

JULIANA DE NOVAIS SCHIANTI

**SISTEMAS DE MICROCANAIS EM VIDRO PARA APLICAÇÕES EM
MICROFLUIDICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

São Paulo
2008

JULIANA DE NOVAIS SCHIANTI

**SISTEMAS DE MICROCANAIS EM VIDRO PARA APLICAÇÕES EM
MICROFLUIDICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração:
Eng. Elétrica - Microeletrônica

Orientador:
Prof.º Dr. Marcelo Nelson Páez Carreño

São Paulo
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Schianti, Juliana de Novais

Sistemas de microcanais em vidro com aplicações em microfluidica / J.N. SchiantiL. -- São Paulo, 2008.

121 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

**1.Engenharia 2.Engenharia elétrica 3.Microeletrônica
4.Processos de microeletrônica 5.Processos de fabricação
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Carlos e Zulmira.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.º Dr. Marcelo Nelson Pàez Carreño, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo trabalho.

A todos os membros do grupo GNMD, pelo apoio, pelas sugestões e críticas ao longo do trabalho.

Aos meus pais, Carlos Roberto Schianti e Zulmira Novais Schianti, e também a minha irmã Elizandra Novais Schianti, pelo apoio e estímulos dados no decorrer deste trabalho e ao longo de toda minha vida estudantil.

Ao Daniel Orquiza de Carvalho, meu namorado, pela dedicação, paciência e compreensão, que sem dúvida nenhuma foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

A minha amiga Taís Aparecida Garcia Moreira, pelo apoio a este trabalho e pela amizade desde os tempos do IFUSP.

A minha amiga Patrícia Gomes do Amaral, pela amizade de longa data e pela orientação com sobre o uso dos scalp e cateteres.

Aos amigos Denise Criado, Kátia Franklin, Michel Dantas, Alexandre Lopes, Márcia Ribeiro pelo incentivo a este trabalho e pelos momentos de boas risadas indispensáveis para o bom andamento dos trabalhos.

Aos colegas Alexandre Tavares Lopes e Murilo Zubioli Mielli pela montagem do sistema microposicionador para perfuração das laminas de vidro.

A Tereza, a Rita, a Cristina, ao João, ao Marcos, responsáveis pelas salas limpas do Laboratório de Microeletrônica, e também aos técnicos Jair, Pedro e Raimundo, pelos serviços prestados e pelo incentivo a este trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e pelas medidas de perfilometria.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (Metalurgia - EPUSP) pelas medidas de Espectroscopia Dispersiva de Raios - X.

A Deus, pela oportunidade da realização deste trabalho, e pelos inúmeros amigos, que em diversos momentos estiveram colaborando para que este trabalho fosse concretizado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados relativos ao desenvolvimento de um processo de fabricação para a produção de sistemas de microcanais em vidro tipo borossilicato, 7059 Corning Glass. O objetivo do trabalho é implementar um processo básico, mas completo, de fabricação de sistemas microfluídicos em vidro, que possam futuramente ser aprimorados com a introdução de dispositivos ópticos e eletrônicos e de elementos microfluídicos ativos, como válvulas e microbombas, para sensoreamento e controle de fluxo.

O processo de fabricação foi dividido em três grandes etapas, sendo a primeira delas, a produção dos microcanais, envolvendo processos como litografia e corrosão úmida. Nos estudos de corrosão procurou-se uma solução que permitisse a obtenção de canais com superfície uniforme e lisa, sem a produção de resíduos durante a corrosão do vidro. Os melhores resultados foram obtidos com a solução HF + HCl + H₂O (1:2:3), com a possibilidade de produzir canais com até 150 µm de profundidade.

A segunda etapa do processo de produção dos sistemas microfluídicos envolveu o encapsulamento dos microcanais, o que foi feito através de um processo de soldagem direta (vidro com vidro) à temperatura ambiente, com aplicação de pressão entre 0,1 a 1,0 MPa. Os melhores resultados nesta etapa envolveram pressões acima de 0,5 MPa, podendo-se obter cerca de 95 - 100% da área das lâminas soldadas.

A terceira etapa do processo de fabricação engloba a interconexão com o meio externo, envolvendo a produção dos furos no vidro para entrada e saída de líquidos e a introdução dos tubos de acesso para o meio externo. Para a produção dos furos foi desenvolvido um sistema posicionador computadorizado que movimenta o substrato de vidro nas direções x, y e z com precisão de alguns micrometros, garantindo o alinhamento necessário entre as duas lâminas de vidro que devem ser soldadas para encapsular os microcanais. Os furos foram feitos com broca diamantada de uso odontológico fixa em uma furadeira comum. Cateteres e scalps de uso médico foram empregados como tubos de acesso, sendo selados com resina epóxi.

Os sistemas microfluídicos fabricados foram testados monitorando o fluxo de soluções aquosas de anilina, o qual foi mantido através de bomba peristáltica. Os resultados se mostraram reprodutíveis, tendo se obtido microcanais lisos e sem resíduos, sem apresentar vazamentos e exibindo regime de fluxo tipicamente laminar. Em conjunto, estes resultados mostraram-se muito promissores para desenvolvimento futuro de aplicações em áreas como Biotecnologia e Análises Químicas.

ABSTRACT

In this work, a process for the fabrication of microchannels over borosilicate 7059 Corning Glass is presented. The main objective is to develop a simple and complete process for the fabrication of microfluidic systems over glass, that can be further improved in the future, with the integration of optical, electronic and active microfluidic devices such as valves and micropumps, for sensing and flow control.

The fabrication process has three main parts. The first part is the microchannel production, which is achieved through contact-lithography and wet etching. In the etching studies, a solution that led to the fabrication of channels with uniform and smooth surfaces, without residue formation was sought. The best results were attained with a HF + HCl + H₂O (1:2:3), which allow for the production of channels with depths of up to 150 μm.

The second part of the fabrication process is the microchannels encapsulation, which is achieved through direct (glass-glass) bonding at room temperature, with applied pressure ranging from 0.1 to 1.0 MPa. The best results were obtained with pressure values above 0.5 MPa, which allowed for the bonding of up to 95 -100% of the glass surfaces.

The third part of the fabrication process concerns the interconnection with the outside environment, which involves hole production and the introduction of tubes, to allow external access of liquids. For the hole production, a computer controlled positioning system was developed, for accurate positioning of the glass substrate in the x, y and z directions, with a precision of a few micrometers. This system guaranteed the necessary alignment of the upper and lower glass substrates, which were bonded for the encapsulation of the microchannels. The holes were made with diamond burs with a common drill. Medical catheters and scalpels were used as access tubes, with epoxy resin.

The characterization of the fabricated microfluidic systems was achieved by monitoring the flow of aniline aqueous solutions, which was maintained through a peristaltic pump. Reproducible results were obtained, with the production smooth and residue free microchannels, which did not present leakage and exhibited a laminar flow behavior. These results are very promising for the future application of this

process in the fabrication of devices for areas such as biotechnology and chemical analysis, among others.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Constituição de Vidros tipo Borossilicato \square	19
Tabela 3.1 - Condições de deposição do filme de a-Si:H por PECVD	45
Tabela 3.2 - Condições de deposição do filme de Cr por Sputtering.	45
Tabela 3.3 - Condições de Corrosão por Plasma RIE.....	48
Tabela 4.1 - Tempo de Permanência dos Materiais de Mascaramento durante a Corrosão. (min).	58
Tabela 4.2 - Comparação das medidas de espessura em diferentes Microscópios..	66
Tabela 4.3 - Soldagem Direta do Vidro 7059 com aplicação de diferentes pressões	78
Tabela 4.4 – Volume Total Líquido obtido num período fixo de 3 minutos.....	87
Tabela 4.5 - Número de Reynolds para as diferentes velocidades da bomba peristáltica.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Perfis de corrosão anisotrópico do silício obtidos por corrosão úmida.....	8
Figura 2.2 - Seqüência do processo LIGA: (a) deposição de fotoresiste espesso; (b) litografia por Raios – X; (c) Galvanização; (d) Molde Metálico; (e) Deposição do Polímero; (f) Estrutura Final.....	12
Figura 2.3 - Litografia Suave: (a) molde de Silício; (b) deposição do polímero e cura; (c) estrutura final.	15
Figura 2.4 - Secção transversal dos canais modelados nos diferentes vidros a pressão de 18 e 65 W ^[31]	22
Figura 2.5 - Perfil da Corrosão Isotrópica: (a) perfil perfeitamente isotrópico; (b) perfil levemente achatado.	23
Figura 2.6 - Representação da Soldagem Anódica.....	28
Figura 2.7 - Esquema da Dissociação do Óxido de Sódio e da Barreira Formada ...	29
Figura 2.8 - Esquema do Processo de solda com Polímero SU-8 e PMMA.....	30
Figura 2.9 - Representação do Processo da Solda com Adesivo: (a) vidro corroído; (b) alinhamento dos vidros; (c) introdução da resina e exposição ao UV; (d) Vidros Soldados.	32
Figura 2.10 - Mecanismo da Solda Direta: (a) ativação da superfície ; (b) formação da ligação Si-O-Si ^[42]	35
Figura 2.11 - Furos obtidos por ablação a laser: a) 200 μm ; b) 100 μm ^[29]	37
Figura 2.12 - Esquema do Perfurador de lamínulas: a) reservatório com solução corrosiva;b) ponteira plástica; c) anel O-ring ; d) lamínula de vidro; e) suporte plástico; f) solução de HF ^[44]	37
Figura 2.13 - Processo de Interconexão auto alinhado: (a) Conexão do tubo A; (b) estrutura pronta com conexão do tubo B ^[43]	38
Figura 2.14 - Interconexão feita por colagem de tubo usando uma base de metal auxiliando o alinhamento ^[12]	39
Figura 2.15 - (a) Esquema do sistema com estrutura serpentina acoplado a um CI fotodetector e (b) fotografia do sistema sobre o CI ^[52]	41
Figura 2.16 - Estrutura Serpentina utilizada para a produção de gotas ^[6]	41
Figura 2.17 - Filtro H com membrana polimérica intermediária em funcionamento ^[3]	42

Figura 3.1 - Processo de Fabricação dos Microcanais: (a) vidro limpo; (b) deposição de Cr ou a-Si:H; (c) deposição de Fotorresiste; (d) Fotolitografia; (e) Corrosão; (f) Vidro com estrutura moldada por corrosão.	46
Figura 3.2 - Corrosão do a-Si:H e do Fotorresiste em Plasma RIE. Fotorresiste com taxa de corrosão de 0,270 um/min e a-Si:H com taxa de 0,050 um/min.	48
Figura 3.3 - Layout da máscara para a Fotolitografia e Corrosão.	49
Figura 3.4 - Etapas da Soldagem Direta: (a) 8 a 12h em H ₂ SO ₄ ; (b) Enxágüe e Alinhamento sob fluxo de água DI, (c) Aplicação de Pressão.....	51
Figura 3.5 - Sistema de Prensagem para Soldagem Direta.	52
Figura 3.6 - Layout da máscara para a Fotolitografia e Perfuração.	53
Figura 3.7 - Representação do Processo de Perfuração e do modelo da Broca.....	54
Figura 3.8 - Esquema Geral do Sistema Posicionador para perfuração dos vidros ..	55
Figura 3.9 - Etapas do Processo de Fabricação do Sistema Microfluidico: (a) corrosão do vidro; (b) usinagem dos furos; (c) soldagem; (d) introdução dos tubos de entrada e saída.	56
Figura 3.10 - Esquema do aparato experimental para caracterização dos sistemas	57
Figura 4.1 - Corrosão do Vidro 7059: a) Corrosão em HF + H ₂ O (1:3) com espessura de 62 μm de espessura; b) Corrosão em HF puro com espessura de 104 de espessura e (c) Corrosão em HF + HCl (1:10) com 80 μm de espessura.	60
Figura 4.2 - Taxas de Corrosão do vidro 7059 para diferentes soluções de HF.	61
Figura 4.3 - Taxa de Corrosão HF puro e HF + HCl (1:10).	62
Figura 4.4 - Taxa de Corrosão de HF + H ₂ O (1:3) e solução BOE.....	63
Figura 4.5 - Comparação entre as taxas de corrosão obtidas por diferentes instrumentos para o HF puro.....	64
Figura 4.6 - Comparação entre as taxas de corrosão obtidas por diferentes instrumentos para o HF + HCl (10:1).....	65
Figura 4.7 - Imagens dos microcanais em MEV: (a) canal do tipo junção T, corroída em HF diluído em água. (b) seção transversal de canais formando uma espiral, corroídas em HF + HCl. (c) espiral, corrosão em HF puro.....	68
Figura 4.8 - Canais obstruídos obtidos em corrosão de 6 min : (a) Estrutura; (b) Medida de EDS fora do canal; (c) Região do Reservatório; (d) EDS na	

região do reservatório; (e) Resíduo Ampliado 800 x; (f) Resíduo ampliado 5000x.....	70
Figura 4.9 - Canais obstruídos obtidos em corrosão de 20 min: (a) Estrutura; (b) Medida de EDS fora do canal; (c) Região do Reservatório; (d) EDS na região do reservatório; (e) Resíduo Ampliado 800 x; (f) Resíduo ampliado 5000x.....	71
Figura 4.10 - Gráfico da Profundidade Corroída pelo Tempo para soluções de HF + HCl + H ₂ O (1:1:3) e (1:2:3).....	73
Figura 4.11 - Microcanais corroídos com solução de HF + HCl + H ₂ O (1:2:3): (a) estrutura corroída após 1 min, sem lavagem intermediária; (b) estrutura corroída após 1 min, com lavagem intermediária.....	74
Figura 4.12 - Microcanais corroídos com solução de HF + HCl + H ₂ O (1:2:3): (a) e (b) serpentina, (c) e (d) detalhes da espiral.....	75
Figura 4.13 - Vidros soldados por soldagem direta.....	76
Figura 4.14 - lâminas de diferentes vidros soldadas: (a) Vidro Schott e (b) Vidro Pyrex.....	77
Figura 4.15 - Lâmina soldada com percentual inferior ao esperado.....	79
Figura 4.16 - Interconexão com meio externo : (a) Furos de Acesso de diferentes tamanhos e (b) Tubos para cada furo produzido.....	80
Figura 4.17 - Comparação entre os processo de perfuração: (a) processo manual e (b) processo mecanizado.....	81
Figura 4.18 Imagem dos furos obtidos: (a) processo manual, com desalinhamento típico de 200 μm e (b) processo controlado por computador.....	82
Figura 4.19 - Furos obtidos com broca odontológica: (a) formato cônico e (b) formato cúbico.....	83
Figura 4.20 - Furo com falha ocasionada por aquecimento.....	83
Figura 4.21 - Sistemas completos com tubos de acesso: (a) uso de cateteres e (b) uso de agulhas de scalp colados com epóxi diretamente, (c) e (d) uso de agulhas de scalp com o-rings.....	84
Figura 4.22 - Sistemas microfluidicos completos: (a) imagens com câmera CCD;(b) imagens com auxílio de microscópio óptico.....	85
Figura 4.23 - Filtro – H em funcionamento com solução aquosa de anilina de duas cores diferentes.....	88

Figura 4.24 - Filtro H operando em uma velocidade da bomba peristáltica de 1 rpm.	89
Figura 4.25 - Imagens obtidas do Filtro H com microscópio óptico com aumento de 3x para dois líquidos fluindo pelo mesmo canal. Em (a) não há região de mistura dos líquidos, (b) mistura e em (c) linha tênue indicando mistura.....	90
Figura 4.26 - Estrutura com Formato –Y: (a) estrutura em funcionamento, (b) imagem obtida através de microscópio óptico com aumento de 1x, (c) e (d) destaque para a junção Y, imagem com aumento de 2x.	91
Figura 4.27 - (a) Estrutura em formato Espiral; (b) Imagem obtida com microscopia óptica com aumento de 1 x e em (c) com aumento de 2 x.....	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS DA MICROFLUIDICA	5
2.1. Processos de Microfabricação	7
2.1.1. <i>Microfabricação em Silício</i>	<i>7</i>
2.1.2. <i>Microfabricação em Polímeros.....</i>	<i>9</i>
2.1.3. <i>Microfabricação em outros materiais (LTCC e Toner)</i>	<i>17</i>
2.1.4. <i>Microfabricação em Vidro</i>	<i>18</i>
2.2. Processos de Encapsulamento	25
2.2.1. <i>Soldagem Anódica.....</i>	<i>26</i>
2.2.2. <i>Soldagem com Polímeros.....</i>	<i>29</i>
2.2.3. <i>Soldagem por Adesivos</i>	<i>31</i>
2.2.4. <i>Soldagem Direta</i>	<i>32</i>
2.3. Interconexão com Meio Ambiente	36
2.4. Exemplos de Aplicações dos Sistemas Microfluidicos	39
3. EXPERIMENTAL	44
3.1. Materiais.....	44
3.2. Produção dos Microcanais /Corrosão.....	46
3.3. Soldagem	50
3.4. Interconexão com o Meio Externo.....	53
3.5. Sistemas Microfluidicos Completos.....	56
4. RESULTADOS	58
4.1. Processos de Corrosão	58

4.1.1. <i>Materiais de Mascaramento</i>	58
4.1.2. <i>Corrosão</i>	59
4.2. Soldagem	76
4.3. Interconexão com Meio Externo	80
4.4. Sistemas Completos	85
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	93
ANEXO A – Sistema Posicionador	96
TRABALHOS PUBLICADOS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de sistemas de microcanais em vidro para aplicações em Microfluidica. Os sistemas são produzidos pela combinação das técnicas de microfabricação em substrato, encapsulamento e interconexão com meio externo. Este estudo foi realizado utilizando-se de toda infraestrutura do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A motivação desta pesquisa reside no grande interesse tecnológico e econômico que a microfluidica vem despertando nos últimos anos. A produção de dispositivos com canais de dimensões micrométrica tem permitido a redução de custos com a matéria prima e com os processos de fabricação dos próprios dispositivos, o que na atualidade, tem permitido fabricar sistemas de análises complexos distribuídos em substratos de baixo custo e com alguns centímetros quadrados^[1]. A estas vantagens podemos acrescentar as facilidades de manipulação e operação dos sistemas (já que são portáteis e em muitos casos descartáveis) e a considerável redução do uso de substâncias e reagentes, pois se trabalha com volumes da ordem de nano ou mesmo picolitros. Essa escala de volume permite um maior controle das reações, análises mais rápidas, reduzindo também o descarte de resíduos, fator importante no quesito de proteção ambiental^[2]. Além das vantagens econômicas, a microfluídica oferece ainda um novo campo de estudos para a Física e Química, já que os fluidos nessa escala exibem comportamento distinto que ainda deve ser melhor estudado^[3].

Na sua versão mais elaborada, os dispositivos microfluidicos integram sistemas de microcanais com válvulas, bombas, eletrodos, sensores químicos e fotodetectores. Esses dispositivos realizam paralelamente diversas funções em um único substrato, como detecção, separação e filtragem de substâncias, bem como misturas controladas, o que antes só era possível em grandes laboratórios com inúmeros equipamentos. Por isso, esses sistemas microfluidicos são chamados na literatura como *Sistemas de Análise Total* (μ TAS) ou *Lab-on-a-Chip* (*Laboratório em um Chip*), onde diversas análises são feitas em um único dispositivo, tal como acontece em grandes laboratórios^[4].

As aplicações desses dispositivos podem vir a ter papel importante na produção de novos medicamentos ^[4]; nas análises clínicas e toxicológicas, como contagem celular em amostras de sangue ^[5]; no estudo do genoma na área de Biotecnologia, permitindo seqüenciamento do DNA ^[6]; vêm contribuindo também para novas áreas como a Optofluidica, onde os sistemas microfluidicos são acoplados a dispositivos ópticos permitindo a fabricação de displays, microespelhos líquidos para telescópios, entre outros ^[7].

Os primeiros dispositivos microfluidicos foram desenvolvidos a finais da década de 70 utilizando processos conhecidos na microeletrônica para modelar os microcanais em um substrato de silício ^[8]. Entretanto, o silício vem sendo substituído nos últimos anos por materiais transparentes como vidros e polímeros, principalmente por oferecerem boa isolamento elétrica, boa transmissão óptica e baixa absorção. Os vidros ainda oferecem alta resistência química e térmica, sendo ideais para muitas aplicações em Química.

Um sistema microfluidico necessita de canais moldados no substrato, onde o fluido será processado conforme a aplicação desejada, podendo esta envolver a mistura ou a separação de substâncias. Mas, além disso, deve incluir a interconexão com o meio externo, o que normalmente engloba a produção de furos de entrada e saída de líquidos e a conexão e soldagem de tubos de acesso. Feitos os furos, a lâmina passa por um processo de encapsulamento junto ao substrato com os canais modelados, no intuito de vedar o sistema evitando possíveis vazamentos ^[9]. Interconexão elétrica e óptica pode ser implementada ao sistema conforme a aplicação, formando-se assim sistemas mais complexos.

Existem diversos processos para produção de sistemas microfluidicos, envolvendo materiais como silício, vidro, polímeros e cerâmicas. No caso da fabricação de microcanais em vidro, caso particular deste trabalho, corrosões secas e úmidas são comumente empregadas, obtendo-se perfis isotrópicos. O perfil isotrópico nos permite ter canais de formatos arredondados, onde os líquidos podem escoar com maior facilidade. A corrosão seca é feita com o uso de gases fluorados em reatores tipo CVD, sendo bastante conhecido o uso da mistura SF₆/Ar em reator tipo ICP (Inductively Coupled Plasma) obtendo-se microestruturas com alta razão de aspecto ^[10]. Entretanto, neste método as taxas de corrosão são da ordem de 1 µm/min, muito baixas quando se desejam estruturas muito profundas, e o alto custo

do equipamento necessário é uma limitação. Por outro lado, a corrosão úmida utilizando ácido fluorídrico (HF) em diferentes soluções apresenta-se como um método de baixo custo bastante efetivo na obtenção de estruturas profundas, pois as taxas de corrosão podem chegar a valores da ordem de 14 $\mu\text{m}/\text{min}$ ^[11].

O processo de solda é necessário para encapsular o sistema de microcanais e evitar vazamentos indesejáveis. Processos de solda anódica são muito utilizados para encapsular com vidro Pyrex 7740 microcanais feitos em silício ^[12]. Para microcanais feitas em vidro, faz-se necessário a deposição de filmes intermediários para a promover a soldagem, como o silício amorfo, carbeto de silício entre outros ^[13]. Outro processo para encapsulamento é a soldagem direta à temperatura ambiente, que nos utilizaremos neste trabalho e que tem como principal vantagem a simplicidade, já que não necessita de vidros especiais nem filmes intermediários. Além disso, por ser feita à temperatura ambiente, não apresenta inconvenientes na soldagem de sistemas que incluem eletrodos de polarização, o que não ocorre nos processos de soldagem anódica onde são aplicados altos campos elétricos (com tensões em torno de 1000 V) e todo o sistema é submetido à temperaturas da ordem de 600° C os quais podem comprometer essas estruturas ^[14].

Para introduzir os pontos de entrada e saída de líquidos são conhecidas algumas técnicas de furação, como a perfuração ultra-sônica, a ablação a laser e a corrosão com HF ^[8]. Um outro método que, embora bastante simples, exibe bons resultados, envolve o uso de brocas diamantadas para a perfuração das estruturas. As aberturas assim produzidas também são utilizadas como reservatórios e fornecem o abastecimento dos canais com os líquidos a serem processados. A estes furos são conectados tubos de acesso que podem ser metálicos, de Teflon ou silicone, entre outros. Há diferentes métodos para introdução dos tubos de acesso, garantindo que não haja vazamentos e nem a obstrução dos canais com algum tipo de cola ou resina ^[15].

Dentro dessa perspectiva, este trabalho apresenta uma técnica de fabricação que permite a fabricação de sistemas microfluidicos completos em vidro Corning 7059. A técnica de fabricação engloba processos como fotolitografia e corrosão úmida, para a produção dos canais; encapsulamento por soldagem direta e a interconexão, realizada com broca diamantada de uso odontológico e sistema posicionador para a produção dos furos, e tubos de acesso, de uso em Medicina,

para introdução dos líquidos. A avaliação dos processos empregados e a caracterização dos sistemas fabricados foi feita através de microscopia óptica e eletrônica, e filmagens para observar o fluxo dos líquidos dentro dos canais.

2. ASPECTOS TEÓRICOS DA MICROFLUIDICA

A Microfluidica é a Ciência e Tecnologia de Sistemas que processa ou manipula pequenas quantidades de fluidos, usando canais com dimensões entre dezenas e centenas de micrometros ^[16]. Os sistemas microfluidicos operam com volumes na ordem de 10^{-9} a 10^{-12} litros. Os fluidos nessa escala possuem comportamento diferente do observado na macroescala, o que descreveremos na seqüência deste capítulo. A microfluidica é considerada uma ciência multidisciplinar onde se encontram áreas como a Física, Química, Microtecnologia e Biotecnologia e se prevê que daqui a alguns anos, essa ciência eminente tenha a mesma importância para as Análises Químicas e Biológicas que a Microeletrônica tem para as Engenharias e principalmente para a Computação.

No final da década de 70, a microfluidica surgiu como sendo parte da tecnologia de sistemas microeletromecânicos (MEMS), utilizando-se da infraestrutura e de técnicas de fabricação bem estabelecidas na Microeletrônica. O primeiro dispositivo foi produzido em 1979, publicado por pesquisadores da Universidade de Stanford, e tinha como função análise de gases por cromatografia. Inicialmente, o silício apresentou-se como substrato para a produção de sistemas microfluidicos, porém, nas ultimas décadas tem sido substituído por outros materiais como vidros, polímeros diversos e materiais cerâmicos.

Microreservatórios, microcanais, microbombas e microválvulas são elementos que constituem os sistemas microfluidicos e que agrupados podem ser utilizados como filtros; microreatores; separadores ou misturadores de substâncias; sensores, entre outras funções. Em muitos exemplos da literatura, há sistemas de microanálise que realizam processamento paralelo de diversas substâncias com grande eficiência, realizando diversas das funções descritas simultaneamente, gerando novos termos na ciência como Lab-on-a-Chip, literalmente laboratório em um Chip, e o μ TAS, traduzidos como sistemas de análise total.

Os fluidos na microescala exibem comportamento distinto do apresentado na macroescala. Os fluidos em geral, podem ser tratados com tendo fluxo molecular ou fluxo contínuo. No caso do fluxo molecular, o fluido é tratado como um conjunto de moléculas e a Física que estuda este tipo de tratamento pode ser determinística ou

probabilística, onde métodos da Dinâmica Molecular e de Monte Carlo são utilizados para este estudo. O fluido pode também ser modelado como um meio contínuo, caracterizado pelas equações de Navier-Stokes, ignorando a natureza molecular de gases e líquidos, sendo descritos em termos de variações espaciais e temporais da densidade, velocidade, pressão, temperatura, entre outros. Os líquidos, colocados em microcanais de dimensão até aproximadamente 1 μm , podem ainda ser tratados pelo modelo de fluxo contínuo, e os gases, nas mesmas condições, devem ser tratados pelo modelo molecular. Além das equações diferenciais, alguns números adimensionais são utilizados para a caracterização do comportamento do fluido na microescala [17].

Na microescala, efeitos causados pela gravidade e pela inércia são imensamente inferiores aos efeitos causados pela superfície de contato e pela viscosidade, o que não ocorria na macroescala. A superfície de contato relativa ao volume de líquido nos microcanais aumenta muito, sendo que este efeito permite maior eficiência no transporte de calor e de massa. Nesta escala, o fluxo de fluido é tipicamente laminar em boa parte dos casos estudados, fazendo com que o transporte de massa se dê basicamente por difusão.

O tipo de fluxo é determinado pelo número de Reynolds, indicado na eq.(1), podendo ser o fluxo laminar, turbulento ou se encontrar na região de transição.

$$\text{Re} = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (1)$$

Nesta equação, ρ é a densidade, V a velocidade de escoamento e μ a viscosidade do fluido. A grandeza D refere-se ao diâmetro hidráulico do microcanal e como nem sempre os canais possuem perfil circular, este valor deve ser obtido a partir da eq. (2):

$$D = \frac{4A}{P} \quad (2)$$

Sendo A a área do microcanal e P o perímetro.

Este número dá a razão entre a força inercial e a força viscosa, sendo que para valores maiores que 3000, teremos o fluxo dito turbulento, indicando que a força inercial é dominante. No fluxo turbulento temos variação da direção do vetor velocidade, causando os chamados vórtices. Em alguns casos, a turbulência é útil, sendo produzidos microcanais com diferentes geometrias, como estruturas em 3 dimensões, para se obter esta turbulência. Para valores menores que 2000, o fluxo é dito laminar, sendo dominante o efeito da força viscosa. Entre 2000 e 3000, o fluxo encontra-se na região de transição ^[18].

Na microfluidica observam-se fluxos tipicamente laminares, ou seja, onde a viscosidade é maior do que os efeitos da inércia, devido não somente à viscosidade do líquido, mas também às dimensões dos canais e, além disso, os fenômenos superficiais têm grande relevância nessa ciência, como o aproveitamento dos efeitos eletrocinéticos da superfície para a obtenção de fluxos eletroosmóticos. Tudo isso indica que a microfluidica não oferece somente vantagens nos aspectos tecnológicos, como a redução de custos, mas também permite a observação de novos fenômenos físicos que ainda oferecem muito campo para pesquisas.

2.1. Processos de Microfabricação

2.1.1. Microfabricação em Silício

Nos primórdios da microfluidica os processos de fabricação dos sistemas baseavam-se em substratos de Silício, seguindo a tendência e as técnicas de produção de MEMS. Processos de corrosão, úmida e seca, desenvolvidos para a produção de MEMS, são também técnicas amplamente utilizadas para a produção de microcanais e outras estruturas que compõem os sistemas microfluidicos. Além de o silício servir como substrato para a produção de sistemas, as estruturas fabricadas servem de molde para alguns processos de microfabricação em polímeros, o que faz com que o silício ainda seja muito empregado na atualidade. Os

moldes implementados em silício são utilizados para microfabricação em maior quantidade, onde se pode reutilizar o molde por mais de cinquenta vezes.

Com as técnicas de corrosão empregadas para moldar o Silício é possível obter perfis isotrópicos e também com anisotropia controlada. A corrosão úmida isotrópica é obtida com uso de solução de ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3), sendo que o HNO_3 realiza a oxidação do Silício e o HF a dissolução do óxido formado. O perfil obtido pode ser achatado devido à baixa agitação, ou levemente arredondado, quando a agitação é maior, conforme descrito em maiores detalhes posteriormente para a corrosão nos vidros ^[18].

A corrosão úmida anisotrópica pode ser obtida por diferentes soluções como o Hidróxido de Potássio (KOH), o *Ethylene Diamine Pyrocatechol* (EDP), a Hidrazina e o *Tetramethyl Ammonium Hydroxide* (TMAH). A anisotropia neste caso é determinada pela orientação cristalográfica da lâmina, obtendo-se perfis conforme apresentados na figura 2.1.

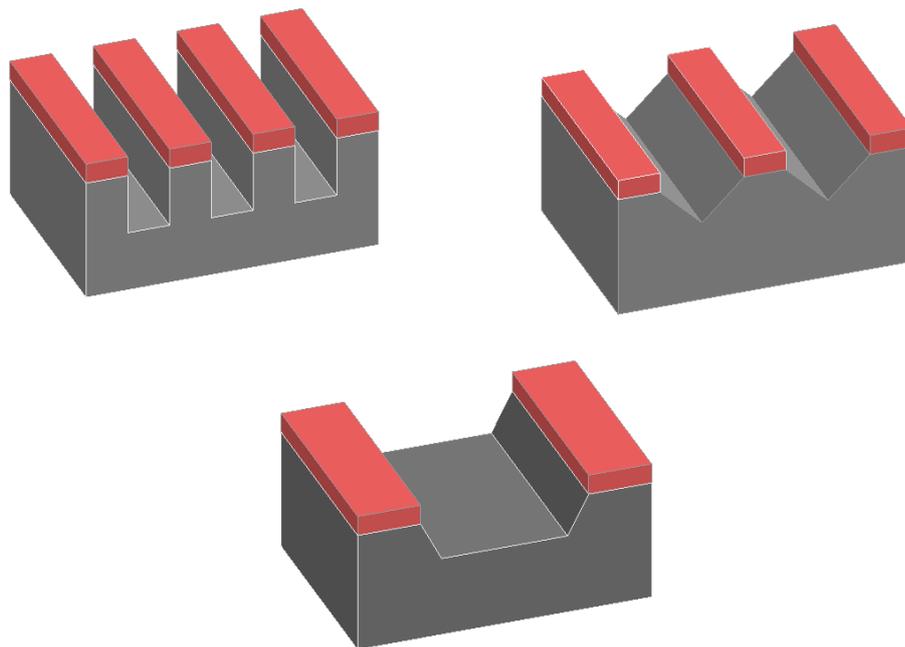


Figura 2.1 - Perfis de corrosão anisotrópico do silício obtidos por corrosão úmida.

Os perfis obtidos possuem diversas aplicações na Microeletrônica e também tem sido objeto de estudo do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos na obtenção de micropontas, cantilevers entre outros, além de permitir a confecção de moldes para a fundição (*casting*) de polímeros, com aplicações em MEMS e MOEMS ^[19].

A corrosão seca pode ser obtida por plasma do tipo íon reativo (RIE), e também com plasma de acoplamento indutivo (ICP), sendo que os perfis de corrosão também podem se apresentar como isotrópicos ou anisotrópicos dependendo dos parâmetros do processo, como pressão, tipo de gás e níveis de potência. O Silício pode ser corroído com plasmas fluorados, clorados ou bromados.

O uso de gás SF₆ é um dos mais empregados para a corrosão, através de plasmas do tipo RIE, podendo ser misturado com outros gases como argônio e hidrogênio. Quando utilizado sozinho, o SF₆ garante um perfil isotrópico, e misturado, pode garantir perfis com anisotropia controlada. Um outro exemplo, é a produção de microcanais em silício com uso do gás CBrF₃, obtendo canais de paredes verticais^[20].

Diversos trabalhos foram implementados em silício, por exemplo, em Souza (2002), os microcanais foram obtidos com corrosão seca obtendo-se canais com paredes retas e 30 µm de profundidade. Os furos de entrada e saída dos líquidos, entretanto, foram obtidos por corrosão úmida atravessando a lâmina de silício, e a solução utilizada foi o TMAH. Os microcanais foram utilizados na concentração de produtos químicos em fase gasosa^[21].

2.1.2. Microfabricação em Polímeros

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em Microfluidica e podemos classificar os processos de fabricação em dois grandes setores: o primeiro relaciona técnicas de reprodução tais como *Hot Embossing* ou modelamento quente, *Injection Molding* ou modelamento por injeção e *Soft Lithography* ou Litografia Suave, processos que apresentam grande interesse comercial. O segundo setor relaciona técnicas de fabricação direta que permite a fabricação individual ou serial dos protótipos. Nesse segundo setor, encontram-se técnicas como *Laser Ablation* ou Remoção a Laser e Litografia em Resistes Profundos^[22].

Os polímeros podem ser classificados em três grandes categorias conforme seu comportamento no processo de modelagem. A primeira grande categoria é a

dos Termoplásticos. Estes, ao atingirem a temperatura chamada de transição vítrea T_g , temperatura na qual o material se torna maleável, são modelados em formatos desejados e mantendo esse formato após passarem por resfriamento. Os polímeros elástoméricos pertencem à segunda categoria, possuindo cadeias de monômeros fracamente ligados e ao se aplicar uma força externa, podem ter suas cadeias moleculares expandidas, mas ao se retirar esta mesma força externa, relaxam e voltam ao seu estado original, sendo a modelagem bastante flexível. Os polímeros duroplásticos ou termofixos por sua vez, possuem cadeias fortemente ligadas sendo bastante rígidos. Estes últimos, para atingir o formato desejado, são adquiridos na forma líquida e depositados já no formato desejado ^[22, 23].

Os polímeros mais utilizados na obtenção de sistemas microfluidicos são: o polidimetilsiloxano (PDMS); o poli[metacrilato de metila] (PMMA); o polietileno de alta (PE-HD) e baixa densidade (PE-LD); a Poliamida 6 (PA 6), o polímero fotossensível SU-8 e muitos outros ^[23].

Técnicas de Reprodução

As técnicas de reprodução envolvem um passo inicial em comum que é a produção de um molde, cujo formato é o negativo da estrutura desejada. Com o molde produzido através de processos bem conhecidos em Microeletrônica, as estruturas são reproduzidas inúmeras vezes em substratos poliméricos. Para que haja sucesso com essas técnicas de fabricação alguns cuidados devem ser tomados, por exemplo, ao se destacar a estrutura polimérica formada do molde. A geometria deve ser tal que seja possível separar a estrutura do molde sem comprometê-la. A razão de aspecto das estruturas, bem como o tempo de vida do molde, depende da qualidade da superfície dessa ferramenta. Além disso, uma baixa rugosidade da superfície do molde é exigida para se destacar a estrutura pronta ^[22,23].

Produção do Molde: Processo LIGA

Este processo foi criado há mais de vinte anos e sua sigla representa os três processos envolvidos na técnica: Litografia, Galvanização e Modelagem ^[24].

Na Figura 2.2, podemos observar a seqüência deste processo que é capaz de gerar estruturas com alta razão de aspecto, sendo muito útil na produção de microcanais com maior profundidade e de paredes mais rentes.

Sobre um substrato, silício, por exemplo, é depositada uma camada espessa de fotoresiste e irradiado com Raios - X de alta energia. Uma máscara especial ideal para a irradiação com Raios-X deve ser produzida para este processo de Litografia, um exemplo comum, são máscaras com filme de ouro como absorvedor ^[25].

A estrutura produzida na Litografia é então levada a um processo de Galvanização onde as regiões abertas no fotoresiste são preenchidas com um metal, normalmente o níquel ou ligas de níquel, como o NiCo e NiFe.

Após a Galvanização, o resiste é retirado resultando em um molde de metal. Esse molde é então utilizado para os processos de poliméricos como o *Injection Molding* e o *Hot Embossing*.

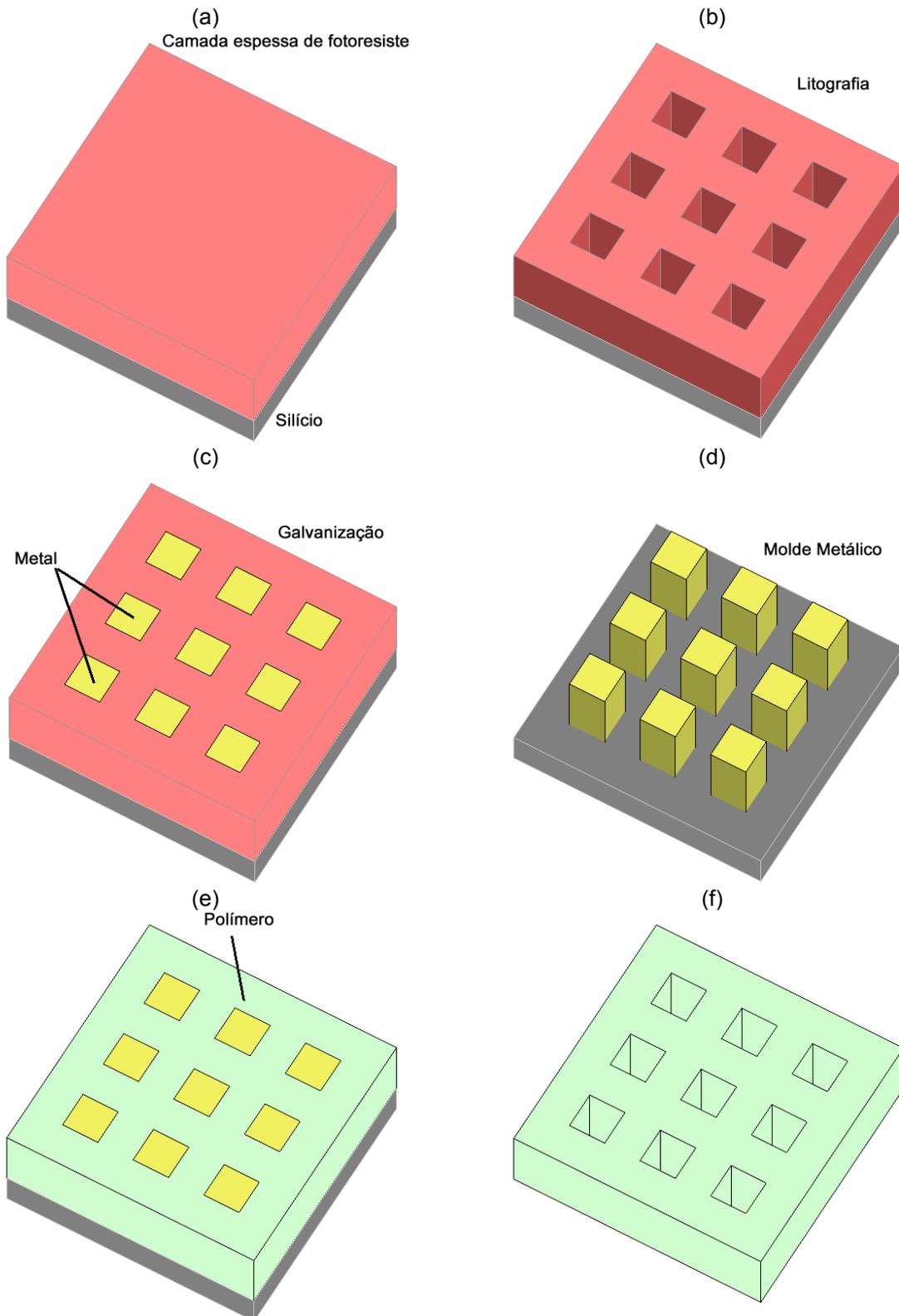


Figura 2.2 - Seqüência do processo LIGA: (a) deposição de fotoresiste espesso; (b) litografia por Raios - X; (c) Galvanização; (d) Molde Metálico; (e) Deposição do Polímero; (f) Estrutura Final.

Microfabricação em Silício

Uma outra forma de se produzir o molde para os processos envolvendo polímeros para a produção de microcanais, são os processos de microfabricação em silício descritos anteriormente, realizados através de corrosão úmida ou seca. A estrutura produzida em Silício serve de molde, da mesma forma que o molde produzido por processo LIGA, sendo, no entanto, mais simples de ser produzida e ideal para estruturas não tão profundas.

Após a produção do molde, conforme os processos citados, realiza-se a reprodução do mesmo, através dos processos a seguir:

Hot Embossing (Modelamento a Quente)

Neste método, um polímero plano com espessura de 1 até 12 mm é colocado em um sistema de modelamento por temperatura e pressão. O molde e o substrato são colocados no sistema para aquecer em separado, tendo a temperatura elevada até a temperatura de transição vítrea do polímero que pode variar de 50° até 150°C. O sistema de aquecimento fica dentro de uma câmara de vácuo para que não haja a formação de bolhas, além disso, para evitar a remoção de possível umidade gerada pelo polímero ao aquecer. Após o aquecimento, o molde e o substrato são prensados com força controlada, com valores típicos de pressão da ordem de 0,5 – 2 KN/cm². Ainda sob pressão, o conjunto molde-substrato é resfriado, sendo o substrato polimérico posteriormente destacado do molde. Polímeros Elástoméricos, como o PMMA, são bastante utilizados para esse método de fabricação.

Injection Molding (Modelamento por Injeção)

Este processo é amplamente utilizado na escala macroscópica para a produção de peças plásticas com materiais termoplásticos. O polímero é utilizado em sua forma granular e abastece o equipamento de Injeção. Os grânulos são colocados em um cilindro aquecido onde os são fundidos os grânulos poliméricos. O material fundido é então injetado sob alta pressão dentro de uma cavidade

previamente evacuada, onde está contido o molde fabricado anteriormente. A cavidade é posteriormente resfriada para permitir a retirada da microestrutura.

Soft Lithography (Litografia Suave)

Um polímero elastomérico é utilizado em sua forma líquida, misturado a uma substância conhecida como agente curador. Os polímeros mais utilizados para esses métodos são o PDMS e PA. O Polidimetilsiloxano é o polímero mais amplamente utilizado, tendo como agente curador ou catalisador uma mistura complexa de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxano. O polímero é depositado sobre o molde fabricado e passa pelo processo de cura em temperatura elevada durante algumas horas. No caso do PDMS, essa temperatura chega até 186°C. O polímero se solidifica, adquirindo então o formato desejado e é destacado do molde. O molde pode ainda ser reutilizado por aproximadamente 50 vezes com este material polimérico. O processo pode ser visualizado na figura 2.3 [26].

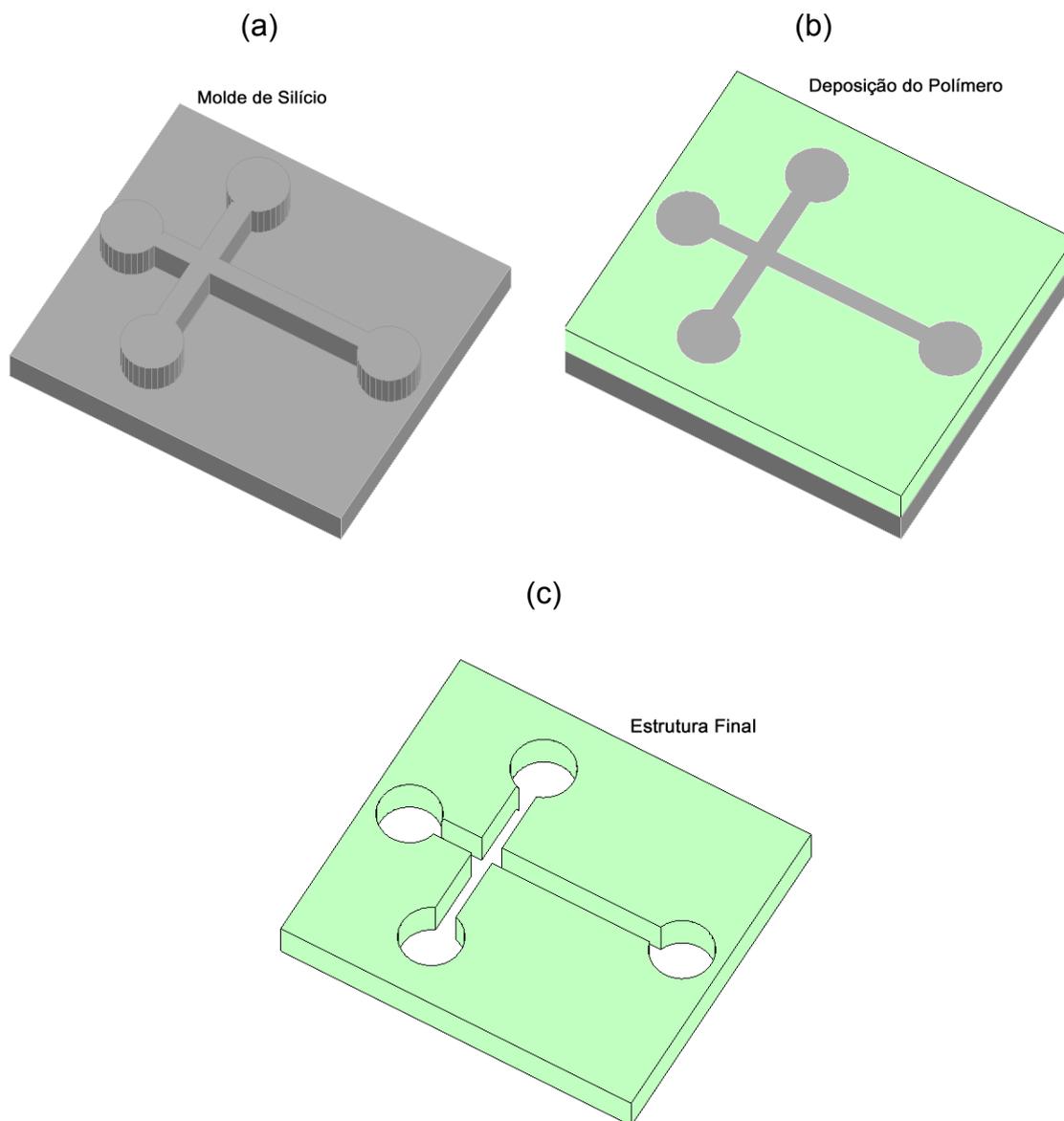


Figura 2.3 - Litografia Suave: (a) molde de Silício; (b) deposição do polímero e cura; (c) estrutura final.

Técnicas de Fabricação Direta

Laser Ablation (Remoção a Laser)

Esta técnica consiste na remoção do material na região desejada, através de ataque físico, onde a energia do Laser promove a remoção. A técnica tem a vantagem de poder ser utilizada com diversos materiais como o silício, vidro, safira,

metais, cerâmicas e os polímeros. No caso do uso de feixes de baixo fluxo, o substrato é aquecido pela energia absorvida do laser e então sublima ou evapora. Em feixes de altos fluxos, o material é convertido em plasma. Normalmente, utiliza-se laser pulsado para esta técnica, no entanto, o laser contínuo pode ser utilizado desde que com a energia suficiente. A profundidade é determinada pelo número de pulsos do laser, e o melhor laser a ser utilizado depende da potência do feixe e do comprimento de onda. Os lasers mais comumente utilizados são:

- ✓ Excimers Lasers com comprimentos de onda ultravioleta (351, 308, 248 e 193 nm);
- ✓ Nd:YAG Lasers com comprimentos de onda perto do infravermelho, visível e ultravioleta (1067, 533, 355, 266 nm);
- ✓ CO₂ Lasers com comprimento de onda infravermelho profundo.

Há duas formas de obter as estruturas com o uso do laser, a primeira é com a aplicação do laser diretamente de forma a obter o desenho desejado e a segunda opção, é o uso de mascaramento. A ablação direta é garantida pelo controle X-Y do próprio equipamento e para o uso indireto do laser, o uso de máscaras feitas em quartzo com Alumínio ou Cromo são necessárias.

Este processo de fabricação exige também uma máscara, porém feita de materiais com baixas absorções do laser. O laser remove as regiões desejadas do polímero plano que serve como substrato. O substrato é exposto a um feixe pulsado que induz a quebra da cadeia polimérica do substrato, resultando em sua decomposição. Além da fotodegradação, há a decomposição térmica do polímero em questão.

A profundidade que o laser remove depende de muitos parâmetros incluindo a capacidade de absorção dos polímeros, potência do laser, proporção do pulso e do número de passos feitos para se ter a abertura do microcanal. O processo pode ser realizado sem máscaras, o que pode ser bastante vantajoso, no entanto, o mesmo deixa maior rugosidade no substrato, problema não existente em outros métodos de fabricação.

Litografia Óptica para Resistes Espessos

Neste processo, o polímero mais conhecido é o fotoresiste negativo SU-8, cujo filme chega a espessuras na ordem de milímetros. O processo é bastante simples, seguindo os passos da Litografia tradicional. O polímero é depositado por *Spin Coating* em algum substrato, silício ou vidro. O filme passa por um tratamento térmico, exposição aos raios UV e novo tratamento térmico. As áreas irradiadas tornam-se rígidas e insolúveis, enquanto que as áreas não expostas a radiação são removidas com líquido revelador. As estruturas obtidas com esse fotoresiste podem chegar a ter uma razão de aspecto de 20:1, sendo que na literatura encontram-se canais da ordem de 300 μm de profundidade ^[27, 28].

2.1.3. Microfabricação em outros materiais (LTCC e Toner)

LTCC

Uma outra opção para a produção de sistemas microfluidicos é o uso de tecnologia cerâmica, como por exemplo, o LTCC, *Low Temperature Co-Fired Ceramic*. Esse material é amplamente utilizado em Eletrônica, favorecendo a integração dos dispositivos microfluidicos com circuitos eletrônicos. Além disso, como o processo ocorre por laminação é possível a fabricação de estruturas tridimensionais. A estrutura é então projetada em ferramenta CAD e transferida para lâminas de LTCC por processos mecânicos como o uso de Fresa ou ainda com uso de Laser. As lâminas são então alinhadas e prensadas por termocompressão. Após esse processo, o conjunto passa por um processo de sinterização, sendo aquecido até uma temperatura de 850°C ^[29].

Toner

Alguns materiais alternativos podem ser utilizados para a produção de estruturas microfluidicas, com o intuito de produzir de forma rápida e simples, dispositivos muitas vezes descartáveis e que servirão para análises rápidas, sem a necessidade de acoplamentos complexos com dispositivos eletrônicos. O uso do toner de impressora como camada estrutural, formando os canais para a circulação dos líquidos é um bom exemplo. O desenho dos canais é produzido e então impresso com impressora Laser com grande resolução, 1200 pontos por polegada, em filme de poliéster. Produz-se então uma espécie de decalque, procedimento comumente utilizado para a produção de circuito impresso. O filme impresso é então transferido por termocompressão a um substrato de vidro. Os microcanais produzidos variam em espessura de 9,5 μm até 25 μm , sendo que para as espessuras maiores o processo de laminação é repetido como descrito anteriormente. A estrutura é então encapsulada, também por termocompressão, com o uso de uma lamínula de vidro ^[30].

2.1.4. Microfabricação em Vidro

O vidro é um material amplamente utilizado na fabricação de MEMS e MOEMS por características relevantes como ser um dielétrico, transparente, com excelente resistência química e térmica. O vidro tipo borosilicato e o quartzo são os tipos de vidro mais comuns para a microfabricação.

O vidro tipo borosilicato é um material de estrutura amorfa e dependendo da porcentagem dos constituintes, há mudanças em propriedades químicas e físicas como a condutividade térmica e elétrica e o índice de refração. Dependendo da aplicação desejada, pode-se optar entre os diferentes tipos de vidro borosilicato existentes. Na Tabela 2.1, está reproduzida a constituição de alguns borosilicatos mais conhecidos comercialmente, produzidos pela indústria Corning Glass:

Tabela 2.1 - Constituição de Vidros tipo Borossilicato ^[31].

Vidros Código	Constituintes (%)								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	ZnO	FeO ₃	Outros
7740	80.9	12.7	4	2.3	-	0.04	-	0.03	-
7059	49	15	-	10	25	-	-	-	1
0211	65	9	7	2	-	7	7	-	3

A microfabricação desse tipo de substrato se dá por via de corrosão, úmida ou seca, ou através de ataque físico, como o modelamento a Laser. Esses processos são descritos em maiores detalhes na seqüência.

Laser Ablation (Remoção a Laser)

Conforme descrito anteriormente, o Laser pode ser utilizado para a modelar inúmeros substratos. Em Keiper et al., um Laser do tipo Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm foi utilizado para obtenção de canais e furos em vidro tipo Pyrex. O pulso era repetido com uma freqüência de 500 Hz e a distância entre o feixe e a amostra foi variada entre 1.5 a 3.0 μm e o fluxo do laser entre 2.5 a 5.5 J/cm². As taxas de ablação do vidro variaram entre 150 nm/pulso e 250 nm/pulso, sendo que cada pulso tem uma duração de 10 ns. Os melhores resultados foram obtidos com laser de menor fluxo e a maior distância do laser, obtendo canais de baixa rugosidade, algo em torno de 35 nm. Os canais fabricados tinham profundidade variando de 5 a 55 μm , podendo esta profundidade ser aumentada pelo acréscimo do número de pulsos utilizados. Neste método de fabricação os canais possuem perfil anisotrópico e com paredes retas, com angulação de 90° ^[32].

Esta técnica permite a fabricação de estruturas com tamanhos bastante controláveis e permite ainda a produção dos furos para interconexão com meio externo com grande precisão. Além disso, garante uma boa uniformidade nas paredes dos furos. As desvantagens do processo, entretanto, encontram-se no custo de operação e manutenção do equipamento.

Corrosão Seca

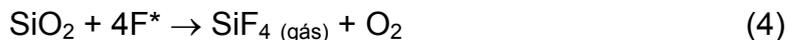
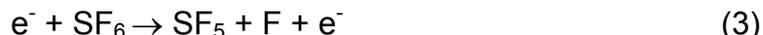
Para a corrosão do vidro são mais comumente utilizados os reatores de plasma com íons reativos (*Reactive Ion Etching* – RIE) e reatores com plasma indutivo (*Inductive Coupled Plasma* – ICP), sendo que o reator do tipo ICP possui maior densidade de plasma do que o reator tipo RIE, o que ocasiona uma maior taxa de corrosão, sendo atualmente mais utilizado ^[31]. Gases fluorados como o SF₆ e o CF₄ combinados com gases como Argônio e Oxigênio são utilizados para a corrosão do vidro.

A corrosão se dá por reações químicas iniciadas por fenômenos físicos como colisões de íons reativos com moléculas dos gases utilizados que interagem então com a superfície do vidro. As principais reações físico-químicas que ocorrem no plasma são promovidas por colisões inelásticas entre os íons reativos e as moléculas dos gases, sendo elas:

- ✓ *Ionização*: reação promovida por um elétron que se choca com o átomo do gás, removendo outro elétron;
- ✓ *Excitação*: reação promovida por um elétron que se choca com o átomo deixando-o em estado excitado;
- ✓ *Dissociação*: O elétron quando se choca com a molécula do gás realizando a quebra de sua estrutura;
- ✓ *Associação*: O elétron se associa com uma molécula neutra do gás utilizado.

A formação das espécies reativas é a primeira etapa da corrosão por plasma. A partir disso, as espécies se difundem para a superfície do filme a ser corroído onde são então adsorvidas. Após a adsorção ocorre a reação da espécie reativa com a superfície e os produtos da reação, normalmente gasosos, deixam a superfície do vidro por dessorção e, por fim, os produtos são eliminados pela difusão.

Tanto na corrosão do silício como na corrosão do vidro, quem efetua a corrosão é o radical livre de flúor, obtido através das reações ocorridas no plasma. A eq. (3) mostra um exemplo da obtenção do flúor através do processo de dissociação do gás SF₆ e a eq. (4), descreve a reação obtida com o flúor dissociado para a corrosão do vidro:



A corrosão seca permite a obtenção de perfil isotrópico como também anisotrópico com alta seletividade, com boa uniformidade e pouca rugosidade. No entanto, as taxas de corrosão obtidas não superam valores de 1,0 $\mu\text{m}/\text{min}$ para o Pyrex 7740 e 0.6 $\mu\text{m}/\text{min}$ para o Bário-Borosilicato 7059. Componentes como Sódio e Alumínio, presentes na composição dos vidros, dificultam a corrosão.

Em Li et. al, a corrosão do vidro é efetuada a partir de um reator do tipo RIE acoplado com um indutor magnético, operando com baixa pressão (cerca de 0.2 Pa), alta tensão DC-Bias (cerca de 390V) e temperatura ambiente. Operando nessas condições com gás SF_6 , obteve-se um perfil anisotrópico com paredes com angulação bem próximas a 90° , entretanto, a taxa de corrosão obtida foi de aproximadamente 0,41 $\mu\text{m}/\text{min}$ ^[33].

Em Ichiki et. al., foi utilizado um plasma do tipo ICP, com o gás SF_6 misturado com Argônio em diferentes proporções e diferentes tensões DC Bias. Os melhores resultados de corrosão foram obtidos para 50 % de mistura, resultando corrosões com paredes retas próximas a 90° e superfície mais lisa. A pressão utilizada foi de 10 mTorr e potência máxima aplicada de 65 W. Neste trabalho, três vidros foram estudados, sendo eles o Pyrex 7740, o Bário Borosilicato 7059 e o Zinco – Borosilicato 0211. A maior taxa de corrosão obtida foi para o vidro Pyrex 7740, sendo cerca de 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ e obtendo paredes com angulação de 89° . Na Figura 2.4, está reproduzida a imagem obtida através de Microscopia Eletrônica de Varredura para cada vidro, variando-se a potência aplicada. O perfil anisotrópico foi obtido com boa razão de aspecto, sendo os canais de 15 μm de largura e 30 μm de profundidade. ^[31,34]

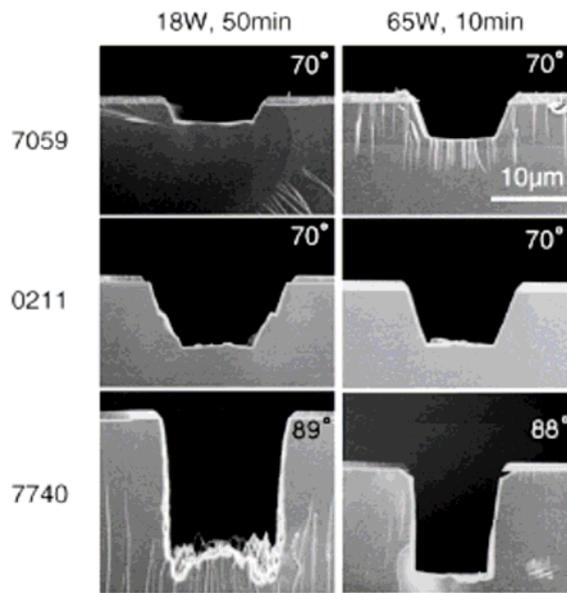


Figura 2.4 - Secção transversal dos canais modelados nos diferentes vidros a pressão de 18 e 65 W ^[34].

A corrosão seca é bastante utilizada para se obter estruturas com profundidades de alguns microns ou mesmo nanoestruturas. As baixas taxas de corrosão, no entanto, são consideradas um problema, além do processo com plasmas ser bastante custoso no que diz respeito à operação e manutenção.

Corrosão Úmida

A corrosão úmida é o processo mais comumente utilizado para a produção de dispositivos microfluidicos em vidros. A técnica é oriunda da produção de MEMS, onde se podem encontrar corrosões úmidas isotrópicas, ou seja, cuja corrosão se dá igualmente em todas as direções, ou ainda, podem ser anisotrópicas, corrosões que se dão em direções preferenciais e que dependem da cristalografia do substrato.

No caso dos vidros, a corrosão úmida se dá de forma isotrópica podendo-se obter perfis conforme os da figura 2.5. Estes perfis também são obtidos quando se utiliza o silício como substrato, sendo que em (a) observa-se um perfil isotrópico garantido pelo uso de agitação e pela abertura da máscara, e observa-se em (b), um perfil levemente achatado produzido pela ausência de agitação ou pela maior largura

da máscara. Através do uso de soluções com ácido fluorídrico é possível se obter estruturas com grandes profundidades, algo como 100 a 300 μm e, em casos excepcionais, até 500 μm .

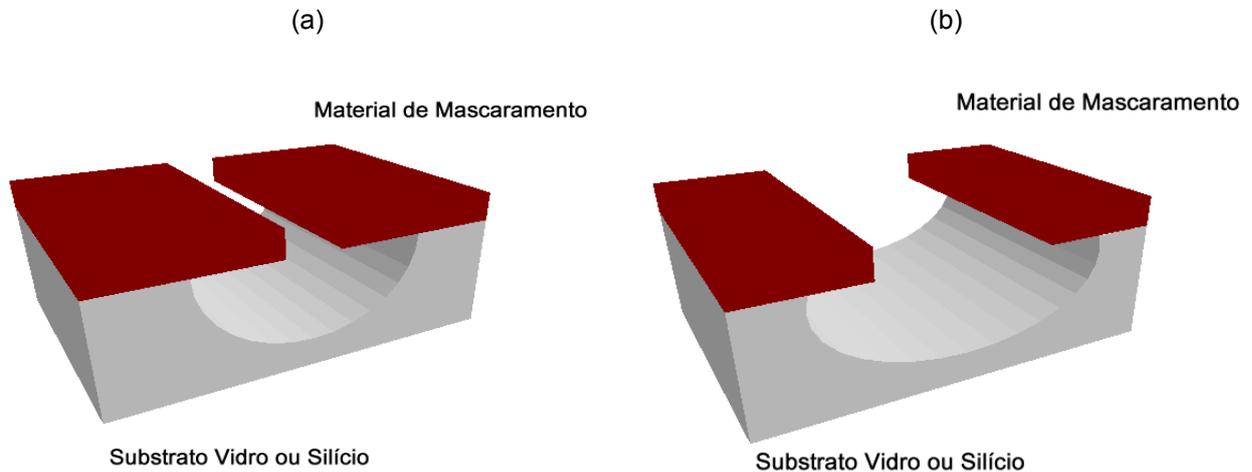


Figura 2.5 - Perfil da Corrosão Isotrópica: (a) perfil perfeitamente isotrópico; (b) perfil levemente achatado.

O processo de corrosão se dá por reações químicas e inicia-se pelo transporte do reagente até a superfície; em seguida ocorre o processo de reação com a superfície e por fim, o produto da reação é removido da superfície. Fatores como uso de agitação durante o processo de corrosão, uso de aquecimento, composições do vidro e da solução utilizada influenciam na determinação da taxa de corrosão e na qualidade da superfície que é obtida.

Em Spierings descreve-se a equação simplificada da reação química envolvendo HF que dissolve o SiO_2 e está representada a seguir, na eq. (5) ^[35]:



No mesmo trabalho relata-se que o ácido fluorídrico diluído em água contém íons H^+ , F^- e HF_2^- e moléculas de HF não - dissociado. A presença dessas espécies garante o ataque ao grupo siloxano, realizando a corrosão do vidro e quanto maior a

concentração em massa de HF na solução, maior é a presença dessas espécies, principalmente do íon HF_2^- , aumentando as taxas de corrosão.

Outro fator importante desta técnica é o material de mascaramento do processo. Soluções de ácido fluorídrico são muito agressivas e exigem filmes como cromo, silício amorfo ou polisilício como mascaramento.

Em Iliescu et. al., estão descritos estudos com soluções de HF com concentrações variando de 40 a 49%, utilizando o silício amorfo depositado por Deposição Química na Fase Vapor Assistido por Plasma, o PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), como material de mascaramento. Foram utilizados filmes com espessuras de 0,75 a 1 μm , e obtendo-se corrosões com até 300 μm de profundidade, quando os filmes foram tratados termicamente a 400° C. Segundo os autores foi possível obter estruturas corroídas com bastante uniformidade, mantendo a superfície lisa ^[36].

A utilização de HF, no entanto vem sendo substituída pelo uso de soluções de HF diluído com outros ácidos, ou mesmo com água. Alguns óxidos presentes no vidro, tais como CaO, MgO ou ainda Al_2O_3 , produzem resíduos sólidos na corrosão em HF e por isso, prejudicam a corrosão, depositando-se na superfície do vidro e servindo como mascaramento no processo.

O uso de HCL, por exemplo, foi proposto por Iliescu. Diferentes proporções foram testadas com o vidro Pyrex 7740, sendo elas 10:0,5; 10:1; 10:1,5, sendo comparadas com a solução de HF puro. Os melhores resultados foram obtidos com a proporção de 10:1, onde a taxa de corrosão chegou a 7,8 $\mu\text{m}/\text{min}$, um pouco menor que as taxas obtidas com HF. Com essa proporção também obteve-se uma superfície com menor rugosidade, ideal para os processos de solda, variando entre 2 e 8 nm. Além das diferentes soluções foram testados os seguintes materiais de mascaramento: Fotoresiste AZ9260, com espessura de 7,5 μm , que resistiu um tempo máximo de 2,5 min; filme de cromo com ouro, depositado por *Sputtering* na espessura de 50 e 80 nm respectivamente, resistindo a solução por um tempo de 15 min; o silício amorfo depositado por PECVD, na espessura de 0,7 μm , e o polisilício obtido por LPCVD, na espessura de 400 nm, ambos permanecendo por um tempo de até 30 min de corrosão quando tratados termicamente ^[37].

O uso de ácido fosfórico (H_3PO_4) diluindo o HF, foi proposto por Berthold, obtendo-se furos de até 500 μm de profundidade. Neste trabalho, foram testados

três materiais de mascaramento sendo eles o nitreto de titânio, o silício amorfo e o carbeto de silício, e diferentes tipos de vidro sendo eles o Pyrex 7740, vidro Hoya SD-2 e Schott 8330. Os melhores resultados foram obtidos para a solução com a proporção de 5 % de HF e 70 % de H_3PO_4 obtendo-se superfícies de boa qualidade. Para esta solução o nitreto de titânio resistiu cerca de 30 minutos de corrosão, e a combinação de camadas de silício amorfo com carbeto de silício, resistiram até 10 horas de corrosão. Para este resultado foram utilizadas uma camada de 400 nm de silício amorfo obtido por LPCVD e outra camada, de carbeto de silício com 500 nm de espessura obtida por PECVD ^[38].

Em Stjernström, sistemas microfluidicos foram fabricados em vidro do tipo Soda Lime (Menzel, Alemanha). Neste tipo de vidro há grande presença dos óxidos CaO e MgO, e para dissolvê-los foi proposto o uso de HF dissolvido em NH_4F (1:7), solução conhecida como BOE, *Buffered Oxide Etchant*. Esta solução foi ainda misturada com HCl. Canais com paredes de baixa rugosidade e de profundidade de 70 μm foram obtidos neste caso. Para este exemplo, foi utilizado filme de Cromo associado com filme de Ouro como material de mascaramento ^[39].

Esta técnica é a de menor custo para a produção de sistemas microfluidicos em vidro. Dependendo da profundidade desejada para os canais o processo pode tornar-se custoso pela necessidade da combinação de filmes de mascaramento. Entretanto, boa parte dos dispositivos microfluidicos tende a uma profundidade não tão grande, algo em torno de algumas dezenas de micra, o que colabora para que processo seja considerado simples e de baixo custo.

2.2. Processos de Encapsulamento

Existem inúmeras técnicas de encapsulamento de microcanais, que objetivam proteger o sistema e ao mesmo tempo permitir a sua comunicação com o meio externo. A técnica escolhida deve ainda garantir a proteção de outras estruturas presentes no sistema como eletrodos, cantilevers, entre outros.

Em Sumi são estudados diversos processos de soldagem para a produção de MEMS e as principais técnicas são divididas em três grandes categorias sendo ^[14]:

- ✓ a soldagem com uso de condutor intermediário;
- ✓ a soldagem com camada intermediária, por exemplo adesivos e polímeros;
- ✓ soldagem direta sem camadas intermediárias.

A primeira categoria é representada pela soldagem eutética com o uso de ouro como condutor intermediário. Na categoria da soldagem com camada intermediária, diversos exemplos são encontrados na literatura como o uso de filmes depositados, como adesivo epóxi com cura por UV e o uso de polímeros como SU – 8 e PMMA como camada intermediária. A própria soldagem anódica, pode exigir um filme intermediário quando o objetivo é a soldagem de vidro com vidro. A última categoria envolve as soldagens diretas, onde são encontradas técnicas que utilizam altas e baixas temperaturas. A seguir são discutidos em maiores detalhes alguns processos de solda que podem ser aplicados no encapsulamento de vidro com vidro.

2.2.1. Soldagem Anódica

A soldagem anódica é uma técnica de encapsulamento amplamente utilizada na produção de MEMS e a sua versão mais conhecida é a solda de lâminas de silício com vidro ^[31], entretanto, outras versões como a solda de vidro com vidro e silício com silício também podem ser obtidas pelo mesmo procedimento, porém com a introdução de filme intermediário ^[13]. No caso da solda de vidro com vidro, filmes compostos por silício são introduzidos, já no caso da solda de silício com silício, uma camada de SiO₂ intermediária é utilizada ^[40].

Esta técnica foi desenvolvida em 1969 por Wallis e Pomerantz e utiliza-se de um potencial eletrostático entre os materiais a serem soldados, gerando a denominação de solda eletrostática. No trabalho de Wallis e Pomerantz foram testados processos envolvendo diferentes vidros, metais e semicondutores sendo que posteriormente, a solda vidro-semicondutor tornou-se mais famosa com o advento dos MEMS ^[39].

Este procedimento é considerado bastante vantajoso por permitir o trabalho com menores temperaturas, o que não é permitido na soldagem direta por fusão,

além de garantir uma soldagem forte com força de adesão em torno de 12,4 MPa e totalmente hermética. As maiores desvantagens deste método são a necessidade do uso de alta tensão, o que pode prejudicar outras estruturas presentes nos sistemas de microcanais e, além disso, a necessidade da utilização de vidro com alto teor de Sódio em sua composição, fator explicado em maiores detalhes a seguir. Outro fator, no caso deste projeto, é que a soldagem de vidro com vidro pela técnica anódica exige a deposição de filmes intermediários que forneçam certas substâncias para a reação química que corresponderá à solda, fator este que colabora para o encarecimento do processo.

O óxido de sódio é a substância mais relevante da composição do vidro quando se trata do processo de soldagem anódica, fornecendo o óxido que deve reagir com o silício, promovendo a soldagem. Sendo assim, os vidros tipo Borossilicato como Pyrex 7740, Soda Lime e Schott 8330 são os mais utilizados para este procedimento.

O processo exige uma boa limpeza das duas lâminas, garantindo que não haja particulado entre elas. Em seguida, as lâminas são colocadas em aquecedores do tipo chapa quente, podendo-se variar a temperatura entre 200° até 600° e aplicado valores de tensão de 250 até 1000V. Durante o aquecimento ocorre a dissociação do Na₂O, da seguinte maneira, exposta na eq. (6):



A temperatura colabora para o aumento da mobilidade iônica dos íons, favorecendo a polarização do conjunto. Os íons de Na⁺¹ são atraídos pelo catodo e o íon O⁻² se dirige a interface vidro e silício. Com a temperatura, a mobilidade dos elétrons oriundos do silício também aumenta, permitindo que na interface ocorra uma reação química de oxidação do silício, neutralizando a região da interface pela formação de SiO₂ como pode ser observado no esquema da Figura 2.6 [9].

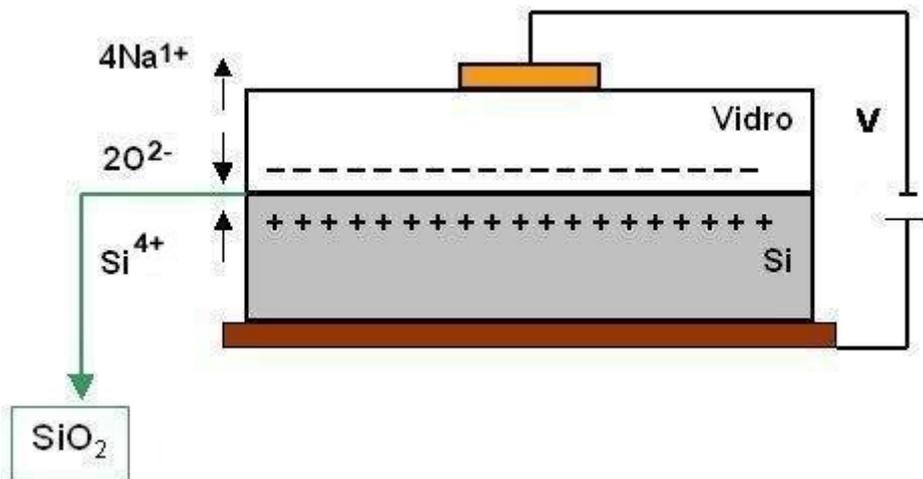


Figura 2.6 - Representação da Soldagem Anódica

Os íons de sódio são reduzidos no catodo a sódio metálico Na^0 , reagindo posteriormente com água contida no ar ambiente formando hidróxido de sódio, que permanece na região do catodo.

Para soldagens de vidro com vidro por este processo, é recomendada a deposição de filmes intermediários, tais como nitreto de silício, carbeto de silício, silício amorfo e silício policristalino. O filme intermediário pode ser depositado nas duas lâminas ou, preferencialmente, na lâmina em contato com o anodo.

Neste caso, o filme depositado serve como barreira para a migração dos íons de sódio, impedindo que os íons cheguem até a superfície gerando um alto campo elétrico. Este campo promove uma forte atração entre as lâminas, garantido a soldagem entre elas. Para este exemplo, temperaturas de 400°C e tensões de mais de 750 V são recomendadas. O esquema é representado na Figura 2.7. Indicando a dissociação do óxido de sódio e a barreira formada pelo filme intermediário.

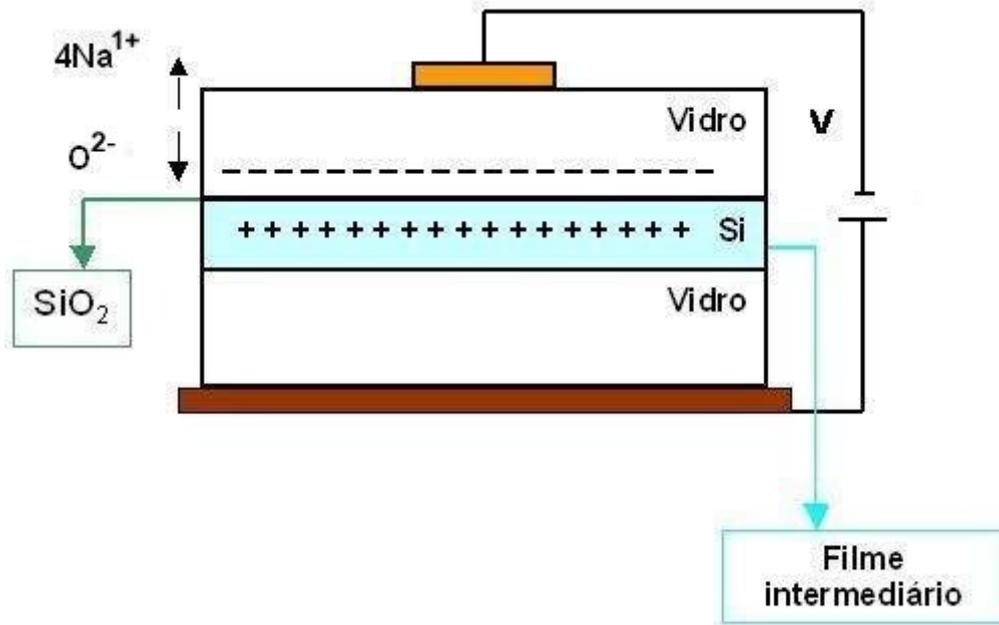


Figura 2.7 - Esquema da Dissociação do Óxido de Sódio e da Barreira Formada

2.2.2. Soldagem com Polímeros

A soldagem com polímeros pode ser obtida pela técnica de termocompressão, cujo procedimento consiste em se elevar a temperatura do conjunto até a transição vítrea (T_g) do polímero, aplicando-se um determinado valor de pressão [41,42]. Dessa forma a solda é então determinada por um processo de fusão. Esta técnica possui grande versatilidade por poder-se utilizar diversos polímeros, entretanto, possui a desvantagem de não oferecer grande hermeticidade.

Em Bilenberg et. al., dois polímeros foram utilizados como camada intermediária para a soldagem de canais produzidos em fotoresiste SU-8. Os canais produzidos tinham como função o guiamento de ondas. Um dos exemplos demonstrado é o uso do próprio fotoresiste como camada intermediária e o outro exemplo, o uso de PMMA. A lâmina que contém as estruturas é prensada com outra lâmina de vidro contendo uma camada do filme polimérico. No caso da utilização do SU-8, a temperatura utilizada para o processo de termocompressão é de 90° e a pressão é de 20.6 MPa e para o PMMA, a temperatura chegou aos 200°C e a pressão é de 16 MPa. Essas temperaturas correspondem a valores muito próximos

ao Tg de cada um dos materiais utilizados. A eficiência da solda depende da temperatura e da força aplicada. O esquema representativo é indicado na Figura 2.8 [41]

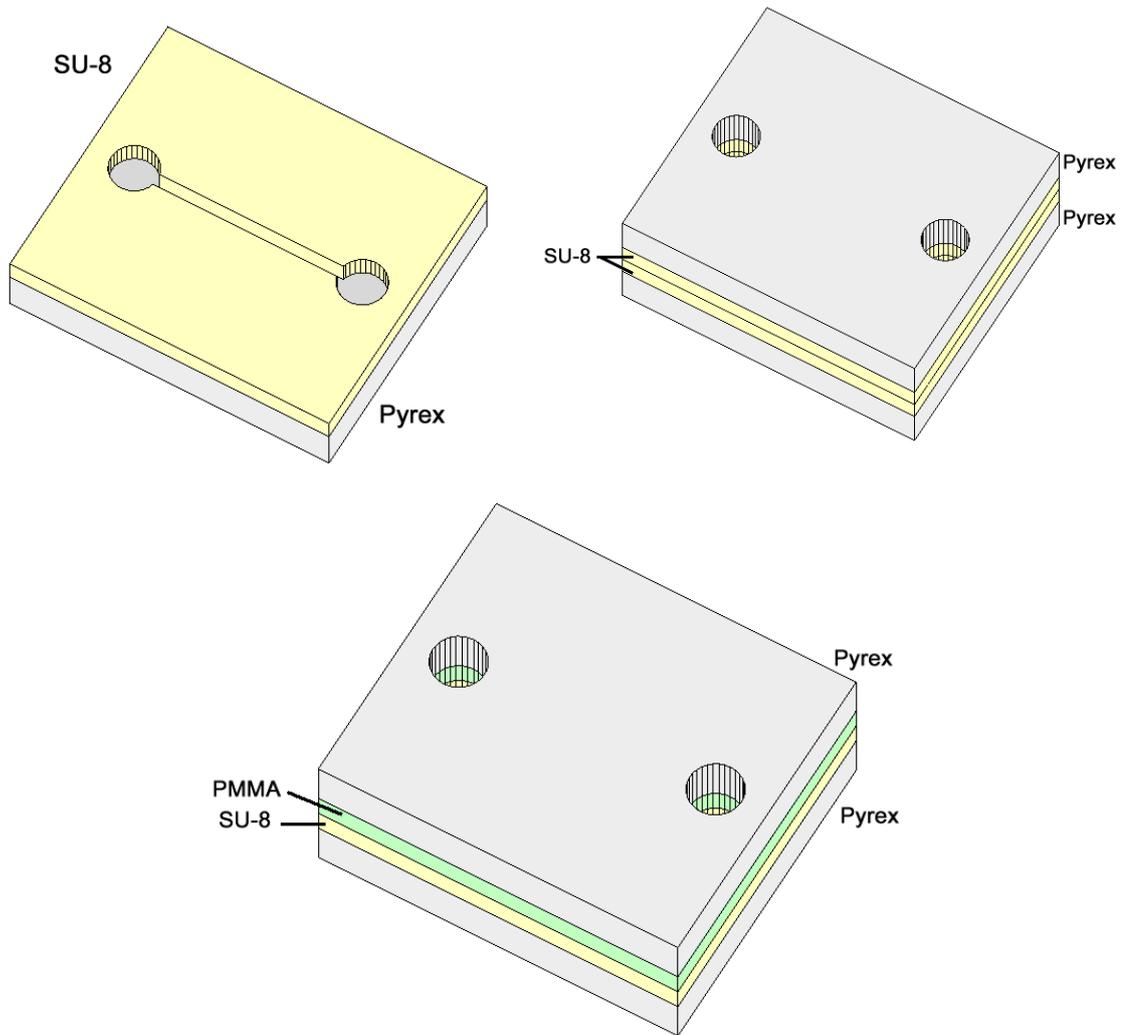


Figura 2.8 - Esquema do Processo de solda com Polímero SU-8 e PMMA.

2.2.3. Soldagem por Adesivos

Um outro método para o encapsulamento de estruturas é o uso de resinas epóxi. Em Pan et. al., foi mostrado que o uso de adesivo epóxi com cura por UV pode ser utilizado para a soldagem de estruturas microfabricadas em vidro ^[43]. As lâminas de vidro são limpas e colocadas em contato, sendo a resina epóxi injetada na junção entre as duas lâminas. A resina utilizada é diluída em acetona na proporção de 1:7, sendo sua forma líquida, facilitando o espalhamento do produto ao longo das lâminas por capilaridade. Após a inserção, os vidros são prensados durante alguns segundos e então expostos a radiação UV por 5 minutos, conforme ilustrado na Figura 2.9. Este processo é considerado reversível, pois há a possibilidade de se descolar as duas lâminas com uso de temperaturas em torno de 100°C.

O processo é de baixo custo e rápido, quando comparado a outros processos de soldagem, no entanto, há a possibilidade da obstrução dos canais o que pode ser corrigido com o emprego de acetona. Outro fator limitante do processo é a baixa resistência química do adesivo, sendo superior a de alguns polímeros, mas limitada quando comparada a outros processos permanentes como a soldagem direta ou anódica.

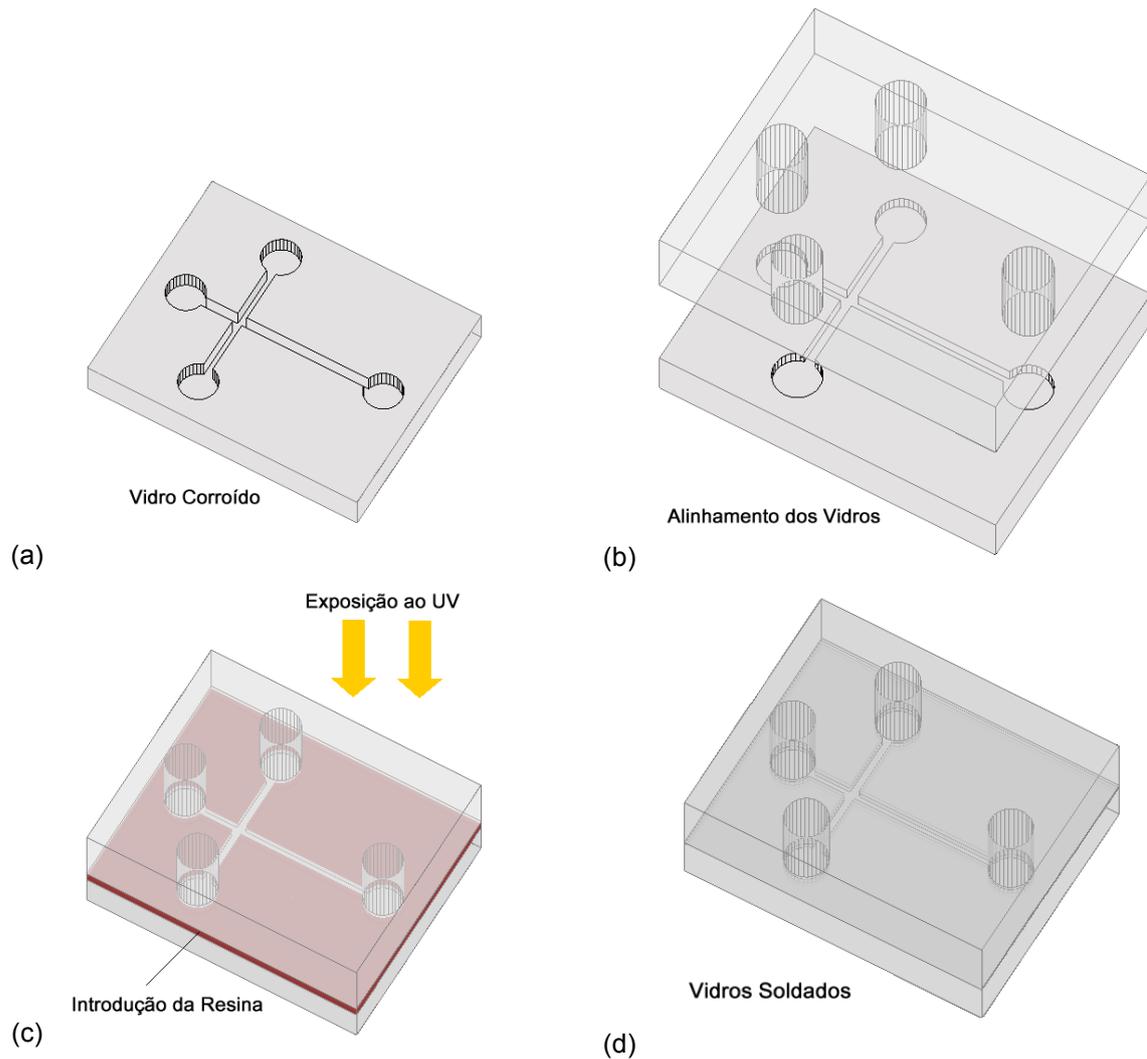


Figura 2.9 - Representação do Processo da Solda com Adesivo: (a) vidro corroído; (b) alinhamento dos vidros; (c) introdução da resina e exposição ao UV; (d) Vidros Soldados.

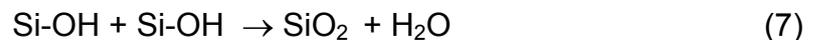
2.2.4. Soldagem Direta

A chamada soldagem direta é subdividida em duas categorias: a soldagem direta em altas temperaturas, também denominada soldagem por fusão, e a soldagem em baixas temperaturas.

Soldagem Direta em Altas Temperaturas

Essa técnica é amplamente utilizada comercialmente, e ficou bastante conhecida na produção de lâminas SOI (*Silicon-on-Insulator*) [11]. O processo consiste em manter duas lâminas em contato a altas temperaturas, onde a solda se dá por forças físicas, podendo ser força de Van der Waals, capilaridade ou ainda, força eletrostática, promovendo novas ligações químicas. No caso da tecnologia SOI, há a necessidade de uma camada intermediária de Óxido, podendo ser nativo, crescido termicamente ou ainda depositado.

As lâminas sofrem uma limpeza química, em solução de $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5), antes do tratamento térmico, onde se tornam hidrofílicas, o que corresponde a geração de radicais Si-OH na superfície. Ao ser colocada em contato com outra lâmina na temperatura adequada, ocorrem reações químicas promovidas por forças de Van der Waals, formando SiO_2 e H_2O , conforme descrito na eq. (7):



A soldagem de vidro com vidro também pode ser utilizada com esta técnica, sendo ainda mais simples por não exigir a etapa de obtenção do óxido. Esta técnica produz soldas com grande força e não há necessidade de vidros específicos tal como na soldagem anódica, porém possui a desvantagem de se utilizar temperaturas muito altas, normalmente maiores que 600°C , o que pode ser prejudicial caso nas lâminas processadas houver materiais ou componentes de diferentes coeficientes de expansão térmica, além da necessidade de se utilizar lâminas extremamente lisas.

Soldagem Direta em Baixas Temperaturas

A soldagem direta em baixa temperatura pode ser obtida através da ativação da superfície dos vidros por plasma ou ainda, pela ativação da superfície obtida através de limpezas severas em meios ácidos.

A soldagem em meios ácidos possui grande vantagem com relação a soldagem obtida por plasma. O custo de aquisição e operação dos reatores não viabiliza a soldagem por plasma ^[44]. A soldagem direta em meios ácidos é de simples operação e também de baixo custo, oferecendo resultados equivalentes as demais técnicas.

A seqüência para obtenção da soldagem direta em meios ácidos é descrita em Jia et.al. e consiste inicialmente, em submeter as lâminas de vidro a uma limpeza para remoção de particulado. Logo em seguida, as lâminas são secas e submersas em ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante um período que pode variar de 8 a 12 horas ^[45]. Após o dado tempo, as lâminas são enxaguadas em água corrente durante cinco minutos, e mais cinco minutos em água DI. Ainda sob fluxo de água DI, as lâminas são alinhadas e então colocadas para secar em temperatura ambiente sob pressão, variando de 0.1 a 1 MPa.

Durante o período em que os vidros permanecem em H_2SO_4 , ocorre um processo de ativação da superfície dos vidros. Neste processo as ligações Si - ONa transformam-se em Si-OH. Quando as lâminas são colocadas em contato, o grupo Si-OH de uma lâmina gradualmente reage com o mesmo grupo da outra lâmina, resultando em ligações Si-O-Si e H_2O , tal qual ocorre na soldagem em altas temperaturas. Este mecanismo está reproduzido na Figura 2.10. Em 2.10(a), está representado o processo de ativação da superfície e onde há a quebra das ligações de Si-ONa, e em 2.10 (b), as reações químicas de desidratação e condensação das ligações Si-OH, formando então Si-O-Si ^[44,45].

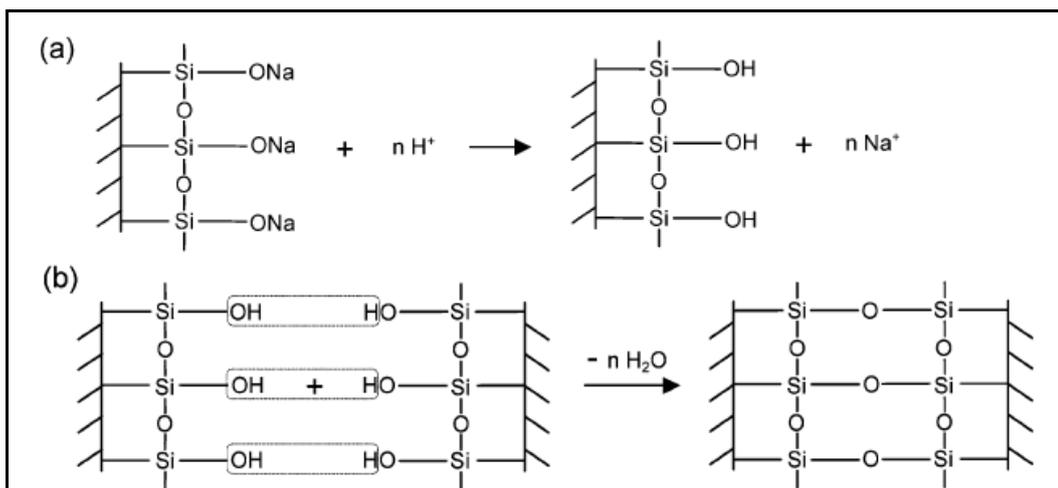
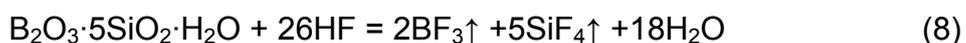


Figura 2.10 - Mecanismo da Solda Direta: (a) ativação da superfície ; (b) formação da ligação Si-O-Si ^[45].

Em Chen et. al., um tratamento das lâminas em vapor de ácido fluorídrico é adicionado ao processo anteriormente descrito. Após o período de enxágüe em DI, as lâminas são colocadas em uma câmara de vácuo especial e tratadas em vapor da solução de HF com NH_4F em tempos que variam de 15 a 30 minutos. Por fim, são alinhadas e colocadas para secar sob pressão em temperatura ambiente ^[46].

As ligações de Si/B-ONa são substituídas por Si/B-OH, de forma semelhante ao processo anterior. No entanto, as lâminas ao serem expostas ao vapor de HF, tornam-se altamente reativas e colaboram para a intensificação da solda. As lâminas ao serem colocadas em contato reagem, formando gases como o SiF_4 e BF_3 , que evaporam ao longo do processo. A eq.(8) indica a reação química do vidro Borossilicato com vapor de HF.



A etapa no vapor é indicada para vidros cuja composição não é exclusivamente SiO_2 . A pressão nestas técnicas é de extrema importância, garantindo o máximo de contato entre as duas lâminas. A rugosidade, planicidade e limpeza, também são fatores determinantes do sucesso deste processo.

2.3. Interconexão com Meio Ambiente

Os sistemas microfluidicos necessitam de comunicação com o meio ambiente e dependendo de sua aplicação, podem ter interconexões fluídicas que determinam a entrada e a saída de líquidos; interconexões elétricas com eletrodos e fios para aplicação de tensão e interconexões ópticas, quando há a aplicação de feixes de luz é necessário o uso de fibras ópticas ^[27].

Para interconexões fluídicas há a necessidade da confecção dos furos na base que servirá de tampo para os microcanais e o uso de tubos, de diferentes materiais, selados nas entradas e saídas de líquidos. Os furos de entrada e saída são obtidos através de técnicas mecânicas, como a perfuração ultra-sônica e a perfuração com brocas diamantadas, ou através de processos como ablação a laser e perfuração por corrosão com solução de HF.

Processos como o ultrasônico e a ablação a laser são comumente utilizados na literatura, obtendo-se furos precisos e com poucos defeitos superficiais, favorecendo os processos de soldagem que se dão em seqüência ^[44,32]. Na Figura 2.11, pode-se verificar uma imagem de furo obtido pela técnica de *laser ablation*, também utilizada para a produção dos microcanais. A uma taxa de ablação variando entre 200 e 250 nm/pulso, obteve-se a perfuração de uma lâmina de 500 μm de espessura e os furos foram obtidos com diferentes diâmetros, entre 30 e 200 μm , variando-se para isto a energia do laser utilizado. Apesar da precisão e da possibilidade de se obter furos com diferentes diâmetros, o custo de obtenção destes tipos de aparelhos é extremamente alto, inviabilizando o processo.

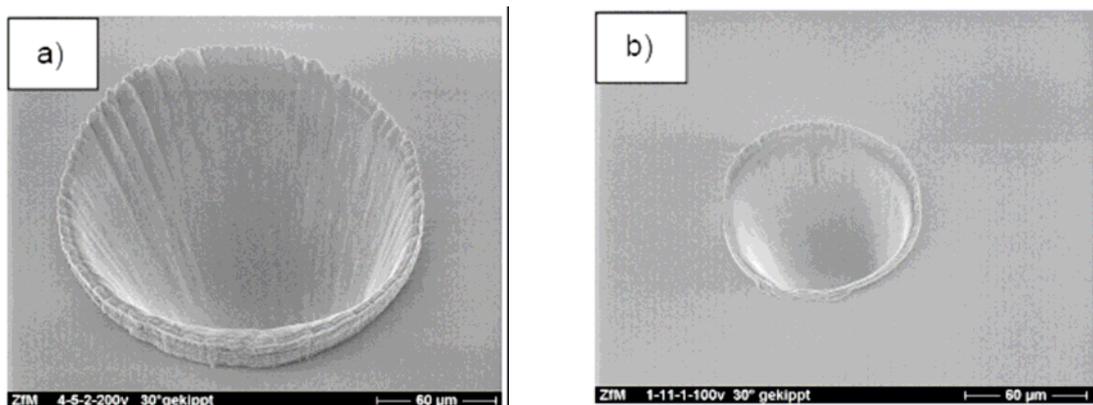


Figura 2.11 - Furos obtidos por ablação a laser: a) 200 μm ; b) 100 μm ^[32]

Em Silva e Lago descreve-se o uso de um perfurador de lamínulas que funciona basicamente por processo de corrosão úmida com solução de HF ^[47]. O perfurador consiste em um reservatório que é posicionado contra a lâmina e preenchido com a solução corrosiva. Essa solução é agitada com ponteiros de polipropileno contra as lamínulas de vidros, conforme indica na Figura 2.12 reproduzida a seguir:

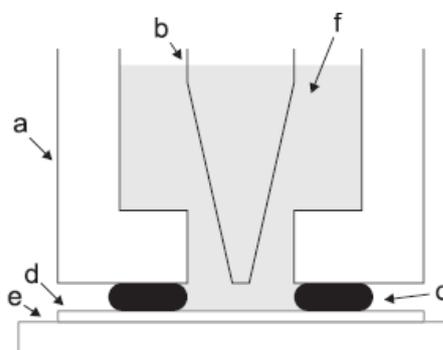


Figura 2.12 - Esquema do Perfurador de lamínulas: a) reservatório com solução corrosiva; b) ponteira plástica; c) anel O-ring ; d) lamínula de vidro; e) suporte plástico; f) solução de HF ^[47].

O anel de vedação funciona como mascaramento, impedindo que ocorra vazamento da solução para outras partes do vidro. Com este método, obteve-se a corrosão de lamínulas de microscopia com 140 μm de espessura e os furos obtidos tinham 3,2 mm de diâmetro, confeccionados num tempo de 20 minutos. Este

processo, apesar de ser de baixo custo, fica limitado pela espessura dos O-rings, caso se queira corroer lâminas mais espessas e também, pelo diâmetro dos furos obtidos.

Em Puntambekar e Ahn, sistemas microfluidicos foram construídos em vidro e em policarbonato, sendo os furos definidos por fotolitografia e posterior processo de perfuração com brocas [48]. Além disso, aos furos foram conectados tubos termoplásticos de Teflon e PEEK, que são ajustados aos furos e aquecidos a uma temperatura cerca de 5° C mais alta que sua temperatura de transição vítrea, permitindo que o tubo se conecte aos furos sem a necessidade do uso de colas adesivas. Neste processo, um metal é introduzido ao tubo aplicando uma determinada pressão para que haja a aderência do tubo plástico, através de modelamento a quente, ao orifício projetado, e em seqüência, outro tubo plástico de diâmetro menor é fixado dentro do tubo maior. O diâmetro deve ser tal que o tubo menor encaixe perfeitamente ao tubo maior, sendo este processo considerado como auto alinhado. A Figura 2.13 apresenta um desenho esquemático reproduzindo o processo.

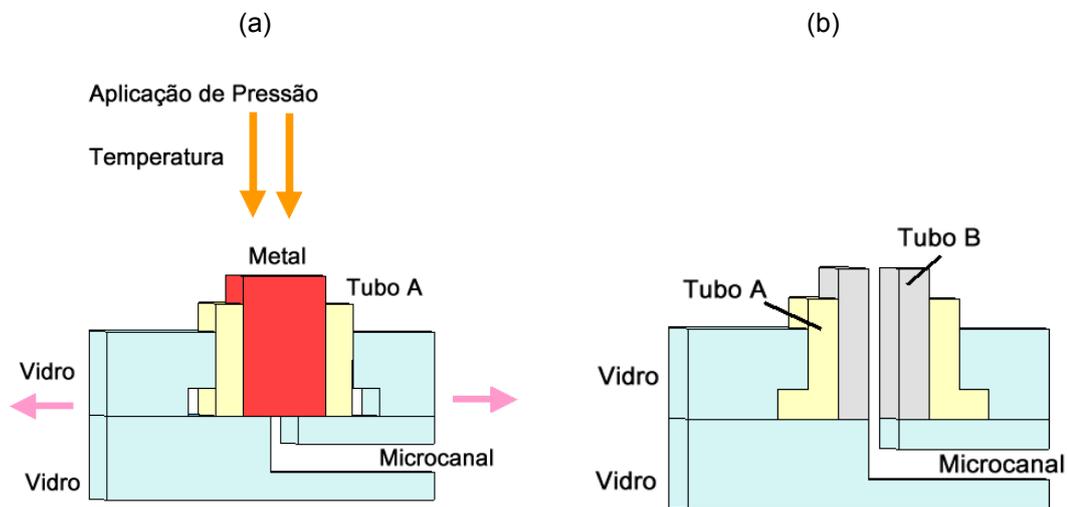


Figura 2.13 - Processo de Interconexão auto alinhado: (a) Conexão do tubo A; (b) estrutura pronta com conexão do tubo B [46].

Tubos de silicone, compatíveis com soluções utilizadas em ciências médicas e biológicas, também são utilizados, sendo adesivados com polímeros selantes Mylar, por exemplo, ou com resina epóxi. Para sistemas produzidos em polímeros, por exemplo, o PDMS, o próprio polímero pode ser utilizado como selante,

facilitando o processo, porém a aderência só é garantida em sistemas do mesmo material. O uso do selante Mylar garante boa vedação dos tubos, sem o risco de obstrução, por ser obtido em forma de filme adesivo. As resinas epóxi são facilmente encontradas comercialmente e tem custo baixo, facilitando o processo de interconexão. Porém, além da possibilidade de obstrução dos canais e do próprio tubo, corre-se o risco de se obter uma baixa vedação, o que ocasiona vazamentos indesejados quando há passagem de líquidos a maiores pressões. O uso de anéis ou bases de metal ou borracha, antes da introdução da resina, evita um possível bloqueio dos pontos de entrada e saída, e também dos canais. A figura 2.14 ilustra o processo descrito:

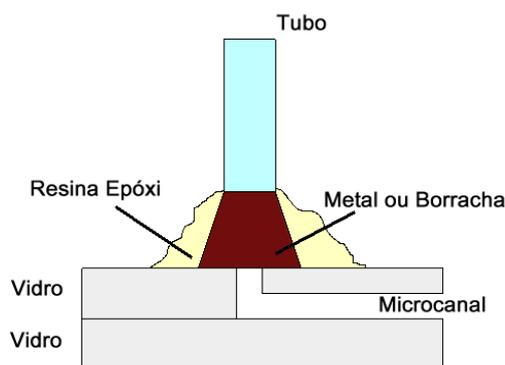


Figura 2.14 - Interconexão feita por colagem de tubo usando uma base de metal auxiliando o alinhamento ^[15].

Os processos de interconexão ainda estão sendo pesquisados de forma que se garanta não apenas a facilidade de fabricação e o baixo custo, como também que se evite o vazamento, o bloqueio dos canais e dos pontos de entrada e saída. Além disso, busca-se atualmente, a flexibilidade e também a possibilidade da troca dos tubos com facilidade quando houver a necessidade.

2.4. Exemplos de Aplicações dos Sistemas Microfluidicos

Muitas geometrias para confecção dos microcanais são utilizadas na microfluidica e diversas aplicações são encontradas. Somente em 2004 ^[49], nos Estados Unidos, foram registradas mais de 350 patentes no ramo da microfluidica

indicando a importância comercial que essa ciência vem adquirindo. A análise de sangue, plasma, urina e saliva, tem sido realizada nesses microsistemas, sendo que, análises que levavam alguns dias, pela numerosa quantidade de testes, agora podem ser efetuadas em 20 ou 30 minutos ^[50]. No Brasil, essa ciência ainda se encontra nos meios acadêmicos e diversos grupos têm apresentado trabalhos com diferentes técnicas de fabricação, tendo já algumas patentes registradas ^[51].

Dentro dessa perspectiva, este trabalho propõe-se a estabelecer uma técnica que permita a produção completa dos sistemas de microcanais em vidros, permitindo futuramente aplicações mais específicas e também construções mais complexas, envolvendo eletrodos e sensores ópticos, objetivos cuja fabricação em vidros mostra-se promissora.

O processo de fabricação envolvido no escopo deste trabalho permite a produção de sistemas para diversas aplicações, principalmente em campos como farmacologia e biotecnologia, de forma simples e também mais econômica. A transparência é uma das características importantes dos sistemas produzidos completamente em vidros, permitindo um acoplamento óptico com algum sensor de detecção ou mesmo a análise direta, como reações com mudança de cor. Além disso, os vidros possuem boa resistência química e térmica, fatores que permitem o uso de vasta gama de substâncias que possam reagir produzindo calor. Os vidros possuem ainda boas características elétricas que são utilizadas na produção de sistemas que envolvem fluxos eletrocínéticos. Neste trabalho foram feitas estruturas com geometrias conhecidas na literatura, tais como serpentina, cruz, junção Y, espiral e filtro H.

A serpentina é comumente encontrada em sistemas que necessitam de mistura de substâncias funcionando como microreatores ^[52,53,54]. Em Ribeiro et. al. essa geometria é utilizada em um sistema fabricado em vidro e SU - 8, com canais de profundidade de 500 μ m. O sistema realiza a análise de urina, medindo a quantidade total de proteínas contida na amostra através de espectrofotometria. Através da Figura 2.15, pode-se visualizar a estrutura que é acoplada a um CI que realiza a detecção do pico de absorção para a medida de concentração de proteínas ^[55].

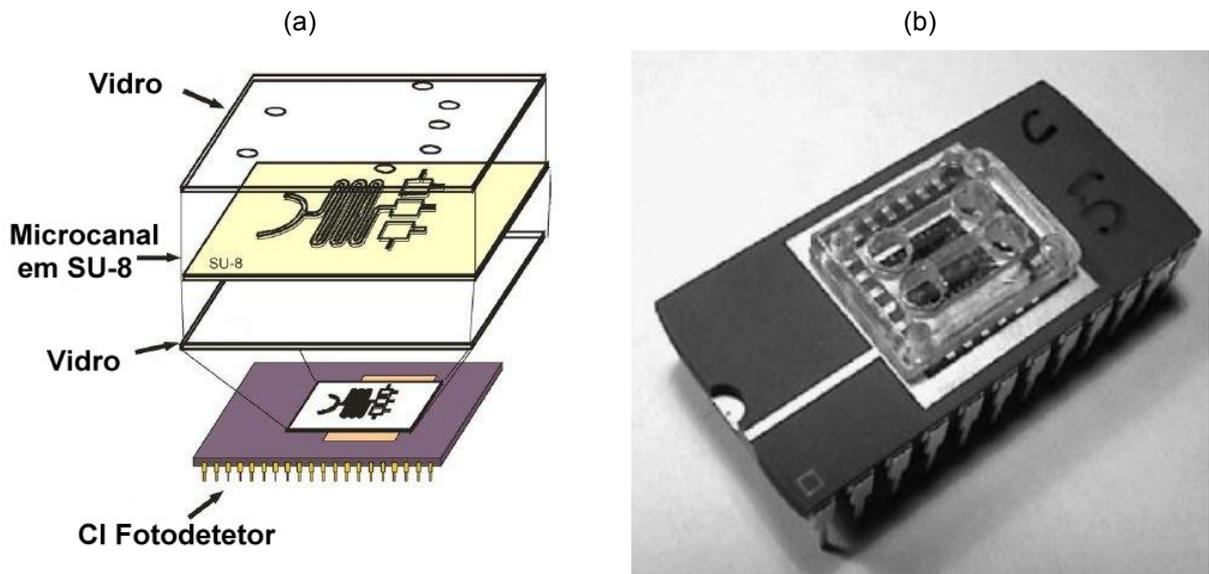


Figura 2.15 - (a) Esquema do sistema com estrutura serpentina acoplado a um CI fotodetector e (b) fotografia do sistema sobre o CI ^[55].

Nesse sistema, a quantidade de urina é da ordem de $0,19 \mu\text{l}$ e cerca de $1,95 \mu\text{l}$ de reagente, chamado *Microprotein-PR*. A mistura é realizada pelo fenômeno de difusão ao longo dos canais e o líquido total é analisado em um reservatório de 2mm contido no desenho da estrutura. Na Figura 2.16, podemos ver a mesma geometria, porém com intuito da produção de gotas. Esse tipo de aplicação tem grande interesse no setor de encapsulamento de drogas e mesmo cosméticos, onde diminutas quantidades de agentes químicos são encapsulados em gotas poliméricas ou mesmo de óleo ^[9].

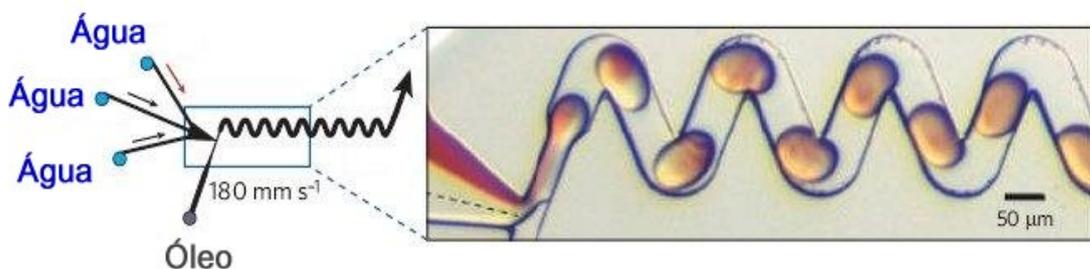


Figura 2.16 - Estrutura Serpentina utilizada para a produção de gotas ^[9].

A estrutura chamada filtro H ^[50, 56] é utilizada para separação de substâncias envolvendo também o processo de difusão. Na Figura 2.17 a é apresentado um exemplo de estrutura filtro H, com uma membrana polimérica intermediária, em

funcionamento [3]. A membrana torna-se porosa ao contato de soluções com determinadas enzimas, fazendo com que o líquido analisado penetre por toda estrutura. Esse efeito da mudança de porosidade da parede polimérica pode ser identificado por leitura visual e permite que o filtro funcione como um biosensor, indicando a existência das enzimas na solução. No caso do Filtro H, dois líquidos distintos são introduzidos, um com partículas de diferentes tamanhos e um livre de partículas. No canal comum aos dois líquidos ocorre a difusão e as partículas de menor tamanho difundem mais rapidamente para o líquido livre de partículas, realizando a filtragem. Essa estrutura pode ser utilizada, por exemplo, para análise sanguínea, separando o plasma do conteúdo de sangue ou ainda, a análise do conteúdo de partículas de uma amostra de saliva [57].

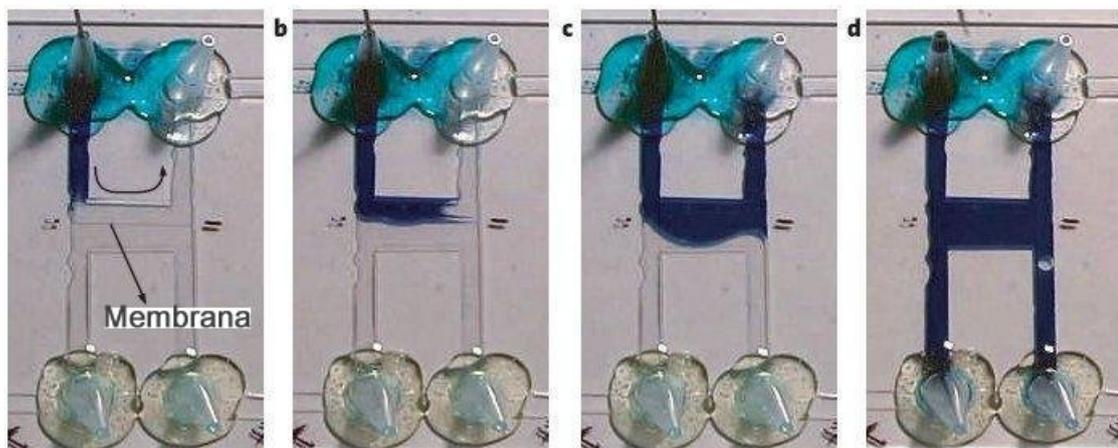


Figura 2.17 - Filtro H com membrana polimérica intermediária em funcionamento [3].

Geometrias como do sensor T e formato Y, funcionam pelo mesmo princípio de difusão, realizando misturas ou mesmo separações. Ambos são comumente utilizados para misturas de amostras com traçadores fluorescentes, para posterior análise óptica [58,3]. A geometria em cruz permite a produção de gotas controladas ou ainda, com uso de fluxo eletrosmótico, pode ser utilizado para separar partículas ou íons carregados contidos na amostra, pela técnica de eletroforese capilar [59,60,61]. Já o formato em espiral é utilizado para pré-concentração de gases [62] e também para misturas de líquidos [63]. A mistura de líquidos nesse tipo de estrutura é considerada mais eficiente, mesmo que o número de Reynolds calculado indique um comportamento laminar. O que gera essa eficiência é a força centrífuga pertinente ao formato circular, causada pelo movimento dos líquidos com diferentes

velocidades axiais ao longo do percurso. O uso de constrições abruptas também auxilia na eficiência da mistura. Em Sudarsan et. al., uma estrutura em espiral planar com 150 μm de largura e 29 μm de profundidade realizou a mistura de duas substâncias coloridas com 80 % de eficiência, e operando com valores do número de Reynolds entre 0,02 a 18,6 ^[63].

Neste trabalho algumas dessas geometrias, por terem caráter planar, foram adotadas de forma a testar sua viabilidade de fabricação no vidro 7059 com o conjunto de operações propostos nesse trabalho.

3. EXPERIMENTAL

Neste capítulo, estão descritos as etapas dos processos de fabricação e os materiais de cada uma dessas etapas necessárias para a produção dos sistemas microfluidicos.

3.1. Materiais

Para a produção dos sistemas microfluidicos utilizou-se o vidro Corning 7059 (25 x 25 x 0,9 mm, Corning, EUA). Este vidro possui uma maior concentração de Bário e Alumínio em sua composição sendo por isso também conhecido como vidro bário-borosilicato, possui aplicações em óptica e também em eletrônica na produção de displays, devido a suas propriedades, como boa resistência a choques térmicos (*Softening Point* em 844°C) e excelente uniformidade.

Nos processos de corrosão do vidro utilizaram-se soluções ácidas baseadas em ácido fluorídrico, HF (49%, General Chemical), sendo elas: HF puro; HF+ H₂O (1:3); HF + HCl (10:1) e (1:1); HF + HCl + H₂O (1:1:3 e 1:2:3) a solução BOE, constituída de HF + NH₄F (1:6). A solução de HF puro é a mais agressiva das soluções, sendo menos recomendada na literatura, visto que exige o uso de um bom material de mascaramento. O uso de ácido clorídrico, HCl (38%, General Chemical), é recomendado para remover os resíduos formados por óxidos presentes no vidro borosilicato que não o SiO₂, da mesma forma, o uso de fluoreto de amônio, NH₄F (40 %), é recomendado, sendo utilizado na forma de solução BOE, Buffered Oxide Etchant. Além disso, para os experimentos de corrosão foram testadas soluções de HF diluídas em água deionizada com resistividade ρ igual a 18,2 M Ω .m, tornando as soluções menos agressivas ao vidro.

Para o mascaramento do vidro nos processos de corrosão foram testados três materiais com o objetivo de determinar a melhor opção de filme para as diferentes soluções, sendo utilizados: o fotoresiste positivo AZ-1518, depositado pela técnica de *spin coating*; o silício amorfo hidrogenado (α -Si:H) obtido em nosso laboratório

pela técnica PECVD e Cromo depositado pela técnica de *Sputtering*. O processo de *spin coat* para a deposição do fotoresiste foi feito em 30 segundos com rotação de 3000 rpm/s, obtendo-se filmes com 2 μ m de espessura, aproximadamente. Os filmes de a-Si:H utilizados tiveram uma espessura de 30 nm e foram obtidos nas condições de deposição descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições de deposição do filme de a-Si:H por PECVD

Gases	SiH ₄	H ₂
Fluxo (sccm)	3	100
Pressão (mTorr)	12,3	11,5
Potência (W)		10
Temperatura (°C)		320

Os filmes de Cr (obtidos por *Sputtering*) também tiveram uma espessura de 30 nm e as condições de deposição são indicadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 - Condições de deposição do filme de Cr por Sputtering.

Gás	Argônio
Fluxo (sccm)	18
Pressão (mTorr)	2
Potência (W)	100

Na etapa da soldagem dos sistemas microfluidicos utilizou-se ácido sulfúrico H₂SO₄ (38 %), água filtrada e água deionizada ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$), e no processo de perfuração do vidro, brocas de uso odontológico foram utilizadas em furadeira de bancada (General Electric, 15000 rpm). Os testes feitos envolviam brocas de diferentes diâmetros sendo eles: 0,9 mm (1011); 1 mm (1012) e de 2 mm (006PM). Os tubos escolhidos para a interconexão com o meio ambiente são os comumente usados em ambientes hospitalares, como cateteres (20G, Nipro) e scalp de veia (19G e 21G, Plasscalp), selados com adesivo epóxi (Poly Hobby, Pulvitec).

3.2. Produção dos Microcanais /Corrosão

O processo de corrosão do vidro configura-se como a primeira etapa do processo de fabricação dos microcanais e, como mencionado anteriormente, focamos nossa atenção em processo de corrosão úmida e isotrópica. Esta etapa envolve uma seqüência de processos que é esquematizada na Figura 3.1 abaixo:

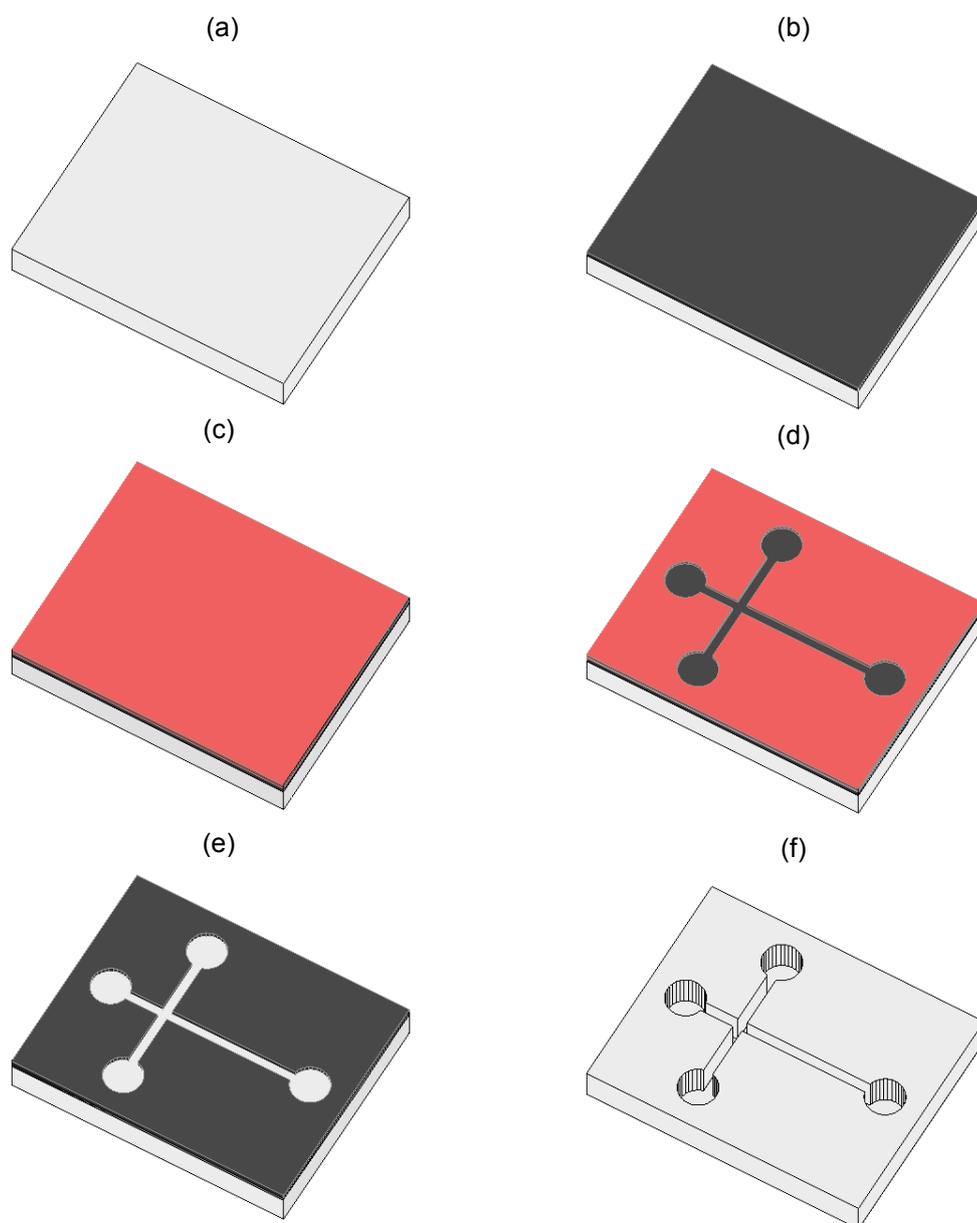


Figura 3.1 - Processo de Fabricação dos Microcanais: (a) vidro limpo; (b) deposição de Cr ou a-Si:H; (c) deposição de Fotorresiste; (d) Fotolitografia; (e) Corrosão; (f) Vidro com estrutura moldada por corrosão.

(a) Limpeza do Substrato de Vidro: A limpeza das lâminas é efetuada para remoção de eventuais partículas e contaminantes. O processo se dá pela imersão das lâminas em detergente não iônico Extran durante 10 minutos, sendo em seguida colocadas para banho em ultra-som por um período de cinco minutos e na temperatura de 75 °C. Por fim, as lâminas são enxaguadas em água deionizada e secas com nitrogênio. Para os experimentos onde se levantou as taxas de corrosão, as lâminas de vidro foram cortadas em pedaços de 1 x 1 cm.

(b) Deposição do Material de Mascaramento: foram testados três materiais de mascaramento, o fotoresiste positivo AZ-1518, o silício amorfo hidrogenado, e o cromo, os quais foram depositados por *spin coat*, PECVD e *Sputtering* respectivamente, nas condições citadas na seção 3.1.

(c) e (d) Fotolitografia e Materiais de Mascaramento: Fotolitografia padrão é utilizada para transferir as geometrias da máscara para o fotoresiste. Assim, no processo mais simples e direto o próprio fotoresiste é utilizado como material de mascaramento, já que a revelação do fotoresiste expõe as regiões do vidro a serem corroídas. Porém, também foram estudados outros materiais de mascaramento, como o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e o Cr, de forma que foram efetuados experimentos para determinar o tempo de resistência de cada um desses materiais nas soluções utilizadas para corroer vidro. Assim, o substrato é deixado em corrosão durante certo período de tempo, até o início de sua deterioração, quando o filme começa a sair do substrato de vidro.

Quando se utiliza a-Si:H como material de mascaramento é necessário utilizar o fotoresiste para definir as regiões a serem corroídas, ou seja, é a revelação do fotoresiste expõe as regiões do a-Si:H que deverá ser corroído logo a seguir. Essa corrosão do a-Si:H é feita por plasma RIE em atmosfera de (SF₆+O₂) e serve para expor as regiões do substrato de vidro a serem corroídas. Portanto, depois da corrosão do vidro será necessária uma última etapa para remover o a-Si:H. As condições do plasma RIE para corroer o a-Si:H são indicadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de Corrosão por Plasma RIE

Gases	O ₂	SF ₆
Fluxo (sccm)	50	35
Pressão (mTorr)		100
Potência (W)		150

O resultado da corrosão em plasma RIE do a-Si:H e também do fotoresiste nas condições indicadas na Tabela 3.3 são mostradas na Figura 3.2, para tempos de corrosão variando entre 1 e 6 minutos. As profundidades foram medidas através da técnica de perfilometria.

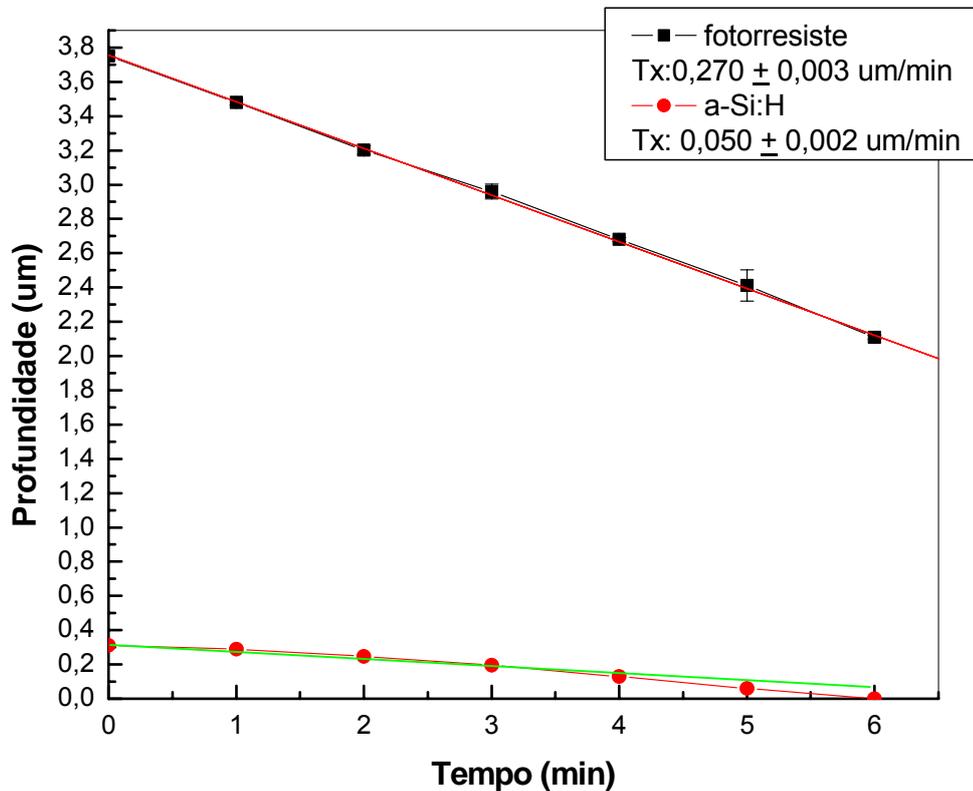


Figura 3.2 - Corrosão do a-Si:H e do Fotoresiste em Plasma RIE. Fotoresiste com taxa de corrosão de 0,270 um/min e a-Si:H com taxa de 0,050 um/min.

Como se pode observar na Fig. 3.2, as taxas de corrosão do o a-Si:H e do fotoresiste são 0,050 um/min e 0,270 um/min, respectivamente. Ou seja, o fotoresiste é corroído 5.5 vezes mais rápido que o a-Si:H, o que obviamente, limita o uso do fotoresiste como material de mascaramento em processos RIE e exige que se utilizem filmes de fotoresiste bastante espessos.

Nos testes com cromo como material de mascaramento também se utilizou o fotoresiste positivo durante os processos de fotolitografia, e para corroer o Cr e expor o substrato de vidro foi utilizada a solução constituída por 40g de nitrato cerico amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 11,5 ml de ácido acético (CH_3COOH) e 200 ml água DI, O filme de Cr com 30 nm de espessura nesta solução leva 10 minutos para corroer.

Na Figura 3.3 é apresentada a máscara utilizada neste estudo, nas quais são apresentadas algumas das estruturas comumente encontradas no desenvolvimento de microcanais como o formato cruz, serpentina, espiral, filtro H e junção Y. Os canais projetados possuem larguras de 100, 150 e 200 μm e essas diversas estruturas foram desenvolvidas com o intuito de explorar a viabilidade de fabricação de diferentes geometrias utilizando o processo de corrosão isotrópica.

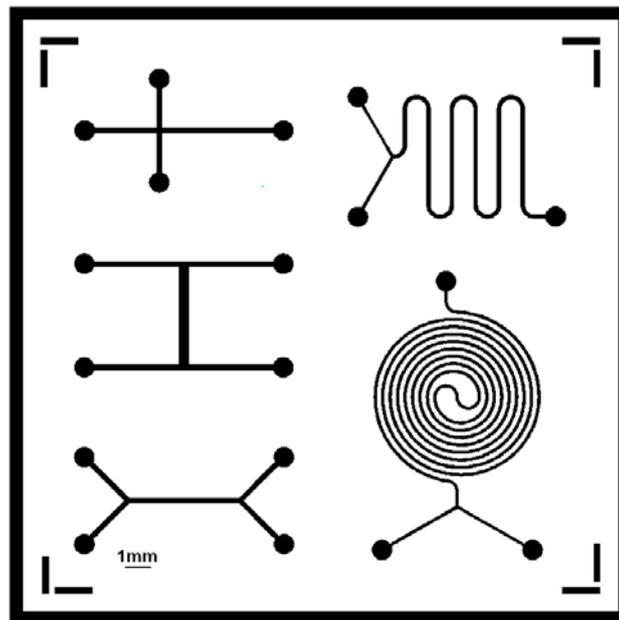


Figura 3.3 - Layout da máscara para a Fotolitografia e Corrosão.

(e) Corrosão das regiões expostas do substrato de Vidro: As regiões do substrato de vidro que são expostas através das aberturas no material de mascaramento são corroídas em diferentes soluções de HF, conforme citado anteriormente. As corrosões são efetuadas em Becker de Teflon, a temperatura ambiente e com uso de agitador. Todo o procedimento é realizado em ambiente de sala limpa. Para a obtenção das taxas de corrosão foram medidas as profundidades dos canais após períodos regulares de tempo. Para as soluções mais agressivas como a do HF, as profundidades foram medidas a cada 10 e em outro experimento,

a cada 30 segundos. Para as soluções de HF diluído em água e para a solução BOE, as profundidades foram tomadas a cada minuto. Como em geral as profundidades são de vários micrometros, as medidas foram efetuadas em Microscópio Óptico (Polywar, Reichert-Jung), utilizando um reticulado que permite a medição da profundidade, com resolução de até de 2 μm . As medidas efetuadas em microscópio óptico foram comparadas com medidas em, Perfilômetro (Dektak 3030, resolução de 0,1 nm).

Inicialmente, os experimentos foram realizados com soluções propostas na literatura consultada. Os testes iniciais foram realizados com HF puro; HF+ H₂O (1:3); HF + HCl (10:1) e com a solução BOE. Com os resultados obtidos foram selecionadas mais duas soluções HF + HCl (1:1) e HF + HCl + H₂O (1:1:3 e 1:2:3).

Nestes experimentos, além do tempo de corrosão foi observada a uniformidade das estruturas em Microscópio Eletrônico de Varredura (LSI - EPUSP) e levantado os componentes não corroídos durante o processo em medidas em Sistema de Energia Dispersiva EDS (LabMicro -EPUSP).

Limpeza entre Corrosões: devido à composição do vidro 7059, desenvolveu-se um procedimento de limpeza para a remoção dos compostos não corroídos durante o processo de corrosão ao longo dos testes. Foram testados dois tempos de limpeza do substrato após a corrosão, sendo inicialmente imersos em água deionizada corrente durante períodos de 5 e 10 minutos, em seguida as lâminas são secas com ar comprimido. Este procedimento foi comparado com lâminas que passaram por banho de imersão em água deionizada parada, por um período de 5 minutos para passivar os ácidos.

f) Remoção dos Materiais de Mascaramento: após o processo de corrosão, retira-se o filme que serviu de mascaramento.

3.3. Soldagem

O processo de encapsulamento utilizado neste estudo foi o processo de soldagem direta em temperatura ambiente. Nesta etapa o substrato com os microcanais já confeccionados é soldado ao vidro que servirá de tampo, e no qual as

entradas e saídas de líquidos devem ser previamente usinadas. O procedimento de solda envolve as seguintes etapas descritas a seguir e ilustradas na Figura 3.4:

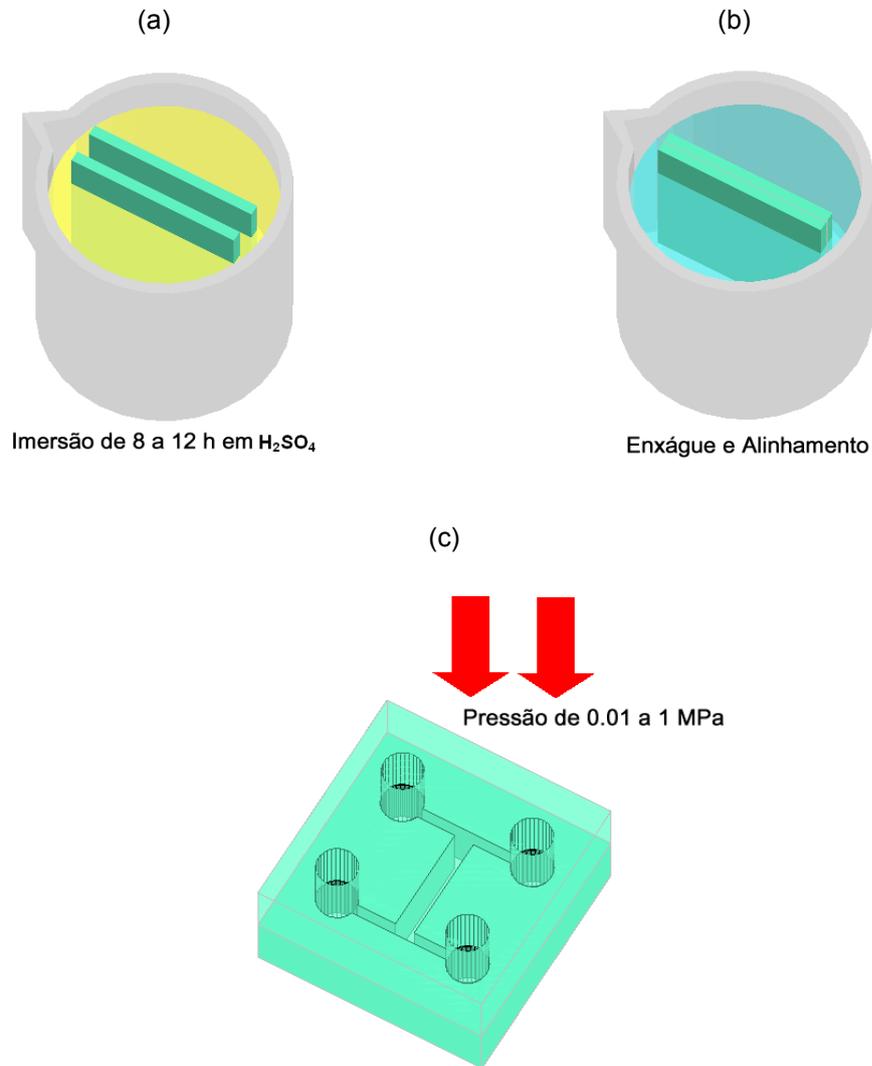


Figura 3.4 - Etapas da Soldagem Direta: (a) 8 a 12h em H_2SO_4 ; (b) Enxágüe e Alinhamento sob fluxo de água DI, (c) Aplicação de Pressão

(a) Ativação da Superfície: Conforme discutido anteriormente na seção 2.2.4, a soldagem direta ocorre por um processo de ativação da superfície, onde as ligações Si-ONa na superfície do vidro tornam-se Si-OH . Esta ativação se dá pela imersão dos vidros em becker com ácido sulfúrico H_2SO_4 (38 %) por um período de 12 horas.

(b) Lavagens e Alinhamento: Após o período de imersão em H_2SO_4 , os vidros são então enxaguados em água corrente em alta velocidade por cinco minutos e em seguida, mais cinco minutos em água DI. Após esse período os vidros são alinhados ainda sob fluxo de água DI e colocados no sistema de prensagem. O alinhamento nesta etapa ainda não é definitivo, pois o conjunto é prensado em um sistema que garanta que as lâminas não se movam.

(c) Prensagem: após os procedimentos descritos, o conjunto de vidros é exposto a um sistema de pressão durante no mínimo 3 horas. Neste período, ocorre efetivamente o processo de soldagem onde acontecem as reações químicas formando ligações de Si-O-Si. O sistema de prensagem é representado abaixo na Figura 3.5, onde vemos o parafuso utilizado para exercer a pressão necessária, o que é feito através de um torquímetro graduado:

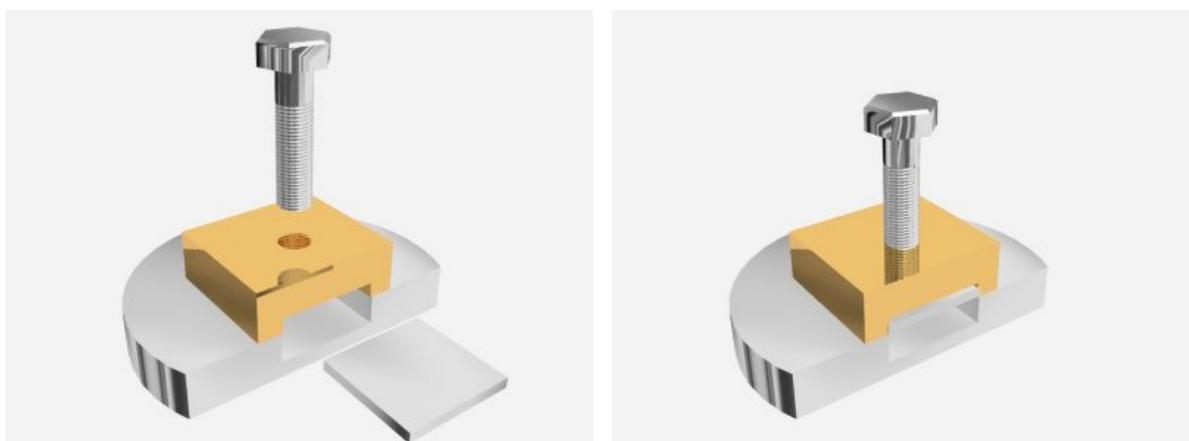


Figura 3.5 - Sistema de Prensagem para Soldagem Direta.

Os vidros são colocados dentro do sistema e o parafuso é girado até encostar-se ao quadrado de aço inox que prensará as duas lâminas. O torquímetro então é utilizado, primeiramente selecionando-se a escala desejada, e aplicando em seguida a torção até o torquímetro travar automaticamente na escala selecionada.

Limpeza dos Substratos de Vidro: Antes de iniciar a soldagem é imprescindível a remoção de possíveis resíduos e particulados dos vidros, efetuando-se então uma limpeza padrão RCA para este intento sem o uso de HF.

3.4. Interconexão com o Meio Externo

Para a entrada e saída de líquidos utilizamos o processo de perfuração com furadeira de bancada e com brocas de uso odontológico, abrindo os acessos no substrato de vidro que servirá de tampo. Esses substratos passam previamente à perfuração, por um processo de corrosão úmida isotrópica em HF para marcar os pontos onde devem ser abertos os furos e servir de guia para a penetração da broca. Na figura 3.6, é apresentada a máscara dos furos para interconexão com meio externo. Pode-se observar na máscara a presença de um furo de diâmetro menor, interno ao furo maior, tendo como objetivo guiar a broca no início da perfuração. Na máscara final os campos claro/escuro aparecem invertidos.

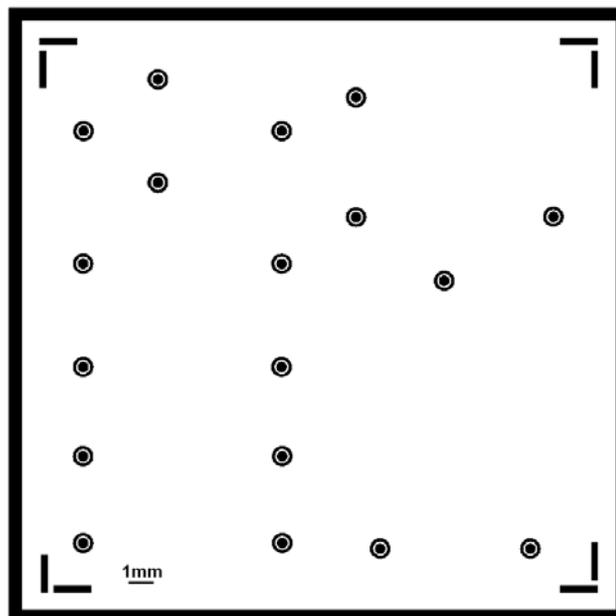


Figura 3.6 - Layout da máscara para a Fotolitografia e Perfuração.

A perfuração deve ser efetuada com os vidros imersos em água e utiliza-se pó de quartzo como abrasivo, o uso desses itens deve-se à alta temperatura produzida pelo atrito da broca em rotação em contato com o vidro. Brocas com três diferentes diâmetros (0,9 mm; 1,2 mm e 2,0 mm) foram avaliadas quanto ao formato, uniformidade e alinhamento com auxílio de fotografias e análise em microscópio óptico. Na figura 3.7, está representado o processo de perfuração e o modelo de broca diamantada utilizada.

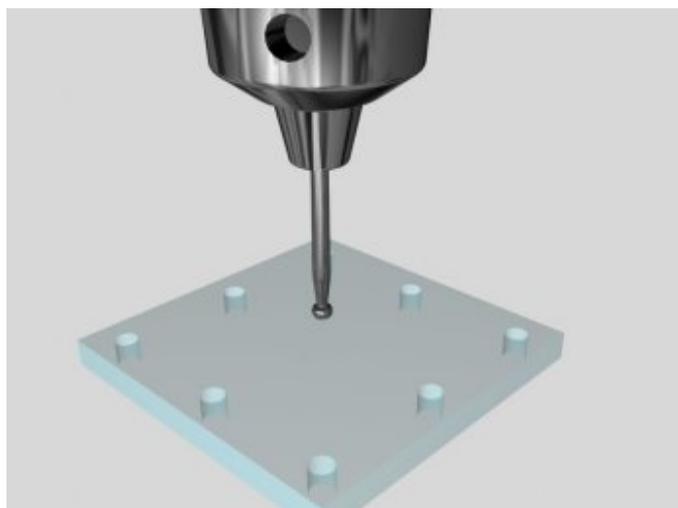


Figura 3.7 - Representação do Processo de Perfuração e do modelo da Broca.

No início deste projeto a perfuração das lâminas era efetuada manualmente com uso de furadeira de bancada comum. Ne caso, o alinhamento da broca com os furos demarcados pelo fotoresiste era feito a olho nu, o que comprometia a reprodutibilidade do processo. Assim, para a obtenção de resultados mais precisos, foi projetado um sistema automatizado para posicionamento de amostras, com microposicionadores e motores de passo, controlados via computador através de um programa em LabView. O substrato de vidro onde serão feitos os furos é fixado em uma base de aço inox sobre o sistema posicionador, e através do controle das coordenadas x , y e z , são realizados os furos com precisão sobre os pontos indicados na amostra pelo processo de fotogração. Com esse controle, a amostra percorre distâncias micrométricas, permitindo um melhor alinhamento, o qual pode ser acompanhado através de uma câmera CCD acoplada ao sistema. Esse sistema foi projetado com a colaboração dos colegas de grupo Alexandre T. Lopes e Murilo Z. Mielli, principalmente no que respeita ao circuito elétrico e montagem mecânica do sistema. Na Figura 3.8 é apresentado o esquema geral do sistema microposicionador desenvolvido para este trabalho.

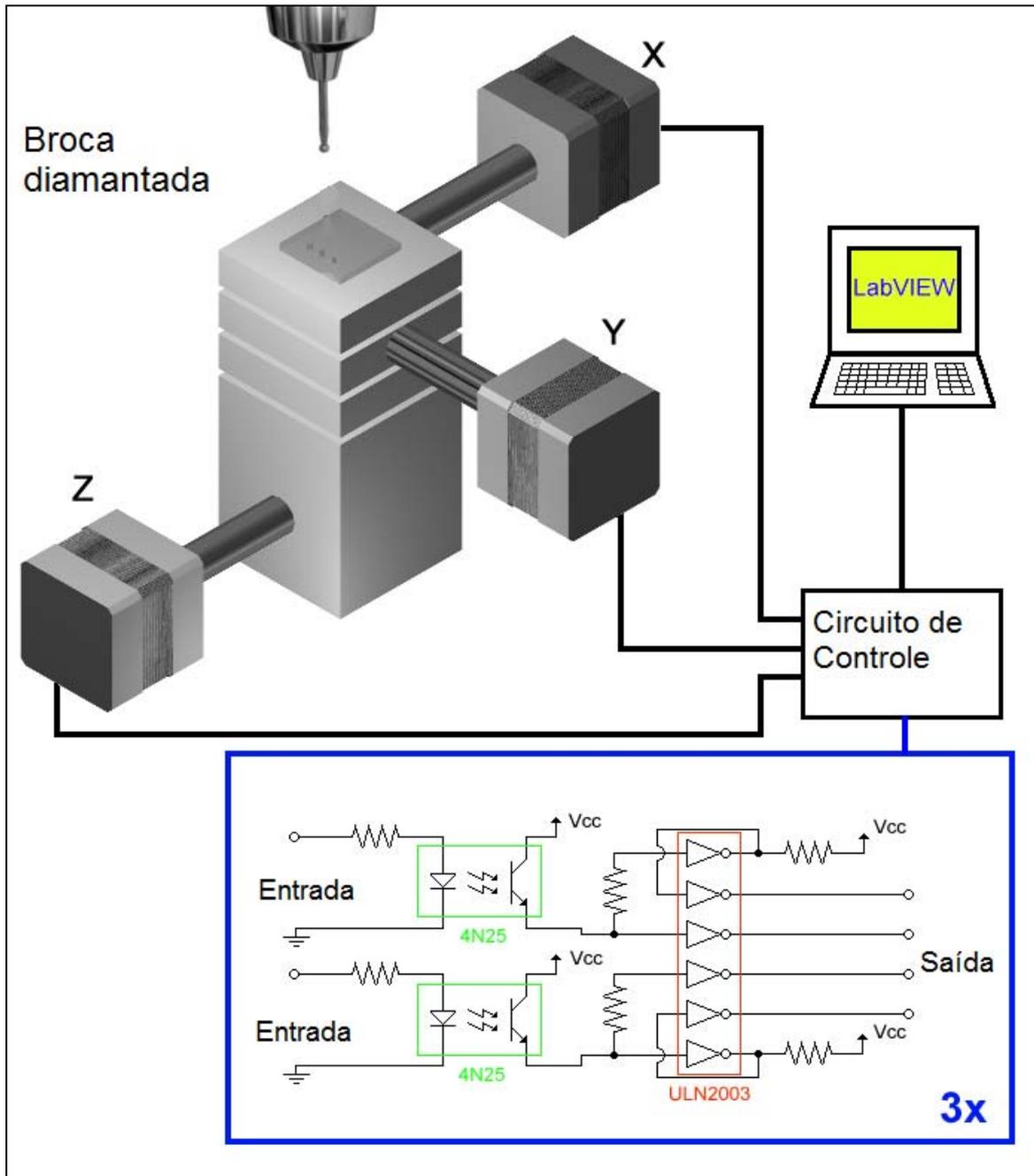


Figura 3.8 - Esquema Geral do Sistema Posicionador para perfuração dos vidros

O sistema é finalizado após o processo de soldagem direta e aos furos são colados tubos para a inserção dos líquidos. Scalps e cateteres de uso comum em setores hospitalares foram colados com adesivo epóxi (PolyHobby, Pulvitec). Para evitar a obstrução dos canais pelo uso da resina, foram utilizados tubos plásticos termo retráteis como O-rings em torno das agulhas dos scalps.

3.5. Sistemas Microfluidicos Completos

O esquema apresentado na Figura 3.9 representa resumidamente os passos executados para a produção dos sistemas de microcanais desenvolvidos neste trabalho. Com os sistemas completos, foram introduzidos líquidos diferentes como água, água com anilinas de cores diferentes, óleo de milho e glicerina bidestilada para averiguar o comportamento desses líquidos dentro dos canais.

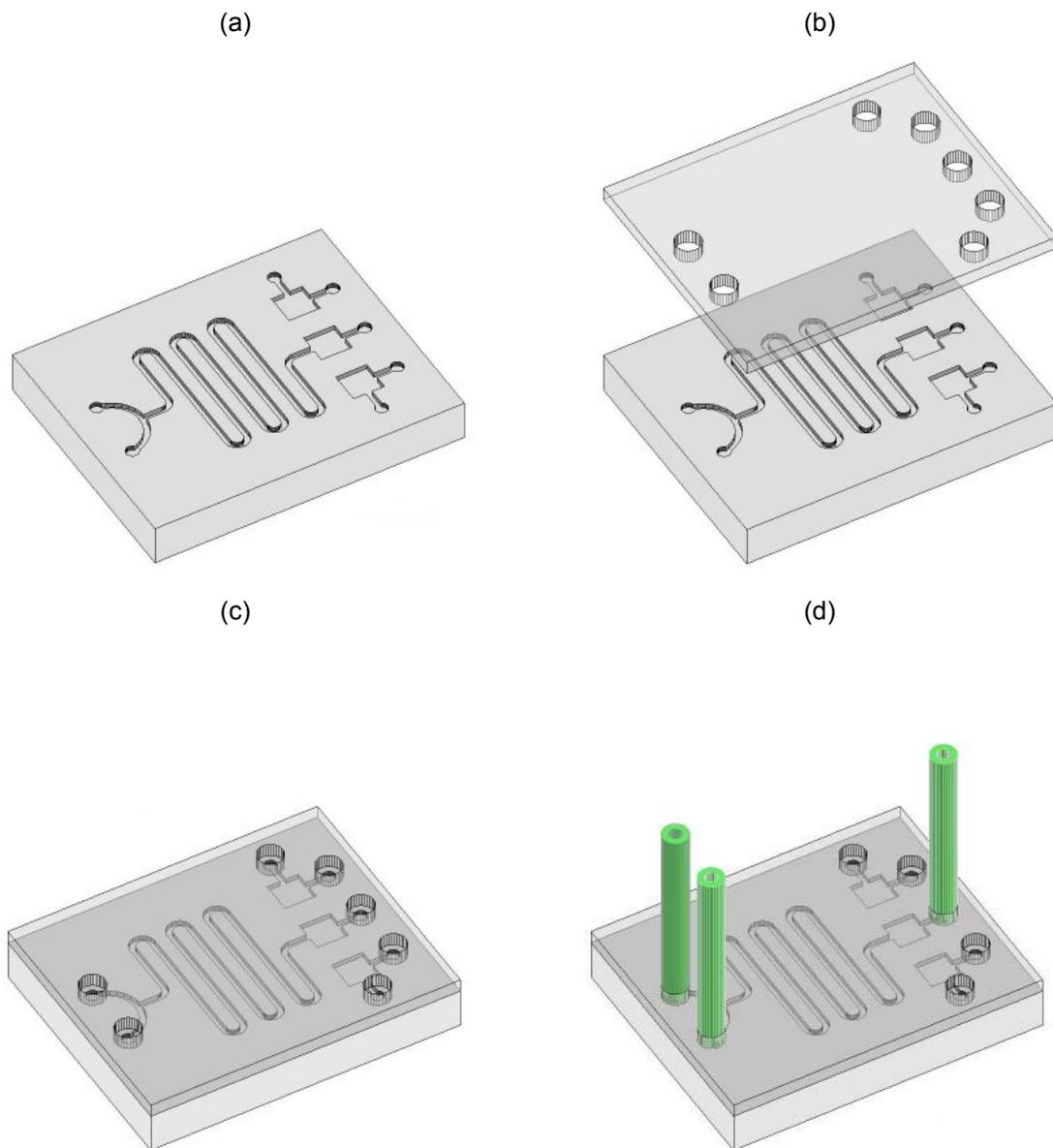


Figura 3.9 - Etapas do Processo de Fabricação do Sistema Microfluidico: (a) corrosão do vidro; (b) usinagem dos furos; (c) soldagem; (d) introdução dos tubos de entrada e saída.

Para a introdução dos líquidos nos microcanais foram utilizados uma Bomba Peristáltica modelo 77120-32 (1-6 rpm) da Masterflex com velocidade de fluxo que pode variar de 0,06 a 0,36 mL/min; câmera CCD GKB CC-9602 e Microscópio Óptico da Wentworth LABS, com aumento de 50 vezes para medidas iniciais e um Microscópio Nikon, com aumento de 2 e 3 vezes para verificação do comportamento dos líquidos. A Figura 3.10 ilustra o esquema do aparato experimental utilizado.



Figura 3.10 - Esquema do aparato experimental para caracterização dos sistemas

O comportamento dos líquidos foi analisado através da obtenção do número de Reynolds (Re), indicado pela eq. 1 na seção 2.0. Para determinação do valor de Re , foi medida a taxa de fluxo volumétrico (Q em $\mu\text{l/s}$) para diferentes velocidades da bomba peristáltica, sendo elas 1,3 e 6 rpm. Às duas saídas da estrutura filtro - H foram conectadas duas seringas descartáveis de insulina com capacidade de 1ml. Essas seringas são graduadas em uma escala de 0 a 100, o que permitiu o controle de volume.

Além disso, pôde-se averiguar o tipo de fluxo dentro dos canais, por inspeção visual, utilizando-se anilinas coloridas que funcionaram como traçadores. Os resultados são apresentados nos capítulos seguintes.

4. RESULTADOS

4.1. Processos de Corrosão

4.1.1. Materiais de Mascaramento

Os primeiros resultados obtidos a respeito dos estudos de corrosão foi a determinação do tempo máximo de permanência dos diferentes materiais de mascaramento durante os processos de corrosão. A Tabela 4.1 apresenta um quadro geral dos tempos obtidos em minutos para diferentes soluções:

Tabela 4.1 - Tempo de Permanência dos Materiais de Mascaramento durante a Corrosão. (min).

	BOE	HF+ H₂O	HF puro	HF + HCl
Fotoresiste	60	5 - 30	< 1	< 1
a-Si:H	> 60	60	15	15
Cr	> 60	60	15	15

Com estes resultados iniciais, podemos verificar que o fotoresiste AZ-1518 pode atuar como material de mascaramento para soluções menos agressivas como a solução BOE e HF diluído em água. No entanto, para a utilização de soluções concentradas de HF, o fotoresiste é impraticável. Importante notar que muitas estruturas produzidas em literatura consultada indicam a produção de microcanais com profundidades tão pequenas quanto 10 ou 15 μm , e até mesmo menores, assim nestes casos o fotoresiste pode ser utilizado como material de mascaramento eficiente e simples, por reduzir etapas ao longo do processo de fabricação.

A Tabela 4.1 mostra que o silício amorfo hidrogenado produzido em nosso laboratório também se mostra como material de mascaramento eficiente, principalmente no caso das substâncias mais agressivas como HF puro e HF + HCl. O tempo máximo de quinze minutos de permanência pode ser melhorado com o

tratamento térmico do filme, podendo até mesmo ser duplicado [37]. Este material é considerado bastante adequado para mascaramento em corrosões isotrópicas mais profundas, onde as estruturas podem chegar a profundidades de até 100 μm ou mais.

Por sua vez, o Cromo obtido por *sputtering* também mostrou alta resistência ao HF e um comportamento parecido com o do filme de a-Si:H o que justifica o fato de ser o material mais comumente utilizado em processos de corrosão com soluções de HF. Assim, o cromo também é mais indicado quando se deseja corrosões mais profundas e pode ser associado a deposições de filme de ouro, aumentando a permanência e produzindo estruturas de cerca de 300 μm .

Em função destes resultados, no restante deste trabalho utilizamos Cr depositado por *sputtering* como material de mascaramento durante a corrosão do vidro corning 7059 para formação dos microcanais.

4.1.2. Corrosão

Os estudos iniciais do processo de corrosão do vidro 7059 envolveram soluções comumente empregadas para a corrosão de outros tipos de vidro borossilicato como o Pyrex 7740 e o Schott 8330. Entretanto, com essas soluções observou-se a formação de resíduos que prejudicavam o andamento do processo. Os resíduos foram identificados com análises de EDS e novas soluções de ácido fluorídrico foram adotadas. Os resultados dessa seção mostram os estudos iniciais com soluções propostas na literatura, a identificação dos resíduos e os resultados das novas soluções.

Na Figura 4.1, observa-se o perfil isotrópico obtido nos testes de corrosão com três soluções. A Figura 4.1 (a) apresenta o perfil obtido com HF diluído em água DI na proporção de 1:3; na Figura 4.1 (b) apresentamos o perfil de corrosão com HF puro e em 4.1 (c) o perfil com HF diluído em HCL (10:1). Além da preocupação com o perfil, há também a necessidade de que os canais possuam a superfície com baixa rugosidade, facilitando a circulação dos líquidos.

Através das fotos pode-se observar o reticulado que permite mensurar a profundidade dos canais corroídos e a partir dessas imagens foram levantadas curvas da taxa de corrosão para as diferentes substâncias.

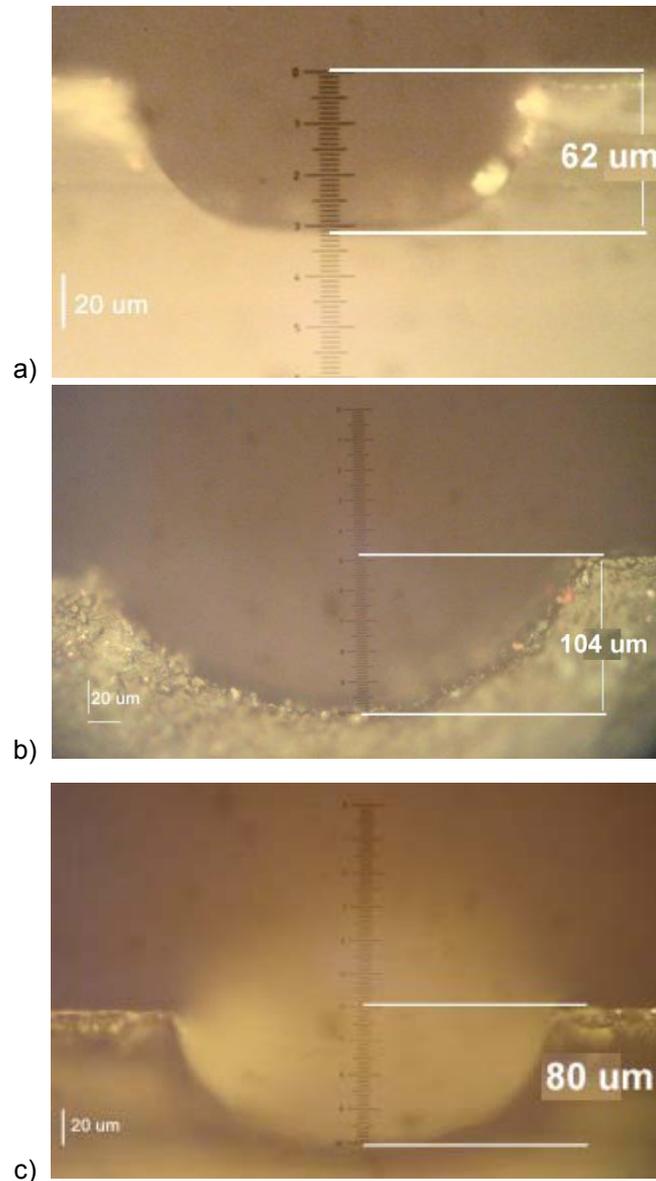


Figura 4.1 - Corrosão do Vidro 7059: a) Corrosão em HF + H₂O (1:3) com espessura de 62 µm de espessura; b) Corrosão em HF puro com espessura de 104 de espessura e (c) Corrosão em HF + HCl (1:10) com 80 µm de espessura.

No gráfico da Figura 4.2, são mostradas as curvas obtidas nos testes de corrosão realizados com as soluções propostas no início deste estudo, com medidas obtidas em microscópio óptico.

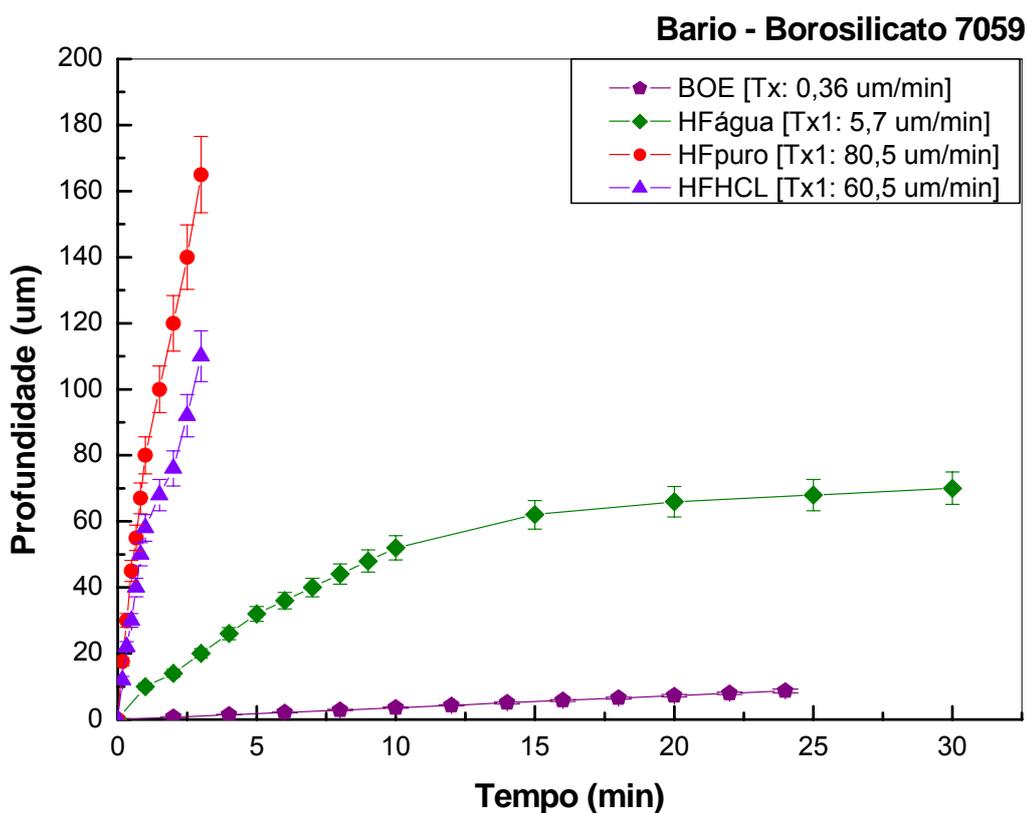


Figura 4.2 - Taxas de Corrosão do vidro 7059 para diferentes soluções de HF.

Os resultados nos mostram que as soluções mais concentradas de HF possuem uma taxa de corrosão extremamente alta quando comparadas às soluções com HF diluído, o que era esperado inicialmente. As taxas obtidas atingiram valores da ordem de 80 $\mu\text{m}/\text{min}$, o que permite fabricar microcanais com até centenas de micrometros em pouquíssimos minutos. Através das imagens mostradas na Fig. 4.1, nota-se canais isotrópicos e com boa uniformidade. Entretanto, analisando o gráfico, pode-se observar que a taxa de corrosão em soluções aquosas concentradas de HF não se mantém constante, apresentando um comportamento de saturação quando a corrosão é realizada por longos períodos. Assim, para uma melhor discussão dos resultados, a seguir os gráficos são comparados dois a dois.

No gráfico da Figura 4.3, estão ilustrados as curvas de corrosão das soluções de HF puro e da solução de HF + HCl (1:10):

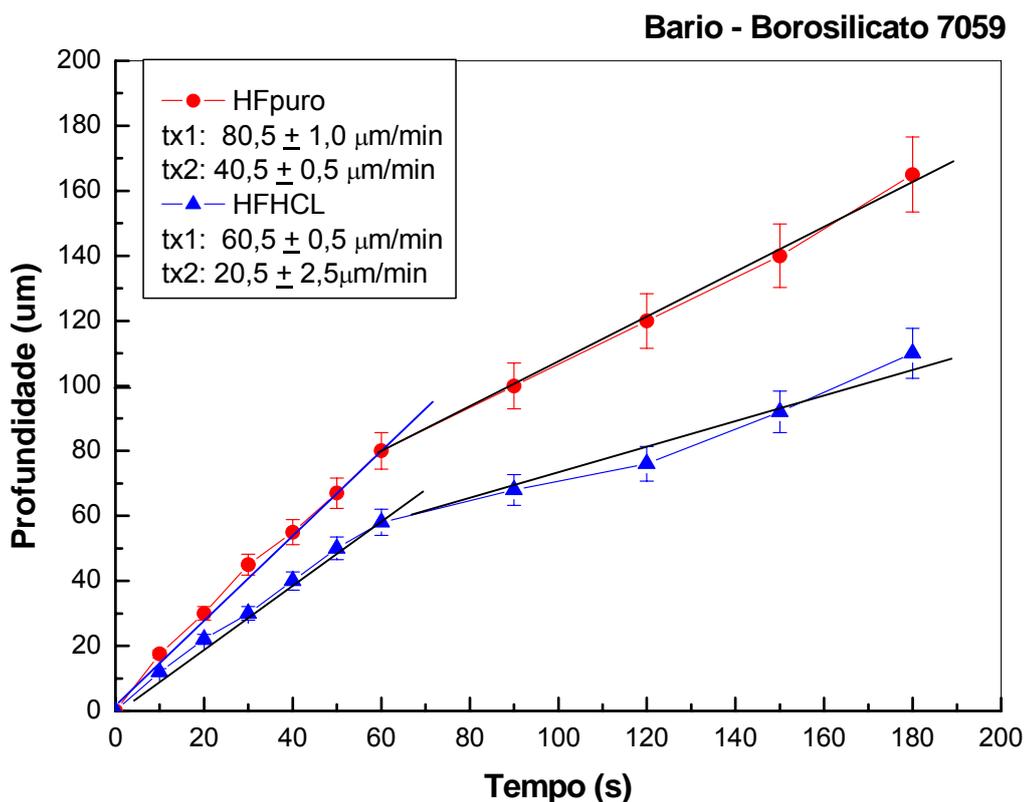


Figura 4.3 - Taxa de Corrosão HF puro e HF + HCl (1:10).

Como podemos ver, observa-se claramente uma mudança na inclinação das retas para tempos de corrosão maiores do que 1 min. Este comportamento está associado à formação de resíduos durante a corrosão do vidro, os quais a literatura consultada, associa a alguns elementos constituintes do vidro, tais como Alumínio, Bário e Ferro, os quais não são corroídos durante o processo, permanecendo dentro dos canais e dificultando o processo de corrosão. Como veremos mais adiante, a formação de resíduos é visualmente constatada pela presença de um pó de cor branca que se acumula dentro dos canais.

Os testes relacionados com a fig. 4.13 foram realizados inicialmente tomando tempos de 10 em 10 segundos e após completar 1 minuto, os testes foram realizados em tempos de 30 segundos, até se completarem 2 minutos. Esse procedimento justifica a diferença de inclinação das curvas obtidas para os períodos de tempos de 10 s e 30 s. A diferença das taxas de corrosão indica que a formação dos resíduos compromete o processo.

Ao observar-se o gráfico da Figura 4.4, onde estão ilustradas as duas outras soluções de HF, nota-se que o mesmo ocorre com a solução de HF diluída em água.

As profundidades foram tomadas a cada 1 min e posteriormente a cada 5min, e através do gráfico pode-se observar a redução significativa da taxa de corrosão, sendo cerca de dez vezes menor.

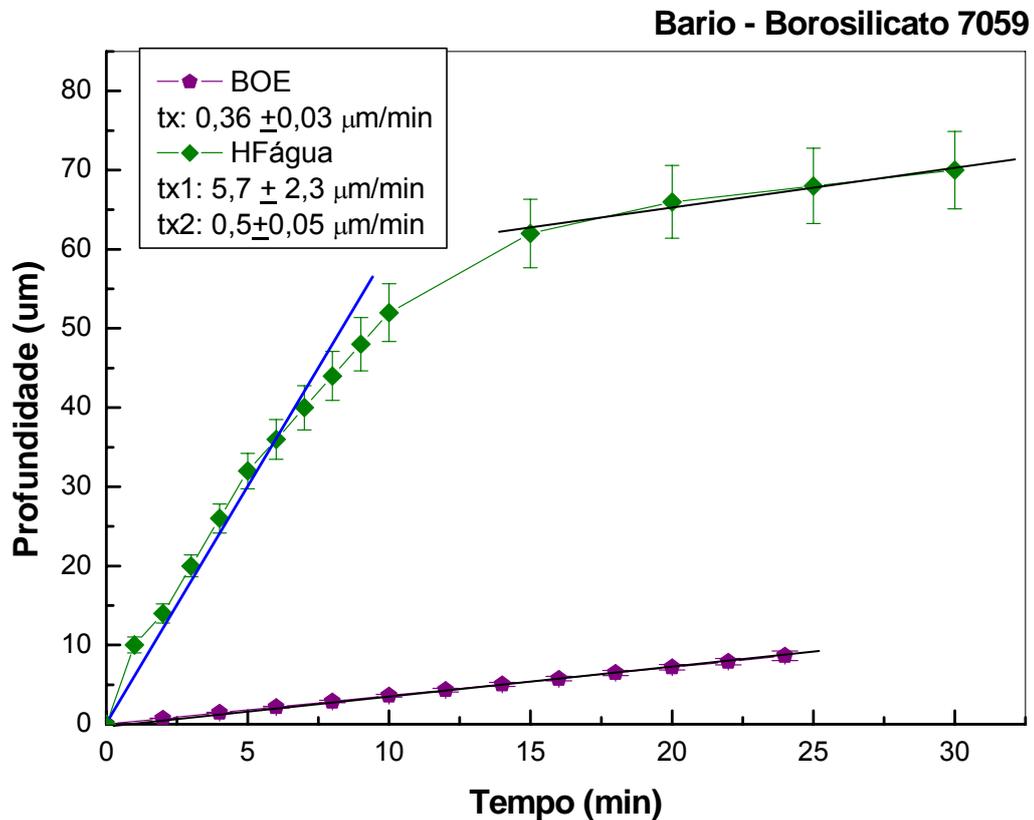


Figura 4.4 - Taxa de Corrosão de HF + H₂O (1:3) e solução BOE.

O comportamento da solução BOE foi linear e pode-se concluir previamente que isso se deve a composição dessa solução com grande quantidade de NH₄F, porém, como se pode observar, a taxa de corrosão é extremamente baixa para o vidro 7059, permitindo que se produzam estruturas com poucos micrometros de profundidade e num maior período de tempo.

As medidas efetuadas em Microscópio óptico foram comparadas com as medidas efetuadas em Perfilômetro. Importante ressaltar que o microscópio óptico possui a desvantagem de haver a necessidade de se romper a lâmina para se efetuar a medição, fator não existente quando se mede a profundidade com aparelhos de perfilometria, entretanto, as medições efetuadas mostraram-se confiáveis. Por exemplo, no gráfico da Figura 4.5, compara-se às medidas efetuadas

em microscopia e em perfilometria para as soluções de HF puro, sendo indicado como (p) a medida em perfilometria e (m.o.) a medida em microscopia óptica.

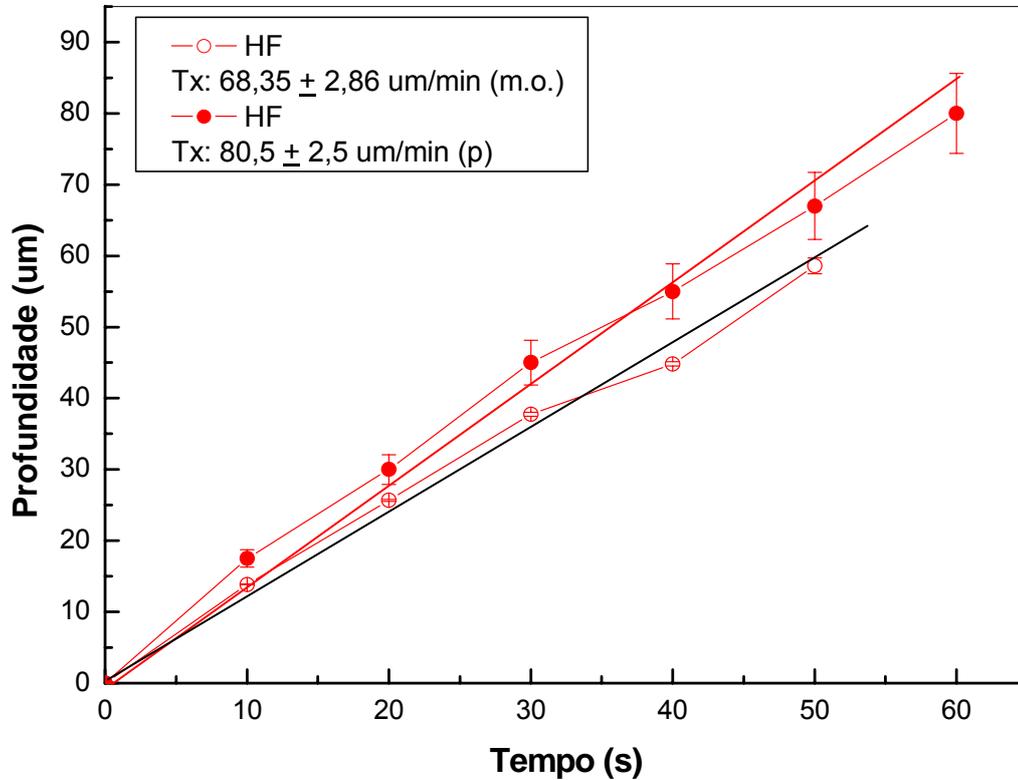


Figura 4.5 - Comparação entre as taxas de corrosão obtidas por diferentes instrumentos para o HF puro.

No gráfico da Figura 4.6 obtém-se a mesma comparação realizada para a solução de HF + HCl (10:1). Comparando-se as duas taxas referentes ao HF puro, observa-se uma diferença de 15 % entre as taxas e para o caso da solução de HF + HCL (10:1) nota-se uma diferença de cerca de 20 %. Vale lembrar que as medidas foram efetuadas em amostras diferentes, indicando a reprodutibilidade do experimento.

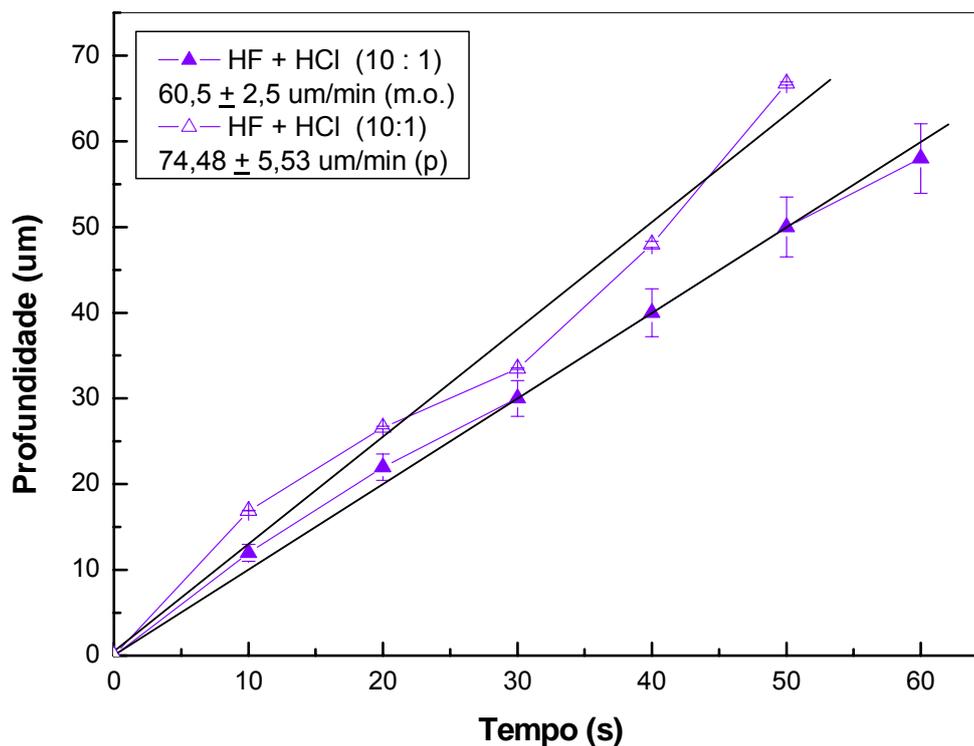
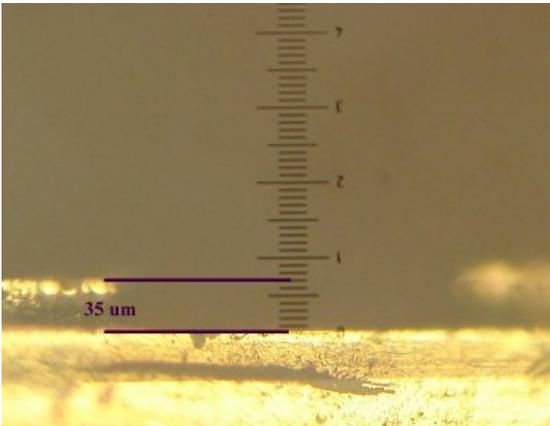
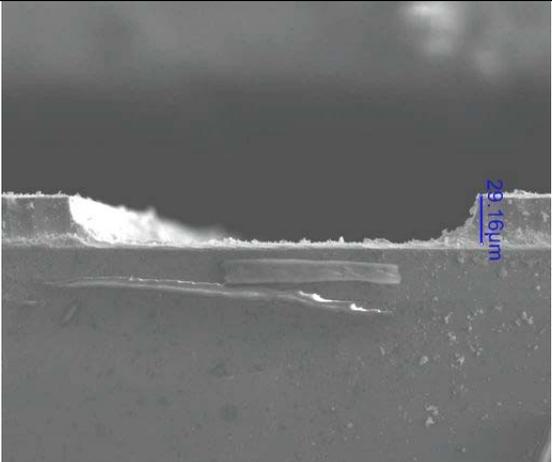
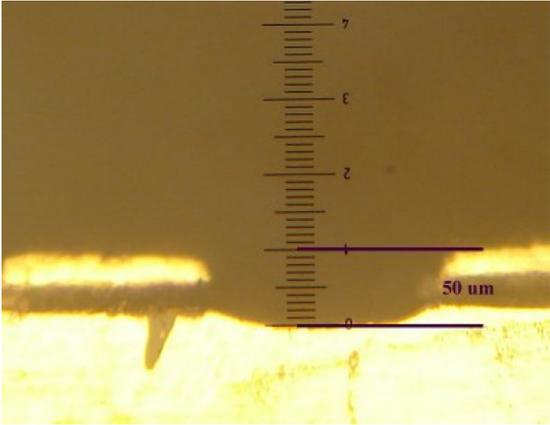
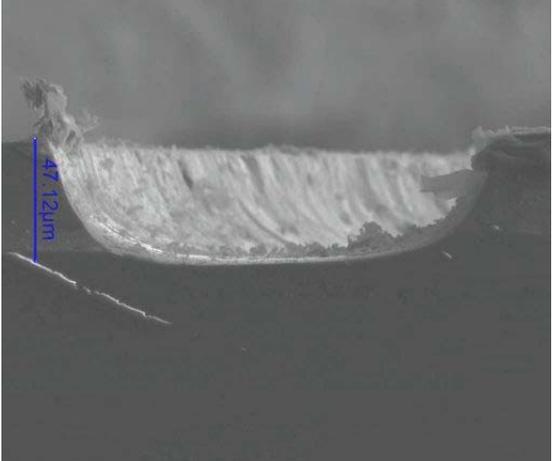
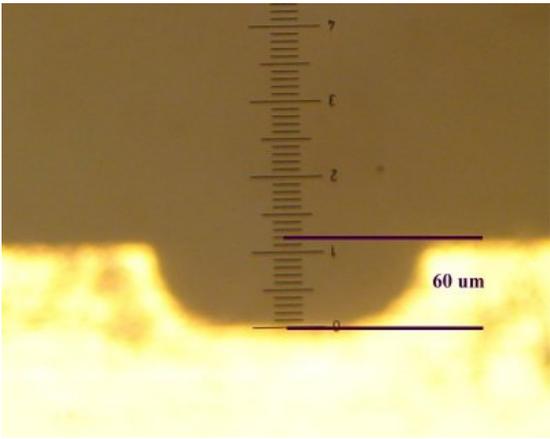
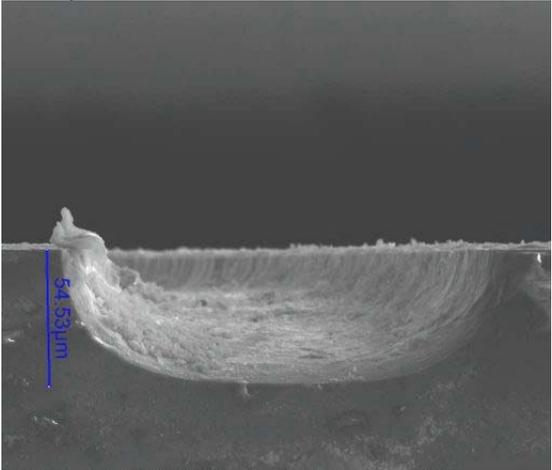


Figura 4.6 - Comparação entre as taxas de corrosão obtidas por diferentes instrumentos para o HF + HCl (10:1).

Os resultados mostram que as medidas obtidas são confiáveis e o microscópio óptico é uma boa alternativa para a medição das profundidades. Na Tabela 4.2 a seguir, pode-se verificar as medições realizadas em Microscópio Óptico (Aumento 20 x 1 div = 5 μm) e em MEV (aumentos indicados nas legendas), comparando os valores entre cada medida. Esses valores foram obtidos para amostras corroídas em HF + HCl (10:1), com três tempos diferentes, 30 s, 1 min e 3 min. As corrosões foram efetuadas nos tempos descritos sem paradas para limpeza dos resíduos nos canais. Os resultados confirmam que em uma corrosão direta a espessura final fica comprometida estando fora dos resultados esperados obtidos através da taxa de corrosão. Por exemplo, após uma corrosão em 1 minuto, obtivemos um canal com profundidade de 47,12 μm , sendo esperada uma profundidade de cerca de 60 μm aproximadamente através da taxa de corrosão obtida para a solução de HF + HCl (10:1).

Tabela 4.2 - Comparação das medidas de espessura em diferentes Microscópios.

T	M. Óptico	MEV
30 s	 <p>35 μm</p>	 <p>29.16 μm</p> <p>450x</p>
1 min	 <p>50 μm</p>	 <p>47.12 μm</p> <p>715x</p>
3 min	 <p>60 μm</p>	 <p>54.53 μm</p> <p>679x</p>

Na Figura 4.7, são mostrados os melhores resultados obtidos com as corrosões solução de HF diluída em água, HF puro e HF + HCl obtidas por MEV. As superfícies obtidas nas corrosões apresentaram pouca rugosidade, presente somente em alguns pontos esparsos ao longo dos canais e também nas paredes, como se pode observar nas figuras a seguir. As taxas de corrosão obtidas para as diferentes soluções podem ser mais bem classificadas como taxa de corrosão aparentes e pertinentes ao processo que foi efetuado, e não diretamente a taxa de corrosão do vidro 7059 para cada solução. Os próximos experimentos realizados e descritos buscam obter taxas pertinentes ao vidro em si, e não ao processo.

Na figura 4.7 a, está ilustrada a imagem do canal do tipo junção T, corroída em HF diluído em água; na Figura 4.7 b, a seção transversal de canais formando uma espiral, corroída em HF + HCl e em 4.7 c, observa-se também uma espiral corroída com HF puro.

Com essas soluções propostas inicialmente, pode-se obter ótimos resultados como observados nas micrografias, ou seja, canais com perfil isotrópico e com superfície uniforme. Entretanto, esses resultados foram obtidos com um processo de corrosão onde se efetuam paradas intermediárias para a realização da remoção dos resíduos. Nessas paradas foram realizadas lavagens com água deionizada para limpeza das estruturas, sendo o processo classificado como incômodo, já que para outros substratos a corrosão dá-se de forma direta e com resultados muito semelhantes. Dessa forma, procurou-se identificar os resíduos e estabelecer uma solução viável para o processo de produção dos microcanais.

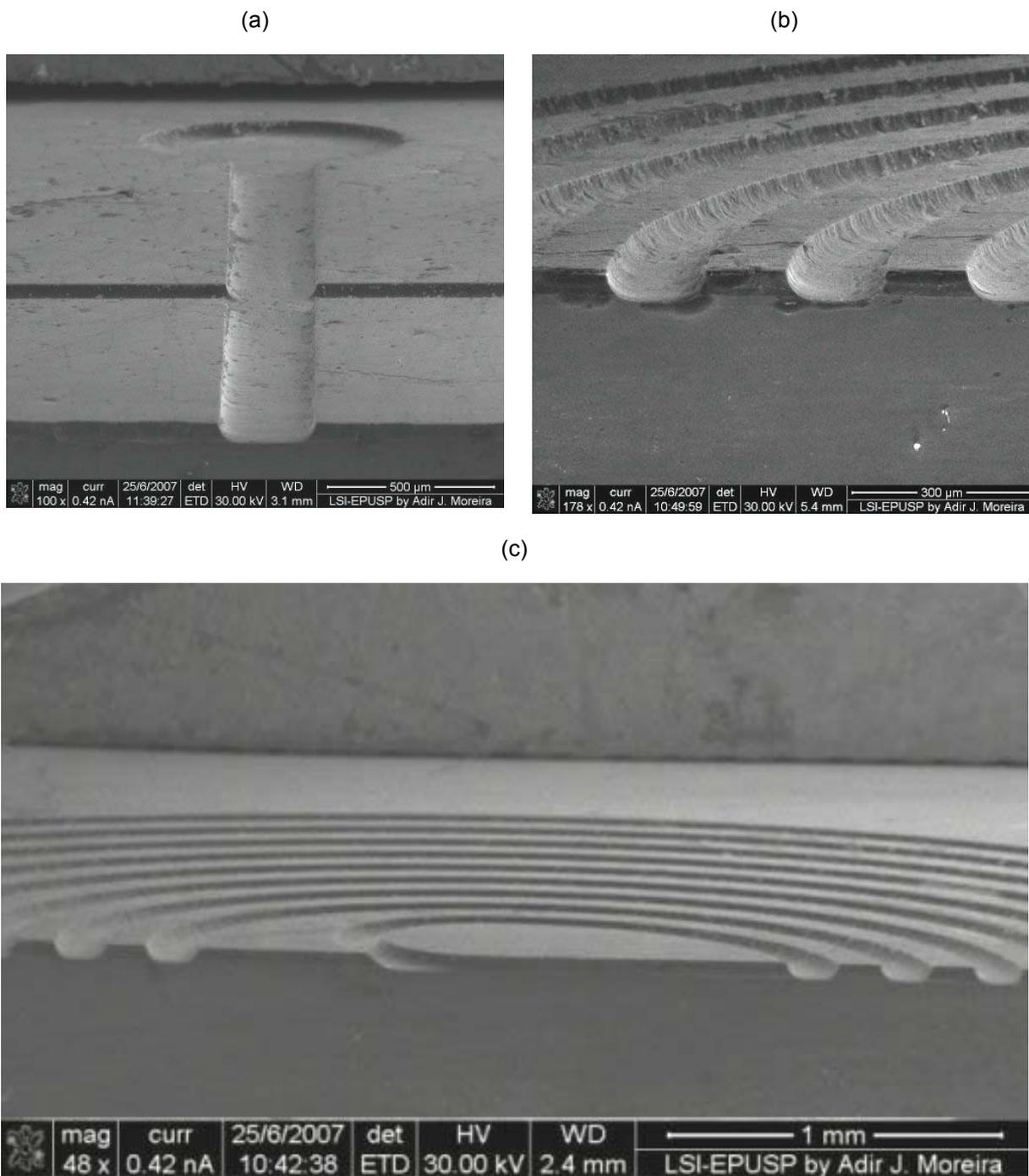


Figura 4.7 - Imagens dos microcanais em MEV: (a) canal do tipo junção T, corroída em HF diluído em água. (b) seção transversal de canais formando uma espiral, corroídas em HF + HCl. (c) espiral, corrosão em HF puro.

Para as medidas de EDS foi selecionada a solução de HF + H₂O, e em tempos diferentes: 6 e 20 min. As amostras de vidro foram corroídas nestes tempos e posteriormente colocadas em água DI para eliminação do ácido. Não foi efetuado nenhum procedimento de limpeza mais severo para evitar que os resíduos saíssem

dos microcanais. Além da imagem dos canais obstruídos, estão ilustrados na seqüência os gráficos retirados das medidas de EDS. Foram tomadas medidas nas regiões fora dos canais corroídos e nas regiões dos canais que estavam preenchidos com os resíduos.

Na Figura 4.8, verificam-se as imagens obtidas no tempo de 6 min de corrosão e observam-se os canais totalmente preenchidos pelo resíduo.

A seguir é ilustrada a seqüência de fotos obtidas para o tempo de corrosão de 20 minutos, Figura 4.9. Da mesma forma que na seqüência anterior pode-se averiguar que os canais estão completamente obstruídos, no entanto, a consistência dos resíduos apresenta-se mais espessa que nas imagens obtidas na corrosão de 6 minutos. Na figura anterior, nota-se na região do reservatório que a camada formada foi menos espessa, tanto que houve rachaduras mais evidentes, além disso, o material solta-se dos canais com maior facilidade. Nos testes de corrosão em 20 minutos, o resíduo observado demonstrou-se um pouco mais espesso.

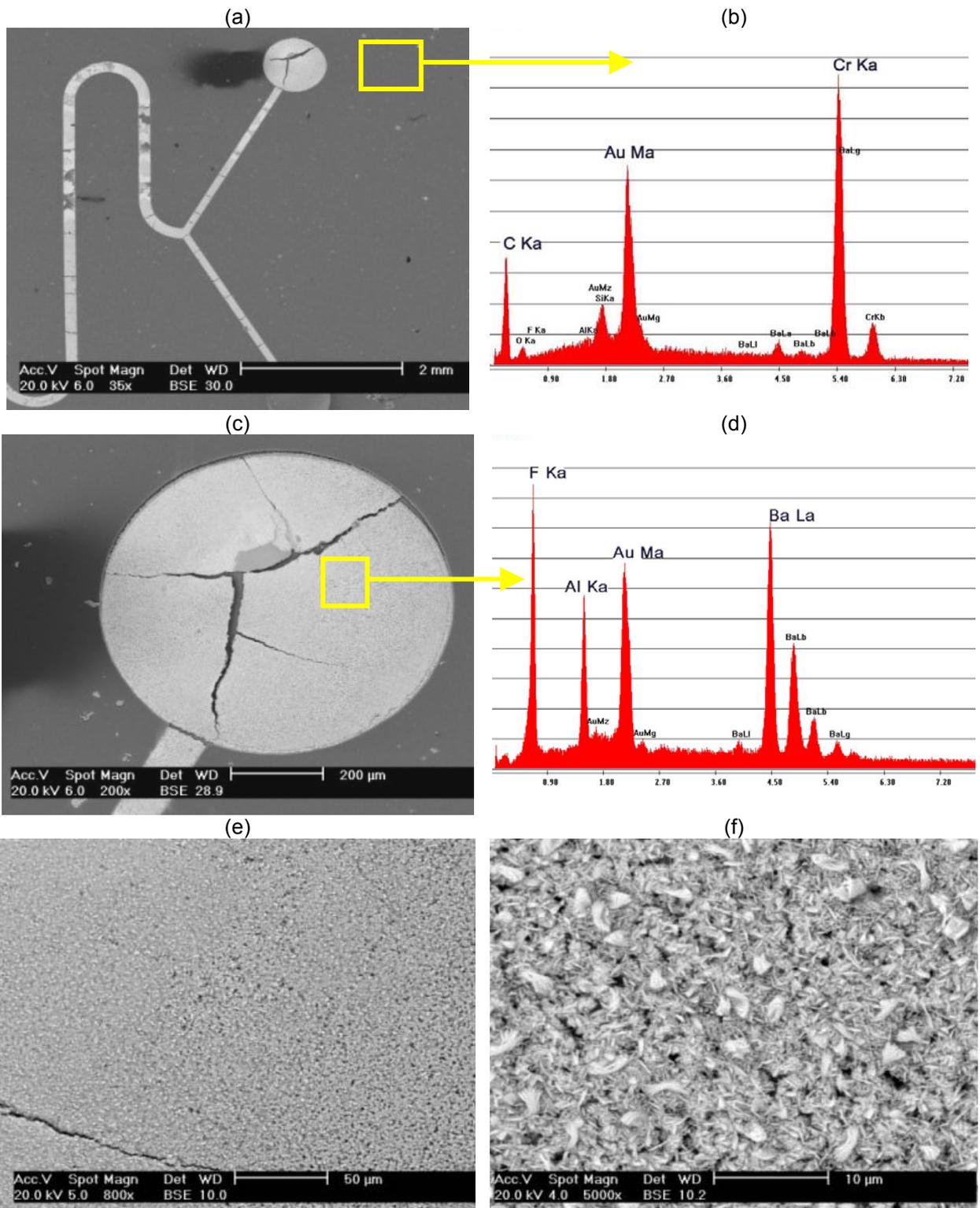


Figura 4.8 - Canais obstruídos obtidos em corrosão de 6 min : (a) Estrutura; (b) Medida de EDS fora do canal; (c) Região do Reservatório; (d) EDS na região do reservatório; (e) Resíduo Ampliado 800 x; (f) Resíduo ampliado 5000x.

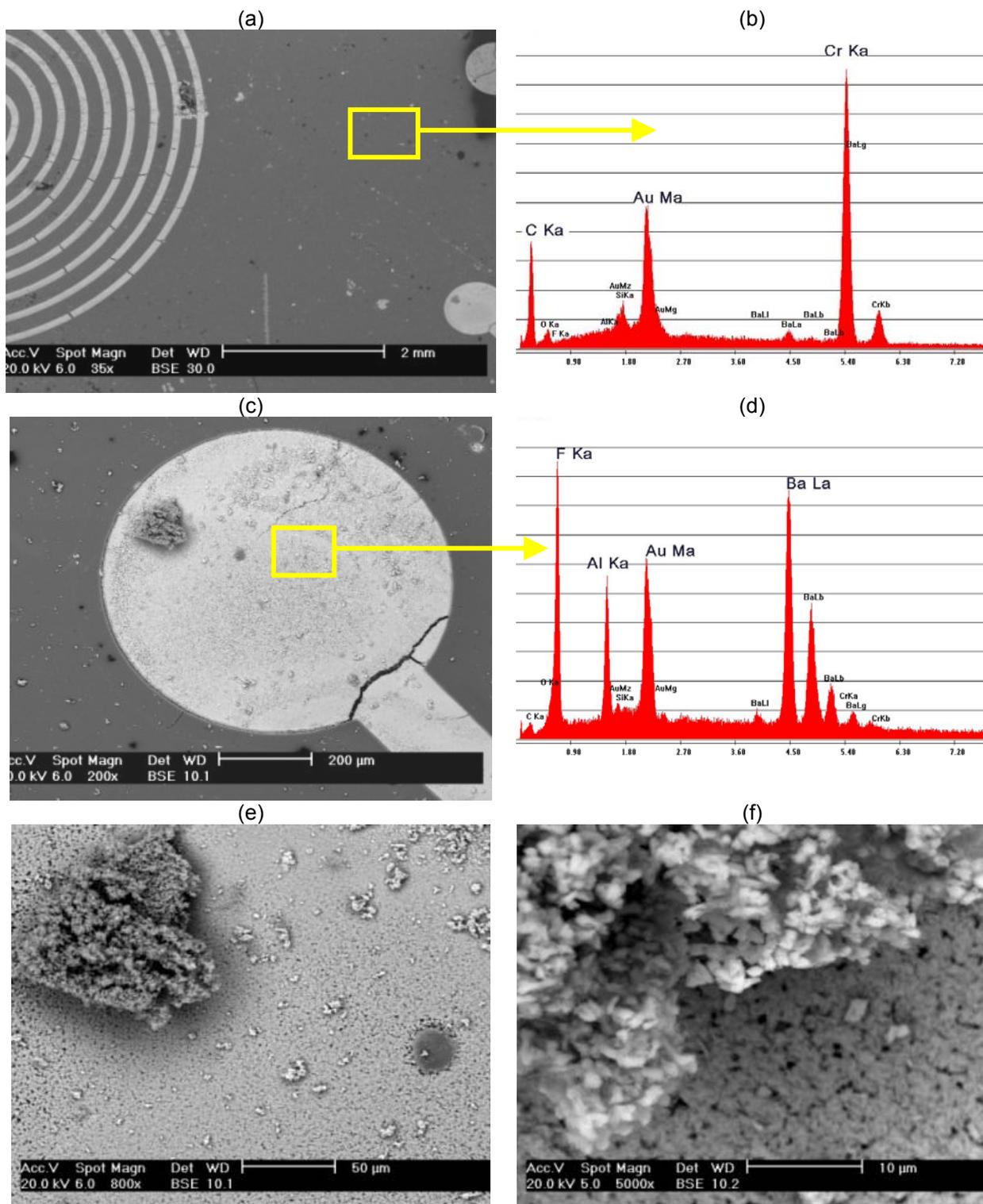


Figura 4.9 - Canais obstruídos obtidos em corrosão de 20 min: (a) Estrutura; (b) Medida de EDS fora do canal; (c) Região do Reservatório; (d) EDS na região do reservatório; (e) Resíduo Ampliado 800 x; (f) Resíduo ampliado 5000x.

Nos gráficos obtidos nas regiões fora dos canais observam-se em todos os tempos, picos de cromo e de carbono, elementos esperados para amostras submetidas à corrosão com estes materiais como mascaramento. Para os gráficos obtidos nas regiões dentro dos canais, nota-se que o maior pico é o de Flúor, oriundo do próprio ácido fluorídrico HF. Além disso, nota-se a presença de alumínio e bário em picos de maior relevância. Os resíduos possuem formato característico e cor esbranquiçada que foram também observados em outras oportunidades e também com soluções mais concentradas de HF.

Com estes resultados fica então evidente que o material formado dificulta o processo de corrosão devido à obstrução dos canais. Além disso, há locais onde partes do resíduo saem durante a corrosão o que ocasiona maior rugosidade na superfície, tendo regiões mais e menos corroídas. Pelas medidas de EDS observou-se que estes resíduos são formados basicamente por alumínio e bário, oriundos da própria composição do vidro e também de flúor, deixado pela solução de HF.

Para solucionar este problema, admitiu-se duas soluções com maior concentração de ácido clorídrico, conforme recomendado pela literatura ^[37]. Optou-se então pelo uso de uma solução diluída em água, visto que as soluções de HF puro são muito agressivas, e com maior concentração de HCl. Além disso, adotou-se intensa agitação magnética de forma a auxiliar no processo de remoção de resíduos. As soluções então adotadas foram HF + HCl + H₂O (1:1:3) e (1:2:3), sendo comparados dois experimentos: um com limpeza intermediária onde a cada tempo de corrosão foi intercalada, a cada 30 segundos, uma limpeza de 5 minutos em água DI; e uma sem limpeza, onde o vidro permaneceu corroendo durante certo período de forma direta sem interrupções. Os resultados são mostrados na Figura 4.10 a seguir:

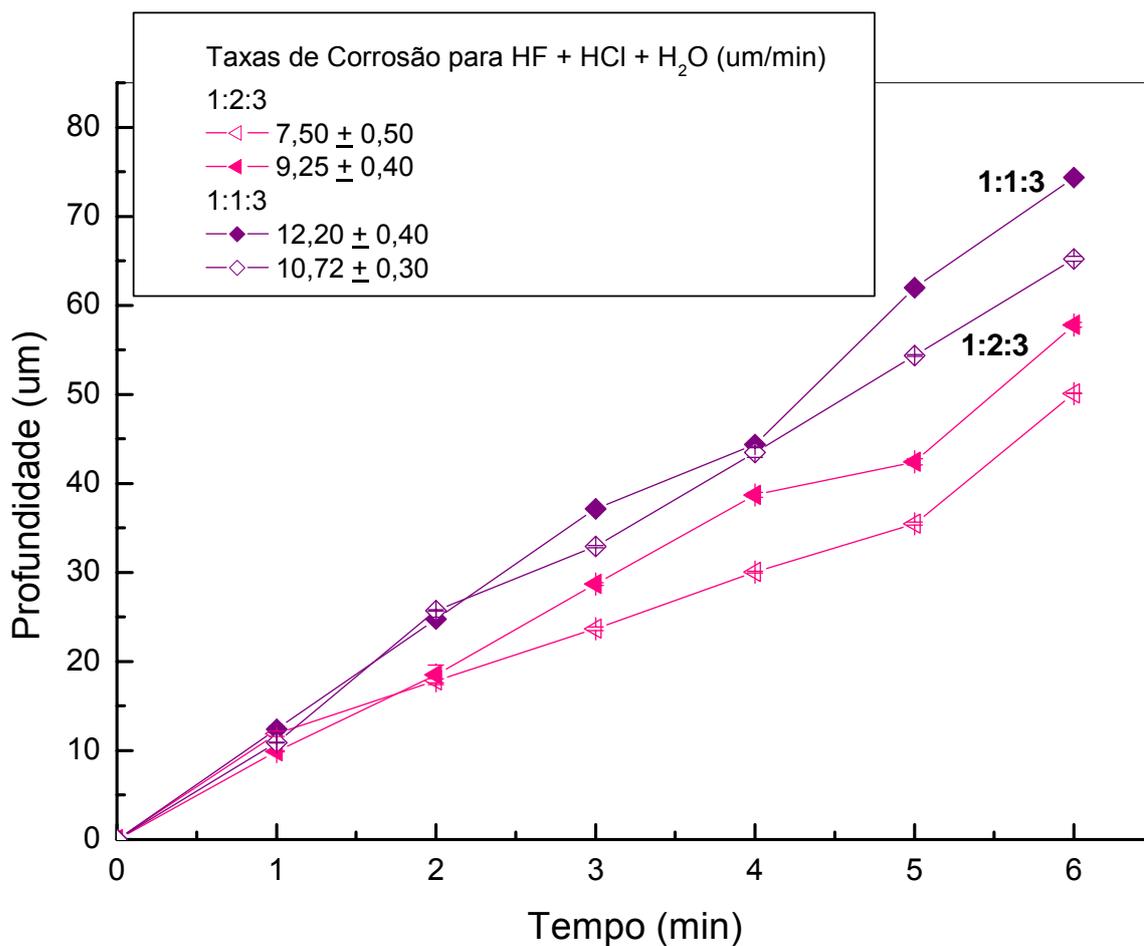


Figura 4.10 - Gráfico da Profundidade Corroída pelo Tempo para soluções de HF + HCl + H₂O (1:1:3) e (1:2:3)

O gráfico mostra que as soluções com maior concentração de HCl possuem taxas de corrosão relativamente altas, para a concentração de (1:1:3) encontramos a maior taxa de 12,20 $\mu\text{m}/\text{min}$ e para a concentração de (1:2:3), uma taxa de 9,25 $\mu\text{m}/\text{min}$. As maiores taxas foram observadas para o processo onde havia limpeza intermediária a cada 30 segundos, o que quer dizer que ainda houve formação de resíduos ao longo do processo de corrosão. No entanto, esses resíduos tornaram-se mais finos e em menor concentração, sendo encontrados em boa parte nas margens da estrutura do canal.

Além disso, observando as taxas de corrosão, pode-se perceber uma diferença de cerca 19 % entre os dois processos. Com essa diferença, pode-se optar pelo processo de corrosão sem limpeza intermediária, sem prejudicar de forma

relevante a eficiência do processo, e tendo ainda, superfícies dos canais com pouca rugosidade.

Na Figura 4.11 são apresentados dois exemplos das estruturas corroídas com a solução de HF + HCl + H₂O (1:2:3), com lavagem intermediária e sem lavagem onde pode-se observar melhor o ocorrido.

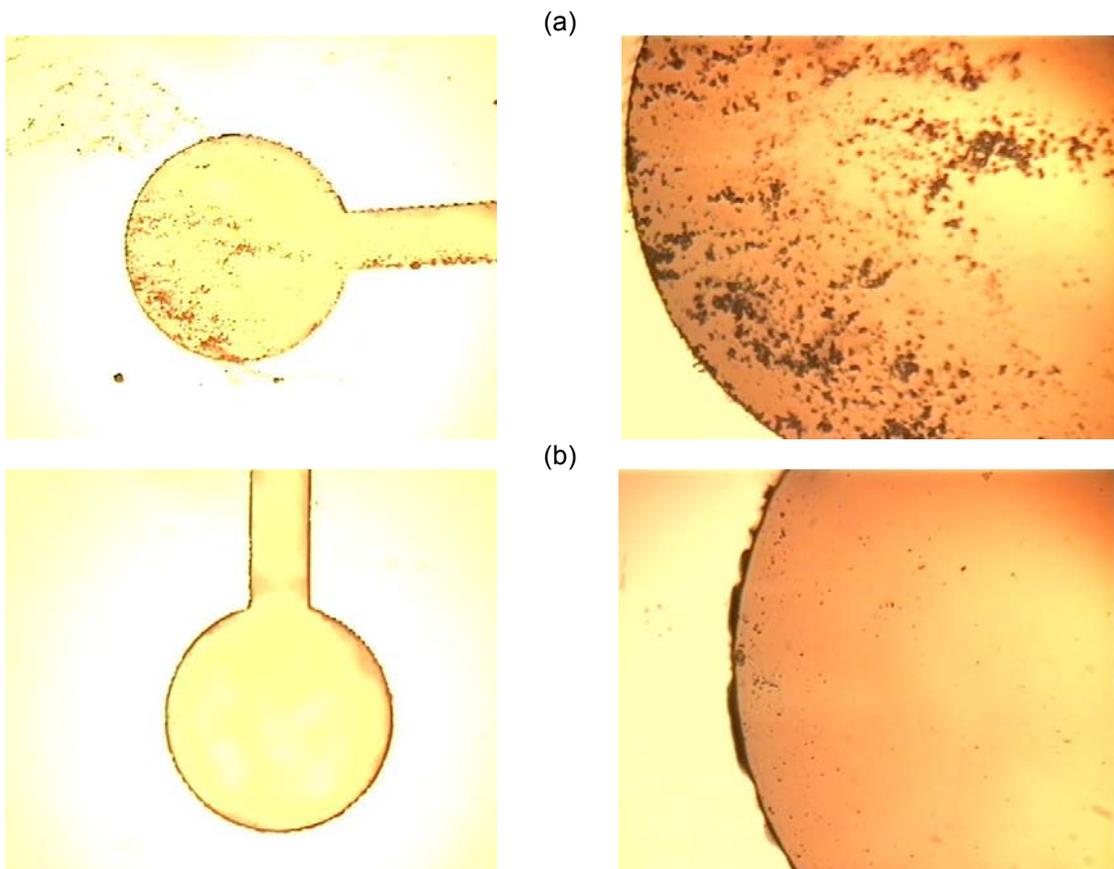


Figura 4.11 - Microcanais corroídos com solução de HF + HCl + H₂O (1:2:3): (a) estrutura corroída após 1 min, sem lavagem intermediária; (b) estrutura corroída após 1 min, com lavagem intermediária.

Na Figura 4.12 são apresentados os melhores resultados obtidos para o processo de corrosão, com imagens de MEV para estruturas com 45 μ m de profundidade.

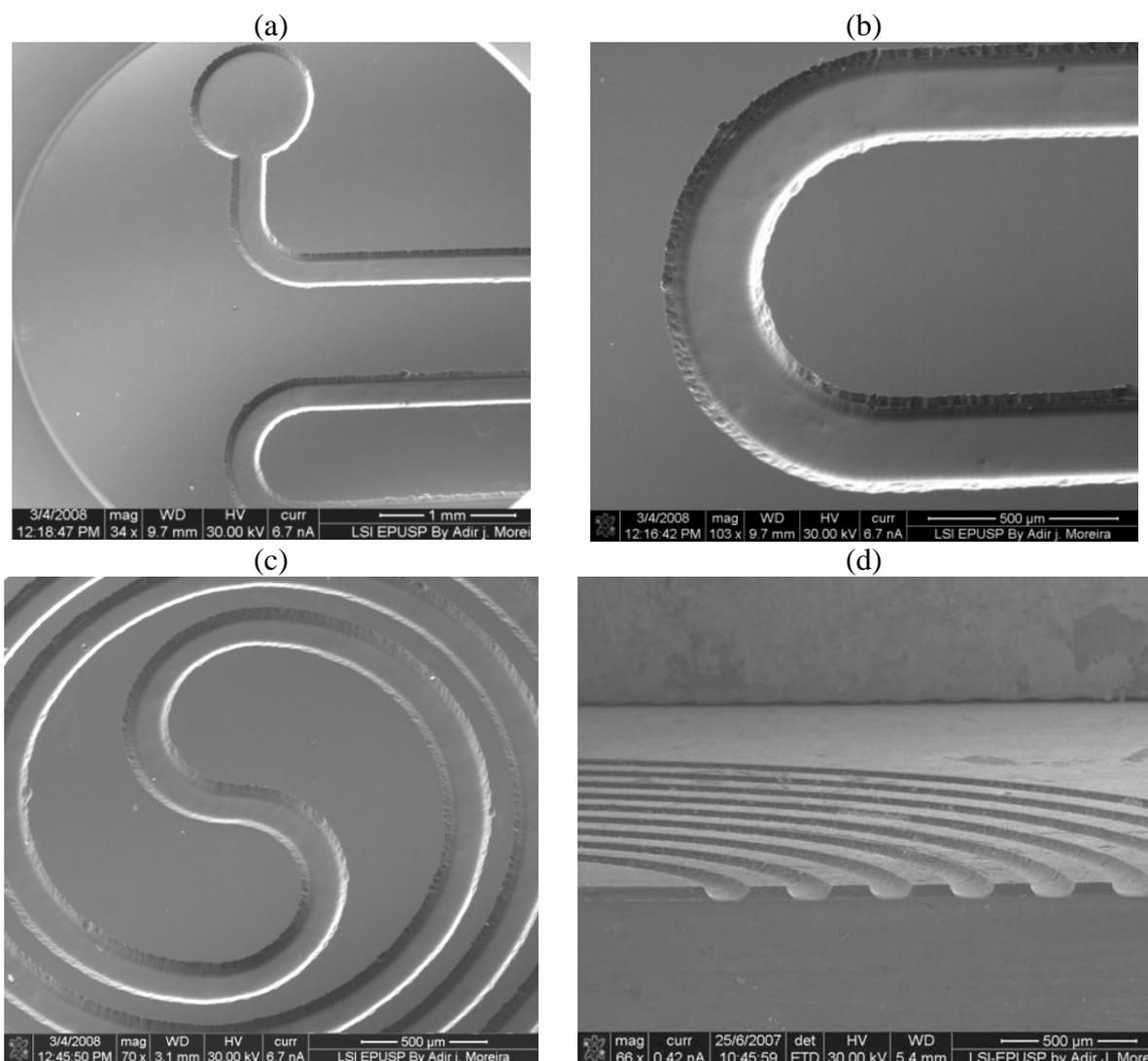


Figura 4.12 - Microcanais corroídos com solução de HF + HCl + H₂O (1:2:3): (a) e (b) serpentina, (c) e (d) detalhes da espiral.

Com a solução de maior concentração de HCl, obteve-se uma taxa de corrosão ligeiramente menor, entretanto muito próxima a ordem de uma dezena de microns por minuto, permitindo que se fabrique as estruturas num baixo tempo. Por exemplo, após 5 minutos de corrosão, temos canais com profundidades de 45 μm. Os canais obtidos também possuem perfil isotrópico, com boa uniformidade e com a garantia da redução da formação de resíduos.

4.2. Soldagem

No processo de soldagem direta dois parâmetros mostraram-se bastante críticos, o primeiro é o da limpeza e o segundo, a pressão. A planicidade da lâmina também é determinante neste processo, no entanto, o vidro 7059, por ser comumente utilizado em aplicações ópticas possui grande uniformidade, a qual não foi alterada durante a microfabricação. A soldagem direta pode ser aplicada também a diferentes vidros, pois conforme descrito anteriormente no Capítulo 2, não há a necessidade da utilização de vidros com características especiais, sendo a solda determinada por ligações Si - O - Si.

Inicialmente foram testadas lâminas lisas sem nenhuma estrutura e o que se observa é que a solda ocorre sem a necessidade da aplicação de grandes pressões. O uso de prendedores de papel garantiu a soldagem de lâminas lisas. A qualidade da solda foi avaliada quanto a porcentagem da área soldada, que pode ser avaliada pela presença de franjas de interferência, os Anéis de Newton. A presença dos anéis indica a existência de ar entre as duas lâminas de vidro, causada por alguma rugosidade ou presença de particulado na lâmina, impedindo a que a solda se complete. Na Figura 4.13 são apresentados os resultados obtidos para as lâminas lisas, sem nenhuma estrutura.

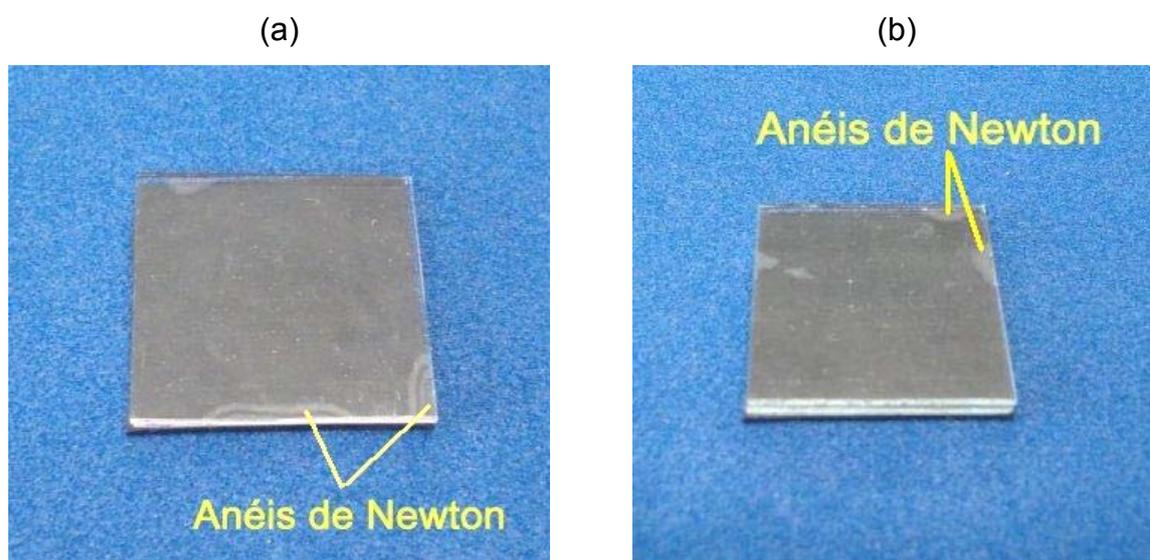


Figura 4.13 - Vidros soldados por soldagem direta

Na Figura 4.14 mostramos o resultado de testes efetuados com diferentes vidros do tipo borossilicato, um com o vidro Schott (em Fig. 4.14 (a)) de formato circular e outro com um vidro Pyrex da empresa Visex (em Fig. 4.14 (b)), ambos com cerca de 2 mm de espessura. Apesar dos pontos de falha indicados pela presença dos anéis de interferência, pode-se constatar a possibilidade de se efetuar a soldagem em vidros com menor qualidade que o Corning 7059. Além disso, importante ressaltar, que nesses casos não foram aplicados valores de pressões adequados, mantendo as lâminas unidas somente com prendedores de papel de uso simples.

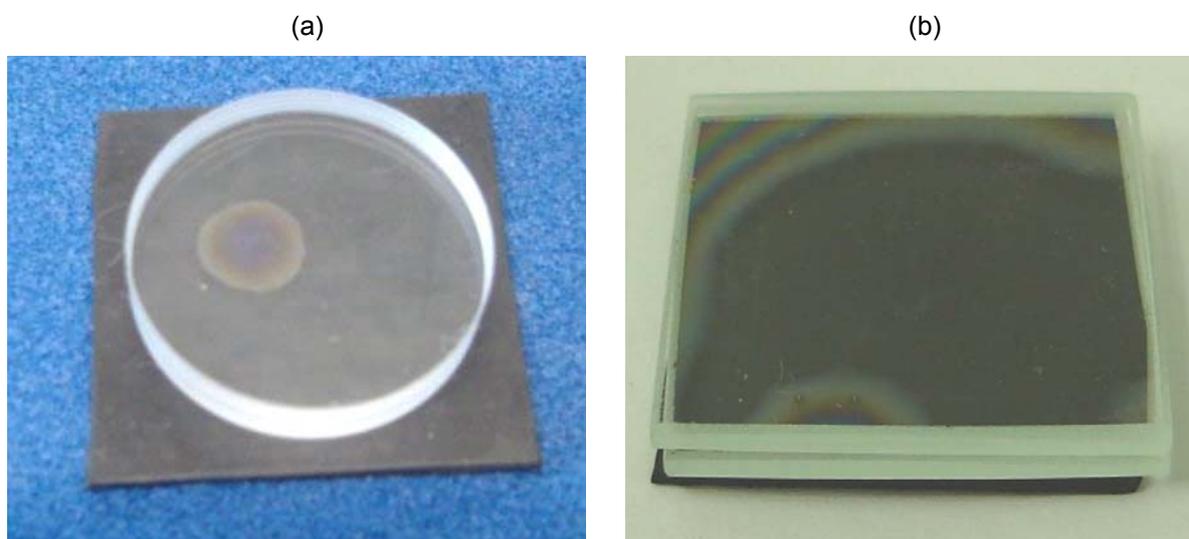
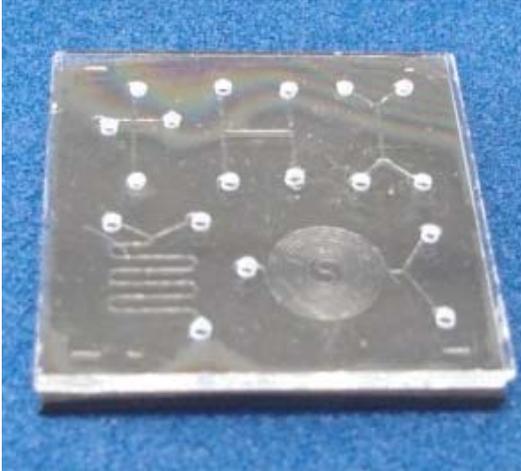
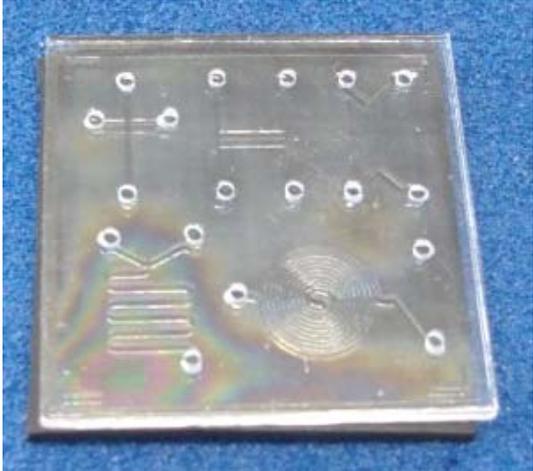
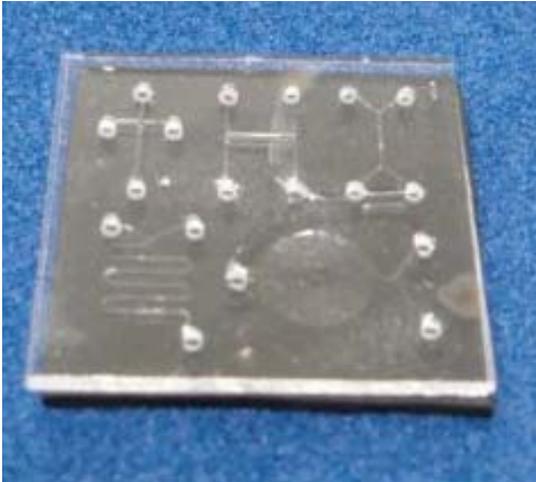


Figura 4.14 - lâminas de diferentes vidros soldadas: (a) Vidro Schott e (b) Vidro Pyrex

Para lâminas com microcanais já microusinados não é possível a soldagem completa sem a aplicação de pressão. Neste trabalho foram estudadas pressões nos valores de 0.1, 0.5 e 1.0 MPa, avaliando-se a porcentagem de área soldada em cada situação. Para a estimativa do percentual soldado, foram obtidas as imagens e com através delas, foi calculado o valor, dividindo-se a área da lâmina em 25 quadrados iguais de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ e observando-se o número de quadrados onde havia a presença dos anéis de interferência. Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos para cada valor de pressão e a porcentagem correspondente da área da superfície soldada.

Tabela 4.3 - Soldagem Direta do Vidro 7059 com aplicação de diferentes pressões

(%)	Lâminas Soldadas	
	0,1 MPa	
65 - 70		
	0,5 MPa	
95 - 100		
	1 MPa	
95 -100		

Para o menor valor de pressão aplicado pelo sistema de pressão, 0.1 MPa foi possível a obtenção de lâminas com cerca de 65 a 70% de suas áreas soldadas. Já para o valor de pressão de 0,5 MPa, observa-se um melhor aproveitamento, com cerca de 95 a 100 % da área da superfície soldada. Para o valor de 1 MPa, é possível obter-se boa parte da lâmina soldada, no entanto, o sistema de pressão desenvolvido para este trabalho possui limitações e não foi possível a obtenção da solda sem a perda da lâmina por rachaduras.

Ao longo dos testes com os sistemas completos não se observaram vazamentos laterais e as lâminas soldadas permaneceram unidas após diversos usos. Possui também, a vantagem de poder ser efetuado em qualquer tipo de vidro, o que não ocorre com soldagem anódica, por exemplo, e possui um processamento simples, não exigindo equipamentos complexos ou suprimentos de difícil aquisição.

No entanto, questões como limpeza e rugosidade interferem no processo. À respeito da limpeza das lâminas é imprescindível um grande controle, sendo recomendável que o processo seja efetuado em sala limpa. Em alguns experimentos, mesmo aplicando-se pressões adequadas, puderam-se obter falhas no processo, sendo possível, porém, separar as lâminas parcialmente soldadas e efetuar a soldagem novamente. Um exemplo é mostrado a seguir na Figura 4.15. No experimento, a lâmina foi submetida a uma pressão de 0,5 MPa, obtendo-se uma área soldada inferior aos 95 % estimados.



Figura 4.15 - Lâmina soldada com percentual inferior ao esperado

O processo de solda foi considerado adequado, sendo os microsistemas soldados, utilizados com sucesso como mostrado nas próximas seções. Conforme

discutido nesta seção, o processo possui limitações que podem ser melhoradas em trabalhos posteriores, como a implementação de um sistema de prensa mais adequado e que garanta a soldagem a pressões maiores sem a perda da lâmina. O alinhamento das lâminas, alinhando furos com os reservatórios dos microcanais, também era um fator crítico que foi melhorado ao longo do trabalho, no entanto, ainda oferece campo para devidos ajustes, como uso de pinos guia para auxiliar no alinhamento, entre outros.

4.3. Interconexão com Meio Externo

Os primeiros testes para a obtenção dos furos nos vidros foram alinhados manualmente e sem auxílio de equipamentos ópticos. O objetivo inicial era averiguar a capacidade de perfuração do vidro pelo uso das brocas odontológicas e também verificar o alinhamento possível. Para cada broca utilizada foram adquiridos tubos plásticos e agulhas de scalp com os diâmetros adequados. Na Figura 4.16 são mostrados os furos obtidos nesses experimentos iniciais (Fig. 4.16 (a)) e os respectivos tubos para cada furo (Fig. 4.16 (b)).

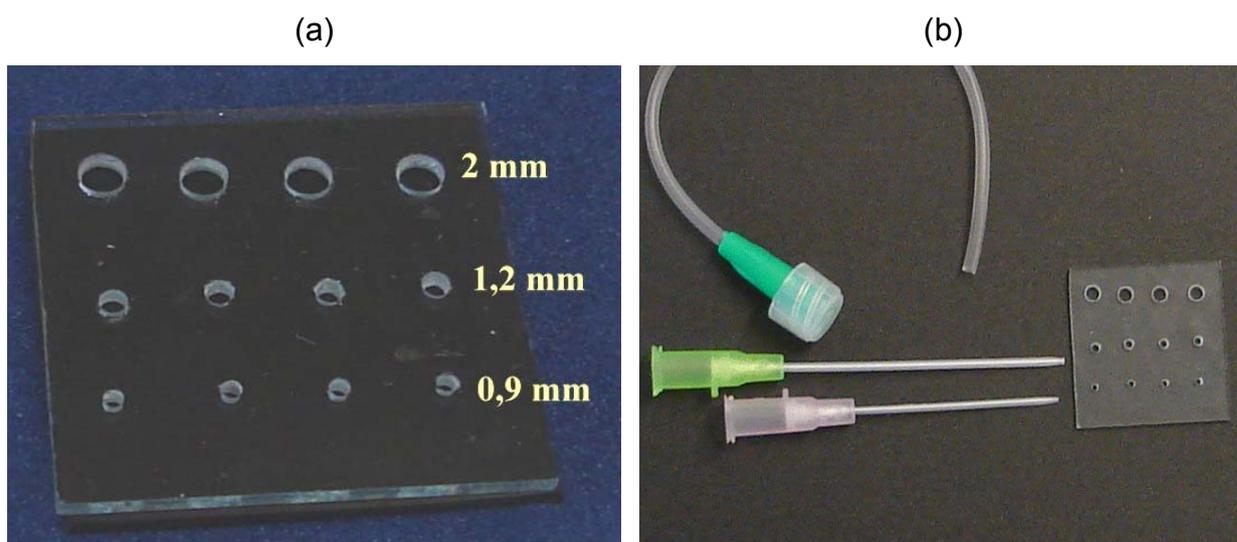


Figura 4.16 - Interconexão com meio externo : (a) Furos de Acesso de diferentes tamanhos e (b) Tubos para cada furo produzido.

Os primeiros resultados mostraram a viabilidade do uso das brocas odontológicas para perfuração, no entanto, para melhorar o alinhamento, foi implementado uma breve corrosão antes do processo de perfuração, de forma que as cavidades abertas pudessem auxiliar no guiamento inicial da broca. Para esta etapa, optou-se pelo uso de uma corrosão simples em solução BOE, durante 30 minutos, aprofundando cerca de 10 μm a região do furo, com o fotoresiste servindo como material de mascaramento. O fotoresiste, após o processo de corrosão é mantido, de forma a demarcar o local de perfuração e só retirado após o processo de furação. Esta abordagem auxiliou efetivamente o processo de perfuração dos vidros, mas como o processo de furação ainda era controlado manualmente, desalinhamentos típicos da ordem de 200 μm eram obtidos.

Esses problemas de desalinhamento foram corrigidos com o uso do sistema microposicionador controlado por computador e acompanhado via câmera CCD, o que permitiu um melhor alinhamento e um maior controle do processo como um todo, pois além da posição, o sistema microposicionador automático permite controlar força com que a furadeira é pressionada contra o substrato, o que no processo manual depende totalmente da habilidade do operador. Na Figura 4.17 é mostrada uma comparação entre os dois processos, sendo apresentado em (a) o resultado do processo manual e em (b) o resultado do processo mecanizado.

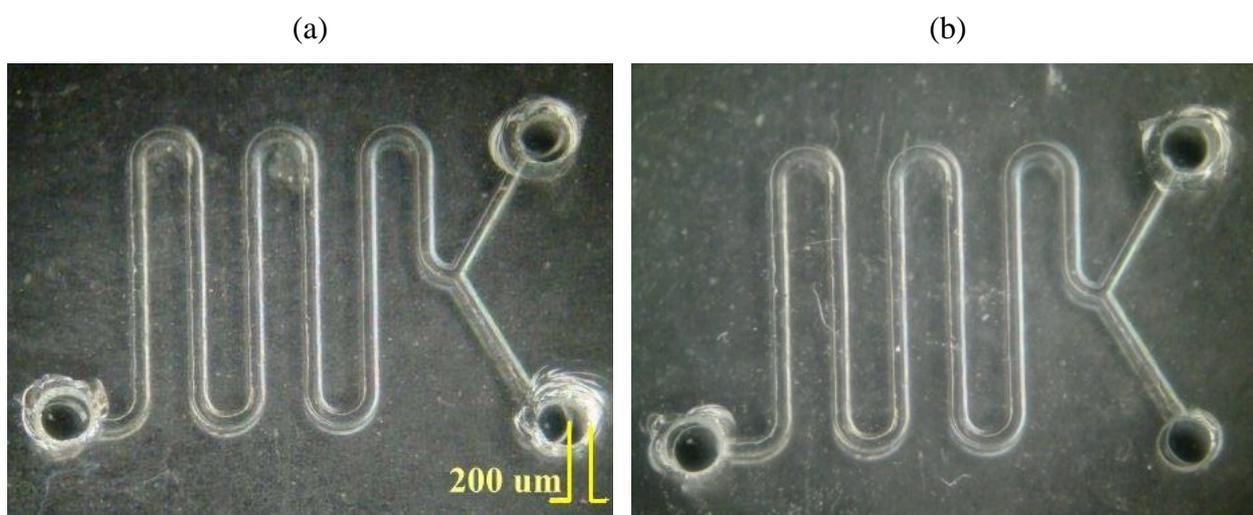


Figura 4.17 - Comparação entre os processo de perfuração: (a) processo manual e (b) processo mecanizado

Na Figura 4.18, pode-se ver com mais detalhe o desalinhamento nos processos manual e automatizado. Em todas essas imagens, a broca utilizada foi a de menor diâmetro (0,9 mm, broca 1011).

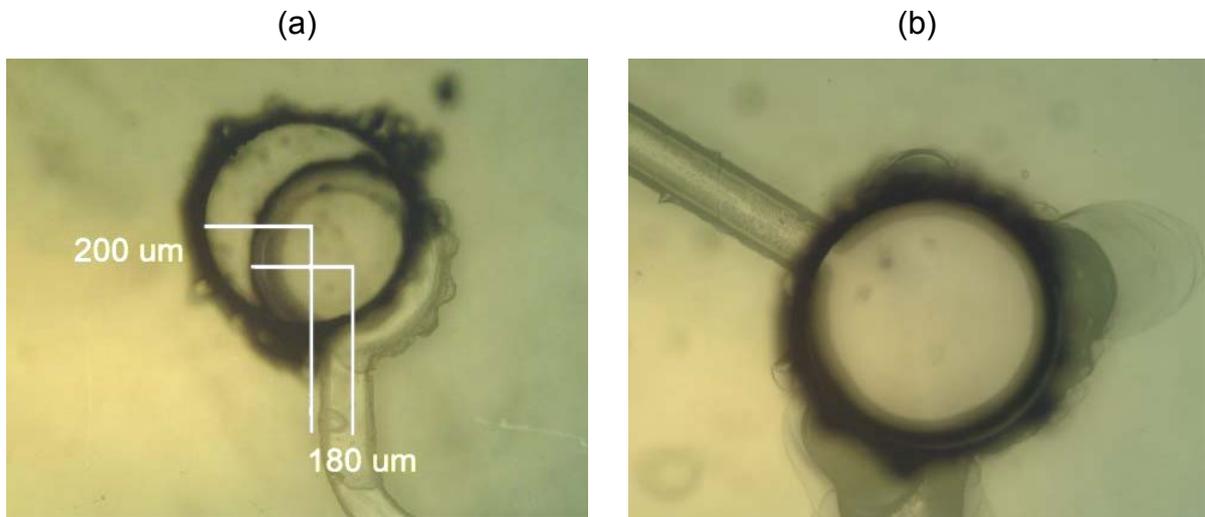


Figura 4.18 Imagem dos furos obtidos: (a) processo manual, com desalinhamento típico de 200 μm e (b) processo controlado por computador.

Os furos também foram avaliados através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, e os melhores resultados são apresentados na figura 4.19, sendo mostrados dois resultados: um furo com formato cônico em Fig. 4.19 (a), onde a broca não atravessou totalmente o vidro e em 4.19 (b), e um furo onde a broca atravessou totalmente o vidro. Pelas imagens observa-se que os furos obtidos possuem pequenas fissuras em seu em torno, mas estas podem ser reduzidas pelo melhor controle da velocidade com que broca perfura o substrato de vidro. Os melhores resultados, utilizando-se o sistema microposicionador, foram obtidos com a menor velocidade do sistema, ou seja, subindo o substrato de vidro a uma velocidade de 1 $\mu\text{m/s}$. Essas fissuras, no entanto, não atrapalharam o processo de soldagem direta utilizada para o encapsulamento dos sistemas de microcanais, visto que a área de contato disponível é muito grande comparado com os furos produzidos e suas fissuras.

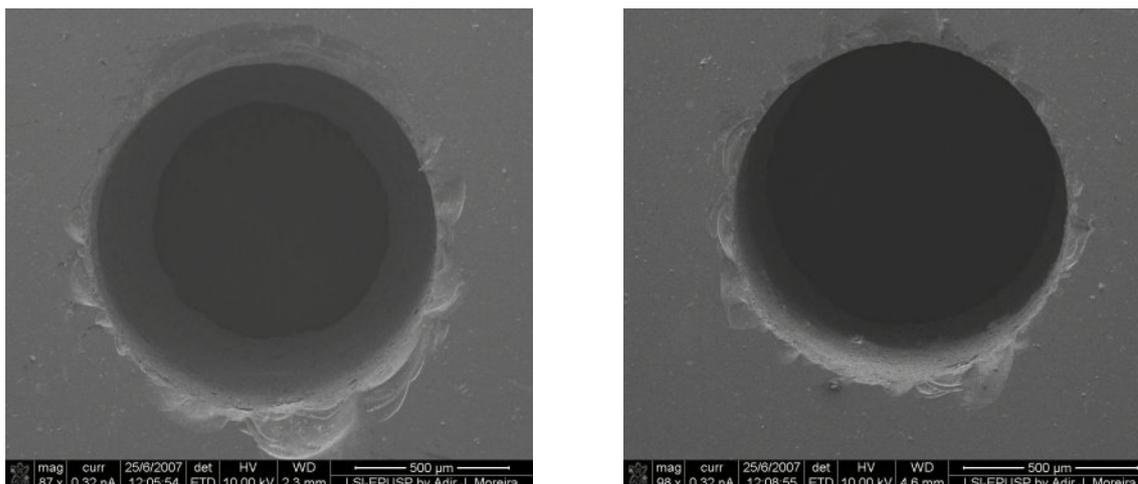


Figura 4.19 - Furos obtidos com broca odontológica: (a) formato cônico e (b) formato cúbico

Além das fissuras, podem ocorrer ao redor dos furos falhas por aquecimento, conforme pode-se ver na Figura 4.20. Estas falhas podem ser evitadas pelo uso de água para refrigeração durante o processo de furação e também pelo uso de pó de quartzo. Ambos permitem um melhor resfriamento da broca ao longo do processo, além disso, o controle da força com que se perfura o vidro também é imprescindível, para que a broca não penetre rápido demais e cause a fusão do vidro na região ao redor do furo. Com o método manual esse tipo de falha é mais comum de acontecer, já que a força com que se utiliza a furadeira é controlada pelo operador. O processo computarizado, por outro lado, evita em grande medida a ocorrência deste fenômeno, além de garantir uma maior reprodutibilidade do processo de furação.

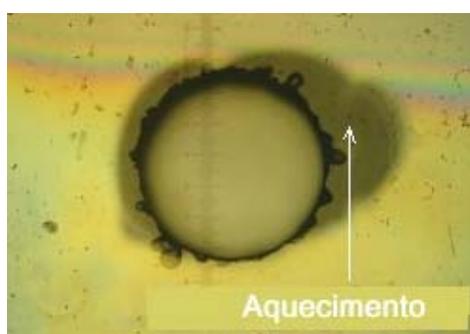


Figura 4.20 - Furo com falha ocasionada por aquecimento

Após a produção dos furos, estes devem ser conectados a tubos para o acesso dos líquidos. Uma primeira opção foi a utilização das agulhas de scalp

dobradas e cateteres colados diretamente aos furos dos vidros com a resina epóxi. No entanto, esse método direto não facilitava uma nova colagem caso a agulha saísse após um certo tempo de uso, e em muitos casos ocorria o bloqueio dos furos e dos canais pelo uso repetido da resina. Esse problema foi solucionado pelo uso de tubos termorretráteis, comumente empregados para o encapsulamento de fios de cobre, os quais funcionam como “o-rings” em torno das agulhas. Essa solução permitiu o uso da resina evitando obstruções dos furos e dos canais, e ainda permite a troca das agulhas com facilidade. Na Figura 4.21 são apresentados sistemas completos com o uso de tubos de uso em medicina como interconexão com o meio externo.

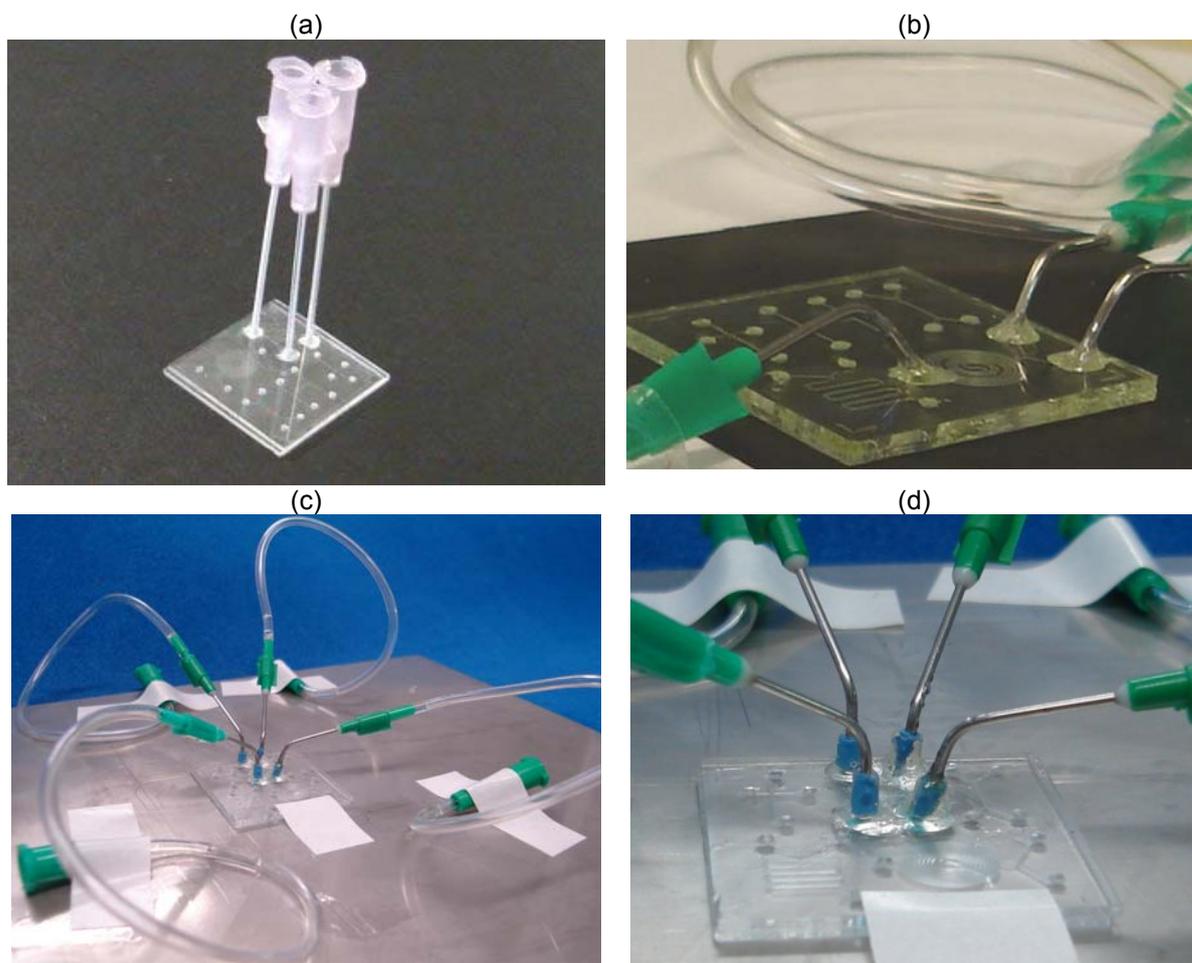


Figura 4.21 - Sistemas completos com tubos de acesso: (a) uso de cateteres e (b) uso de agulhas de scalp colados com epóxi diretamente, (c) e (d) uso de agulhas de scalp com o-rings.

4.4. Sistemas Completos

O processo de fabricação permitiu a construção de sistemas microfluidicos encapsulados e com interconexão com meio externo, sendo que estes tubos de conexão possuem compatibilidade com materiais de uso biológico, fator que pode ser interessante para projetos que envolvam fluidos dessa categoria. Inicialmente, os sistemas construídos foram avaliados quanto ao seu funcionamento mais simples que corresponde a passagem de fluidos em seus canais. Os sistemas completos foram avaliados visualmente no microscópio óptico, permitindo-se a passagem de fluxo de água DI em seus microcanais.

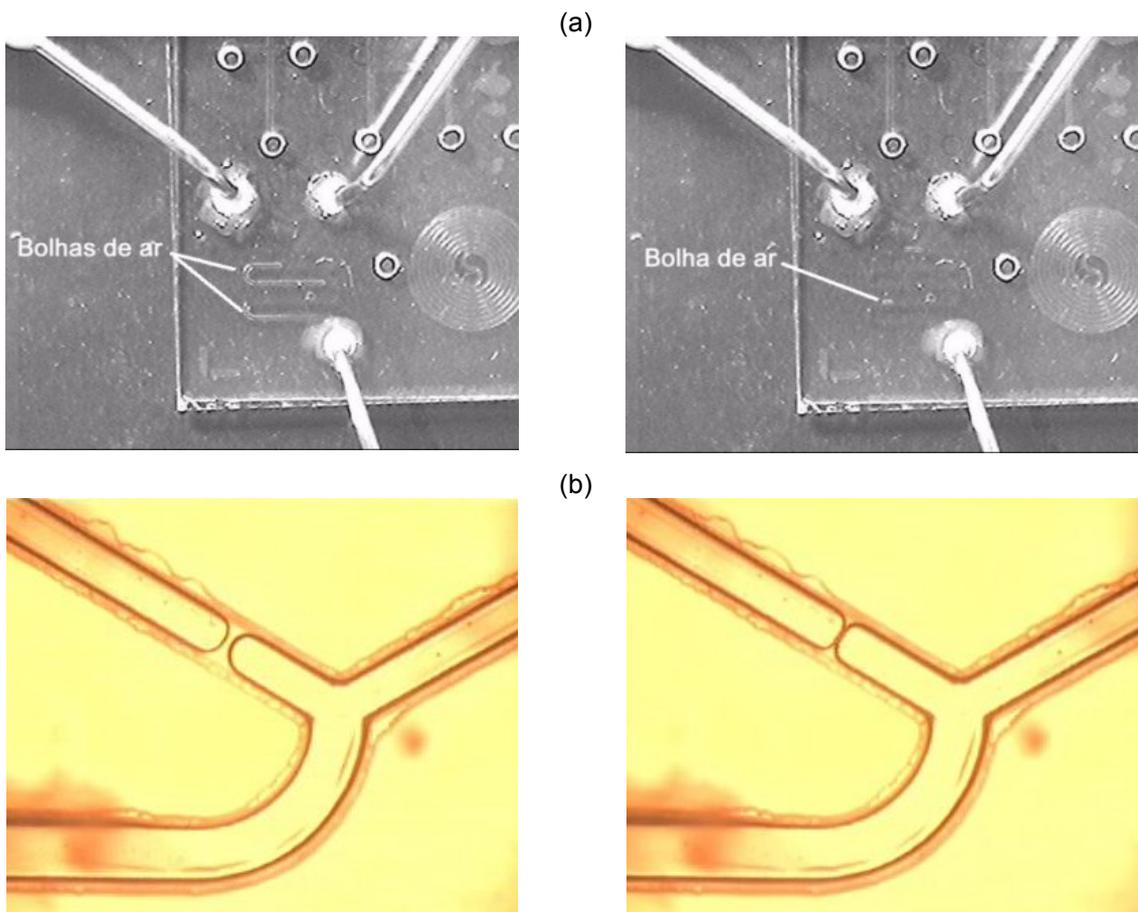


Figura 4.22 - Sistemas microfluidicos completos: (a) imagens com câmera CCD;(b) imagens com auxílio de microscópio óptico.

Na Figura 4.22 são apresentadas as primeiras imagens obtidas com câmera CCD para os sistemas de microcanais completos. Na Fig. 4.22 (a) são mostradas imagens retiradas de filmagens realizadas exclusivamente com a câmera CCD, e em Fig 4.22 (b) são apresentados imagens obtidas com o auxílio do microscópio com aumento de 10 vezes. Nesta figura são mostradas imagens com a primeira opção de montagem sem o uso de o-rings. Com essa montagem, conforme discutido anteriormente, é possível confeccionar os sistemas, entretanto existe uma certa dificuldade na eventual troca das agulhas. As imagens mostram um fluxo de água com a presença de bolhas de ar.

Utilizando esses canais, foram realizados experimentos a fim de se estimar o valor do Número de Reynolds e assim, determinar o comportamento dos líquidos dentro dos canais. Nos experimentos em questão, foi utilizada uma estrutura em formato H, na qual os canais têm uma profundidade de 50 μm e largura de 100 μm . Durante um período fixo de tempo, foi medido o volume preenchido da seringa de insulina utilizada (26G - 1ml), determinando-se então a taxa de fluxo volumétrico (Q). Obtendo-se o valor de Q, calculou-se a velocidade do escoamento do líquido (U), sabendo-se que o canal possui uma profundidade de 50 μm e perfil semicircular. Com o valor de U, calcula-se então o número de Reynolds para água passando nos canais. Para a água em temperatura ambiente utilizamos uma densidade absoluta $\rho = 997,0 \text{ kg/m}^3$ e viscosidade $\mu = 1,002 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$. A bomba peristáltica possui velocidade que varia de 1 a 6 rpm, fornecendo uma taxa de fluxo variando de 0,06 a 0,36 ml/min.

Na Tabela 4.4 são indicados os valores de volume de líquido que atravessaram o canal num período fixo de 3 minutos. Para obtenção do volume foram conectadas duas seringas, uma em cada saída do Filtro H, sendo que cada seringa comporta um volume total de líquidos de 1 ml. Essas seringas são graduadas, dessa forma, após o período de tempo fixado foram anotados os valores de divisão preenchidos na seringa. A graduação da seringa de insulina vai de 0 a 100, e após anotado o número de divisões preenchida pelo líquido, através de uma regra de tre simples obtém-se o valor do volume de líquido. Esses volumes de líquido foram registrados para as velocidades da bomba peristáltica de 1, 3 e 6 rpm.

Tabela 4.4 – Volume Total Líquido obtido num período fixo de 3 minutos

Velocidade da Bomba (rpm)	N.º de Divisões da Seringa	Volume (ml)
1	11 ± 0,5	0,11
3	21 ± 1	0,21
6	61 ± 1	0,61

Para simplificar os cálculos, a unidade de volume líquido foi transformada de ml para μl , para então se efetuar os cálculos do Número de Reynolds. A Tabela 4.5 mostra os resultados do Número de Reynolds obtidos para os testes realizados com as três velocidades da bomba peristáltica.

Tabela 4.5 - Número de Reynolds para as diferentes velocidades da bomba peristáltica

Velocidade da Bomba (rpm)	Q = V/t ($\mu\text{l/s}$)	Us = Q/A ($\mu\text{m/s}$)	Número de Reynolds Re
1	0,60	0,1528	9,30
3	1	0,2547	17,5
6	3	0,7641	53,5

Para valores de Re menores que 2000 temos fluidos operando em regime laminar, sendo assim, pode-se concluir através dos valores obtidos na Tabela 4.5 que as estruturas fabricadas operam dentro desse regime, já que todos os microcanais fabricados têm profundidades de no máximo, algumas centenas de micrometros. Para outros fluidos, como óleo, glicerina entre outros, com viscosidade superior à da água ($\mu = 1,002 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$), esperam-se valores de Re ainda menores, dessa forma, obtendo também comportamento tipicamente laminar.

Para as outras estruturas os valores do número de Reynolds continuam sendo da ordem de algumas dezenas ou no máximo centenas de micrômetros, permanecendo ainda assim em regime de fluxo laminar. Isso se deve às dimensões dos canais propostos nesse trabalho.

Com a utilização de anilinas de cores diferentes funcionando como traçadores foi possível observar o comportamento dos líquidos dentro de cada estrutura, sendo possível confirmar algumas características do fluxo laminar. Um exemplo é a passagem de dois líquidos pelo mesmo canal, sem a ocorrência de mistura. Na Figura 4.23 é mostrada a estrutura filtro H funcionando com anilinas de cores vermelha e azul.

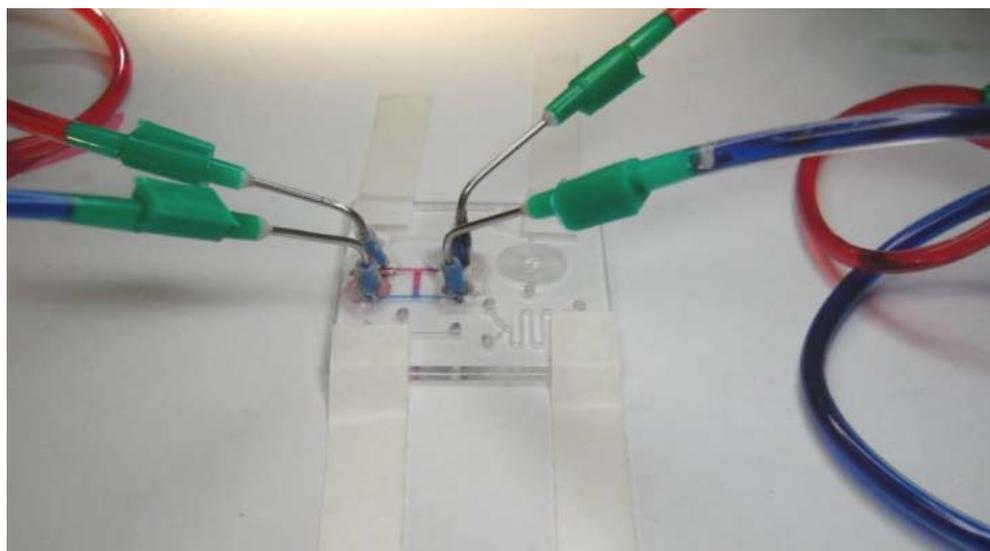


Figura 4.23 - Filtro – H em funcionamento com solução aquosa de anilina de duas cores diferentes.

Essa mesma estrutura foi avaliada com a utilização de microscópio óptico em diferentes aumentos para se acompanhar o comportamento dos líquidos, variando-se a velocidade da bomba peristáltica. Na Figura 4.24 são apresentados diversos momentos da estrutura filtro H, com a menor velocidade de rotação em 1 rpm e visto no aumento de 1,0 x do microscópio óptico Nikon. A entrada dos líquidos efetuou-se do lado esquerdo e a saída dos líquidos do lado direito considerando a posição das imagens. Para a condição de velocidade da bomba peristáltica de 1 rpm, sabemos que o volume que passa por segundo nos canais é de 0,60 μl .

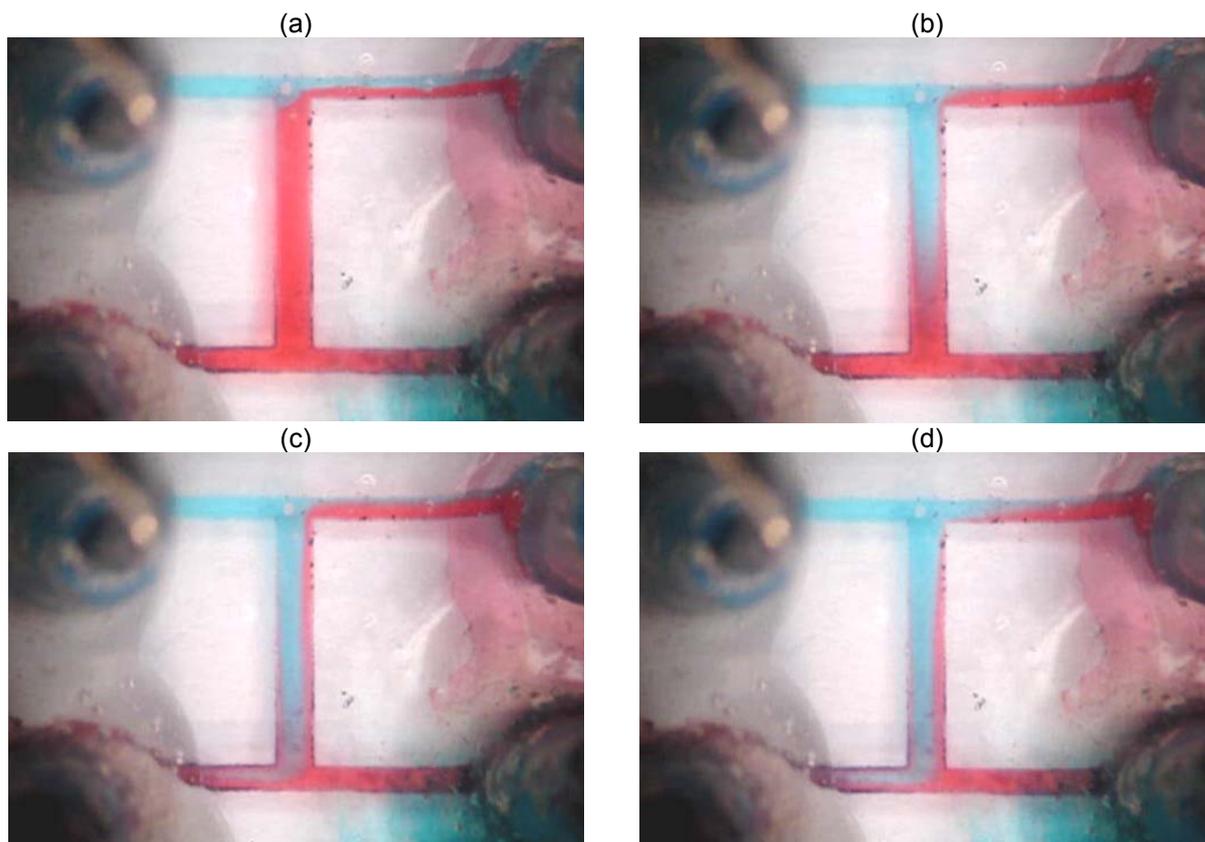


Figura 4.14 - Filtro H operando em uma velocidade da bomba peristáltica de 1 rpm.

Pode-se notar pelas imagens anteriores que os dois líquidos não se misturam de forma relevante, apresentando pequenas mudanças de cor que ficarão mais perceptíveis nas imagens seguintes em maior aumento. Estas mudanças de cor estão associadas ao fato de os dois líquidos serem introduzidos nos microcanais pela bomba peristáltica, ou seja, são submetidos a uma pressão que varia periodicamente com o tempo e, portanto, o fluxo de líquidos nos microcanais não é constante. É por isso que na Fig.4.25 vemos a tinta azul invadindo a entrada do fluxo de tinta vermelho. Assim, é durante essa perturbação momentânea que aparecem as regiões de mistura. Para velocidades maiores da bomba, ocorre o mesmo efeito, entretanto de forma muito mais rápida e por isso difícil de ser registrada. Na figura 4.25 são apresentadas imagens da mesma estrutura num aumento do microscópio de 3 x.

Na figura 4.25 (a) observa-se o momento inicial, onde as duas tintas passam lado a lado sem se misturarem, já em (b) é possível observar maior alteração de cor, indicando maior percentual de mistura, causado pelo movimento peristáltico. Já em

(c) pode-se observar uma linha tênue de mistura, indicando difusão entre as duas cores.

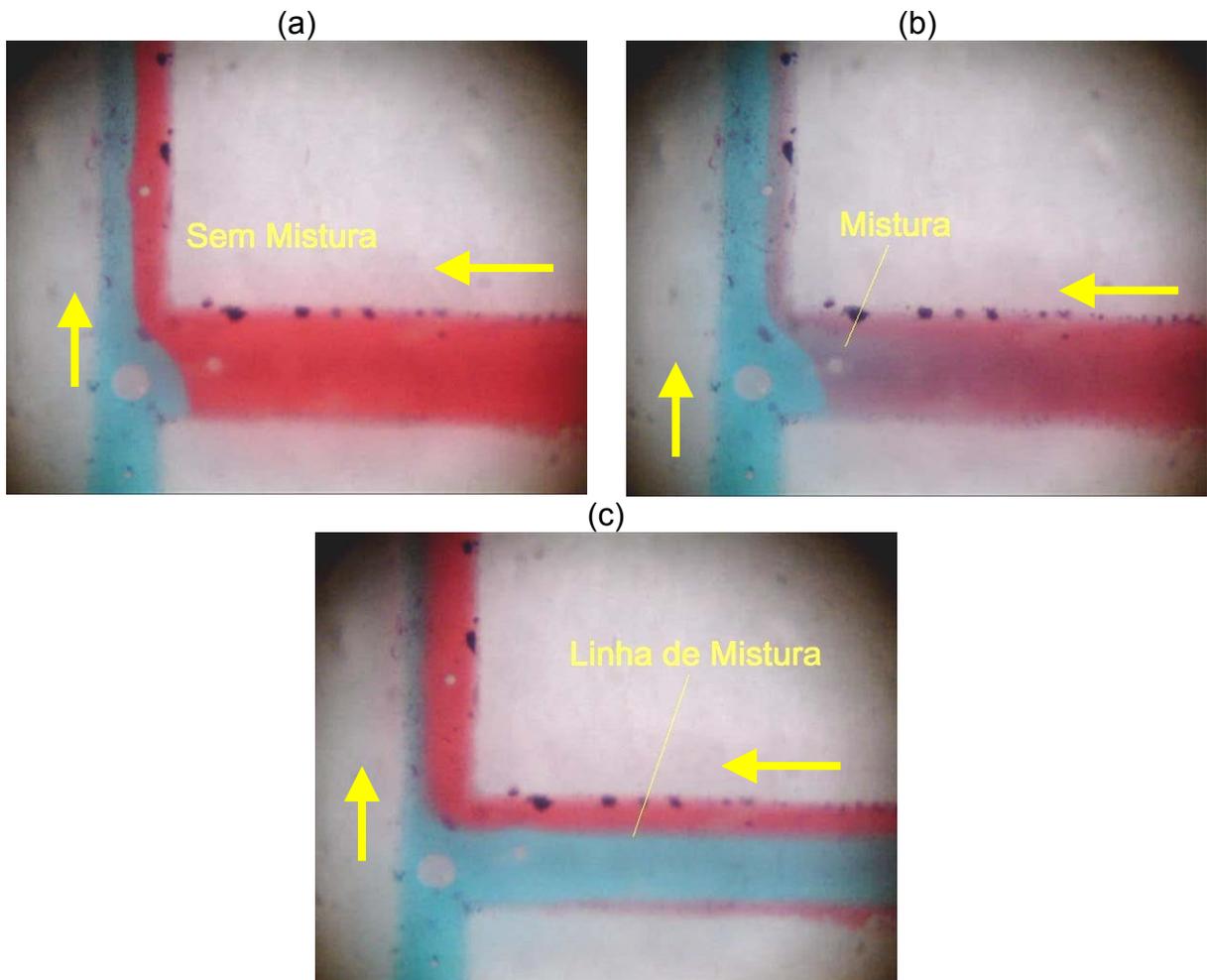


Figura 4.25 - Imagens obtidas do Filtro H com microscópio óptico com aumento de 3x para dois líquidos fluindo pelo mesmo canal. Em (a) não há região de mistura dos líquidos, (b) mistura e em (c) linha tênue indicando mistura. As setas em amarelo indicam o sentido do fluxo.

Na figura 4.26, são apresentados os resultados de testes realizados com a estrutura de formato Y, e canal com uma profundidade de 50 μm . Para estes testes também foi utilizado a menor velocidade da bomba peristáltica, sendo esta 1 rpm. Em (a) observa-se a montagem completa, sistema com tubos interconectados; em (b) é mostrado a imagem do funcionamento desta estrutura, sendo duas cores de entrada, verde e azul. A imagem foi obtida com microscópio óptico com aumento de 1 vez. Em (c) e (d), a mesma estrutura pode ser visualizada com um aumento de 2 vezes obtido pelo microscópio em momentos distintos.

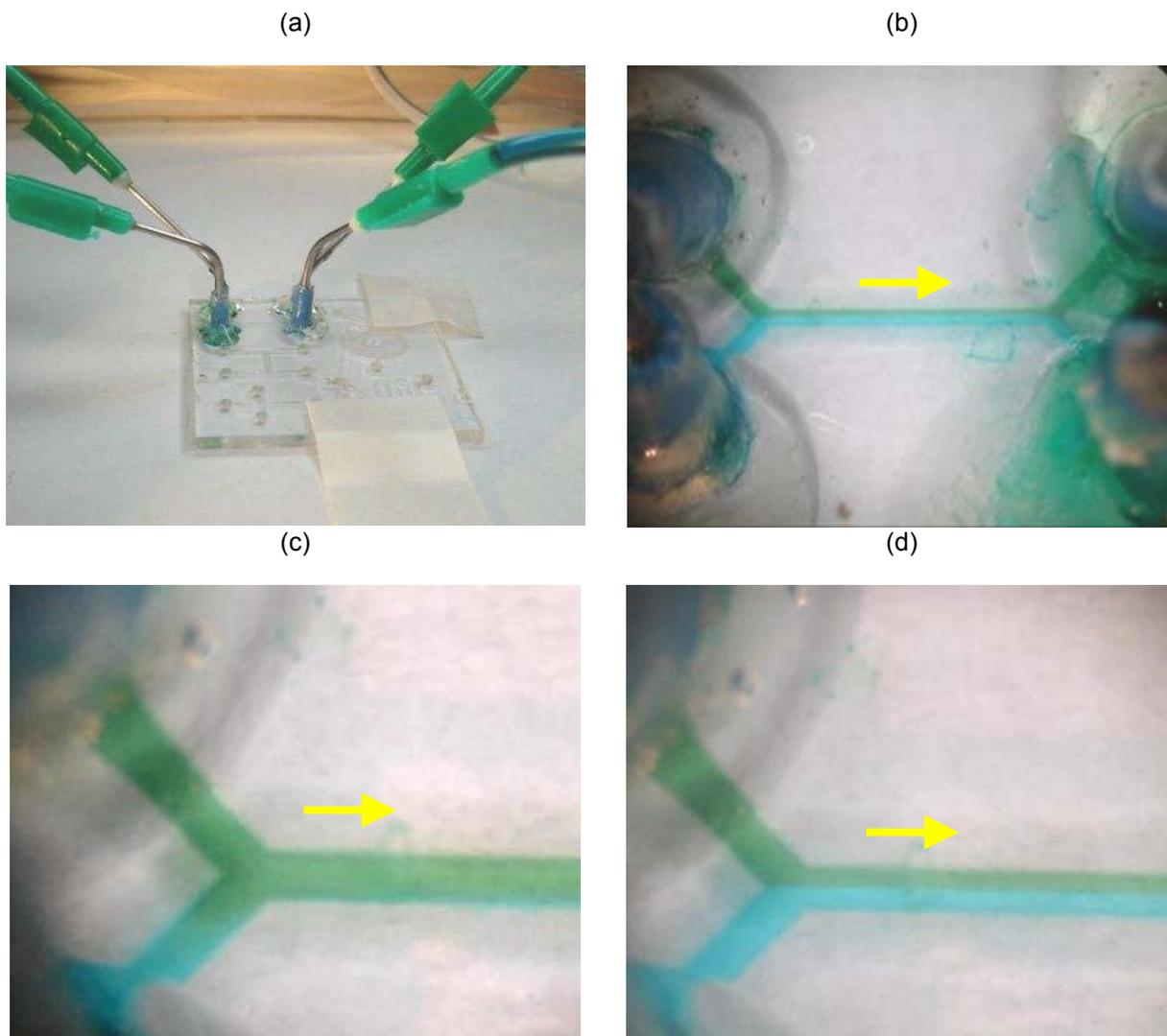


Figura 4.26 - Estrutura com Formato –Y: (a) estrutura em funcionamento, (b) imagem obtida através de microscópio óptico com aumento de 1x, (c) e (d) destaque para a junção Y, imagem com aumento de 2x. As setas em amarelo indicam o sentido do fluxo.

As imagens obtidas mostram os dois fluxos, verde e azul, entrando e saindo do sistema, percorrendo toda estrutura sem nenhum ponto de mistura. Através dessas imagens, pode-se inferir o comportamento laminar desses fluxos passando dentro do canal, tal qual o observado para a estrutura em formato H. De fato, nestas estruturas e considerando as dimensões e os líquidos utilizados, o número de Reynolds também permanece muito abaixo de 2000, onde o comportamento do fluido deixa de ser laminar. Isto mostra que geometrias com os formatos e dimensões utilizados neste trabalho, não apresentarão regime turbulento para o uso de líquidos utilizados, e isto fica evidente nos resultados apresentados nas Figs.4.25 e 4.26.

Na seqüência, pode-se observar outro teste realizado com a estrutura em formato de Espiral, mostrado na figura 4.27. Como antes, as imagens correspondem a diferentes momentos durante a injeção de líquido na estrutura. Novamente, podemos observar características de um comportamento tipicamente laminar, onde inicialmente os dois líquidos de cores diferentes não se misturam. Entretanto, ao longo do percurso pode-se notar a modificação de cor dos líquidos indicando mistura.

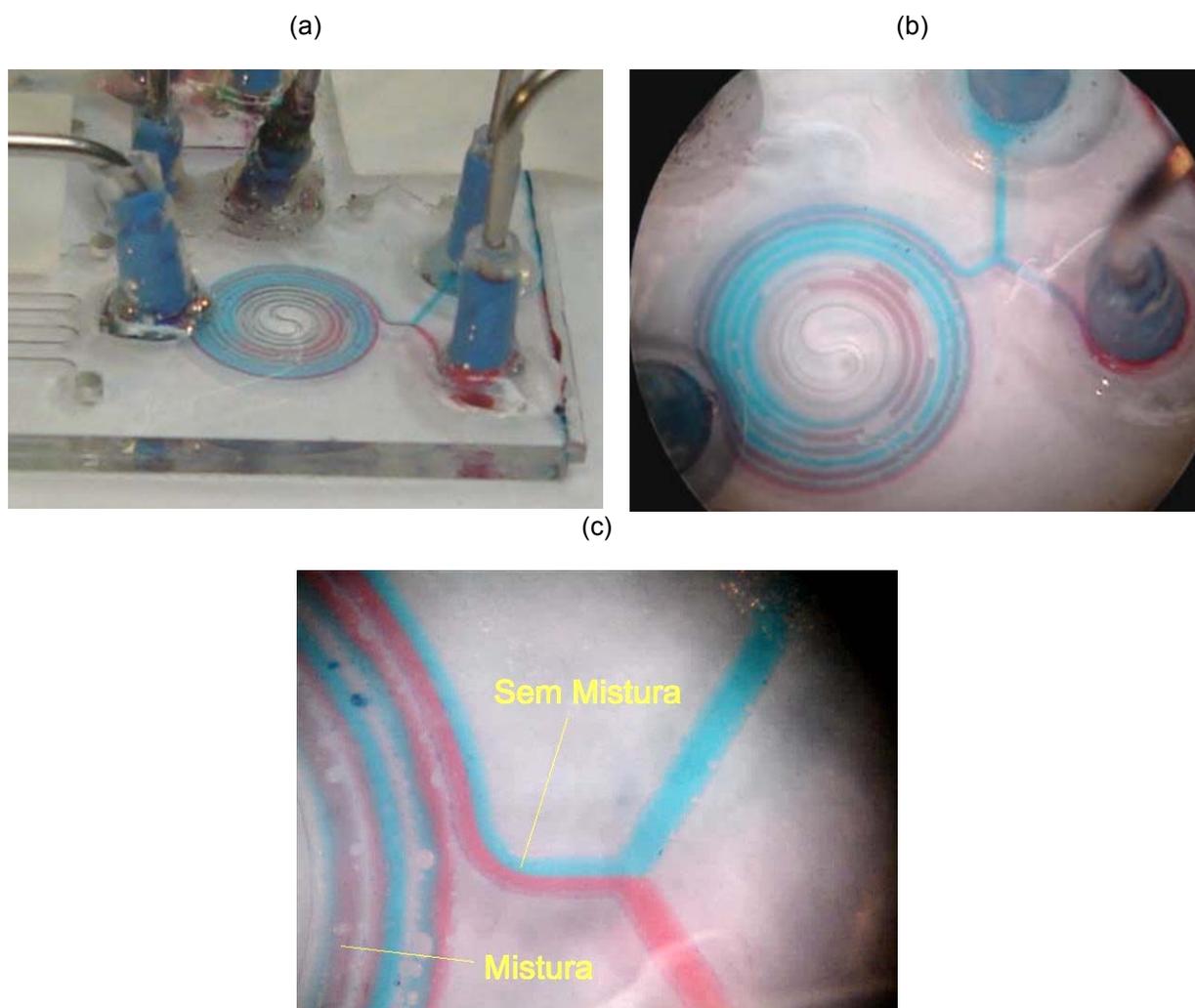


Figura 4.27 - (a) Estrutura em formato Espiral; (b) Imagem obtida com microscopia óptica com aumento de 1 x e em (c) com aumento de 2 x.

Conforme descrito no capítulo 2, além da estrutura em espiral fornecer um maior percurso aos líquidos, o que permite um maior tempo de contato favorecendo a difusão; a espiral, por seu formato circular, permite uma melhor mistura dos líquidos, causado pelo efeito da velocidade axial e da força centrífuga.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Este trabalho tinha como objetivo estabelecer uma técnica de fabricação que permitisse a obtenção de sistemas microfluidicos completos em vidro Corning 7059, envolvendo o modelamento dos canais, o encapsulamento e a interconexão com o meio externo. Através dos resultados expostos pode-se concluir que o conjunto de processos selecionados para a confecção dos sistemas é promissor para a produção dos sistemas microfluídicos com aplicações mais específicas, principalmente no ramo de análises químicas e biológicas. Os sistemas em vidros permitem ainda posterior acoplamento óptico e também elétrico, garantido por suas características como transparência e ser um bom dielétrico.

O processo de corrosão permite a confecção de microcanais com até 150 μm de profundidade, com uma superfície de perfil isotrópico com boa uniformidade e livres de resíduos. Os melhores resultados foram obtidos para a solução de HF + HCl, + H₂O na proporção de 1:2:3, com uso de agitação magnética.

A soldagem direta a temperatura ambiente ofereceu os melhores resultados com a aplicação de pressões acima de 0,5 MPa, com cerca de 95 a 100% da área da superfície soldada, permitindo a confecção de estruturas encapsuladas que funcionaram sem vazamentos. A limpeza, planicidade da lâmina e o uso de pressão adequado são cruciais para o sucesso do processo. O sistema de pressão desenvolvido neste trabalho para fazer a soldagem possui limitações e para valores acima de 1MPa não foi possível estabelecer a solda sem a quebra das lâminas de vidro. Por outro lado, o processo é também interessante por oferecer a possibilidade do uso de outros vidros e também soldar vidro com outros substratos com o uso de filmes de óxido intermediários.

O método de perfuração dos vidros com broca diamantada de uso odontológico oferece um método barato de furação, com furos de diâmetro mínimo de 0,9 mm. Para produção dos furos nos vidro foi desenvolvido um sistema posicionador constituído de microposicionadores controlados por computador que,

através de motores de passo, permite posicionar o substrato com relação a broca e controlar a velocidade com que a broca perfura o vidro. A operação do sistema foi implementada através de um programa de controle desenvolvido em LabVIEW. O sistema posicionador permitiu a obtenção de furos com melhor alinhamento e com melhor acabamento do que o processo manual. O auxílio da câmera CCD garantiu o melhor posicionamento da amostra sob a broca. Com o processo manual o desalinhamento típico foi de 200 μm e a reprodutibilidade dos furos com certa qualidade fica limitado a habilidade do operador.

Os sistemas microfluidicos construídos apresentaram fluxo com comportamento laminar, com valores de número de Reynolds variando entre 9 e 53. Com o uso de anilinas de cores diferentes diluídas em água foi possível confirmar características do comportamento laminar, observando-se dois fluxos distintos caminhando lado a lado sem mistura. Apesar disso, são observadas algumas regiões de mistura que evoluem no tempo e que estão relacionadas mudanças de fluxo e pressão induzidas pela bomba peristáltico a que mantém o fluxo. No caso da espiral, que por suas dimensões também oferece fluxos de comportamento laminar, pode-se observar maior mistura dos líquidos devido à sua geometria que impõe alterações da velocidade axial ao longo do percurso, promovendo a maior mistura.

5.2 Trabalhos Futuros

Os resultados aqui descritos permitem visualizar uma série de trabalhos futuros que terão como base os sistemas microfluidicos aqui desenvolvidos. Por exemplo, é de grande interesse tecnológico construir sistemas que permitam controle interno do fluxo de líquidos, o que exigirá o desenvolvimento de válvulas ou bombas inseridas no próprio sistema microfluídico. Dessa forma poderia se produzir fluxos mais constantes e também realizar operações de abre/fecha, permitindo a passagem dos líquidos ou não, controlando dessa forma a entrada e saída de diferentes líquidos por diferentes microcanais para e desde diferentes entradas e/ou microrecipientes. Em qualquer caso, a construção destas plataformas fluídicas mais complexas exigirá o desenvolvimento de novos processos de microfabricação para

integrar contatos elétricos para os eletrodos de atuação. Estes processos, porém, devem ser compatíveis com as técnicas de fabricação dos sistemas microfluídicos descritas neste trabalho.

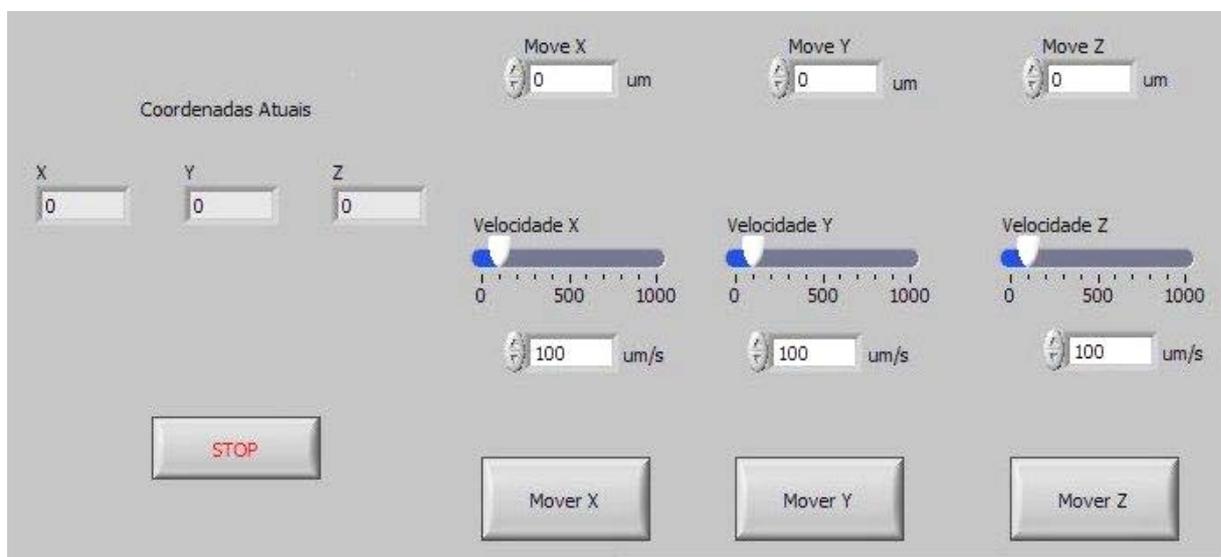
ANEXO A – Sistema Posicionador

O conjunto móvel do sistema posicionador é composto de três bases retangulares sobrepostas, cada uma acionada por um microposicionador. Cada base pode ser movida ao longo de uma direção. As bases foram dispostas de forma que as direções de movimento ficassem perpendiculares entre si, dando origem a um sistema de coordenadas cartesianas. Assim, o conjunto permite que a base superior seja movida ao longo das três direções, correspondentes aos eixos x, y e z. O conjunto móvel e o suporte para a furadeira estão presos a uma mesma base. A furadeira permanece fixa em uma mesma altura e todo o movimento para a usinagem é feito pelo conjunto móvel. Para a realização de furos e trilhas podem-se utilizar brocas esféricas diamantadas de diferentes diâmetros.

Acoplado a cada microposicionador está um motor de passo, que possui 4 fases e resolução de $1,8^\circ$. O sistema recebe 12V de tensão e seu consumo nominal é de 100mA de corrente por fase. O percurso máximo em cada um dos eixos é de 25mm, e a precisão do sistema é de 2,5 μ m.

Os motores de passo são alimentados pelo circuito de controle, que é responsável por proteger o computador contra eventuais picos de corrente ou tensão, decodificar a informação vinda do computador e fornecer níveis adequados de tensão e corrente para os motores de passo. O circuito emprega seis opto-acopladores na forma de circuitos integrados (4N25), responsáveis pela proteção do computador, e três conjuntos de sete amplificadores darlington, também na forma de CI (ULN2003). Cada motor de passo é controlado por um subcircuito independente dos demais, composto de dois opto-acopladores e um conjunto de amplificadores. Cada bit de sinal proveniente do computador está ligado a um opto-acoplador que por sua vez liga-se a dois amplificadores. Cada ULN2003 recebe dois bits de sinal, que são decodificados através de realimentações no próprio CI, aproveitando-se da característica inversora de cada amplificador. Ao final, os dois bits de entrada são convertidos em quatro bits de saída, com tensão de 0 ou 12V, e capacidade de corrente de 500mA. A alimentação do circuito com 12V é feita por uma fonte de bancada.

Toda a informação que chega ao circuito é gerada pelo software de controle e transmitida através da porta paralela do computador. O software de controle foi desenvolvido usando a linguagem G (LabVIEW 8.2) e permite que o usuário determine qual a direção em que a plataforma deve ser movida (correspondente a um dos eixos cartesianos), bem como quanto e com que velocidade ela vai se mover. Para isso, são enviados 6 bits de informação, sendo que cada 2 bits codificam a posição de um motor. Na Figura 1 a seguir, é mostrada a janela de controle das coordenadas do sistema posicionador.



Janela de controle do sistema posicionador (LabVIEW)

Como se pode observar há um indicador das coordenadas atuais do sistema, o controle de velocidade de movimento em um/s, sendo possível variar de 0 a 1000 para cada uma das coordenadas, e o controle de distância que se deseja movimentar.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. SCHIANTI, J. N., CARRENO, M. N. P., Glass microchannel system for microfluidic applications. Trabalho aceito em Fevereiro 2008. V Congresso Nacional de Engenharia.Mecânica – 18 a 22 de agosto de 2008 – Salvador – Bahia.
2. SCHIANTI, J. N., MIELLI, M. Z., LOPES, A. T., CARRENO, M. N. P., Complete Microfluidic System fabricated in glass substrates. Artigo submetido em Março 2008. 23rd Symposium on MicroelectronicsTechnology and Devices – SBMicro 2008 – Gramado Rio Grande do Sul.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WHITESIDES, G. M. The origins and future of microfluidic. **Nature**. Vol. 447. n. 27. 368 – 373, 2006.
- 2 JANASEK, D., FRANZKE, J., MANZ, A. Scaling and the design of miniaturized chemical analyses systems. **Nature**. Vol. 447, n. 27, 374-380, 2006.
- 3 ATENCIA, J. , BEEBE, D.J. Controlled microfluidic interfaces. **Nature**. Vol. 437, n. 29, 648 - 655, 2005.
- 4 DITTRICH, P. S., MANZ, A. Lab-on-a-Chip: microfluidics in drug discovery. **Nature Reviews: Drug Discovery**, Vol. 5, 210 – 218, 2006.
- 5 CHEN, X., CUI, F. D., LIU, C. C., LI, H. Microfluidic chip for blood cell separation and collection based on crossflow filtration. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 130, n. 1, 216 –221, 2008.
- 6 YEUNG, S. W., LEE, T. M. H., CAI, H., HSING, I. M. A DNA biochip for on-the-spot multiplexed pathogen identification. **Nucleic Acids Research**, Vol. 34, n. 18, 118 – 125. 2006.
- 7 PSALTIS, D., QUAKE, S. R., YANG, C., Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. **Nature**. Vol. 442, n. 27, 381 – 386, 2006.
- 8 STEPHEN, C.T., JERMAN, J.H., ANGELE, J.B. A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Vol. ED-26. 1880 -1888. 1979.
- 9 MELLO, A. J., Control and detection of chemical reactions in microfluidics systems. **Nature**. Vol. 447, n.27, 394 - 402, 2006.
- 10 RODRIGUES, B. S. **Plasmas Fluorados com Acoplamento Indutivos**. Dissertação (Mestrado), 2006. 107p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

- 11 ABGRALL, P., GUÉ, A. M., Lab-on-a-Chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem – a review, **Journal of Micromechanics and Microengineering** , n.17, 15 – 49, 2007.
- 12 CALDAS, G. T. **Desenvolvimento de um processo de soldagem anódica para sensores de pressão e microestruturas mecânicas**. Dissertação (Mestrado), 1998. 61p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.
- 13 BERTHOLD, A., NICOLA, L., SARRO, P.M., VELLEKOOP, M.J. Glass-to-Glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers. **Sensors and Actuators A: Physical**, Vol. A82, n. 1-3, 224-228, 2000.
- 14 SUNI, T. **Direct wafer bonding for MEMS and Microelectronics**. Tese (Doutorado), 2006. 94 p. Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2006.
- 15 BHAGAT, A. A. S., JOTHIMUTHU, P., PAIS, A., PAPAUTSKY, I., Re-usable quick-release interconnect for characterization of microfluidic systems. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Vol. 17, 42-47, 2007.
- 16 NGUYEN, N. T., WERELEY, S. T., Fluid Mechanics Theory. **Fundamentals and Applications of Microfluidics**. Boston. Artech House. 11-65. 2002.
- 17 SQUIRES, T. M., QUAKE, S.R., Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. **Reviews of Modern Physics**. Vol. 77. 977-1026. 2005
- 18 MADOU, M. J. **Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization**. CRC Press. Washington, USA. 2ed. 2002.
- 19 ARASHIRO, E. Y. **Microestruturas poliméricas de PMMA e sua aplicação em sistemas micro-optoeletrônicos (MOEMS)**. Tese (Doutorado), 119 p., 2005. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2005.
- 20 MANSANO, R. D. **Corrosão do Silício por Plasma para aplicação em microcanais**. Tese (Doutorado). 1998.127.p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

- 21 SOUZA, S. G. **Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Microcanais para a Concentração de Produtos Químicos**. Tese (Doutorado), 2002.154.p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- 22 BECKER, H., GARTNER, C. Polymer microfabrication methods for microfluidico analytical applications. **Electrophoresis**. Vol. 21. 12-26, 2000.
- 23 BECKER, H., LOCASCIO, L.E. Polymer microfluidic device. **Talanta**. Vol. 56, n.2, pg 267-287. 2002.
- 24 PARK, D. S. W. KIM, K., PILLANS, B., LEE, J. B. Polydimethylsiloxane-based pattern transfer process for the post-IC integration of MEMS onto CMOS chips. **Journal of Micromechanics and Microengineering**. Vol 14, 335-340, 2004.
- 25 YI, F., JIN, M., TANG, E. and XIAN, D. The fabrication of LIGA mask using photolithography and synchrotron radiation lithography. **Microsystem Technologies**, Vol.3, n.1, pg 7 - 9, 1996.
- 26 XIA, Y., WHITESIDES, G. Soft Lithography. **Angewandte Chemie International edition**. Vol.37. n.5., 550-575, 1998.
- 27 HILL, R.; MILLMAN,J.; VELEV,O. D. Fabrication and Study of Simple and Robust Microfluidic Devices. **Pharmaceutical Engineering**. Vol. 24 n.2., 2004.
- 28 GESCHKE, O., KLANK, H., TELLEMAN, P. Polymer Micromachining. **Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices**. Wiley – VCH. Denmark. 169 -180. 2004.
- 29 GARCIA, N. I.; MERCADER, M. B.; ROCHA, Z. M.; SEABRA, C.A.; GÓNGORRA, M. R. R. ; CHAMARRO, J. A.. Continuous Flow Analytical Microsystems Based on Low-Temperature Co-Fired Ceramic Technology. Integrated Potentiometric Detection Based on Solvent Polymeric Ion-Selective Electrodes. **Analytical Chemistry**. Vol. 78, n. (9), 2985 -2992, 2006.
- 30 LAGO, C.L.; NEVES, C.A.; JESUS, D.P., SILVA, H.D.T., BRITO-NETO,J.G.A.; SILVA, J.A.F., Microfluidic Devices Obtained by Thermal Toner Transferring on Glass Substrate. **Electrophoresis**. Vol. 25, 3825-3831, 2004.

- 31 ICHIKI, T., SUGIYAMA, Y., TAURA, R., KOIDESAWA, T., HORIIKE, Y. Plasma applications for biochip technology. **Thin Solid Films**, Vol. 435, n.1,62–68, 2003.
- 32 KEIPER, B.; EBERT, R.; BÖHME, R.; EXNER, H. Microstructuring of Pyrex glass and polymers by excimer laser. **Smart Sensors, Actuators and MEMS**. Vol. 5116, 20-27, 2003.
- 33 LI, X., ABE, T., LIU, Y., ESASHI, M. Fabrication of High-Density Electrical Feed-Throughs by Deep-Reactive-Ion Etching of Pyrex Glass. **Journal of Microelectromechanical Systems**, Vol. 11, n. 6, 625-630, 2002.
- 34 CHIKI, T., SUGIYAMA, Y., UJIIE, T., HORIIKE, Y., Deep dry etching of borosilicate glass using fluorine-based high-density plasmas for microelectromechanical system fabrication. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, Vol. 21, n. 5, 2188-2192, 2003.
- 35 SPIERINCS, A. C. M. G. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions. **Journal of Materials Science**. Vol. 28, n. 23. 6261-6273, 1993.
- 36 ILIESCU, C.; MIAO, J.; TAY, F.E.H. Optimization of an amorphous silicon mask PECVD process for deep wet etching of Pyrex Glass. **Surface and Coating Technology** , Vol. 192, n.1, 43-47, 2005.
- 37 ILIESCU, C., JING, J., MIAO, J., TAY, F.E.H., SUN, T. Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution. **Surface and Coating Technology**, Vol. 198, 314-318, 2005.
- 38 BERTHOLD A., SARRO P.M.,VELLEJOOP M.J. Two-step glass wet-etching for micro-fluidic devices, **Proceedings of the SeSens Workshop**, Veldhoven, Netherlands, 2000, 613–616.
- 39 STJERNSTRÖM, M. ROERAADE, J., Method for fabrication of microfluidic systems in glass. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Vol. 8, n.1, 33-38, 1998.
- 40 RIOS, N.A. **Soldagem Eletrostática Vidro-Semicondutor, Semicondutor – Semicondutor por camada intermediária de vidro**. Dissertação (Mestrado), 1999. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 1999.

- 41 BILENBERG, B. NIELSEN, T., CLAUSEN, B., KRISTENSEN, A. PMMA to SU - 8 bonding for polymer based lab-on-a-chip systems with integrated optics. **Journal of Micromechanics and Microengineering**. Vol. 14, 814-818, 2004.
- 42 ILIESCU, C., TAY, E.H.F., XU, G., YU, L. M., SAMPER, V. A dielectrophoretic chip packaged at wafer level. **Microsystem Technologies**. Vol. 12, n. 11-12, 987-992, 2006.
- 43 PAN, Y.J., YANG, R.J. A glass microfluidic chip adhesive bonding method at room temperature. **Journal of Micromechanics and Microengineering** Vol.16, 2666-2672, 2006.
- 44 GABRIEL, M., JOHNSON, B., SUSS, R., REICHE, M., EICHLER, M. Wafer direct bonding with ambient pressure plasma activation. **Microsystem Technologies**. Vol. 12, n.5, 397- 400, 2006.
- 45 JIA, Z.J., FANG, Q., FANG, Z.L. Bonding of glass microfluidic chips at room temperatures. **Analytical Chemistry**. Vol. 76, 5597 -5602, 2004
- 46 CHEN,L., LUO,G., LIU,K., MA ,J., YAO, B., YAN, Y., WANG, Y. Bonding of glass-based microfluidic chips at low or room-temperature in routine laboratory. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 119, n.1,335-344, 2006.
- 47 SILVA, H. D. T., LAGO, C. L., Confecção de um Perfurador de Lamínulas de Vidro por Corrosão Ácida. **Química Nova**, Brasil, v. 26, p. 278-280, 2003
- 48 PUNTAMBEKAR, A., AHN, C. H., Self-aligning microfluidic interconnects for glass – and plastic – based microfluidic systems. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Vol. 12, 35-40, 2002.
- 49 HARBER,C. Microfluidics in commercial applications; an industry perspective **Lab-on-Chip**, n. 6, 1118–1121, 2006.
- 50 YAGER, P., EDWARDS, T. FU, E., HELTON, K., NELSON, K., TAM, M. R., WEIGL, B. H., Microfluidic diagnostic technologies for global public health, **Nature** , Vol. 442, 412-418, 2006.

- 51 FERREIRA, L. O. S., Os Lab on a Chip revolucionam a instrumentação analítica médico hospitalar., **Multiciência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp, Tecnologia para Saúde**, 5 , 2005.
- 52 MINAS, G., MARTINS, J. S., RIBEIRO, J. C., WOLFFENBUTTEL, R. F., CORREIA, J. H., Biological microsystem for measuring uric acid in biological fluids, **Sensors and Actuators A: Physical**, Vol. 110, 33–38, 2004.
- 53 YEUNG, S. W., LEE, T. M. H., CAI, H., HSING, I. M., A DNA biochip for on-the-spot multiplexed pathogen identification, **Nucleic Acids Research**, Vol. 34, n. 18, 118 –125, 2006.
- 54 KOBAYASHI, J., MORI, Y., KOBAYASHI, S. Multiphase Organic Synthesis in Microchannel Reactors., **Chemical Asian Journal**, Vol.1, n.2, 22–35, 2006
- 55 RIBEIRO, J. C., MINAS, G., TURMEZEI, P., WOLFFENBUTTEL, R. F., CORREIA, J. H., SU-8 fluidic microsystem for biological fluids analysis, **Sensors and Actuators A: Physical**, Vol.124, 77–81, 2005.
- 56 BRODY, J. P., YAGER, P., GOLDSTEIN, R. E., AUSTIN, R. H., Biotechnology at Low Reynolds Numbers, **Biophysical Journal**, Vol. 71, 3430-3441, 1996.
- 57 HELTON, K. L., YAGER, P. Interfacial Instabilities affect microfluidic extraction of small molecules from non-Newtonian fluids, **LabChip**, Vol. 7, 1581-1588, 2007.
- 58 HAN, J. H., KIM, K. S., YOON, J. Y., The enhanced diffusional mixing for latex immunoagglutination assay in a microfluidic device, **Analitica Chimica Acta**, Vol. 584, n. 2, 252-259, 2007.
- 59 TAN, Y. C., FISHER, J.S., LEE, A. I., CRISTINI, V., PHILLIP, A., Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting, **LabChip**, Vol. 4, 292-298, 2004.
- 60 HAMLINGTON, B. D., STEINHAUS, B., FENG, J. J., LINK, D., SHELLEY, M. J., SHEN, A. Q., Liquid crystal droplet production in a microfluidic device, **Liquid Crystals**, Vol. 34, n. 7, 861–870, 2007.

- 61 STRAMBINI, L. M., PIOTTO, M., NANNINI, A., Glass microchannel technology for capillary electrophoresis, **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, Vol. 85, n. 9 –11, Vol. 10, 681– 686, 2005.
- 62 SIMÕES, W. E., SOUZA, S. G., SILVA, M. L. P., FURLAN, R., Study of preconcentration of non-polar compounds in microchannels with constrictions, **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 115, n.1, 232-239, 2006.
- 63 SUDARSAN, A. P., UGA, V.M., Fluid mixing in planar spiral microchannels, **Lab Chip**, Vol. 6, 74–82, 2006.