

## Microssistemas Poliméricos - Motivação

- década de 90: LOCs em silício, quartzo e vidro
  - métodos de fabricação bem estabelecidos pela indústria de semicondutores (fotolitografia e corrosão por via úmida)
  - propriedades das superfícies e métodos de derivatização bem caracterizados

1

## Microssistemas Poliméricos - Motivação

- silício: caro, opaco na região UV-VIS, condutividade é um problema quando se aplica alta tensão para fluxo eletrosmótico (eletroforese)
- vidro: química de superfícies bem definida, excelentes propriedades ópticas, boas propriedades eletrosmóticas, mas...

2

## Microssistemas Poliméricos - Motivação

- custo do substrato:
  - US\$ 500 - 4000 por  $m^2$  (dado de 2002)
  - custo pequeno para dispositivos pequenos ( $1\text{ cm}^2$ ) e produzidos em pequenas quantidades
  - custo proibitivo para dispositivos maiores ( $10\text{ cm}^2$ ) e produção em massa
- infraestrutura:
  - fabricação de vidros planos
  - tempo longo para fabricação
  - necessidade de sala limpa

3

## Microssistemas Poliméricos - Motivação



4

## Microssistemas

produção em larga escala

diferentes aplicações



materiais alternativos

técnicas de fabricação alternativas

5

## Material ideal

polímeros e plásticos:

- disponíveis com pureza e baixo custo
  - CD (injeção, acrílico ou PC) custa US\$ 0,40
- podem ser usinados e replicados de diferentes maneiras
  - técnicas de moldagem por injeção, extrusão, casting, embossing estão bem estabelecidas
- várias classes, com diferentes propriedades
- dispositivos descartáveis
  - intercontaminação é inaceitável

6

## Polímeros e Plásticos

- plástico: contém aditivos que impactam o processamento e durabilidade
  - enchimentos (mica, talco,  $\text{CaCO}_3$ )
  - plastificantes (dioctilfitalato em PVC)
  - estabilizantes térmicos (organo-estanho em PVC)
  - antioxidantes (fenóis, aminas)
  - estabilizantes UV (benzofenona, salicilatos)

7

## Polímeros e Plásticos

- polímero: substância macromolecular (alta massa molar), formada por reação de polimerização, na qual unidades monoméricas reagem para formar uma cadeia linear ou uma rede tridimensional de cadeias poliméricas
  - homopolímeros: um tipo de monômero
  - copolímero: dois ou mais tipos de monômeros

8

## Polímeros

- termoplásticos:
  - cristalinos ou amorfos
  - cadeias lineares ou ramificadas
  - levemente reticulados
  - podem ser fundidos com a temperatura
  - acima de  $T_g$  tornam-se maleáveis, podendo ser moldados (forma permanece após resfriar  $< T_g$ )
  - poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) nylon, polimetilmetacrilato (PMMA), PVC, poliimida, policarbonato (PC)

9

## Polímeros

- elastômeros:
  - levemente reticulados
  - facilmente deformáveis em grande extensão
  - retornam ao estado inicial após deformação
  - não se fundem antes de atingir  $T_{decomposição}$
  - PDMS, epóxi
- termofixos:
  - altamente reticulados
  - estáveis termicamente (não se fundem)
  - rígidos, quebradiços
  - baquelite, poliéster insaturados, ésteres vinílicos fenol-formaldeído

10

## Propriedade dos polímeros

- definem o protocolo de fabricação e aplicação
  - moldagem por injeção e hot embossing:
    - temperatura de fusão
    - temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )
    - coeficiente de expansão térmica
  - moldagem por litografia macia
    - elasticidade (retornar à forma inicial)
- detecção (propriedades ópticas)
- bombeamento eletrosmótico
  - isolante (constante dielétrica / resistência elétrica)
  - condutividade térmica,  $T_g$  e  $T_f$
  - carga superficial

11

## Propriedade dos polímeros

	Polyethyl methacrylate (PMMA)	Polycarbonate (PC)	Cycloolefin copolymer (COC)	Polyimide	Polystyrene (PS)	Polydimethylsiloxane (PDMS)
Polymer type	Thermoplastic	Thermoplastic	Thermoplastic	Thermoplastic	Thermoplastic	Elastomer
Density ( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	1.16	1.2	1.02	1.39	1.05	1.227
Glass temperature, $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	106	150	90–136	285	100	–120
Useful temperature range ( $^{\circ}\text{C}$ )	–70–100	–150–130	–73–80	–73–240	–40–70	–40–150
Mold (linear) shrinkage	0.001–0.004	0.005–0.007	0.001	0.0083	0.004–0.006	0.001–0.006
Linear expansion coefficient ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ )	50–90	68	60	46–56	70	10–19
Thermal conductivity (W/mK)	0.186	0.21	0.16	0.2	0.18	0.17–0.3
Dielectric Strength (MV/m)	16–20	15–16	–	16–22	19–135	16–22
Optical properties						
Transmission of visible light (%)	92	89	92–94	87	90	91
UV resistance	Good	Good	Good	Good	Poor	Good
Chemical resistance						
Acid	Good	Good	Good	Fair-good	Good	Fair-good
Alkalis	Excellent	Poor	Good	Fair-good	Good	Poor-fair
Solvent	Poor	Poor	Fair-poor	Fair	Poor	Poor
Surface charge (native surface)	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes
Possible fabrication methods	Injection molding, hot embossing, laser ablation	Injection molding, hot embossing, laser ablation	Injection molding, hot embossing	Injection molding, hot embossing, laser ablation	Hot embossing	Soft lithography

## Propriedade dos polímeros

	PMMA	PC, high viscosity	PETG, poly-ethylene tere-phthalate glycol	PE, polyethylene, branched homo-polymer	Polyimide	Styrene co-polymer	Silicone
Melt Flow (g/10 min)	1.4-2.7	3-10		0.25-27.0	4.5-7.5	1.4	
Melt $T$ (°C)	85-105	150	81	98-115	388	100-200	
Mold (linear) shrinkage	0.001-0.004	0.005-0.007	0.002-0.005	0.015-0.05	0.0083	0.003-0.005	0.0-0.006
Process $T$ , (°C)	163-260	294	249	149-232	390-393	182-288	
Molding $P$ , $10^7$ (Pa)	3.4-13.8	6.9-13.8	0.69-13.8	3.5-10.0	2.0-13.8	3.5-13.8	
Hardness, Rockwell	M68-105	M70-M75	R106		E53-99, R129, M95	M80, R83, 75	
Coef. Linear thermal expansion, $10^{-6}$ (°C)	50-90	68		100-220	45-56	65-68	10-19
Thermal conductivity, $10^{-4}$ g cal-cm s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> °C	4.0-6.0	4.7		8	2.3-4.2	3.0	3.5-7.5
Dielectric strength, 0.003175 m specimen, MV m <sup>-1</sup>	16-20	15-16		18-39	16-22	17	16-22
Vendors	American Polymers, AtolHaas, Continental Acrylics, Cyro, DuPont, ICI Acrylics, LG Chemical, Network Polymers, Plaskolite, RTP	Albis, American Polymers, Ashley Corp., Bayer Plastics, Federal Plastics, GE Plastics, MRC, Network Polymers, Polymers Int'l, Polymer Resources, RTP, Shuman	Eastman	American Polymers, Bamberger Plastics, Dow Plastics, DuPont, Eastman, Equistar, Exxon, Huntsman, Mobil, Network Polymers, MOVA Chemicals, RSG Polymers, A. Schulman, Union Carbide, Wash. Penn., Westlake	Ciba Specialty Chemicals, DuPont, Mitsui Chemicals, Solutia	Albis, American Polymers, BASF, Bamberger Polymers, Bayer Corp., Dow Plastics, Federal Plastics, Huntsman, LG Chemical, Network Polymers, RSG Polymers, A. Schulman	Bayer Corp., Dow Corning, Emerson and Cuming, GE Silicones

## Propriedade dos polímeros

	Methyl-methacrylate	Poly-carbonate	Poly-ester (styrene alkyd)	Poly-styrene	Poly-vinylchloride	Silicones
Mineral Acids						
Weak	Good	Excellent	Good	Excellent	Excellent	Fair-good
Strong	Fair-poor	Fair	Poor	Excellent	Good-excellent	Poor-good
Oxidizing Acids	Attacked	-	Poor	Poor	Fair-good	-
Bases, weak	Good	Poor	Good	Excellent	Excellent	Fair
Bases, strong	Poor	Poor	Poor	Excellent	Good	Poor
Alcohols	-	Poor	Good	Excellent	Excellent	Poor
Ketones	Dissolves	Poor	Poor	Dissolves	Poor	Poor
Esters	Dissolves	Poor	Good	Poor	Poor	-
Hydrocarbons						
Aliphatic	Good	Poor	Good	Poor	Excellent	Fair-good
Aromatic	Softens	Poor	Poor-fair	Dissolves	Poor	Poor
Oils, Vegetable, animal, mineral	Good	Poor	Good	Excellent-poor	Excellent	Good

## Processos de fabricação

- direta: superfície do polímero é estruturada individualmente
  - ablação a laser
  - litografia de raios-X
  - litografia UV
  - corrosão por plasma
  - usinagem mecânica
- replicação: uso de moldes (matriz)
  - moldagem por injeção
  - hot embossing
  - moldagem por compressão
  - litografia macia

15

## Fotoablação a laser

- introduzida por M.A. Roberts (Anal. Chem. 69 (1997) 2035)
- polímero exposto a uma fonte pulsada de luz UV
- absorção da radiação induz quebra de ligação no polímero
- mecanismo: fotodegradação + decomposição térmica
- altas temperaturas: 427 °C para PMMA
- formam-se pequenas partículas + CO + CO<sub>2</sub>

16

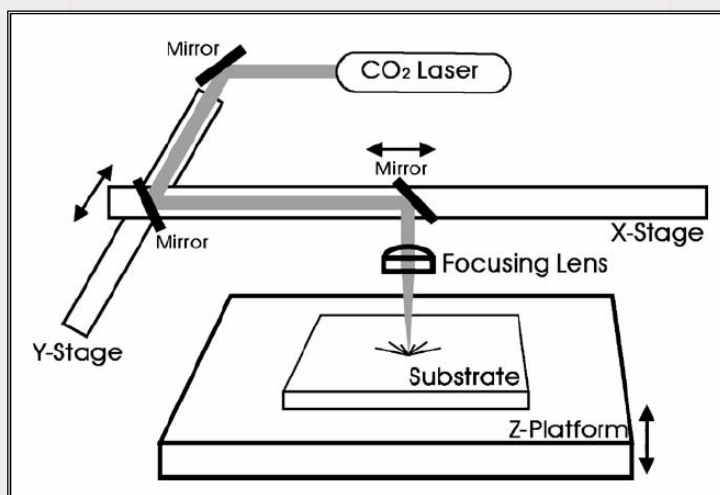


## Fotoablação a laser

- dois métodos de fabricação:
  - gravação direta (direct-write):  
substrato é colocado em uma plataforma móvel (posicionador x-y), sob o feixe focalizado do laser
  - máscara litográfica:  
laser incide no substrato através de uma máscara (cromo sobre quartzo, por ex.)

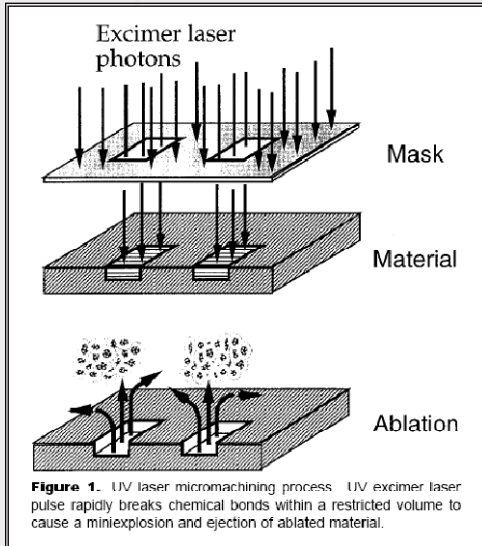
17

## Fotoablação a laser - direct write



J.Y. Cheng, C.W. Wei, K.H. Hsu, T.H. Young, *Sens. Actuators B* 99 (2004) 186

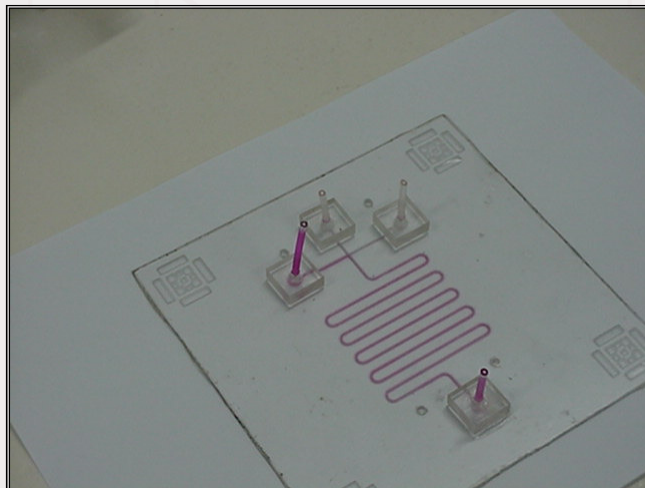
## Fotoablação a laser - litografia



- laser de excímero, 193 nm, 200 mJ/pulso, 10-50 Hz
- máscara de aço 5 mm

M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2035

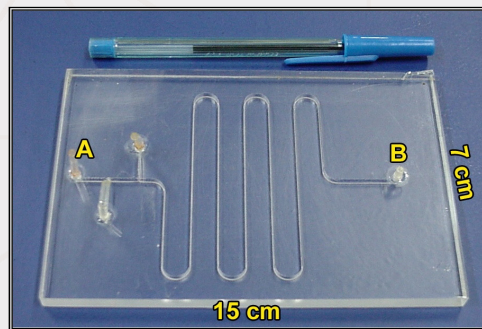
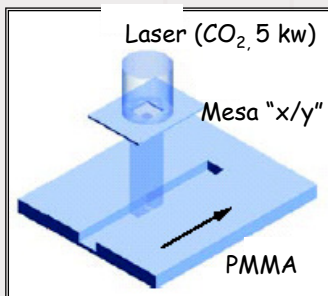
## Fotoablação a laser



20

## Fotoablação a laser

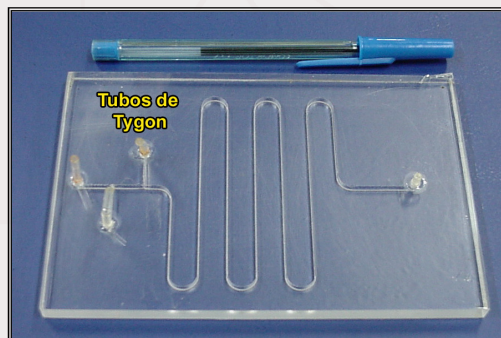
- desenvolvido no LNLS
- ablação à laser do poli(metilmetacrilato) (PMMA)



Percurso A-B = 53 cm 21

## Fotoablação a laser

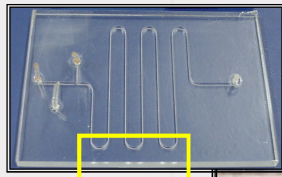
- selagem com filme plástico adesivo (Con-tact®)
- adaptação de tubos de Tygon®  $\varnothing_{ext} = 2,0$  mm



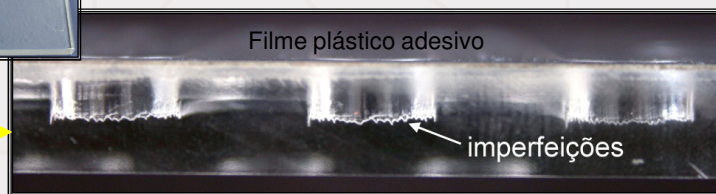
22

## Fotoablação a laser

- Canais com seções retangulares ( $200\ \mu\text{m} \times 4,5\ \text{mm}$ )
- imperfeições (movimentação pouco precisa da mesa "x/y")



Vista lateral ampliada

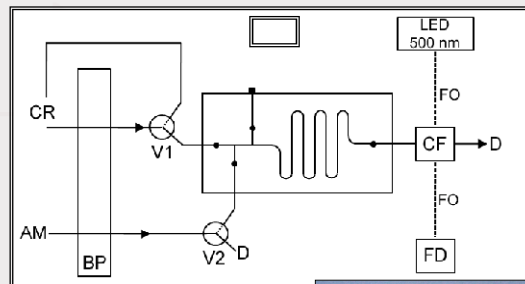


- selagem eficiente (nenhum vazamento em vazões de até  $2,0\ \text{mL min}^{-1}$ )

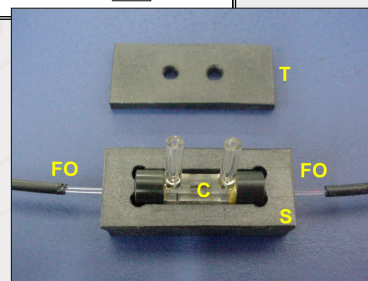
23

## Fotoablação a laser

Aplicação: determinação fotométrica de Fe(II) em medicamentos

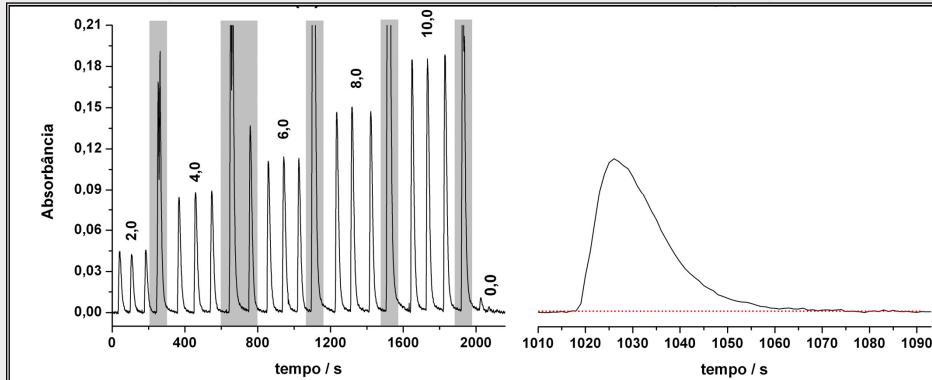


- configuração em linha única
- adaptação externa de uma célula de fluxo fotométrica (1 cm)
- uso de LED e fotodiodo para realização das medidas



Célula de fluxo

## Fotoablação a laser



- boa estabilidade para linha de base
- respostas analíticas com boas razões S/R para todas as concentrações
- sinal transiente semelhante aos obtidos com FIA convencional
- dificuldade de limpeza do sistema (35 injeções h<sup>-1</sup>)

25

## Corrosão por plasma (plasma etching)

- usado na indústria eletrônica desde 1992
- usado para fabricação em vidro, quartzo e silício
- também chamada corrosão por íon reativo (RIE)
- processo similar ao da ablação a laser
- uso de plasmas de argônio ou oxigênio
- polímeros: poliimida, PMMA, PTFE

26

## Usinagem mecânica



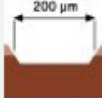
[www.lpkf.com](http://www.lpkf.com)

27

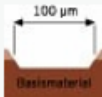
## Usinagem mecânica

**Conical Tools**

**200  $\mu$ m Universal Cutter**  
For engraving isolations of 200  $\mu$ m - 500  $\mu$ m

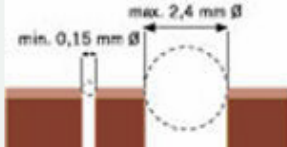


**100  $\mu$ m Micro Cutter**  
For engraving isolations of 100  $\mu$ m - 150 $\mu$ m (requires high-speed motor)



Basismaterial

**Twist Drill**  
To drill various materials, in particular PCB base materials  
Diameter: 0.15 mm - 2.4 mm (starting from 0.2mm in 0.1mm steps) hole diameters > 2.4 mm are manufactured automatically with a 2.0mm routing cutter.



[www.lpkf.com](http://www.lpkf.com)

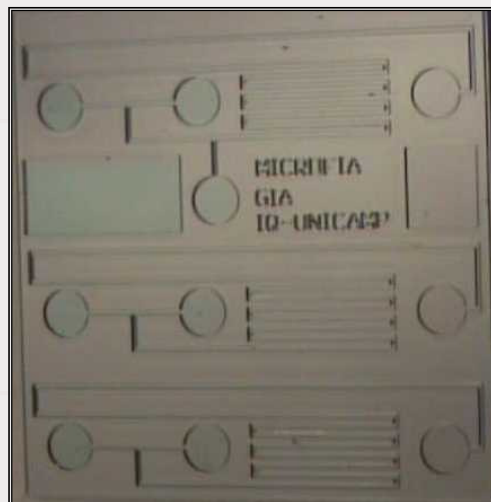
28

## Litografia UV

- uso de fotoresina (photoresist)
- processo convencional emprega LIGA
- SU-8 é o mais empregado
- SU-8: - lançado em 1996
  - resina epóxi negativa
  - boas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas
  - alta razão de aspecto

29

## Litografia UV



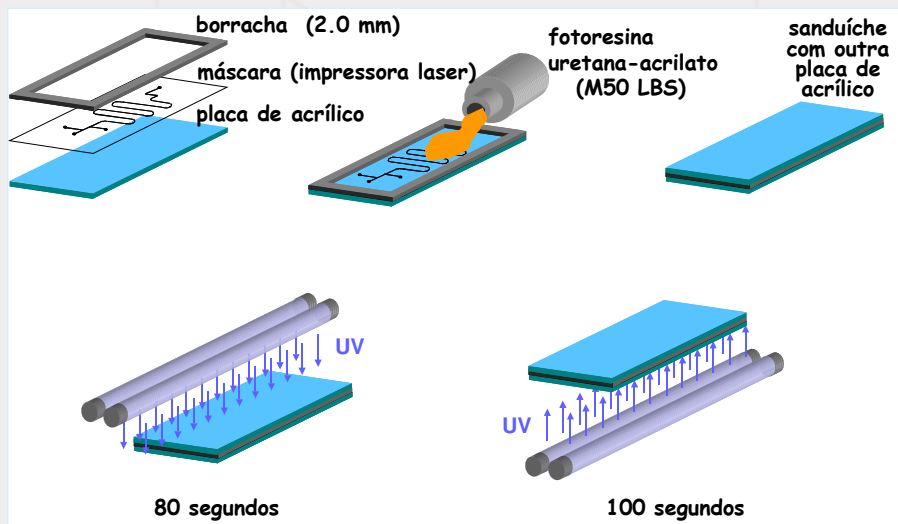
MUSA-2000: micro-FIA em SU-8 sobre silício (canais  $100 \times 100^3 \mu\text{m}$ )

## Litografia UV



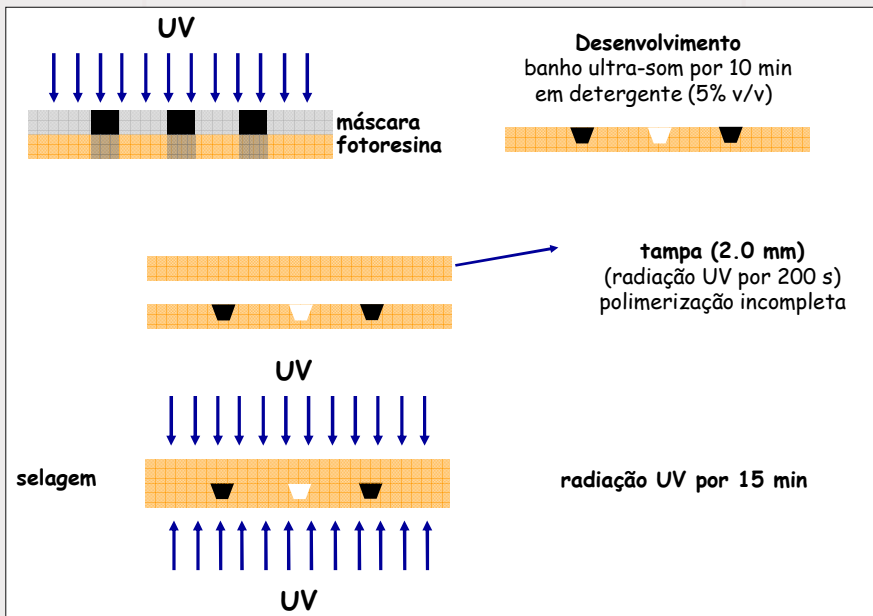
MUSA-2000: micro-FIA em SU-8 sobre silício (canais  $100 \times 100^3 \mu\text{m}$ )

## Litografia UV

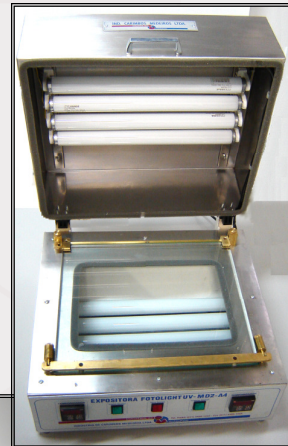
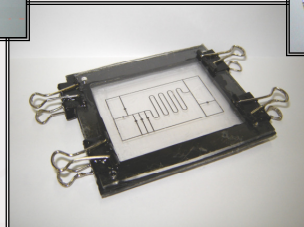
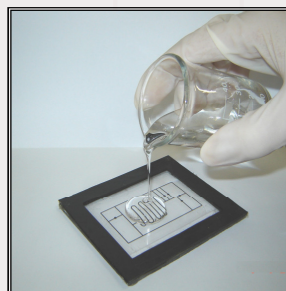




## Litografia UV

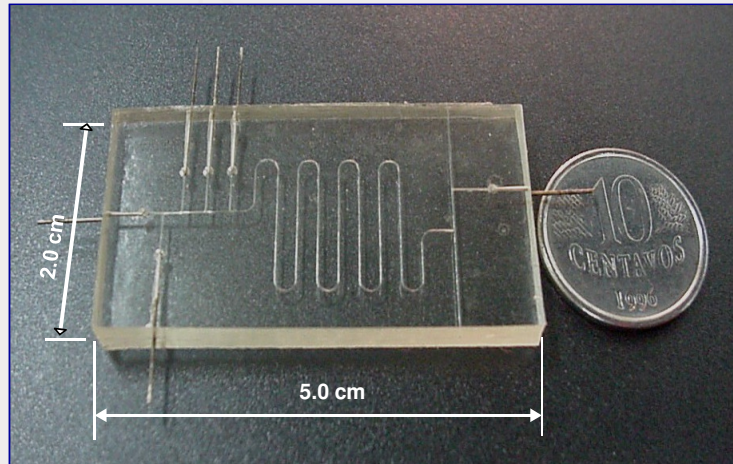


## Litografia UV



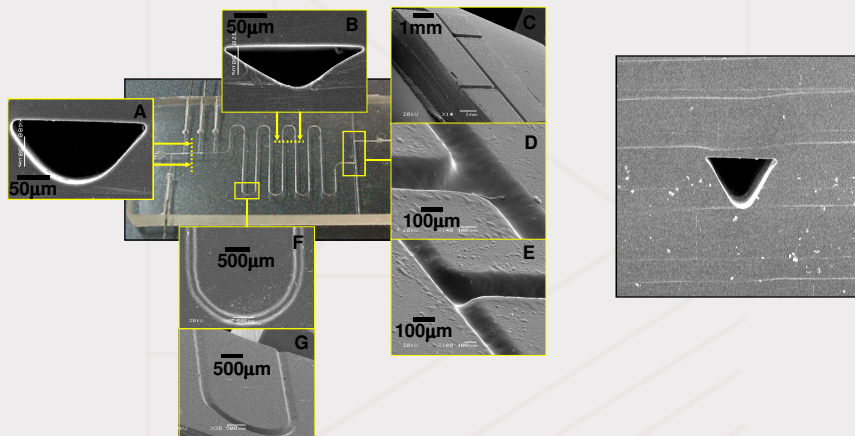
34

# Litografia UV



35

# Litografia UV



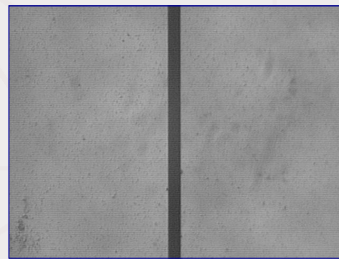
36

## Litografia UV

- aspecto das máscaras: linhas de  $100\ \mu\text{m}$  de largura



impressora a laser



fotolito

37

## Moldagem por injeção

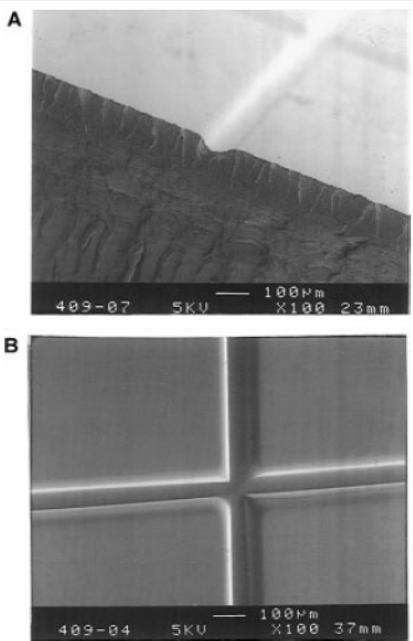
- descrita por Hopper e colab. (Anal. Chem. 69 (1997) 2626)
- versátil (canais de 10 a centenas  $\mu\text{m}$ )
- fabricação de uma grande variedade de estruturas
- uso de materiais termoplásticos (PMMA, PC)
- ciclo de fabricação curto (segundos)
- alta produtividade
- qualidade da estrutura depende da qualidade e precisão da matriz (pode ser metálica (Ni) - LIGA)

38

## Moldagem por injeção

- polímero fundido (viscosidade relativamente baixa) é injetado sob pressão em uma cavidade evacuada contendo a matriz-molde
- cavidade é mantida próxima à temperatura de fusão do polímero, possibilitando uma eficiente penetração do fluido em todas as partes do molde
- cavidade é resfriada e a micro-estrutura retirada

39



## Moldagem por injeção

**Figure 2.** Scanning electron micrographs of (A) cross section of an unsealed microchannel in acrylic substrate and (B) view of the injection cross at the junction of the sample and separation channels of the chip.

R.M. McCormick, R.J. Nelson, M.G. Alono-Amigo, D.J. Benvegna and H.H. Hooper, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2626.

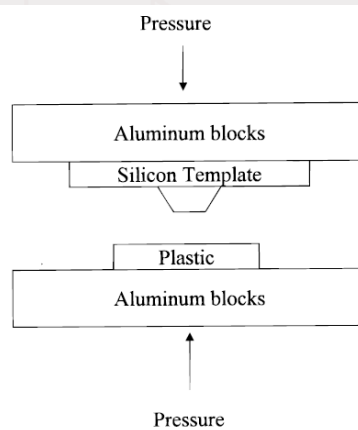
40

## Moldagem por compressão

- feita à temperatura ambiente
- uso de pressão elevadas
- dimensão dos canais depende de vários fatores:
  - pressão
  - tempo
  - propriedades do polímero
- matriz de silício:
  - várias replicações para plásticos "moles" (PVC)
  - pode sofrer fraturas com plásticos "duros" (PMMA, PC)
    - molde metálico (Ni)

41

## Moldagem por compressão

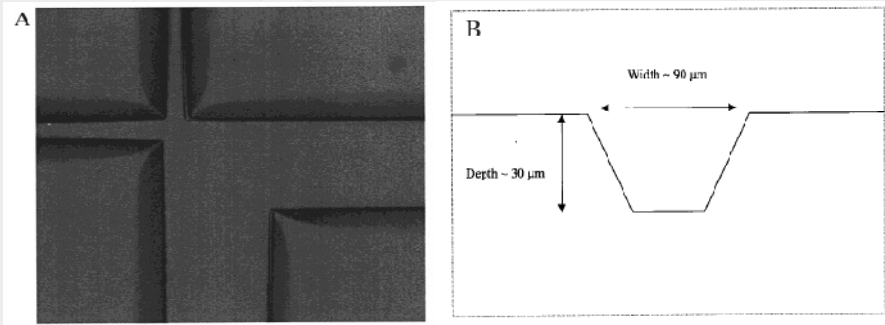


**Figure 1.** Room-temperature imprinting of microfluidic channels using silicon template.

J. Xu, L. Locascio, M. Gaitan and C.S. Lee, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1930

- PMMA
- 30 réplicas
- afirma que moldagem a quente quebra a matriz de Si com o resfriamento (a quente = ~ 10 réplicas)

## Moldagem por compressão



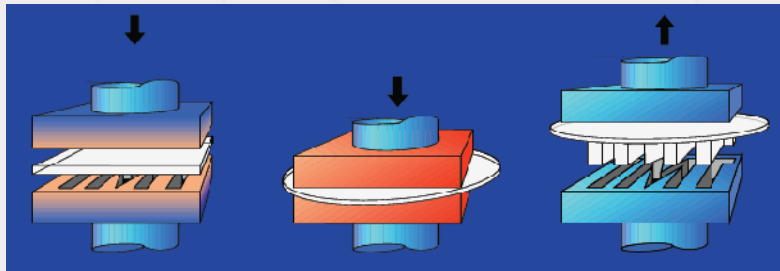
canais impressos em PMMA

J. Xu, L. Locascio, M. Gaitan and C.S. Lee, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1930<sup>3</sup>

## Hot embossing

- matriz (silício ou metal) e polímero aquecidos a uma temperatura levemente acima da  $T_g$  do polímero
- matriz e substrato colocados em contato, a uma pressão constante
- resfriamento abaixo de  $T_g$
- separação do substrato

## Hot embossing



- colocar plástico
- vácuo
- aquecimento

- pressão

- resfriar  $< T_g$
- ventilar
- desmoldar

45

## Hot embossing

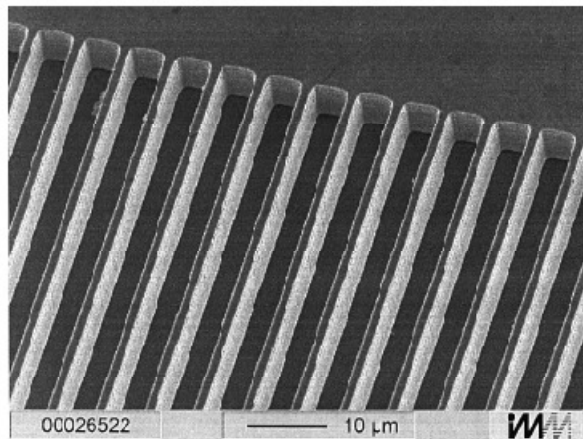


Fig. 9 Silicon tool fabricated using an advanced silicon etch process

H. Becker and U. Heim, Sens. Actuators 83 (2000) 130

46

## Hot embossing

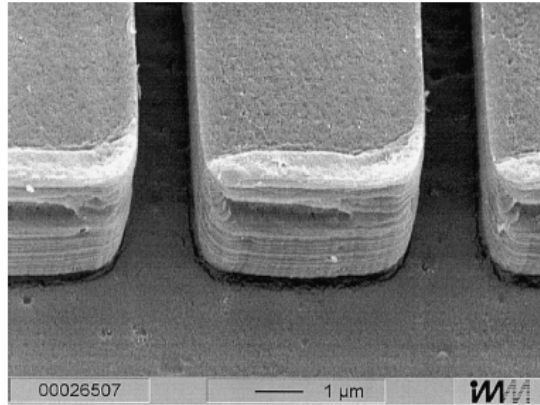


Fig. 10. Replication of this structure in PMMA. The channels are 0.8  $\mu\text{m}$  wide.

H. Becker and U. Heim, *Sens. Actuators* 83 (2000) 130

47

## Hot embossing

- pressão menor que a usada em moldagem a Tamb
- canais com as mesmas dimensões da matriz (espelho)
- fabricação de centenas de réplicas
- adequado para produção em massa
- PS, PMMA, PC, etc

48



## Litografia macia

- moldagem de elastômeros
- mistura de monômero e reticulante colocada no molde
- polímero é obtido à  $T_{amb}$  (ou  $T$  pouco maior)
- estrutura é desmoldada
- PDMS é largamente empregado

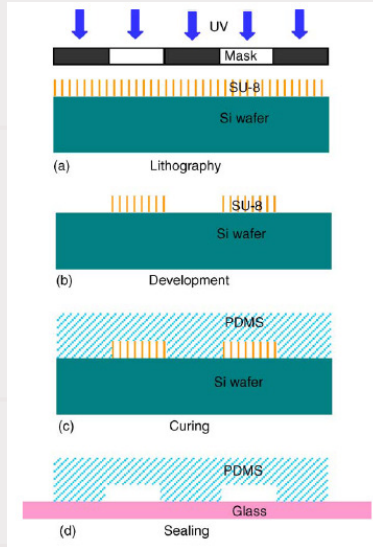
49

## Litografia macia

- matriz de silício pode ser empregada sem problemas:
  - baixas temperaturas (40 - 70 °C para PDMS)
  - baixa pressão
- matriz pode ser feita de materiais "moles" (fotoresiste)
- possibilidade de fabricar dispositivos 3-D
  - uso de vários moldes
  - fabricação em várias etapas

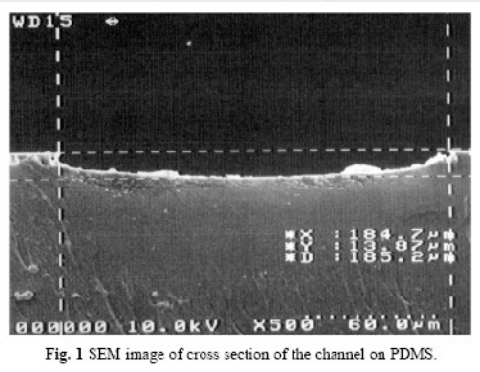
50

## Litografia macia



51

## Litografia macia



- molde impresso e transferido por meio de fotocópia
- 200  $\mu\text{m}$  largura
- 12  $\mu\text{m}$  profundidade

A. Tau, K. Rodgers, J.P. Murrphy, C. O'Mathuna, J.D. Glennon, *Lab Chip* 1 (2001) 7

## Litografia macia

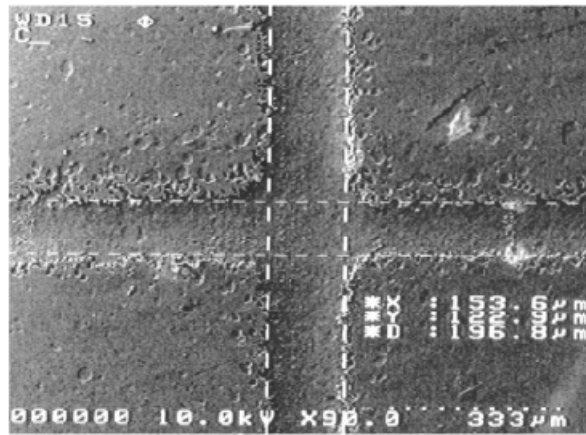
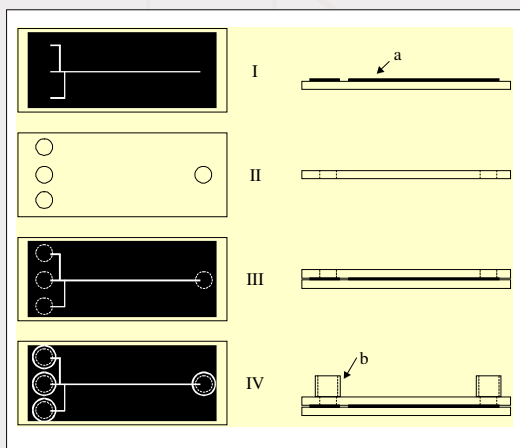


Fig. 2 SEM image of a channel intersection on PDMS.

A. Tau, K. Rodgers, J.P. Murrphy, C. O'Mathuna, J.D. Glennon, *Lab Chip* 1 (2001) 7

## Microfabricação toner-poliéster

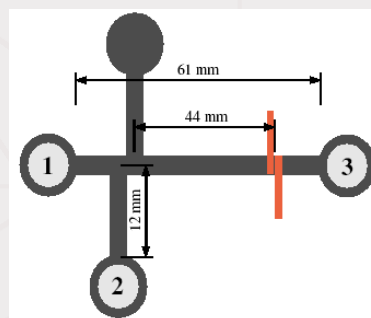
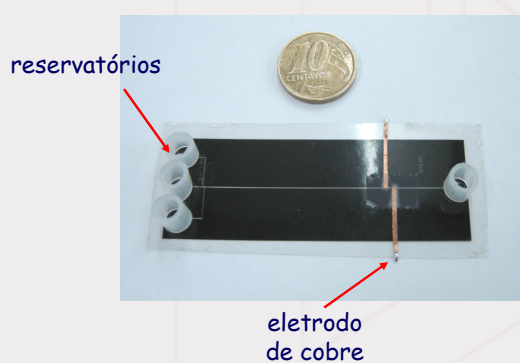


- (I) base impressa de poliéster
- (II) cobertura de poliéster com furos para os reservatórios de líquidos
- (III) cobertura e base laminadas juntas
- (IV) dispositivo final; **a** e **b** são a camada de toner e reservatórios para líquidos, respectivamente.

Lago, C.L.; Silva, H.D.T.; Neves, C.A.; Brito-Neto, J.G.A.; Fracassi da Silva, J.A. *Analytical Chemistry* **75** (2003) 3853.

## Microfabricação toner-poliéster

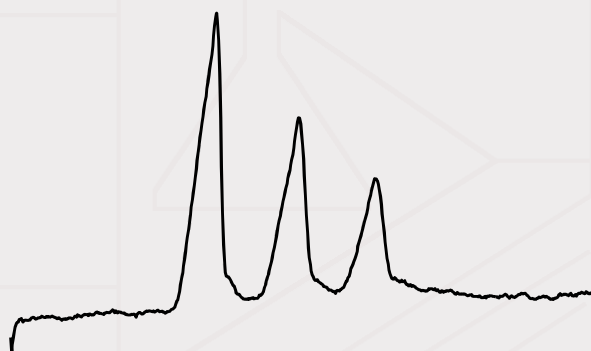
### Eletroforese



55

## Microfabricação toner-poliéster

### Separação Eletroforética em microchip



Eletroferograma para solução de  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Li^+$   $50 \text{ mmol L}^{-1}$  cada

56

## Referências

1. Y. Sun, Y.C. Kwok, Polimeric microfluidic system for DNA analysis, *Anal. Chim. Acta* 556 (2006) 80-96
2. H. Becker, L.E. Locascio, Polymer microfluidic devices, *Talanta* 56 (2002) 267
3. A. Mello, Plastic fantastic ?, *Lab. Chip* 2 (2002) 31N
4. T.D. Boone, *Anal. Chem.* february 1 (2002) 79A
5. S.A. Soper, S.M. Ford, S. Qi, R.L. McCarley, K.Kelly, M.C. Murphy, *Anal. Chem.* october 1 (2000) 643A

57