corrosão é 0; 50 min; 2,5 horas e 6,4 horas. Fonte: Autor.

aumento no *undercut* pode ser observado. Assim, como melhoria para esse processo seria a utilização de máscaras de melhor qualidade do que as que foram utilizadas nesse experimento.

Caracterização

Até essa etapa do texto, todas as medidas de propriedades físico-químicas de polímeros estudadas nesse trabalho utilizavam os dispositivos micromecânicos como plataforma. Nessa plataforma, os polímeros são depositados, condicionados e medidos, porém, nesse capítulo o próprio dispositivo será o corpo de teste, utilizando os dispositivos construídos com Protek-PSB para extrair seu módulo de elasticidade

9.1 Medida do módulo de elasticidade por flexão de cantilever: Introdução

O módulo de elasticidade, que é a relação entre *stress* e deformação relativa, é uma propriedade essencial para dispositivos microeletromecânicos. É com base no módulo de elasticidade do material que a rigidez de dada estrutura é escolhida [147]. Em geral, estruturas que vibram em alta frequência, como filtros ou ressonadores, necessitam materiais com alto módulo de elasticidade como silício ou nitreto de silício. Já estruturas que necessitem grandes deformações, como dispositivos fluídicos por exemplo, podem necessitar de materiais com baixo módulo de elasticidade. Como o Protek-PSB é um material relativamente novo, seu módulo de elasticidade é desconhecido. Para a aplicação desse material como estrutural se torna importante que esse valor seja medido para que seja possível projetar dispositivos.

O módulo de elasticidade de filmes finos é normalmente extraído por meio de técnicas de indentação [148–150]. Nessa técnica, uma sonda micrométrica pressiona o filme com uma força variável enquanto a deformação do filme é medida por meio do deslocamento da sonda, conforme a Figura 50. O módulo de elasticidade é então medido por meio da relação força *versus* deslocamento utilizando correções geométricas para corrigir a variação da área da ponta. Essa técnica tem como desvantagem sofrer com efeitos do substrato onde o filme está depositado, já que a medida é resultado das propriedades elásticas e plásticas tanto do substrato quanto do filme [151].

Além dos métodos de indentação, métodos utilizando microestruturas como cantileveres também foram propostos [152–154]. Nesse método, coloca-se a prova

Figura 50 – No **método de indentação** a sonda aplica uma força variável no filme fino enquanto seu deslocamento vertical é medido. Já no método de **flexão de cantilever**, uma força constante varre uma estrutura do tipo cantilever construída com o filme que se deseja medir com velocidade constante v enquanto deslocamento vertical e horizontal são medidos. Fonte: Autor.

um microcantilever fabricado com o material no qual se deseja medir, de forma a defletir-lo com uma força constante e posição conhecida dessa força no comprimento do cantilever, conforme a Figura 50. É obtida então, uma relação entre deslocamento vertical da ponta (i.e. deflexão) e posição da força no comprimento.

A principal vantagem dessa medida é a possibilidade de utilizar um perfilômetro comum, desde que possibilite a utilização de uma força constante. Ao contrário, a medida pelo método de indentação necessita de um equipamento dedicado como um microindentador ou um microscópio de força atômica. Além disso, a caracterização utilizando flexão de micro cantilever possibilita que essas estruturas sejam empregadas como estruturas de teste de fabricação, do mesmo modo que é feito com dispositivos eletrônicos, onde estruturas como capacitores são construídas no mesmo *waffer* que circuitos integrados.

Um modelo para deflexão em função da posição da força F no comprimento do cantilever $v(F, x)$ é dado pela equação estática da viga, conforme demonstrado no seção 1.1. Para uma força constante F na posição a no comprimento de um cantilever o momento fletor para $x < a$ é dado por $M = F(a - x)$, substituindo na Equação 3 e calculando no ponto a obtém-se a seguinte Equação 25.

$$v(a) = \frac{Fa^3}{3EI} \quad (25)$$

Assim, obtendo-se uma curva $v(a)$, o módulo de elasticidade pode ser extraído ajustando-se uma curva polinomial de 3º grau e medindo as dimensões do cantilever por microscopia óptica para cálculo de I .

9.2 Efeito de diferentes forças e velocidades de varredura na deflexão do cantilever de Protek-PSB

Nessa seção, para medida da deflexão aplicando-se forças, foi utilizado um perfilômetro Dektak 6M. Esse perfilômetro tem capacidade de aplicação de força constante durante a varredura de sua ponta por meio de um atuador eletromagnético, similar à bobina atuadora da lente de um *pick-up* de CDROM. A corrente de atuador eletromagnético é controlada por meio de um ADC de 16 bits com capacidade de aplicar forças que variam de $9,8 \mu\text{N}$ a $147 \mu\text{N}$ tendo, assim, aproximadamente 20 nN de resolução de força.

A medida utilizando o perfilômetro consiste em posicionar a ponta do perfilômetro de modo que esse varra o cantilever no centro, paralelo ao comprimento do dispositivo. Na Figura 51 é possível observar a varredura da perfilômetro para diferentes forças, onde observa-se que o espaçamento entre as curvas é proporcional à força aplicada.

Figura 51 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias forças. O *inset* mostra a força *versus* a deflexão aplicada para uma mesma posição ($a = 292 \mu\text{m}$) onde a linha contínua é regressão linear com $R^2 = 0,98$. De acordo com a Equação 25 a deflexão deverá variar linearmente com a força. Fonte: Autor

Observa-se também que para forças menores o ruído mecânico presente na medida é maior. Isso pode ser explicado pela vibração que a agulha induz no dispositivo ao varrer. No *inset* é possível observar um gráfico da força *versus* uma posição fixa aleatória a $292 \mu\text{m}$ após o início da varredura. De acordo com Equação 25 a força é diretamente proporcional à deflexão, assim é possível observar que a regressão linear obteve $R^2 = 0,98$. Observa-se que para forças maiores a deflexão deixa de ter

Figura 52 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias velocidades de varredura da ponta e $24,5 \mu\text{N}$ de força. Esse gráfico corresponde a uma secção de $10 \mu\text{m}$ de comprimento. Fonte: Autor

aderência, pois, a aproximação para pequenas deflexões deixa de ser válida.

Além da força, a velocidade de varredura da ponta do perfilômetro é outro parâmetro a ser avaliado na medida de deflexão de cantilever, com exceção de McShane *et al.* [154], que citou ter utilizado $30 \mu\text{m s}^{-1}$ a velocidade da ponta não foi citada por outros e nem seu possível efeito na curva. A medida para várias velocidades de varredura foi realizada nesse trabalho, no mesmo dispositivo em medidas consecutivas, com intervalo mínimo entre elas e o resultado pode ser visto na Figura 52.

Podemos observar que efeito imediato do aumento da velocidade de varredura é que também há o aumento do ruído mecânico induzido pela ponta que varre o cantilever. Outro resultado dessa medida é que a ponta varre sistematicamente a mesma posição, ou seja, não há deformação plástica observável do material nessa escala de força, condição essencial para que seja medida o módulo de elasticidade.

9.3 Extração do módulo de elasticidade do Protek-PSB

A extração do módulo de elasticidade utilizando a Equação 25 deve seguir dois requisitos:

1. O início dos dados de deflexão devem corresponder ao início (raiz) do cantilever.
2. A deformação da viga deve estar dentro da aproximação de pequenas deflexões.

Figura 53 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro no comprimento para várias forças aplicadas pelo perfilômetro. A região do gráfico é uma ampliação da âncora do cantilever que é identificada por uma descontinuidade devido à cobertura do degrau formado pelo óxido de silício naquela região. Fonte: Autor

Isso equivale dizer que são necessário critérios para escolher o intervalo de dados no qual será efetuada a interpolação da curva polinomial nos dados obtidos pelo perfilômetro. Uma das fontes de incerteza nesse tipo de medida é a posição da raiz da viga, a posição $x = 0$ da interpolação. McShane *et al.* [154] utilizou um método matemático baseado em curvas força *versus* deflexão em dois pontos para estimar a raiz. Nesse trabalho a posição da raiz pode ser estimada por um degrau que é fruto da cobertura do óxido pelo polímero, conforme a Figura 53. Observa-se que após essa posição horizontal, a deflexão aumenta conforme a força aplicada, sendo que antes, a diferença de deflexão é praticamente nula. Foi estimada uma incerteza de $3\ \mu\text{m}$ para essa posição.

Para escolher o ponto final do ajuste de curva foi utilizada a equação completa da viga, dada pela Equação 4. A equação completa da viga é simplificada para pequenas deflexões fazendo o termo $(dv/dx)^2$ muito menor que 1. Dessa maneira $[1 + (dv/dx)^2]^{\frac{3}{2}}$ é aproximadamente 1 e a equação se torna a Equação 3. Dessa maneira é possível avaliar se a deflexão em determinado ponto aderente à simplificação plotando-se $[1 + (dv/dx)^2]^{\frac{3}{2}}$ em relação ao polinômio de terceiro grau que foi ajustado aos pontos experimentais. Caso esse polinômio descreva bem os pontos, escolhendo um valor máximo que $[1 + (dv/dx)^2]^{\frac{3}{2}}$ pode adotar, é possível garantir que o intervalo dos dados escolhidos estejam sempre dentro do mesmo erro relativo em relação à equação completa da viga. Nesse trabalho adotou-se 1,05 como valor máximo de $[1 + (dv/dx)^2]^{\frac{3}{2}}$, de modo a não haver desvio relativo máximo de 5 % entre as

Figura 54 – Gráfico de deflexão do cantilever em função da posição da ponta do perfilômetro para uma força de $9,8 \mu\text{N}$ onde a linha contínua é o ajuste de um polinômio de terceiro grau. A segunda linha contínua é o gráfico de $[1 + (dv/dx)^2]^{3/2}$ limitado a 1,05 como critério para escolha do intervalo de dados. Fonte: Autor

duas equações. Na Figura 54 é apresentado um gráfico de deflexão versus posição horizontal com uma função polinomial de 3º grau ajustada aos dados. No mesmo gráfico é possível observar o critério para escolha do intervalo de dados.

O erro relativo da medida do módulo de elasticidade é dependente da soma dos erros relativos dos termos entrados na equação Equação 25 [152], conforme a Equação 26.

$$\frac{\sigma E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\sigma F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\sigma D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\sigma l}{l}\right)^2 + \left(\frac{3\sigma h}{h}\right)^2 + \left(\frac{\sigma X_{root}}{X_{max}}\right)^2} \quad (26)$$

Onde σE é o desvio no módulo de elasticidade medido, σF é o desvio na força aplicada pela agulha, σD é o desvio na equação polinomial ajustada aos dados, σl é o desvio na medida da largura do cantilever, σh é o desvio na medida da espessura do cantilever, σX_{root} é o desvio na posição horizontal da agulha e X_{max} é o comprimento da medida utilizado no ajuste. O desvio relativo relativo na espessura é multiplicado por 3 pois é um fator cúbico na equação de deflexão, porém, esse parâmetro pode ser medido com ótima precisão, pois depende da precisão vertical do perfilômetro (1 nm nominal). O desvio no coeficiente polinomial é obtido utilizando o intervalo de confiança de 1 desvio padrão entre equação ajustada e dados experimentais. A estimativa de erro na força aplicada é de 1%.

As medidas foram realizadas em 7 diferentes larguras de vigas entre 40 e 100 μm e comprimento fixo de 500 μm . Para cada tamanho variou-se a força entre

Figura 55 – Distribuição das medidas de módulos de elasticidade em função da força aplicada. A linha contínua representa a média de todas as medidas enquanto a barra de erros representa o desvio no módulo calculado por meio da Equação 26. Fonte: Autor

9,8 a 37,2 μN em passos de 0,5 μN . Foram escolhidos vigas espalhadas pelo *wafer* de 3 polegadas, totalizando assim, 54 medidas com uma média de $3,13 \pm 0,47$ GPa. Os erros calculados com a Equação 25 renderam valores menores do que o desvio padrão das 54 medidas, possivelmente devido à desvios subestimados. Na Figura 55 são apresentados alguns valores de módulos de elasticidade em função da força aplicada. Observa-se que existe uma tendência em resultar menores módulos caso aplicada forças maiores. Isso pode ser devido ao critério de escolha do dados no qual resulta em uma menor amplitude dos dados para forças maiores, resultando em uma viga mais rígida. De maneira geral, o módulo de elasticidade do Protek-PSB é similar ao de polímeros do tipo epóxi como o SU-8 por exemplo.

9.4 Caracterização dinâmica dos dispositivos fabricados

Na caracterização dinâmica dos dispositivos poliméricos fabricados, foi utilizado o sistema de astigmatismo óptico para caracterizar as frequências de ressonância em função das dimensões dos diversos dispositivos. Em especial, foram caracterizados dois *chips* números 5 e 6 da Tabela 1 nos quais há diversas dimensões de dispositivos. Uma foto dos dispositivos testados pode ser visto na Figura 56.

Pode-se notar que os dispositivos poliméricos são transparentes na luz visível, diferente dos cantileveres de silício. Isso pode trazer dificuldades adicionais para a medida desses dispositivos utilizando técnicas ópticas. É necessário maior potência do laser para que os dispositivos reflitam a luz necessária para haver sinal no PSD.

Figura 56 – Foto dos *chips* testados nessa sessão. Chip do tipo 5 tem comprimento L variando de 200 a 500 μm enquanto *chip* 6 tem largura W variando de 40 a 500 μm . Fonte: Autor

Além disso, o alinhamento com o laser fica mais dificultado pois, não há obstrução total do laser quando esse se encontra incidindo no dispositivo.

Após o ajuste da potência do laser e amplificação do sinal FES, para que esse tenha amplitude similar à obtida com dispositivos de silício, foi utilizado o esquema de medida da Figura 21 onde o sinal do PSD é obtido por um osciloscópio enquanto a placa A/D USB 6009 mantém o foco. A excitação é realizada utilizando varreduras de frequência de 1 a 40 KHz durante 500 ms enquanto o sinal em função da frequência é obtido via FFT pelo software LabVIEW. As medidas foram realizadas em ar atmosférico.

Na Figura 57 é possível observar um gráfico com os espectros de vibração em função das dimensões de comprimento. De acordo com o modelo de frequência de ressonância obtido pela teoria de vigas, Equação 11, a frequência de ressonância deve ser proporcional a $1/L^2$, ou seja, diminui quadraticamente conforme aumenta-se o comprimento. Nota-se que além do aumento da frequência, o pico de ressonância tem amplitude muito menor conforme o aumento da frequência, de maneira que foi multiplicada para melhor comparação.

Observa-se também que, para uma viga de $L=500 \mu\text{m}$, $W=100 \mu\text{m}$ e $t=3,5 \mu\text{m}$, a frequência de ressonância é da ordem de 4500 Hz enquanto uma viga de Si com mesmo L e W e $t=1 \mu\text{m}$ igual ao que foi caracterizado nos capítulos anteriores tem a frequência de ressonância de 5300 Hz, ou seja, mesmo com a espessura 3 vezes maior, o cantilever polimérico vibra a uma frequência menor que o de Si devido ao módulo de elasticidade do material ser muito menor.

Há também acoplamento entre os cantilevers, onde é possível observar interfe-

Figura 57 – Amplitude de vibração *versus* frequência de excitação para diferentes dimensões de comprimento L em um mesmo *chip*. A amplitude para dispositivos de L menor que 350 foi multiplicada por (3, 5 e 10) para facilitar a visualização. Observa-se que há forte acoplamento entre os dispositivos. Fonte: Autor

rência na vibração proveniente de outros cantileveres, principalmente o de $L=500\ \mu\text{m}$ devido a sua maior amplitude de vibração. Provavelmente esse acoplamento é devido à *underetch* na âncora dos dispositivos, fazendo com que se liguem. Acoplamento entre cantileveres foi descrito em experimentos [155–157] com cantileveres de mesma dimensão onde a ligação entre os dispositivos faz com que surjam modos de vibração diferentes daqueles dos dispositivos isolados. Porém, como nesse experimento os dispositivos têm frequências diferentes não há a geração desses modos.

Na Figura 58 é possível observar gráfico de frequência de ressonância e fator de qualidade em função do comprimento do dispositivo. Em relação à frequência de ressonância é possível observar que os dados aderiram bem à função $f(x) = A/x^2$. O parâmetro A pode ser então igualado à equação da frequência de ressonância do cantilever obtendo-se a Equação 27 onde, com o módulo de elasticidade obtido anteriormente e os parâmetros dimensionais pode-se calcular a densidade efetiva do Protek-PSB. Obteve-se um valor de $686\ \text{kg m}^{-3}$, sendo um valor baixo se comparado ao reportado para o SU-8 ($\rho = 1190\ \text{kg m}^{-3}$ [158, 159]). Essa discrepância está relacionada à dimensões nominais que diferem ligeiramente no dispositivo finalizado.

$$A = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (27)$$

O fator de qualidade medido para o cantilever polimérico variou de 14 a 35, compatível com dispositivos fabricados com SU-8 [160] e na mesma ordem do cantilever em silício medido anteriormente. O fator de qualidade é uma medida direta da perda de energia em um sistema oscilatório [161]. Dessa maneira, os efeitos que

Figura 58 – Gráfico de Frequência de ressonância e fator de qualidade *versus* comprimento nominal do dispositivo. A frequência de ressonância é proporcional a $1/L^2$. Fonte: Autor

geram essas perdas podem ser divididos em intrínsecos (ocorrem na estrutura ou seu suporte) e extrínsecos à estrutura (efeitos do ambiente). Para um cantilever vibrando no ar atmosférico, o efeito de perda mais notável é o amortecimento viscoso proporcionado por partículas de ar se chocando com a estrutura. Assim, geralmente um aumento do fator de qualidade é observado com a diminuição da área do dispositivo conforme a Figura 58. Observa-se que o ponto $L=400\ \mu\text{m}$ obteve um fator de qualidade alto anormal. Para $L=200\ \mu\text{m}$ o fator de qualidade decresce pois, a perda intrínseca relativa à perdas no suporte se torna mais expressiva conforme a viga encurta [161]. Essas perdas no suporte da viga estão ligadas à energia de vibração que são transmitidas à âncora que deveria ser completamente imóvel em condições ideais.

De acordo com a Equação 11 a frequência de ressonância para um cantilever com secção transversal retangular não deveria se alterar com a mudança da dimensão L . A Figura 59 é um gráfico da frequência de ressonância do cantilever em função da largura onde é possível observar que a frequência variou em 400 Hz torno de 4,5 KHz. Esse efeito está relacionada com pequenas variações na dimensões efetivas do dispositivo. Como a frequência diminui com a largura, cantileveres mais finos devem ser também ligeiramente mais curtos devido a efeito de ponta que podem ocorrer na etapa de litografia. O fator de qualidade também mostra pequena variação entre as medidas, decrescendo conforme há aumento da largura, esse decrescimento está de acordo com a bibliografia [161].

Figura 59 – Gráfico de Frequência de ressonância e fator de qualidade *versus* largura nominal do dispositivo. De acordo com a teoria, a frequência de ressonância não se altera com a largura. A variação observada nesse gráfico está relacionada a pequenas variações na dimensão L. Fonte: Autor

9.5 Conclusão parcial

Nesse capítulo foi mostrada a capacidade de microfabricação de *arrays* de cantilevers poliméricos utilizando o Protek-PSB como material estrutural. A técnica de flexão de cantilever utilizando o perfilômetro foi explorada para caracterizar o módulo de elasticidade desse material. Um novo critério que respeita a equação completa da viga para escolha do intervalo de dados foi desenvolvida. Além disso, estudou-se o comportamento da frequência de ressonância desses dispositivos fabricados utilizando o esquema de leitura por astigmatismo óptico.

Conclusão

Essa tese apresentou contribuições para aplicação de dispositivos mecânicos para caracterização de materiais. As duas principais contribuições estão relacionadas a avanços na caracterização de materiais poliméricos utilizando microcantileveres. Mostrou-se que a medida da temperatura de transição vítrea utilizando a deflexão estática é altamente sensível à quantidade de água no polímero, sendo assim, uma ótima plataforma para medida do efeito de plastificação. Além disso, demonstrou-se que a modulação de temperatura pode ser aplicada à deflexão estática e efeitos como o envelhecimento físico de polímeros podem ser medidos com alta sensibilidade.

Outro objetivo concluído foi o desenvolvimento de uma plataforma de leitura utilizando a *pick-up* de CD-ROM como instrumento de leitura óptica do deslocamento do dispositivo. Apesar da aplicação dessa tecnologia não ser inédita para leitura de dispositivos micromecânicos, é de certa forma dificultado pelo caráter proprietário da tecnologia de leitores de CD-ROM. Assim, essa contribuição é importante pois possibilita o estudo desses dispositivos com um baixíssimo custo, isso facilitaria uma possível comercialização desses sensores e também abre caminho para utilização dessa tecnologia em outras aplicações.

A fabricação de dispositivos micromecânicos poliméricos também é uma contribuição dessa tese. Mostrou-se que utilizando filmes poliméricos, é possível obtenção de estruturas suspensas poliméricas integradas ao silício utilizando corrosão anisotrópica úmida. A importância disso recai sobre o fato de que ambas as tecnologias, deposição de polímero e corrosão anisotrópica são tecnologias simples e de baixo custo. Assim, dispositivos mais complexos poderiam utilizar ambas vantagens dos dois materiais: silício (resistente, rígido) e polímero (elástico e maleável).

Um aspecto interessante do estudo de dispositivos micromecânicos é que é uma área altamente interdisciplinar, sendo assim, foi necessária a aplicação de conceitos em eletrônica, controle, mecânica, materiais e microfabricação para a conclusão dessa tese. Assim, em cada uma dessas disciplinas há aspectos em que o trabalho pode seguir como continuação. Na parte de eletrônica, o sistema pode ser aprimorado de forma a ser desenhados circuitos melhorados de leitura com ganhos

variáveis e utilizar diferentes tipos de *pick-ups*. No aspecto de materiais, alguns dados obtidos de forma secundária na caracterizações mostradas aqui podem ser melhores exploradas, como por exemplo a variação do fator de qualidade com a umidade relativa ou o comportamento da frequência na modulação de temperatura. Na parte de microfabricação, o processo de fabricação pode ser aprimorado de forma a estudar o efeito da variação de espessura das camadas e também com a fabricação de máscaras de melhor qualidade. Além disso, novos dispositivos poderiam ser desenvolvidos com outras topografias de ressonadores e os dispositivos já fabricados poderiam ser aplicados como sensores em diversas aplicações.

Referências

- [1] A. Boisen, S. Dohn, S. S. Keller, S. Schmid, and M. Tenje, “Cantilever-like micromechanical sensors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 036101, 2011. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/74/3/036101/meta>
- [2] P. S. Waggoner and H. G. Craighead, “Micro- and nanomechanical sensors for environmental, chemical, and biological detection.” *Lab on a chip*, vol. 7, no. 10, pp. 1238–55, oct 2007. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17896006>
- [3] A. Boisen and T. Thundat, “Design & fabrication of cantilever array biosensors,” *Materials Today*, vol. 12, no. 9, pp. 32–38, sep 2009. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702109702494>
- [4] B. N. Johnson and R. Mutharasan, “Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: A review,” pp. 1–18, feb 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566311007421>
- [5] H. Lang, M. Hegner, and C. Gerber, “Cantilever array sensors,” *Materials Today*, vol. 8, no. 4, pp. 30–36, apr 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702105007923>[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00792-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00792-3)
- [6] J. Fritz, “Cantilever biosensors.” *The Analyst*, vol. 133, no. 7, pp. 855–63, jul 2008. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18575634>
- [7] L. Carrascosa, M. Moreno, M. Álvarez, and L. Lechuga, “Nanomechanical biosensors: a new sensing tool,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 25, no. 3, pp. 196–206, mar 2006. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993605002347>
- [8] S. K. Vashist and J. H. Luong, “Microcantilever-Based Sensors,” in *Handbook of Immunoassay Technologies*. Elsevier, 2018, pp. 305–332. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128117620000128>

- [9] K. S. Hwang, S.-M. Lee, S. K. Kim, J. H. Lee, and T. S. Kim, “Micro- and Nanocantilever Devices and Systems for Biomolecule Detection,” *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 77–98, jul 2009. [Online]. Available: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-anchem-060908-155232>
- [10] R. Mathew and A. Ravi Sankar, “A Review on Surface Stress-Based Miniaturized Piezoresistive SU-8 Polymeric Cantilever Sensors,” *Nano-Micro Letters*, vol. 10, no. 2, p. 35, apr 2018. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-018-0189-1>
- [11] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, mar 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [12] T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen, and D. P. Allison, “Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 21, p. 2894, 1994. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/64/21/10.1063/1.111407>
- [13] J. Fritz, “Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics,” *Science*, vol. 288, no. 5464, pp. 316–318, apr 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.288.5464.316>
- [14] B. N. Johnson and R. Mutharasan, “Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: A review,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 32, no. 1, pp. 1–18, feb 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566311007421>
- [15] I. Voiculescu, F. Liu, T. Ono, and M. Toda, “Investigation of bimaterial cantilever beam for heat sensing in liquid,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 242, pp. 58–66, may 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424715302685>
- [16] A. Cagliani, V. Pini, J. Tamayo, M. Calleja, and Z. Davis, “Ultrasensitive thermometer for atmospheric pressure operation based on a micromechanical resonator,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, pp. 339–345, oct 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514006054>
- [17] G. Wang, C. Tan, and F. Li, “A contact resonance viscometer based on the electromechanical impedance of a piezoelectric cantilever,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, pp. 401–408, nov 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424717305939>
- [18] O. Malvar, D. Ramos, C. Martínez, P. Kosaka, J. Tamayo, and M. Calleja, “Highly Sensitive Measurement of Liquid Density in Air Using Suspended

- Microcapillary Resonators,” *Sensors*, vol. 15, no. 4, pp. 7650–7657, mar 2015. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1424-8220/15/4/7650>
- [19] K. Chen, Z. Gong, M. Guo, S. Yu, C. Qu, X. Zhou, and Q. Yu, “Fiber-optic Fabry-Perot interferometer based high sensitive cantilever microphone,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 279, pp. 107–112, aug 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424717318988>
- [20] F. Battiston, J.-P. Ramseyer, H. Lang, M. Baller, C. Gerber, J. Gimzewski, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 1-2, pp. 122–131, jun 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400501006839>
- [21] Y. K. Yoo, M.-S. Chae, J. Y. Kang, T. S. Kim, K. S. Hwang, and J. H. Lee, “Multifunctionalized Cantilever Systems for Electronic Nose Applications,” *Analytical Chemistry*, vol. 84, no. 19, pp. 8240–8245, oct 2012. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac3015615>
- [22] A. K. Naik, M. S. Hanay, W. K. Hiebert, X. L. Feng, and M. L. Roukes, “Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry,” *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 7, pp. 445–450, jul 2009. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nnano.2009.152>
- [23] M. S. Hanay, S. Kelber, A. K. Naik, D. Chi, S. Hentz, E. C. Bullard, E. Colinet, L. Duraffourg, and M. L. Roukes, “Single-protein nanomechanical mass spectrometry in real time,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 9, pp. 602–608, sep 2012. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nnano.2012.119>
- [24] E. Sage, A. Brenac, T. Alava, R. Morel, C. Dupré, M. S. Hanay, M. L. Roukes, L. Duraffourg, C. Masselon, and S. Hentz, “Neutral particle mass spectrometry with nanomechanical systems,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 6482, dec 2015. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/ncomms7482>
- [25] J. E. Sader, M. S. Hanay, A. P. Neumann, and M. L. Roukes, “Mass Spectrometry Using Nanomechanical Systems: Beyond the Point-Mass Approximation,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 3, pp. 1608–1614, mar 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b04301>
- [26] E. Gil-Santos, D. Ramos, J. Martínez, M. Fernández-Regúlez, R. García, Á. San Paulo, M. Calleja, and J. Tamayo, “Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 9, pp. 641–645, sep 2010. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nnano.2010.151>

- [27] O. Malvar, J. J. Ruz, P. M. Kosaka, C. M. Domínguez, E. Gil-Santos, M. Calleja, and J. Tamayo, “Mass and stiffness spectrometry of nanoparticles and whole intact bacteria by multimode nanomechanical resonators,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 13452, nov 2016. [Online]. Available: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms13452>
- [28] T. Yi and C.-J. Kim, “Measurement of mechanical properties for MEMS materials,” *Measurement Science and Technology*, vol. 10, no. 8, pp. 706–716, aug 1999. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-0233/10/i=8/a=305?key=crossref.52b498ea4b18995003136f305a7fc5ec>
- [29] V. T. Srikar and S. M. Spearing, “A critical review of microscale mechanical testing methods used in the design of microelectromechanical systems,” *Experimental Mechanics*, vol. 43, no. 3, pp. 238–247, sep 2003. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF02410522>
- [30] S. Bose, S. Schmid, T. Larsen, S. S. Keller, P. Sommer-Larsen, A. Boisen, and K. Almdal, “Micromechanical String Resonators: Analytical Tool for Thermal Characterization of Polymers,” *ACS Macro Letters*, vol. 3, no. 1, pp. 55–58, jan 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/mz400470n>
- [31] M. Soccio, G. Luongo, C. Esteves, A. Salvador-Matar, O. Ahumada, D. R. Rueda, M. C. García-Gutiérrez, N. Lotti, A. Munari, and T. A. Ezquerro, “Thermomechanical response of a semicrystalline polymer in the vicinity of the melting by using microcantilever technology,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 25, p. 251904, jun 2014. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4884949>
- [32] N. Jung, H. Seo, D. Lee, C. Y. Ryu, and S. Jeon, “Nanomechanical Thermal Analysis of the Glass Transition of Polystyrene Using Silicon Cantilevers,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 6873–6875, oct 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ma801539m>
- [33] M. Yun, N. Jung, C. Yim, and S. Jeon, “Nanomechanical thermal analysis of the effects of physical aging on glass transitions in PS/PMMA blend and PS-PMMA diblock copolymers,” *Polymer*, vol. 52, no. 18, pp. 4136–4140, aug 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111005404>
- [34] S. Bose, S. Schmid, T. Larsen, S. Sylvest Keller, A. Boisen, and K. Almdal, “Micromechanical fast quasi-static detection of α and β relaxations with nanograms of polymer,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 53, no. 15, pp. 1035–1039, aug 2015. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.23745>
- [35] L. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

- [36] C. S. S. R. Kumar, *Nanostructured thin films and surfaces*. Wiley-VCH, 2010. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Nanostructured+Thin+Films+and+Surfaces-p-9783527321551>
- [37] “Micromotive Octosensis,” \url{http://www.micromotive.de/ggl/Octosensis_e.php}. [Online]. Available: http://www.micromotive.de/ggl/Octosensis_e.php
- [38] G. M. A. Alves, S. B. Goswami, R. D. Mansano, and A. Boisen, “Using microcantilever sensors to measure poly(lactic-co-glycolic acid) plasticization by moisture uptake,” *Polymer Testing*, vol. 65, pp. 407–413, feb 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941817311820>
- [39] G. Marcati, A. Alves, S. B. Goswami, R. D. Mansano, and A. Boisen, “Temperature Modulated Nanomechanical Thermal Analysis,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 10, pp. 4001–4007, may 2018. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8325471/>
- [40] G. Alves and R. Mansano, “Use of Protek-PSB as structural material for MEMS: Measurement of elastic modulus,” in *SBMicro 2016 - 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices: Chip on the Mountains, co-located 29th SBCCI - Circuits and Systems Design, 6th WCAS - IC Design Cases, 1st INSCIT - Electronic Instrumentation and 16th SForum - Undergraduate-Stude*, 2016.
- [41] O. A. Bauchau and J. I. Craig, “Euler-Bernoulli beam theory.” Springer, Dordrecht, 2009, pp. 173–221. [Online]. Available: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-90-481-2516-6{__}5
- [42] J. M. Gere, *Mechanics of Materials*, 2004.
- [43] G. G. Genta, *Vibration of Structures and Machines : Practical Aspects*. Springer New York, 1999.
- [44] C. Beards, *Structural Vibration: Analysis and Damping*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, Ed. Butterworth-Heinemann, 1996.
- [45] D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner, “Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 25, pp. 2588–2590, dec 1989. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.101987>
- [46] S. Nishida, D. Kobayashi, T. Sakurada, T. Nakazawa, Y. Hoshi, and H. Kawakatsu, “Photothermal excitation and laser Doppler velocimetry of higher cantilever vibration modes for dynamic atomic force microscopy in liquid,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 12, p. 123703, dec 2008. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3040500>

- [47] M. Baller, H. Lang, J. Fritz, C. Gerber, J. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, F. Battiston, J. Ramseyer, P. Fornaro, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “A cantilever array-based artificial nose,” *Ultramicroscopy*, vol. 82, no. 1-4, pp. 1–9, feb 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399199001230>
- [48] N. F. Martínez, P. M. Kosaka, J. Tamayo, J. Ramírez, O. Ahumada, J. Mertens, T. D. Hien, C. V. Rijn, and M. Calleja, “High throughput optical readout of dense arrays of nanomechanical systems for sensing applications,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 81, no. 12, p. 125109, dec 2010. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3525090>
- [49] E.-T. Hwu, K.-Y. Huang, S.-K. Hung, and I.-S. Hwang, “Measurement of Cantilever Displacement Using a Compact Disk/Digital Versatile Disk Pickup Head,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 3B, pp. 2368–2371, mar 2006. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1347-4065/45/2368>
- [50] E.-T. Hwu, H.-S. Liao, F. G. Bosco, C.-H. Chen, S. S. Keller, A. Boisen, and K.-Y. Huang, “An Astigmatic Detection System for Polymeric Cantilever-Based Sensors,” *Journal of Sensors*, vol. 2012, 2011. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/js/2012/580939/abs/>
- [51] M. Bache, F. G. Bosco, A. L. Brøgger, K. B. Frøhling, T. S. Alstrøm, E.-T. Hwu, C.-H. Chen, J. Eugen-Olsen, I.-S. Hwang, and A. Boisen, “Nanomechanical recognition of prognostic biomarker suPAR with DVD-ROM optical technology,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 44, p. 444011, nov 2013. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/44/444011>
- [52] E.-T. Hwu, S.-K. Hung, C.-W. Yang, K.-Y. Huang, and I.-S. Hwang, “Real-time detection of linear and angular displacements with a modified DVD optical head,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 11, p. 115501, mar 2008. [Online]. Available: [http://www.phys.sinica.edu.tw/~nano/publication/2008/08\[_\]NT\[_\]01.pdfhttp://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=11/a=115501?key=crossref.d399ab619ab63b57dde84c01289ba64f](http://www.phys.sinica.edu.tw/~nano/publication/2008/08[_]NT[_]01.pdfhttp://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=11/a=115501?key=crossref.d399ab619ab63b57dde84c01289ba64f)
- [53] E.-T. Hwu, C.-H. Chen, F. G. Bosco, W.-M. Wang, H.-C. Ko, I.-S. Hwang, A. Boisen, and K.-Y. Huang, “High-performance spinning device for DVD-based micromechanical signal transduction,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, no. 4, p. 045016, apr 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/23/i=4/a=045016?key=crossref.a1c1d6ac0ff44aa8a0f0da6314625cc0>
- [54] E.-T. Hwu, H. Illers, L. Jusko, and H.-U. Danzebrink, “A hybrid scanning probe microscope (SPM) module based on a DVD optical head,” *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. 8, p. 084005, aug 2009. [Online].

- Available: <http://stacks.iop.org/0957-0233/20/i=8/a=084005?key=crossref.5c24146be14c6a39ab60926fa7983269>
- [55] H.-S. Liao, G.-T. Huang, H.-D. Tu, T.-H. Lin, and E.-T. Hwu, “A novel method for quantitative height measurement based on an astigmatic optical profilometer,” *Measurement Science and Technology*, vol. 29, no. 10, p. 107002, oct 2018. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-0233/29/i=10/a=107002?key=crossref.42fcb807f40047b3fbbcbba78a522067d>
- [56] E.-T. Hwu, S.-K. Hung, C.-W. Yang, I.-S. Hwang, and K.-Y. Huang, “Simultaneous detection of translational and angular displacements of micromachined elements,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 22, p. 221908, nov 2007. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2817750>
- [57] E.-T. Hwu, S.-K. Hung, C.-W. Yang, K.-Y. Huang, and I.-S. Hwang, “Real-time detection of linear and angular displacements with a modified DVD optical head,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 11, p. 115501, mar 2008. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21730551http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=11/a=115501?key=crossref.d399ab619ab63b57dde84c01289ba64f>
- [58] E. E.-T. Hwu and A. Boisen, “Hacking CD/DVD/Blu-ray for Biosensing,” *ACS Sensors*, vol. 3, no. 7, pp. 1222–1232, jul 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.8b00340>
- [59] M. Walther, P. M. Fleming, F. Padovani, and M. Hegner, “An optimized measurement chamber for cantilever array measurements in liquid incorporating an automated sample handling system,” *EPJ Techniques and Instrumentation*, vol. 2, no. 1, p. 7, dec 2015. [Online]. Available: <http://www.epjtechniquesandinstrumentation.com/content/2/1/7>
- [60] A. C. Ceccacci, C.-H. Chen, E.-T. Hwu, L. Morelli, S. Bose, F. G. Bosco, S. Schmid, and A. Boisen, “Blu-Ray-based micromechanical characterization platform for biopolymer degradation assessment,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 241, pp. 1303–1309, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516316203>
- [61] H. P. Lang, M. Hegner, and C. Gerber, “Cantilever array sensors,” *Materials Today*, vol. 8, no. 4, pp. 30–36, apr 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702105007923>
- [62] L. Greenspan, “Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions,” *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, vol. 81, no. 1. [Online]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/9a90/c8e8fb71c152ae3bacf9904e6c761cdf9de7.pdf>

- [63] P. Blasi, S. S. D'Souza, F. Selmin, and P. P. DeLuca, "Plasticizing effect of water on poly(lactide-co-glycolide)." *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, vol. 108, no. 1, pp. 1–9, nov 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365905003135>
- [64] J. S. Sharp, J. A. Forrest, and R. A. L. Jones, "Swelling of Poly(dl-lactide) and Polylactide-co-glycolide in Humid Environments," 2001. [Online]. Available: <http://pubs-acscs-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma011163q>
- [65] S. Schmid, S. Kühne, and C. Hierold, "Influence of air humidity on polymeric microresonators," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, no. 6, p. 065018, jun 2009. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/19/i=6/a=065018?key=crossref.6dad1470d26488ca9c6910466bb7285a>
- [66] M. del Rey, R. A. da Silva, D. Meneses, D. F. Petri, J. Tamayo, M. Calleja, and P. M. Kosaka, "Monitoring swelling and deswelling of thin polymer films by microcantilever sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 204, pp. 602–610, dec 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514009897>
- [67] H. International Inc, "HIH-4000 Series Humidity Sensors." [Online]. Available: <https://sensing.honeywell.com/honeywell-sensing-hih4000-series-product-sheet-009017-5-en.pdf>
- [68] A. L. Buck and A. L. Buck, "New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor," *Journal of Applied Meteorology*, vol. 20, no. 12, pp. 1527–1532, dec 1981. [Online]. Available: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0450{ }281981{ }29020{ }3C1527{ }3ANEFCVP{ }3E2.0.CO{ }3B2>
- [69] M. Godin, V. Tabard-Cossa, P. Grütter, and P. Williams, "Quantitative surface stress measurements using a microcantilever," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 4, pp. 551–553, jul 2001. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1387262>
- [70] M. B. Coskun, A. G. Fowler, M. Maroufi, and S. O. R. Moheimani, "On-Chip Feedthrough Cancellation Methods for Microfabricated AFM Cantilevers With Integrated Piezoelectric Transducers," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 26, no. 6, pp. 1287–1297, dec 2017. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8006210/>
- [71] J. Tamayo, A. Humphris, R. Owen, and M. Miles, "High-Q Dynamic Force Microscopy in Liquid and Its Application to Living Cells," *Biophysical Journal*, vol. 81, no. 1, pp. 526–537, jul 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349501757190>

- [72] J. Tamayo, A. Humphris, A. Malloy, and M. Miles, “Chemical sensors and biosensors in liquid environment based on microcantilevers with amplified quality factor,” *Ultramicroscopy*, vol. 86, no. 1-2, pp. 167–173, jan 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399100000826>
- [73] A. D. L. Humphris, J. Tamayo, and M. J. Miles, “Active Quality Factor Control in Liquids for Force Spectroscopy,” 2000. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la000766c>
- [74] M. Kucera, T. Manzanque, J. L. Sánchez-Rojas, A. Bittner, and U. Schmid, “ Q -factor enhancement for self-actuated self-sensing piezoelectric MEMS resonators applying a lock-in driven feedback loop,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, no. 8, p. 085009, aug 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/23/i=8/a=085009?key=crossref.438fee1b5ea70b8af8d98ef9ab77a36a>
- [75] J. Tamayo, M. Alvarez, and L. M. Lechuga, “Digital tuning of the quality factor of micromechanical resonant biological detectors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 1-2, pp. 33–39, mar 2003. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400502004240>
- [76] M. Raghuramaiah, K. Prabakar, S. Tripura Sundari, and J. Jayapandian, “Role of surface morphology on desorption kinetics of water molecules from uncoated silicon microcantilever,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, pp. 35–39, feb 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515303282>
- [77] M. K. Ghatkesar, V. Barwich, T. Braun, J.-P. Ramseyer, C. Gerber, M. Hegner, H. P. Lang, U. Drechsler, and M. Despont, “Higher modes of vibration increase mass sensitivity in nanomechanical microcantilevers,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 44, p. 445502, nov 2007. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=44/a=445502?key=crossref.450ca21f271816706cd17857061ebd66>
- [78] S. Dohn, R. Sandberg, W. Svendsen, and A. Boisen, “Enhanced functionality of cantilever based mass sensors using higher modes,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 23, p. 233501, jun 2005. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1948521>
- [79] S. Dohn, W. Svendsen, A. Boisen, and O. Hansen, “Mass and position determination of attached particles on cantilever based mass sensors,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 10, p. 103303, oct 2007. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2804074>
- [80] M. S. Hanay, S. I. Kelber, C. D. O’Connell, P. Mulvaney, J. E. Sader, and M. L. Roukes, “Inertial imaging with nanomechanical systems,” *Nature*

- Nanotechnology*, vol. 10, no. 4, pp. 339–344, may 2015. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nnano.2015.32>
- [81] J. E. Sader, M. S. Hanay, A. P. Neumann, and M. L. Roukes, “Mass Spectrometry Using Nanomechanical Systems: Beyond the Point-Mass Approximation,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 3, pp. 1608–1614, mar 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b04301>
- [82] E. H. Horak, M. T. Rea, K. D. Heylman, D. Gelbwaser-Klimovsky, S. K. Saikin, B. J. Thompson, D. D. Kohler, K. A. Knapper, W. Wei, F. Pan, P. Gopalan, J. C. Wright, A. Aspuru-Guzik, and R. H. Goldsmith, “Exploring Electronic Structure and Order in Polymers via Single-Particle Microresonator Spectroscopy,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 3, pp. 1600–1607, mar 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b04211>
- [83] S. Olcum, N. Cermak, S. C. Wasserman, and S. R. Manalis, “High-speed multiple-mode mass-sensing resolves dynamic nanoscale mass distributions,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 7070, dec 2015. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/ncomms8070>
- [84] L. B. Biedermann, R. C. Tung, A. Raman, and R. G. Reifenberger, “Flexural vibration spectra of carbon nanotubes measured using laser Doppler vibrometry,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 3, p. 035702, jan 2009. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19417304http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=3/a=035702?key=crossref.dec5aa801802278e5466b2fb475876c7>
- [85] J. Reed, P. Wilkinson, J. Schmit, W. Klug, and J. K. Gimzewski, “Observation of nanoscale dynamics in cantilever sensor arrays,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3873–3879, aug 2006. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=15/a=044?key=crossref.2695c47aedb3b21f87fba43c7c558354>
- [86] J. Tamayo, V. Pini, P. Kosaka, N. F. Martinez, O. Ahumada, and M. Calleja, “Imaging the surface stress and vibration modes of a microcantilever by laser beam deflection microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 31, p. 315501, aug 2012. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=31/a=315501?key=crossref.caa4c70160a2f97537ff00cfc0e4b279>
- [87] M. E. Brown, *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1, Principles and practice*. Elsevier, 1998.
- [88] M. Ionashiro and I. Giolito, *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*, 1st ed. ed. Araraquara, 2004.
- [89] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 259–267, mar 2001. [Online]. Available: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35065704>

- [90] R. Berger, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. J. Güntherodt, "Thermal analysis using a micromechanical calorimeter," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 1, p. 40, aug 1996. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.118111>
- [91] Y. Nakagawa, R. Schäfer, and H.-J. Güntherodt, "Picojoule and submillisecond calorimetry with micromechanical probes," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 16, pp. 2296–2298, oct 1998. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.121802>
- [92] A. Nagy, H. Neuhauser, S. Schrader, and I. Behrens, "Mechanical spectroscopy of thin layers of PPV polymer on Si substrates," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 370, no. 1-2, pp. 311–315, apr 2004. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303008463>
- [93] M. Yun, C. Yim, N. Jung, S. Kim, T. Thundat, and S. Jeon, "Nanomechanical Thermal Analysis of Photosensitive Polymers," *Macromolecules*, vol. 44, no. 24, pp. 9661–9665, dec 2011. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ma202194e?src=recsyshttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma202194e>
- [94] M. Yun, I. Lee, S. Jeon, and J. Lee, "Facile Phase Transition Measurements for Nanogram Level Liquid Samples Using Suspended Microchannel Resonators," *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, no. 3, pp. 781–785, mar 2014. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6650100/>
- [95] S. A. Manzoor Bukhari, M. F. Khan, A. Goswami, R. McGee, and T. Thundat, "Thermomechanical analysis of picograms of polymers using a suspended microchannel cantilever," *RSC Advances*, vol. 7, no. 14, pp. 8415–8420, jan 2017. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA25455A>
- [96] S. Kim, D. Lee, M. Yun, N. Jung, S. Jeon, and T. Thundat, "Multi-modal characterization of nanogram amounts of a photosensitive polymer," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 2, p. 024103, jan 2013. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4788740>
- [97] H. K. Makadia and S. J. Siegel, "Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier." *Polymers*, vol. 3, no. 3, pp. 1377–1397, sep 2011. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22577513http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC3347861>
- [98] M. Ebrahimian-Hosseiniabadi, F. Ashrafizadeh, M. Etemadifar, and S. S. Venkatraman, "Evaluating and Modeling the Mechanical Properties of the Prepared PLGA/nano-BCP Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 27, no. 12, pp. 1105–1112, dec

2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030212600048>
- [99] S. D. Allison, “Effect of structural relaxation on the preparation and drug release behavior of poly(lactic-co-glycolic)acid microparticle drug delivery systems.” *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 97, no. 6, pp. 2022–35, jun 2008. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17828755>
- [100] S. Bose, S. S. Keller, T. S. Alstrøm, A. Boisen, and K. Almdal, “Process Optimization of Ultrasonic Spray Coating of Polymer Films,” *Langmuir*, vol. 29, no. 23, pp. 6911–6919, jun 2013. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la4010246>
- [101] N. Pham, E. Boellaard, J. Burghartz, and P. Sarro, “Photoresist Coating Methods for the Integration of Novel 3-D RF Microstructures,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 13, no. 3, pp. 491–499, jun 2004. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1303627/>
- [102] L. Yu, Y. Y. Lee, F. E. H. Tay, and C. Iliescu, “Spray Coating of Photoresist for 3D Microstructures with Different Geometries,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 34, no. 1, pp. 937–942, apr 2006. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/34/i=1/a=155?key=crossref.bff295028caa2a3d7f77f4457200f41f>
- [103] C. J. Pan, J. Tang, Y. Weng, J. Wang, and N. Huang, “Preparation, characterization and anticoagulation of curcumin-eluting controlled biodegradable coating stents,” *Journal of Controlled Release*, vol. 116, no. 1, pp. 42–49, nov 2006. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17046093http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365906004330>
- [104] D. Klose, F. Siepmann, K. Elkharraz, and S. Krenzlin, “How porosity and size affect the drug release mechanisms from PLGA-based microparticles,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 314, no. 2, pp. 198–206, may 2006. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517306001013>
- [105] “Resomer® RG 502 H, Poly(D,L-lactide-co-glycolide) acid terminated, Mw 7,000-17,000 | Sigma-Aldrich - <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/719897?lang=pt®ion=BR> - Acessado em 06/08/2018.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/719897?lang=pt{&}region=BR>
- [106] P. Gentile, V. Chiono, I. Carmagnola, and P. V. Hatton, “An overview of poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA)-based biomaterials for bone tissue engineering.” *International journal of molecular sciences*, vol. 15, no. 3, pp. 3640–59, feb 2014. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24590126http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC3975359>

- [107] R. A. Graves, S. Pamujula, R. Moiseyev, T. Freeman, L. A. Bostanian, and T. K. Mandal, "Effect of different ratios of high and low molecular weight PLGA blend on the characteristics of pentamidine microcapsules," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 270, no. 1-2, pp. 251–262, feb 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517303005775>
- [108] R. C. Mehta, B. Thanoo, and P. P. Deluca, "Peptide containing microspheres from low molecular weight and hydrophilic poly(d,l-lactide-co-glycolide)," *Journal of Controlled Release*, vol. 41, no. 3, pp. 249–257, sep 1996. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168365996013326>
- [109] W. Friess and M. Schlapp, "Release mechanisms from gentamicin loaded poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) microparticles," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 91, no. 3, pp. 845–855, mar 2002. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022354916309546>
- [110] S. Scaccia, "Water determination in composite PEO-based polymer electrolytes by volumetric Karl Fischer titration method," *Talanta*, vol. 67, no. 4, pp. 678–681, oct 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005001797>
- [111] C. Zhang, B. P. Cappleman, M. Defibaugh-Chavez, and D. H. Weinkauff, "Glassy polymer-sorption phenomena measured with a quartz crystal microbalance technique," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, no. 18, pp. 2109–2118, sep 2003. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.10553>
- [112] C. M. Berger and C. L. Henderson, "The effect of humidity on water sorption in photoresist polymer thin films," *Polymer*, vol. 44, no. 7, pp. 2101–2108, mar 2003. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610300079X>
- [113] C. Liu, M. C. Lopes, S. A. Pihan, D. Fell, M. Sokuler, H.-J. Butt, G. K. Auernhammer, and E. Bonaccorso, "Water diffusion in polymer nano-films measured with microcantilevers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, pp. 32–38, dec 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051100637X>
- [114] M. del Rey, R. A. da Silva, D. Meneses, D. F. Petri, J. Tamayo, M. Calleja, and P. M. Kosaka, "Monitoring swelling and deswelling of thin polymer films by microcantilever sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 204, pp. 602–610, dec 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514009897>
- [115] B. S. Berry and W. C. Pritchett, "Bending-cantilever method for the study of moisture swelling in polymers," *IBM Journal of Research and*

- Development*, vol. 28, no. 6, pp. 662–667, nov 1984. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5390312/>
- [116] J. Fried, *Polymer Science and Technology*, 3rd ed. Prentice Hall, 2014, 2014.
- [117] R. Pinal and Rodolfo, “Entropy of Mixing and the Glass Transition of Amorphous Mixtures,” *Entropy*, vol. 10, no. 3, pp. 207–223, aug 2008. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/1099-4300/10/3/207>
- [118] E. Penzel, J. Rieger, and H. Schneider, “The glass transition temperature of random copolymers: 1. Experimental data and the Gordon-Taylor equation,” *Polymer*, vol. 38, no. 2, pp. 325–337, jan 1997. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196005216>
- [119] N. Passerini and D. Craig, “An investigation into the effects of residual water on the glass transition temperature of polylactide microspheres using modulated temperature DSC,” *Journal of Controlled Release*, vol. 73, no. 1, pp. 111–115, may 2001. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365901002450>
- [120] E. Verdonck, K. Schaap, and L. C. Thomas, “A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC),” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 192, no. 1, pp. 3–20, dec 1999. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517399002677>
- [121] P. Kamasa, P. Myśliński, and J. Staśkiewicz, “Instantaneous Coefficient of Thermal Expansion Determined by Temperature-modulated Dilatometry,” *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 54, no. S4, pp. 627–630, dec 2004. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s10582-004-0159-3>
- [122] P. Myśliński, P. Kamasa, and A. Wąsik, “Application of Temperature Modulated Relative Dilatometry. Temperatures of adhesion degradation,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 65, no. 2, pp. 553–559, 2001. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1023/A:1017901708751>
- [123] D. M. Price, “Modulated-temperature thermomechanical analysis,” *Thermochimica Acta*, vol. 357-358, pp. 23–29, aug 2000. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603100003609>
- [124] A. Wurm, M. Merzlyakov, and C. Schick, “Temperature modulated dynamic mechanical analysis,” *Thermochimica Acta*, vol. 330, no. 1-2, pp. 121–130, may 1999. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060319900026X>
- [125] M. M. Knopp, K. Löbmann, D. P. Elder, T. Rades, and R. Holm, “Recent advances and potential applications of modulated differential scanning calorimetry (mDSC) in drug development,” *European Journal of*

- Pharmaceutical Sciences*, vol. 87, pp. 164–173, may 2016. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928098715300993>
- [126] N. Coleman, “Modulated temperature differential scanning calorimetry: A novel approach to pharmaceutical thermal analysis,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 135, no. 1-2, pp. 13–29, jun 1996. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378517395044639>
- [127] W. Fang, H.-C. Tsai, and C.-Y. Lo, “Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 77, no. 1, pp. 21–27, sep 1999. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424799000199>
- [128] D. Tonchev and S. Kasap, “Effect of aging on glass transformation measurements by temperature modulated DSC,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 328, no. 1-2, pp. 62–66, may 2002. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509301016689>
- [129] J. Rouse, F. Mohamed, and C. van der Walle, “Physical ageing and thermal analysis of PLGA microspheres encapsulating protein or DNA,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 339, no. 1-2, pp. 112–120, jul 2007. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517307001998>
- [130] J. M. Hutchinson, “Physical aging of polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 20, no. 4, pp. 703–760, jan 1995. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079670094000011>
- [131] N. Jung and S. Jeon, “Nanomechanical Thermal Analysis with Silicon Cantilevers of the Mechanical Properties of Poly(vinyl acetate) near the Glass Transition Temperature,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 24, pp. 9819–9822, dec 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ma8020695>
- [132] “ASTM E 1356-98 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis.”
- [133] J. M. G. Cowie and R. Ferguson, “Physical aging studies in polymer blends. 2. Enthalpy relaxation as a function of aging temperature in a poly(vinyl methyl ether)/polystyrene blend,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 5, pp. 2312–2317, sep 1989. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00195a054>
- [134] R. Wungtanagorn and S. J. Schmidt, “Thermodynamic Properties and Kinetics of the Physical Ageing of Amorphous Glucose, Fructose, and Their Mixture,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 65, no. 1, pp. 9–35, 2001. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1023/A:1011574031179>

- [135] C. Bauwens-Crowet and J.-C. Bauwens, “Annealing of polycarbonate below the glass transition temperature up to equilibrium: A quantitative interpretation of enthalpy relaxation,” *Polymer*, vol. 27, no. 5, pp. 709–713, may 1986. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003238618690128X>
- [136] M. Calleja, M. Nordström, M. Álvarez, J. Tamayo, L. Lechuga, and A. Boisen, “Highly sensitive polymer-based cantilever-sensors for DNA detection,” *Ultramicroscopy*, vol. 105, no. 1-4, pp. 215–222, nov 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399105001415>
- [137] C. Liu, “Recent Developments in Polymer MEMS,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3783–3790, nov 2007. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200701709>
- [138] S. Keller, D. Haefliger, and A. Boisen, “Fabrication of thin SU-8 cantilevers: initial bending, release and time stability,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20, no. 4, p. 045024, apr 2010. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/20/i=4/a=045024?key=crossref.7cfff361fe183967277d5f52a5218ae9>
- [139] P. Abgrall, V. Conedera, H. Camon, A.-M. Gue, and N.-T. Nguyen, “SU-8 as a structural material for labs-on-chips and microelectromechanical systems,” *ELECTROPHORESIS*, vol. 28, no. 24, pp. 4539–4551, dec 2007. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/elps.200700333>
- [140] R. Rahim, B. Bais, B. Majlis, and G. Sugandi, “An alternative polymeric protection mask for bulk KOH etching of silicon,” *DTIP 2012 - Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*, vol. 1, no. April, pp. 204–207, 2012. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84864675611{&}partnerID=40{&}md5=ff90ccb196318af06e239c463e532434>
- [141] R. A. Rahim, B. Bais, B. Y. Majlis, and G. Sugandi, “ProTEK PSB coating as an alternative polymeric protection mask for KOH bulk etching of silicon,” *Microsystem Technologies*, vol. 19, no. 6, pp. 905–914, apr 2013. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s00542-013-1794-z>
- [142] M. P. Larsson, R. R. A. Syms, and A. G. Wojcik, “Improved adhesion in hybrid Si-polymer MEMS via micromechanical interlocking,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 11, pp. 2074–2082, nov 2005. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/15/i=11/a=012?key=crossref.0450c1dfb8cd75b02df1480c9d27a2da>
- [143] S. Stassi, A. Chiadò, G. Calafiore, G. Palmara, S. Cabrini, and C. Ricciardi, “Experimental evidence of Fano resonances in nanomechanical resonators,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1065, dec 2017. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-01147-y>

- [144] K. Babaei Gavan, E. W. J. M. van der Drift, W. J. Venstra, M. R. Zuiddam, and H. S. J. van der Zant, “Effect of undercut on the resonant behaviour of silicon nitride cantilevers,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, no. 3, p. 035003, mar 2009. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/19/i=3/a=035003?key=crossref.8f40c8f0e56c8e325b1da507674fad4a>
- [145] J. Dalvi-Malhotra, X. F. Zhong, C. Planje, G. Brand, and K. Yess, “A spin-on photosensitive polymeric etch protection mask for anisotropic wet etching of silicon,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 2, p. 025029, feb 2008. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0960-1317/18/i=2/a=025029?key=crossref.eab0981bc10a6361da1ddd62f91a460b>
- [146] P.-H. Chen, H.-Y. Peng, C.-M. Hsieh, and M. K. Chyu, “The characteristic behavior of TMAH water solution for anisotropic etching on both Silicon substrate and SiO₂ layer,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 93, no. 2, pp. 132–137, sep 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424701006392>
- [147] Y. Li, “Challenges and Issues of Using Polymers as Structural Materials in MEMS: A Review,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 27, no. 4, pp. 581–598, aug 2018. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8387441/>
- [148] W. D. Nix, “Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 234–236, pp. 37–44, aug 1997. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509397001767>
- [149] J. D. And and M. Radmacher*, “Measuring the Elastic Properties of Thin Polymer Films with the Atomic Force Microscope,” 1998. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9713006>
- [150] G. Pharr and W. Oliver, “Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation,” *MRS Bulletin*, vol. 17, no. 07, pp. 28–33, jul 1992. [Online]. Available: http://www.journals.cambridge.org/abstract{__}S0883769400041634
- [151] R. Saha and W. D. Nix, “Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation,” *Acta Materialia*, vol. 50, no. 1, pp. 23–38, jan 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645401003287>
- [152] M. Hopcroft, T. Kramer, G. Kim, K. Takashima, Y. Higo, D. Moore, and J. Brugger, “Micromechanical testing of SU-8 cantilevers,” *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 28, no. 8, pp. 735–742, 2005.

- [153] J. K. Luo, A. J. Flewitt, S. M. Spearing, N. A. Fleck, and W. I. Milne, “Young’s modulus of electroplated Ni thin film for MEMS applications,” *Materials Letters*, vol. 58, no. 17-18, pp. 2306–2309, 2004. [Online]. Available: http://ac.els-cdn.com/S0167577X04001375/1-s2.0-S0167577X04001375-main.pdf?{}_tid=c8e826e0-047a-11e5-a324-00000aab0f6c{&}acdnat=1432736290{ }f84dd389a1a3344732418187ae576e66
- [154] G. J. McShane, M. Boutchich, S. A. Phani, D. F. Moore, and T. J. Lu, “Young’s modulus measurement of thin-film materials using micro-cantilevers,” 2006. [Online]. Available: http://iopscience.iop.org/0960-1317/16/10/003/pdf/0960-1317{}_16{}_10{}_003.pdfhttp://opus.bath.ac.uk/1788/
- [155] M. Spletzer, A. Raman, A. Q. Wu, X. Xu, and R. Reifenberger, “Ultrasensitive mass sensing using mode localization in coupled microcantilevers,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 25, p. 254102, jun 2006. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2216889>
- [156] E. Gil-Santos, D. Ramos, A. Jana, M. Calleja, A. Raman, and J. Tamayo, “Mass Sensing Based on Deterministic and Stochastic Responses of Elastically Coupled Nanocantilevers,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4122–4127, dec 2009. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19775083http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl902350b>
- [157] M. Spletzer, A. Raman, H. Sumali, and J. P. Sullivan, “Highly sensitive mass detection and identification using vibration localization in coupled microcantilever arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 11, p. 114102, mar 2008. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2899634>
- [158] J. Zhang, M. B. Chan-Park, and S. R. Conner, “Effect of exposure dose on the replication fidelity and profile of very high aspect ratio microchannels in SU-8,” *Lab on a Chip*, vol. 4, no. 6, p. 646, nov 2004. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b403304c>
- [159] F. Bosco, E.-T. Hwu, S. Keller, A. Greve, and A. Boisen, “Self-aligned cantilever positioning for on-substrate measurements using DVD pickup head,” *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 5-8, pp. 708–711, may 2010. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931709009071>
- [160] M. Calleja, M. Nordström, M. Álvarez, J. Tamayo, L. Lechuga, and A. Boisen, “Highly sensitive polymer-based cantilever-sensors for DNA detection,” *Ultramicroscopy*, vol. 105, no. 1-4, pp. 215–222, nov 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399105001415>
- [161] K. Naeli and O. Brand, “Dimensional considerations in achieving large quality factors for resonant silicon cantilevers in air,” *Journal of Applied*

Physics, vol. 105, no. 1, p. 014908, jan 2009. [Online]. Available:
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3062204>

- [162] “ProTEK PSB Protective Coating | Brewer Science.” [Online]. Available:
<https://www.brewerscience.com/products/protek-psb/>

Apêndices

Calibração do sensor de temperatura

Figura 60 – Curva de calibração do sensor PT100 utilizando um *hot-plate*. A tensão medida é a saída do amplificador de instrumentação da Figura 15.
Fonte: Autor

Verificação do sinal FES para diferentes ângulos de deflexão

Figura 61 – Gráfico do sinal FES versus o deslocamento da lente objetiva para um cantilever coberto com PLGA. As diferentes curvas representam diferentes temperatura (22 à 28 °C, deflexão $\approx 14 \mu\text{m}$). Observa-se que conforme o cantilever flexiona, a curva FES se desloca devido à mudança de posição do cantilever no eixo z. Espera-se também que haja mudança no ângulo entre o cantilever a *pick-up* o que poderia inserir *offset* no sinal FES, porém observa-se que esse efeito é desprezível pois as curvas repetem o mesmo formato. Fonte: Autor

Avaliação da resolução e repetibilidade da medida de T_g

Figura 62 – Medida de T_g para umidade relativa variando 1% entre as linhas. Observa-se que as linhas são facilmente distinguíveis, assim, a resolução da medida de T_g é melhor que 1 °C. Fonte: Autor

Figura 63 – Medida de T_g consecutivas para a mesma condição. Observa-se desvio padrão de 0,25 °C. Fonte: Autor

Programa para extração de T_g via ASTM 1356-98

Figura 64 – Painel do programa LabView para extração da T_g utilizando a norma ASTM 1356-98 [132] conforme a Figura 65. Fonte: Autor

Figura 65 – Diagrama para extração de T_g conforme a norma ASTM 1256-98 onde a temperatura no ponto mediano T_m é a T_g . Fonte: retirado de [132]

Anexos

Fluxo de processo do Protek-PSB

Brewer Science® ProTEK® PSB
Photosensitive Alkaline-Resistant Protective Coating

Brewer Science® ProTEK® PSB coating is a negative-working photosensitive alkaline-resistant etch mask that allows bulk silicon micromachining late in the device fabrication process while preserving the metal stack.

Benefits

- ▶ Apply over CMOS structures at low process temperatures
- ▶ Shorten processing time compared to SiN etch masks
- ▶ Provide higher throughput than single-wafer deep reactive ion etching by using batch processing

ProTEK® PSB-23 Coating Spin Speed Curve

ProTEK® PSB Coatings n & k Spectra

Processing Steps

Wafer Pretreatment (RCA 1 & RCA 2 Cleaning)

First Bath: $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DI water}$ (1:1:40) for 15 min at room temperature followed by DI water rinse at room temperature for 5 min

Second Bath: $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DI water}$ (1:1:40) for 15 min at room temperature followed by DI water rinse at room temperature for 5 min

Spin rinse dry or dry wafers in oven at 70°C for ~ 2 hours

Process Parameters

ProTEK® PSB Primer (developmental) Coating Guidelines

Spin Coat: 1000 rpm for 60 s,
Acceleration: > 1000 to 10,000 rpm/s

First Bake (hot plate): 110°C for 60 s
Second Bake (hot plate): 220°C for 5 min

ProTEK® PSB Protective Coating Guidelines

Rinse wafer thoroughly with PGMEA and spin dry before applying ProTEK® PSB coating

Spin Coat ProTEK® PSB coating: 1500 rpm for 60 s,
Acceleration: > 5000 rpm/s
Bake (hot plate): 110°C for 120 s

Exposure Guidelines (negative working)

Exposure Dose: 500 mJ/cm² i-line or broadband
Post-Exposure Bake: 110°C for 120 s

(Continued on page 2)

Figura 66 – Fluxo de processo para o fotorresiste Protek-PSB. Fonte: [162]