

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Mateus Batista Pedrolongo

**DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS PARA
MICROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA POR
MICRO-ONDAS**

Belo Horizonte
2024

Mateus Batista Pedrolongo

DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS PARA MICROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA POR MICRO-ONDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Wagner Nunes Rodrigues

Belo Horizonte

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P372d Pedrolongo, Mateus Batista.

Dispositivos microfluídicos para microscopia de impedância por micro-ondas /
Mateus Batista Pedrolongo. – 2024.

78 f. : il.

Orientador: Wagner Nunes Rodrigues.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 74-78.

1. Microfabricação. 2. Microfluídica. 3. Microscopia. I. Título. II. Rodrigues,
Wagner Nunes. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de
Física.

CDU – 577.213.32 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**Dispositivos Microfluídicos para Microscopia de Impedância por Micro-ondas**”, de autoria de **MATEUS BATISTA PEDROLONGO**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em trinta de abril de 2024.

Belo Horizonte, 30 de abril de 2024.

Prof. Wagner Nunes Rodrigues
Orientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Departamento de Física/UFMG

Prof. Flávio Orlando Plentz Filho
Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Wagner Nunes Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 14/05/2024, às 17:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Ruegger Almeida Neves, Chefe de departamento**, em 14/05/2024, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Orlando Plentz Filho, Professor do Magistério Superior**, em 23/05/2024, às 16:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3240583** e o código CRC **B75AA5E6**.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer às pessoas mais importantes da minha vida: meu pai, Sebastião Pedrolongo, meu melhor amigo e minha maior inspiração; minha mãe, Fátima Batista, meu porto seguro e meu maior exemplo de força e determinação; e ao lado, minha irmã, Joanna d'Arc, minha melhor amiga. Sou muito grato pela confiança que sempre tiveram em mim e por caminharem junto comigo nesta jornada.

Ao meu orientador, Wagner Rodrigues, pela dedicação em contribuir para meu aprendizado e pelo empenho em fazer este projeto caminhar. Ao Doug e ao professor Gilberto Medeiros pelos ensinamentos sobre sMIM, aos colegas Fabiano, Rafael, Yuri, Loudiana e Tarik, pelos ensinamentos sobre microfabricação. Ao professor Ubirajara Agero por fornecer as amostras utilizadas nos testes do dispositivo e aos parceiros da FIOCRUZ Minas, LCP Nano, FisInfo e Centro de Microscopia, por cederem a estrutura que tornou este trabalho possível. A todos os professores que fizeram parte da minha formação, do primário ao médio, da graduação à pós-graduação. Em especial, a Joice Araújo e Flávio Resende, pela confiança em fazer as cartas de recomendação quando solicitado.

À Giovana, pelo amor e companheirismo desde o primeiro momento; à Carol, pela grande amizade e parceria; ao meu cunhado, Pedro, por ser um grande amigo e referência na minha vida. Ao Erick, Júlio, Rodrigo e Victor, pelas conversas diárias no Discord e pelas amassadas nos jogos que tornaram esta caminhada mais leve. Aos meus amigos da PUC que compartilharam este percurso comigo: Leonardo, Malu, Igo, entre outros.

Ao meu avô; aos meus tios e às minhas primas da turma do bolo; aos remanescentes do terceirão de 2015: Gabi, Matheus, Michele, Júlia, Lucas, Vitor, Wanderson, além dos agregados Hudson e Victor, por toda a torcida. Aos parceiros, Paulo, Marcos, Markus e Victor Providencia, pelos treinos e por todo o incentivo em um dos momentos mais complicados desta jornada. Aos clientes e amigos da Mercearia São Judas Tadeu.

Aos meus amigos e colegas do Colégio Santa Maria, especialmente Márcio, João e Ana Flávia, pela confiança em abrir as portas de um lugar onde sou muito feliz em estar. Aos meus alunos e amigos; sou muito grato pela boa relação que construímos, essencial para que eu chegasse até aqui, ensinando-me tanto quanto eu tive para ensinar a vocês.

Em especial, gostaria de reforçar minha gratidão a meus amigos próximos e a minha família por toda a compreensão nos momentos em que tive que ser ausente. Colocar a alma e o coração em um sonho às vezes tem seus momentos individualistas, e eu sei que tive os meus. Sou muito grato por ter cada um de vocês comigo enquanto persigo esse sonho. É raro encontrar pessoas que querem tanto o seu sucesso quanto desejam o próprio; então, se encontrar alguém assim, cuide bem. Amo vocês!

**"And a new day will dawn
For those who stand long"
- Led Zeppelin**

Resumo

Na técnica de Microscopia de Varredura de Impedância de Micro-ondas (sMIM), um sinal de micro-ondas é direcionado através de uma linha de transmissão conectada a uma sonda de microscopia de varredura, que é um guia de ondas. Esta sonda de SPM (Scanning Probe Microscopy) é projetada para variar sua resposta baseada na interação com a superfície da amostra. Através da análise das diferenças entre o sinal de micro-ondas incidente e o sinal refletido após essa interação, é possível realizar um mapeamento detalhado da impedância local das amostras em uma escala nanométrica.

Esta dissertação teve como objetivo a caracterização e processamento de um dispositivo microfluídico com janelas especiais para permitir microscopia de varredura de micro-ondas, de modo a viabilizar a análise de amostras em ambientes líquidos com baixa perda e dispersão. A construção do conhecimento e do dispositivo passa por técnicas de modelagens 3D, simulações de elementos finitos, usinagem, fotolitografia e processos de corrosão em meio líquido (wet etching) e seco (dry etching). Tal condição foi verificada por meio simulações de elementos finitos e testes dos dispositivos fabricados em microscopia sMIM, utilizando suspensões de microesferas de poliestireno em água, permitindo concluir que os dispositivos fabricados se prestam ao propósito posto.

Palavras-chave: Microfabricação, Microfluídica, Microscopia, Simulações de elementos finitos.

Abstract

In the Scanning Microwave Impedance Microscopy (sMIM) technique, a microwave signal is directed through a transmission line connected to a scanning probe, which is a waveguide. This SPM (Scanning Probe Microscopy) probe is designed to vary its response based on interaction with the surface of the sample. By analyzing the differences between the incident microwave signal and the reflected signal after this interaction, it is possible to perform a detailed mapping of the local impedance of the samples on a nanometer scale.

The aim of this dissertation was to characterize and process a microfluidic device with special windows to allow microwave scanning microscopy, in order to enable the analysis of samples in liquid environments with low loss and scattering. The construction of the knowledge and the device involves 3D modeling techniques, finite element simulations, machining, photolithography and corrosion processes in liquid (wet etching) and dry (dry etching) environments. This was verified through finite element simulations and tests of the fabricated devices in sMIM microscopy, using suspensions of polystyrene microspheres in water, leading to the conclusion that the fabricated devices are fit for purpose.

Keywords: Microfabrication, Microfluidic, Microscopy, Finite Element Simulations.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Tratamento do canal microfluídico no sistema de coordenadas cilíndricas.	18
Figura 2 – Aberturas W_0 e W_m em um wafer de silício proveniente do processo de corrosão anisotrópica. Adaptado de [1].	21
Figura 3 – Classificação baseada nos índices de Miller para os planos cristalinos em uma rede cúbica de átomos de silício. Adaptado de [2]	22
Figura 4 – Representação do processo de corrosão a seco de nitreto de silício utilizando uma máquina de plasma RIE. Adaptado de [3]	23
Figura 5 – Gráfico Tensão×Deformação dos materiais a) frágeis e b) dúcteis. A seção linear dos gráficos representa a região de deformação elástica, enquanto a curva marca o início da deformação plástica.	24
Figura 6 – a) Deflexão causada devido à interação de uma sonda do microscópio AFM com o filme de Si_3N_4 . b) Deflexão no filme fino devido à diferença de pressão durante a inserção de amostras no dispositivo microfluídico.	25
Figura 7 – Configuração do Microscópio de Força Atômica (AFM).	26
Figura 8 – Forças de Van der Waals. Adaptado de [4].	27
Figura 9 – Zona estática ou próxima: $d \ll r \ll \lambda$; Zona de indução ou intermediária: $d \ll r \approx \lambda$; Zona de radiação ou distante: $d \ll \lambda \ll r$	28
Figura 10 – Configuração sMIM mostrando as ondas de excitação e reflexão na linha de transmissão, a tensão quase estática na sonda em nanoescala e as propriedades do material a ser examinado. Adaptado de [5].	31
Figura 11 – a) Permissividade real, b) permissividade imaginária e c) perda dielétrica em função da frequência para cerâmicas de Si_3N_4 com diferentes teores de cargas de $SiCNFs$. Perda por reflexão em relação à frequência das cerâmicas de Si_3N_4 com diferentes teores de cargas de $SiCNFs$ d) 0-8% a 1,5 mm de espessura, e) 8% com diferentes espessuras. Adaptado de [6].	32
Figura 12 – Simulação da interação entre a sonda e a amostra.	33
Figura 13 – a) Bantam Tools PCB Milling Machine; b) Modelo 3D do canal microfluídico e os caminhos percorridos pela fresa no primeiro processo de usinagem.	34
Figura 14 – Canais internos do dispositivo microfluídico e janelas especiais para sMIM.	35
Figura 15 – a) Abertura do canal lateral do dispositivo microfluídico, referente a segunda etapa de usinagem; b) Canal microfluídico usinado.	36
Figura 16 – Dimensões dos conectores Mini Luer Darwin Microfluidics [7].	37
Figura 17 – Simulação do fluxo na mangueira e nos canais do dispositivo.	38
Figura 18 – Evolução do escoamento [8].	39
Figura 19 – Simulação do fluxo nos canais do dispositivo.	39

Figura 20 – Simulação da pressão nos canais do dispositivo.	40
Figura 21 – Modelo inventor 3D do recipiente usado para aplicação do princípio de vasos comunicantes.	42
Figura 22 – Simulação da pressão nas faces interna (esquerda) e externa (direita) de um filme de Si_3N_4 sobre efeito da pressão proveniente do fluxo de amostra nos canais microfluídicos, a) $60\mu m \times 60\mu m$, b) $90\mu m \times 90\mu m$, c) $120\mu m \times 120\mu m$	44
Figura 23 – Simulação da resistência mecânica de um filme de Si_3N_4 por meio do Critério de Falha de Rankine. a) $60\mu m \times 60\mu m$. b) $90\mu m \times 90\mu m$. c) $120\mu m \times 120\mu m$	45
Figura 24 – Simulação da pressão de uma sonda AFM em contato com o filme de Si_3N_4 . Deflexão aumentada 3000x para melhor visualização.	46
Figura 25 – Etapas de fabricação das janelas de silício (Si) com nitreto de silício (Si_3N_4). (a) Wafer de Si com camadas de Si_3N_4 ambas as faces. (b) Deposição do fotoresiste. (C) Litografia. (d) Corrosão do Si_3N_4 . (e) Remoção do fotoresiste. (f) Corrosão do Si.	46
Figura 26 – Ultrassom utilizado no processo de limpeza.	47
Figura 27 – Spin Coater Laurell WS-650	48
Figura 28 – Curvas de Espessura \times Velocidade de rotação. Adaptado de [9]	49
Figura 29 – Substrato de silício com nitreto de silício clivado e limpo. a) Lado mais polido. b) Lado menos polido. c) Substrato com fotoresiste curado.	49
Figura 30 – Fotoalinhadora Karl Suss MJB3.	50
Figura 31 – Vidro revestido com óxido de ferro submerso em solução de PDMS com o agente de cura ainda em estado líquido.	50
Figura 32 – Etapas de fabricação da máscara: a) vidro com óxido de ferro; b) revestimento da estrutura com PDMS; c) abertura de furos no PDMS; d) aplicação do ácido cítrico; e) remoção do PDMS.	51
Figura 33 – Máscaras de $12mm \times 12mm$ para fotolitografia. a) Máscara de vidro com óxido de ferro. b) Desenho técnico da máscara de aço para usinagem.	52
Figura 34 – Dose de exposição. Adaptado de [9]	53
Figura 35 – Substrato com os padrões revelados após a fotolitografia	54
Figura 36 – Reactive Ion Etching PE100.	54
Figura 37 – a) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função do fluxo de SF_6 . b) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função da potência de RF. c) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função da pressão. d) Taxa de corrosão do nitreto de silício versus concentração de O_2 e He no SF_6 . [10]	55
Figura 38 – Corrosão parcial do nitreto de silício após quatro ciclos no Reactive Ion Etching PE100 utilizando os dados da tabela 6	56

Figura 39 – Taxa de corrosão do silício, nitreto de silício e óxido de silício em solução de ácido fosfórico em função da temperatura e da concentração de H_3PO_4 . As linhas contínuas representam uma concentração de 85% e a linha pontilhada 94,5%. Adaptado de [11].	57
Figura 40 – Substrato após a abertura do nitreto de silício.	58
Figura 41 – Descrição do sistema utilizado para corrosão do silício em solução com KOH e álcool isopropílico.	58
Figura 42 – Base menor da pirâmide ao longo das horas. a) 1h, b) 5h, c) 11.25h.	59
Figura 43 – Comprimento da abertura da janela em função do tempo.	59
Figura 44 – Relação trigonométrica entre comprimento da base menor da janela w_0 e a profundidade z do tronco de pirâmide.	60
Figura 45 – Sistema utilizado para reposição da água no béquer para o processo de banho-maria utilizando equipo de soro.	61
Figura 46 – a) Ilustração do processo de adesão entre o substrato e o policarbonato; b) Substrato após a cura do PDMS, evidenciando os padrões piramidais formados pela corrosão anisotrópica do silício com KOH ; c) Vista do dispositivo microfluídico completamente montado.	62
Figura 47 – Sistema completamente montado para sMIM.	63
Figura 48 – Diferença de fase devido à variação nas propriedades mecânicas da superfície. O componente vermelho é referente a região onde o silício foi aberto no processo de corrosão anisotrópica, enquanto o componente azul é o local onde o silício não sofreu corrosão.	64
Figura 49 – Faixa de forças da sonda durante a microscopia sMIM. A linha vermelha indica a aproximação da sonda à amostra, enquanto a azul representa o processo de retração. [12]	65
Figura 50 – Sonda utilizada para a) AFM e b) sMIM.	66
Figura 51 – Janela limpa após a varredura da sonda AFM no modo de contato.	67
Figura 52 – Imagens AFM das janelas de Si_3N_4 destinadas ao uso em sMIM. A primeira coluna corresponde à janela 1, e a segunda coluna, à Janela 2.	68
Figura 53 – Movimento Browniano das esferas de poliestireno.	69
Figura 54 – Otimização dos parâmetros para sMIM. canal 0: capacitância positiva, canal 1: condutância positiva.	69
Figura 55 – Imagens sMIM da janela 1. a) e b) vazia; c) e d) com amostra e bolha de ar.	70
Figura 56 – Mapa da condutância da janela 2	71

Lista de tabelas

Tabela 1 – Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{min}$) para diferentes concentrações de <i>KOH</i> no silício em relação ao plano cristalográfico [13]	22
Tabela 2 – Velocidades de fresamento do policarbonato [14].	36
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do nitreto de silício [15] [16]	44
Tabela 4 – Parâmetros utilizados para aplicação do fotoresiste S1813	48
Tabela 5 – Solução de ácido cítrico com água DI	52
Tabela 6 – Parâmetros utilizadas para corrosão do nitreto de silício.	56
Tabela 7 – Parâmetros finais utilizados na corrosão de 500 micrômetros de silício.	61

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	Aspectos Teóricos da Microfluídica	15
2.1.1	Nascimento da microfluídica	15
2.1.2	A física da microfluídica	16
2.1.3	Dinâmica do fluido	18
2.2	Microfabricação	20
2.2.1	Corrosão anisotrópica de silício	21
2.2.2	Resistência mecânica de filmes finos	24
2.3	Microscopia de Força Atômica	26
2.3.1	Princípios de campo próximo	27
2.3.2	sMIM em líquidos	30
2.3.3	Interação entre a sonda e a amostra	32
3	DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO	34
3.1	Canal Microfluídico	34
3.1.1	Usinagem do Policarbonato	35
3.1.2	Análise do fluxo	37
3.1.3	Sistema de injeção de amostras	41
3.2	Janelas Especiais Para Microscopia de Micro-ondas	42
3.2.1	Tensão e deformação suportada pelas janelas	43
3.2.2	Fabricação das janelas	46
3.3	Montagem do sistema	62
4	VALIDAÇÃO DOS MODELOS TEÓRICOS	63
4.1	Configuração do sistema	63
4.2	Caracterização das janelas	66
4.3	Análise propriedades elétricas das amostras	69
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
	REFERÊNCIAS	74

1 Introdução

A compreensão da interação entre a luz e a matéria, inicialmente observada por Isaac Newton em 1666 durante a quarentena da peste bubônica, e matematicamente descrita na lei de Snell anos depois, possibilitou avanços significativos na microscopia óptica. Esta técnica revolucionária, embora pioneira, encontrava limitações na relação entre o comprimento de onda e o índice de refração do meio [12], que veio a ser formulada por Ernst Abbe, em 1873. O chamado limite de difração, foi um marco essencial para compreensão do microscópio óptico, que impõe uma ampliação máxima de aproximadamente 2000 vezes, devido à incapacidade de discernir detalhes mais finos além deste ponto [17]. Esse limite é adequado para a observação de células individuais e algumas de suas características subcelulares, mas se mostra insuficiente para a análise detalhada de estruturas menores, como organelas, que possuem dimensões geralmente na escala de um nanômetro. Diante deste desafio, emergiram técnicas de microscopia em campo próximo, dentre elas o sMIM, preenchendo uma lacuna nas metodologias de caracterização, permitindo estudos de sistemas em nanoescala.

Partindo desse pressuposto, este trabalho parte do levantamento teórico dos conceitos necessários para a compreensão de sMIM aplicada a amostras em ambiente líquido, seguido do processamento e caracterização de um dispositivo microfluídico com janelas especiais (Figura 14), transparentes à radiação de micro-ondas usada na técnica. No capítulo 2, apresentamos a física por trás da microfluídica, mostrando, por meio de uma solução particular da equação de Navier-Stokes (2.1), como o fluxo da amostra fluida e a pressão evoluem ao longo dos canais. Os elementos essenciais para a microfabricação das estruturas do dispositivo também são apontados por meio do levantamento das propriedades químicas e físicas dos materiais, bem como equações de oxirredução para compreensão de processos corrosivos. Finalmente, são abordados os conceitos de microscopia em campo próximo e suas possíveis aplicações em sistemas biológicos.

Apesar de se tratar de três áreas distintas da física e química, no capítulo 3, todas convergem para o mesmo ponto, que é a obtenção de um dispositivo especial para microscopia de micro-ondas. A microfluídica, a partir de suas equações, nos fornece a pressão nos canais, a qual, por sua vez, em conjunto com o estudo das propriedades de resistência mecânica dos materiais, nos fornecem as dimensões ideais dos dispositivos. Essa informação nos permite a microfabricação e aplicação em micro-ondas. No capítulo 4, os modelos teóricos levantados para a fabricação do dispositivo são testados empiricamente, com o intuito de verificar os resultados previstos por simulações realizadas para as etapas de processamento e caracterização. Finalizamos no capítulo 5, fazendo as considerações finais a respeito dos resultados experimentais coletados ao longo deste trabalho.

2 Revisão da literatura

A microscopia por varredura de sonda usando micro-ondas em campo próximo surgiu como uma técnica altamente promissora, proporcionando a capacidade única de medir simultaneamente perda e dispersão. Essa abordagem inovadora abriu as portas para o estudo detalhado de amostras em ambientes líquidos, em especial sistemas biológicos, destacando-se pela sensibilidade à resposta dielétrica da água e de moléculas polares em torno de 3GHz. Embora a compreensão dos fenômenos relacionados às aplicações da microscopia em campo próximo invoque naturalmente as equações do eletromagnetismo, é crucial reconhecer a contribuição de outros ramos da física. Nesse sentido, os princípios da microfluídica e da microfabricação emergem como elementos igualmente essenciais para a análise, caracterização e processamento de nossos objetos de estudo. No decorrer deste capítulo, exploraremos não apenas as nuances e complexidades da teoria eletromagnética que sustentam a microscopia em campo próximo, mas também a intersecção vital com a microfluídica e a microfabricação.

2.1 Aspectos Teóricos da Microfluídica

A microfluídica é a ciência que estuda a manipulação de pequenas quantidades de fluidos, embora não haja clareza em relação às características que permitem considerar um sistema como microfluídico. De modo geral, esse ramo da fluídica é caracterizado pela utilização de canais de ordem micrométrica, onde pelo menos uma de suas dimensões é menor que 1 mm [18]. Esses microcanais são gravados ou usinados em materiais como vidro, silício ou polímeros, como o PMDS. A fabricação desses dispositivos para aplicações lab-on-a-chip também caracteriza a microfluídica não apenas como uma ciência, mas também como uma tecnologia [19].

2.1.1 Nascimento da microfluídica

A história da microfluídica nos leva ao auge da Guerra Fria e à corrida espacial entre duas superpotências, os Estados Unidos e a extinta União Soviética. Na década de 1960, o programa Apollo e seu vasto orçamento financiaram a pesquisa sobre a miniaturização de computadores, o que levou o computador de bordo da espaçonave Apollo a ser um dos primeiros a utilizar circuitos integrados [20].

O desenvolvimento de tecnologias como a fotolitografia e seu sucesso na microeletrônica, na redução do tamanho dos computadores e na integração de milhares de transistores em wafers semicondutores, resultou na expectativa de que essas técnicas

também seriam aplicáveis à microfluídica. Sendo assim, os materiais rígidos que eram amplamente utilizados na microeletrônica, especialmente o silício, que é opaco à luz visível e a ultravioleta, foram substituídos por elastômeros. Esses novos materiais, além de serem mais econômicos, também possuem as propriedades necessárias para trabalhar com células vivas [21].

Além disso, à medida que a Guerra Fria estava se encaminhando para o fim, crescia a preocupação com o aumento da ameaça militar e terrorista por meio de armas químicas e biológicas. Para detectar esses riscos, nos anos 90, a Agência de Projetos de Pesquisa Avançada de Defesa (DARPA), do Departamento de Defesa dos Estados Unidos, financiou uma série de pesquisas destinadas a desenvolver sistemas microfluídicos. Isso representou uma tentativa de criar dispositivos portáteis e implementáveis em campo capazes de detectar essas ameaças [21].

Esse apoio do governo norte-americano resultou em um grande impulso para o desenvolvimento da microfluídica. No entanto, os primeiros indícios de desenvolvimento de dispositivos microfluídicos datam da década de 1940, quando a cromatografia em papel foi utilizada para separar clorofila a partir de folhas de plantas [21]. A presença da microfluídica nos métodos microanalíticos revolucionou a análise química, possibilitando atingir simultaneamente alta sensibilidade e alta resolução usando quantidades muito pequenas de amostra. Com o sucesso desses métodos, o caminho natural era o desenvolvimento de formatos cada vez mais compactos e versáteis e a busca por aplicações em química e bioquímica.

Posteriormente, na década de 1980, com a explosão de informações sobre a estrutura e a função do genoma humano, seguidas pela criação de outras áreas da microanálise, como o sequenciamento de DNA, surgiu a necessidade de métodos analíticos com maior sensibilidade e resolução, onde a microfluídica exerceu um papel fundamental para superar tal problema. Com isso, podemos dizer que a microfluídica possui quatro origens, sendo elas a análise molecular, bio defesa, biologia molecular e microeletrônica [21].

2.1.2 A física da microfluídica

Nos estudos iniciais sobre mecânica dos fluidos, são apresentados alguns conceitos fundamentais para o entendimento das propriedades de um fluido, sendo eles viscosidade, densidade e pressão. Entretanto, um novo termo surge quando abordamos a dinâmica dos fluidos, denominado por Leonardo da Vinci por volta do ano de 1500 como "turbulência" [22]. A turbulência talvez seja um dos problemas mais difíceis de se entender na física e foi tratada por Richard Feynman como "o problema não resolvido mais importante da física clássica" [23].

As equações que descrevem como os fluidos se movem foram introduzidas no século XIX pelos matemáticos Claude-Louis Navier e George Gabriel Stokes. As equações, conhecidas como equações de Navier-Stokes, são fundamentadas na aplicação da segunda lei de Newton aos fluidos [24]. De forma análoga ao princípio fundamental da dinâmica, a aceleração de um fluido é igual à soma de todas as forças, tanto internas quanto externas, que estão sendo aplicadas sobre ele.

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{f}(\mathbf{x}, t). \quad (2.1)$$

A derivada temporal da velocidade, presente como o primeiro termo da equação, nos diz como a velocidade \mathbf{v} do fluido muda ao longo do tempo. A aceleração das partículas conforme elas se movem por meio de um campo de velocidade é descrita pelo segundo termo. O terceiro termo descreve como as variações de pressão p impulsionam o movimento do fluido; aqui, o sinal negativo aparece para indicar que os fluidos se movem de regiões de alta pressão para regiões com pressão menor. O quarto termo captura a dissipação do momento devido ao atrito interno dentro do fluido, e o último termo representa quaisquer forças externas por unidade de massa atuando no fluido, que podem ser funções da posição (\mathbf{x}) e do tempo (t) [8]. Essas forças podem surgir de fontes como a gravidade, forças externas de corpos ou outras influências externas.

Em teoria, essa equação deveria fornecer um mapa de velocidades em função do tempo. No entanto, encontrar uma solução não é uma tarefa simples. Um dos motivos por trás da dificuldade está no fato de que a equação de Navier-Stokes não é linear [24], ou seja, não é possível fazer uma soma de soluções individuais. Outro ponto é que, dependendo das variáveis, o resultado pode levar a resultados fisicamente impossíveis. Por exemplo, a energia cinética de um fluido, quando analisada em um regime turbulento, pode crescer indefinidamente, resultando em valores infinitos, o que não faz sentido físico [8].

Para garantir a ausência de turbulência, é necessário analisar a razão entre as forças viscosas e as forças inerciais presentes no sistema. Quando a viscosidade domina sobre a inércia, o regime turbulento caótico e imprevisível dá lugar a algo controlado e previsível, o qual são os fluxos laminares [25]. Essa estabilidade do fluxo é verificada a partir do Coeficiente de Reynolds Re

$$Re = \frac{\rho \mathbf{v} D}{\eta}, \quad (2.2)$$

onde ρ , \mathbf{v} e η são, respectivamente, a densidade, a velocidade e a viscosidade dinâmica do fluido, enquanto D é o diâmetro da região onde ocorre o fluxo. Quando $Re < 2100$ os efeitos viscosos dominam os efeitos inerciais, resultando em fluxos completamente laminares. Por outro lado, quando $Re > 2100$, os efeitos inerciais dominam os efeitos viscosos, levando a fluxos turbulentos [8].

2.1.3 Dinâmica do fluido

O comportamento do escoamento dos fluidos na escala micro, assim como na macro, é descrito pelas equações de Navier-Stokes. Entretanto, algumas simplificações são observadas nas pequenas escalas da microfluídica devido ao que se observa nos resultados da equação 2.2. Dentre as várias soluções da equação de Navier-Stokes, uma das mais úteis, não apenas no contexto deste trabalho, foi desenvolvida por Gotthilf Hagen e Jean Léonard Poiseuille. Em 1839 e 1840, Hagen e Poiseuille, respectivamente, iniciaram os estudos experimentais sobre o escoamento incompressível em um tubo circular reto, desenvolvendo uma equação que descreveria o fluxo laminar de fluidos em canais ou tubos estreitos [8].

Uma das características distintiva de fluxos em microescala é que, devido ao tamanho reduzido dos canais, a viscosidade desempenha um papel mais proeminente quando comparado com sistemas de maior escala [26]. Nesse contexto, a viscosidade atua reduzindo a mistura transversal, o que implica em maior resistência a instabilidades, favorecendo a formação de fluxos laminares [26].

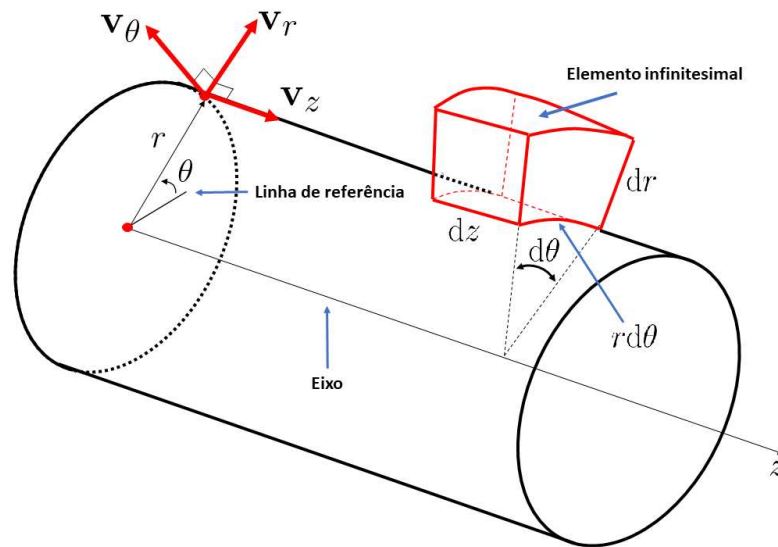


Figura 1 – Tratamento do canal microfluídico no sistema de coordenadas cilíndricas.

Em coordenadas cilíndricas, as equações de movimento e conservação de massa de um fluido newtoniano incompressível são as seguintes [8]:

Lei de conservação de massa:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \mathbf{v}_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\mathbf{v}_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\mathbf{v}_z) = 0. \quad (2.3)$$

Quantidade de movimento em r :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_z}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{v}_r - \frac{1}{r} \mathbf{v}_\theta^2 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + g_r + \mu \left(\nabla^2 \mathbf{v}_r - \frac{\mathbf{v}_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \mathbf{v}_\theta}{\partial \theta} \right). \quad (2.4)$$

Quantidade de movimento em θ :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_\theta}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{v}_\theta + \frac{1}{r} \mathbf{v}_r \mathbf{v}_\theta = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + g_\theta + \mu \left(\nabla^2 \mathbf{v}_\theta - \frac{\mathbf{v}_\theta}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \mathbf{v}_r}{\partial \theta} \right). \quad (2.5)$$

Quantidade de movimento em z :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_z}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{v}_z = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + g_z + \mu \nabla^2 \mathbf{v}_z. \quad (2.6)$$

Onde r , \mathbf{z} e θ são, nessa ordem, a coordenada radial, axial e azimutal, sendo \mathbf{v}_r , \mathbf{v}_z e \mathbf{v}_θ suas respectivas velocidades. Sendo $\mathbf{V} \cdot \nabla$

$$\mathbf{V} \cdot \nabla = \mathbf{v}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \mathbf{v}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{v}_z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (2.7)$$

para uma tubulação com simetria axial, conforme ilustrado na Figura 1, na condição do escoamento se desenvolver em uma única direção, ao longo do eixo z , podemos afirmar que $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_\theta = 0$ enquanto $\mathbf{v}_z \neq 0$, além de ser uma função de r , como ilustrado na Figura 18. Consequentemente, a equação de conservação de massa 2.3, simplifica-se para

$$\frac{\partial}{\partial z} (\mathbf{v}_z) = 0,$$

ou,

$$\mathbf{v}_z = \mathbf{v}_z(r). \quad (2.8)$$

Desprezando a gravidade podemos zerar os termos referentes a g , além disso, considerando que exista simetria axial na tubulação as propriedades físicas do sistema não vão variar com a mudança do ângulo azimutal em torno do eixo, portanto a derivada parcial de qualquer quantidade física em relação a θ será zero. Sendo assim, a equação 2.4 se reduz a

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0,$$

ou,

$$p = p(z). \quad (2.9)$$

Já a equação 2.6 pode ser reescrita utilizando identidade vetorial para o operador laplaciano $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ e a equação 2.7 que, devido ao fato do escoamento ocorrer apenas na direção z , se resume a $(\mathbf{V} \cdot \nabla) = \mathbf{v}_z \frac{\partial}{\partial z}$. Tendo em vista o resultado 2.8 e as demais considerações feitas até aqui, chegamos na seguinte equação:

$$\frac{\mu}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\mathbf{v}_z}{dr} \right) = \frac{dp}{dz} = \mathbf{constante} < 0. \quad (2.10)$$

Na equação diferencial apresentada acima, a constante negativa surge devido ao fato de o fluxo do fluido ocorrer naturalmente da região de maior pressão para a região de menor pressão. Integrando a equação 2.10 obtemos:

$$\mathbf{v}_z = \frac{dp}{dz} \frac{r^2}{4\mu} + c_1 \ln(r) + c_2. \quad (2.11)$$

Como as paredes são fixas, devido à condição de contorno de não deslizamento da mecânica dos fluidos, podemos dizer que em $r = R$ teremos obrigatoriamente $\mathbf{v}_z = 0$. Enquanto isso, para qualquer $r < R$ o resultado será uma velocidade em z diferente de zero. Portanto, para essas duas condições de contorno as possíveis soluções de 2.11, para $r = R$ e $r = 0$, são respectivamente:

$$0 = \frac{dp}{dz} \frac{R^2}{4\mu} + c_1 \ln(R) + c_2 \quad (2.12)$$

e

$$\mathbf{v}_z = 0 + c_1 \ln(0) + c_2. \quad (2.13)$$

A velocidade é uma grandeza física finita, e que, além disso, de acordo com a mecânica clássica, pode assumir apenas valores reais, conseqüentemente \mathbf{v}_z também terá as mesmas propriedades. Entretanto, quando $r = 0$ nos deparamos com uma indefinição matemática. Isso ocorre porque o logaritmo natural é a função inversa do exponencial e^x e não existe um valor real de x que satisfaça $e^x = 0$. Para contornar esse problema, teremos obrigatoriamente $C_1 = 0$

$$\mathbf{v}_z = \left(-\frac{dp}{dz} \right) \frac{1}{4\mu} (R^2 - r^2). \quad (2.14)$$

Realizando um cálculo integral em 2.14 obtemos a chamada equação de Hagen-Poiseuille

$$\Delta p = \frac{8AL\mu}{\pi R^4} \mathbf{v}, \quad (2.15)$$

onde L é o comprimento e A é a área da seção transversal da tubulação. A equação nos fornece uma relação explícita entre a velocidade do fluxo e a pressão necessária para se manter o escoamento ao longo do canal microfluídico.

2.2 Microfabricação

Sistemas Microeletromecânicos (MEMS) são dispositivos que se caracterizam por suas dimensões reduzidas, situando-se na faixa de 1 micrón a 1 milímetro, e pela integração de componentes tanto elétricos quanto mecânicos [27]. Entre os exemplares fabricados estão pinças com dimensões inferiores a 100 microns, cantilevers empregados em técnicas de microscopia, sensores de diversos tipos, componentes eletrônicos e dispositivos lab-on-a-chip. Esse último, assim como os circuitos integrados para computação, detêm um potencial altamente promissor em campos como biologia e química [27].

Em paralelo com o processo de microfabricação de MEMS, surge outro campo fundamental para a fabricação desses dispositivos: o estudo das propriedades mecânicas dos materiais utilizados. Richard Muller, uma das referências nesse campo, na década de 1990 destacou a importância de compreender os princípios fundamentais relacionados às propriedades dos materiais empregados na produção desses dispositivos, caracterizando e enfatizando esse conhecimento como essencial para o sucesso da tecnologia MEMS [27].

2.2.1 Corrosão anisotrópica de silício

Uma abordagem consolidada há mais de meio século na tecnologia dos MEMS, é a utilização de ataque químico líquido. A corrosão anisotrópica de silício em solução aquosa alcalina de hidróxido de potássio (KOH) é um método de grande importância devido à sua capacidade de criar estruturas tridimensionais em formato piramidal, forma essa que é proporcionada devido às características cristalográficas desse material. Sensores mecânicos, térmicos e até bioquímicos são exemplo de sistemas MEMS criados a partir das diferentes velocidades em que a corrosão acontece de acordo com o plano atacado no silício [28].

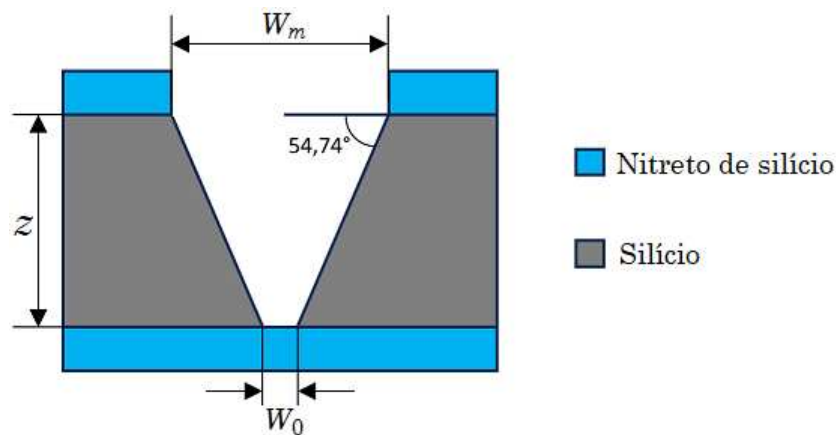


Figura 2 – Aberturas W_0 e W_m em um wafer de silício proveniente do processo de corrosão anisotrópica. Adaptado de [1].

A equação que relaciona W_0 e W_m é descrita por Marc J. Madou [1], como:

$$W_0 = W_m - \sqrt{2}z. \quad (2.16)$$

O efeito de anisotropia do processo de ataque pode ser observado a partir de seus perfis estruturais. Na Figura 2, temos uma visão de duas das quatro faces côncavas que se formam no silício, essa estrutura se deve ao fato de que a forma limite é determinada pelo plano de gravação mais lento [28]. Na tabela 1 é possível observar que a menor velocidade é atribuída ao plano (111). As taxas de corrosão dependem das propriedades eletrônicas das diferentes superfícies, estando associada ao número de ligações químicas pendentes para cada direção, e da energia de produção de degraus. O plano (111) para silício apresenta a maior energia de produção de degraus [29] quando comparada às outras direções cristalográficas.

A tabela 1, fornece as diferentes taxas de corrosão de silício, onde a concentração diz respeito a proporção de KOH e água deionizada. A reação completa é descrita por Nguyen [2] como:



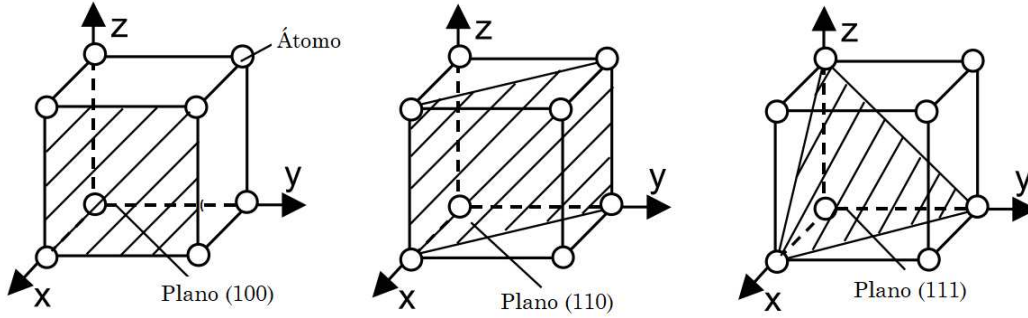
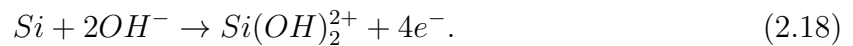


Figura 3 – Classificação baseada nos índices de Miller para os planos cristalinos em uma rede cúbica de átomos de silício. Adaptado de [2]

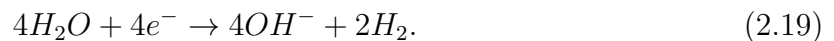
Orientação Cristalográfica	Concentração e Taxa de Corrosão		
	30% KOH	40% KOH	50% KOH
(100)	0,797	0,599	0,539
(110)	1.455	1.294	0.870
(111)	0.005	0.009	0.009

Tabela 1 – Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{min}$) para diferentes concentrações de KOH no silício em relação ao plano cristalográfico [13]

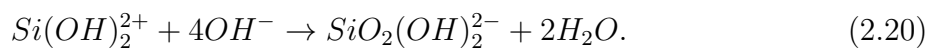
Trata-se de reações de oxirredução, essas reações envolvem a transferência de elétrons entre os reagentes presentes, o que é evidenciado pela mudança no número de oxidação (NOX) dos participantes da reação. A oxirredução consiste na ocorrência simultânea dos processos de oxidação e redução, onde a oxidação resulta na perda de elétrons e aumento do NOX e a redução no ganho de elétrons e diminuição do NOX. A reação química básica que ocorre como resultado da utilização de soluções com hidróxidos de metais como o KOH no silício é [28]:



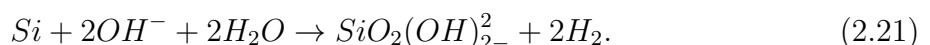
Quando o substrato entra em contato com água e íons hidroxila (OH^-), ocorre a oxidação do silício. Nesse processo, os átomos da superfície do silício perdem elétrons e se transformam em íons $Si(OH)_2^{2+}$, como:



Simultaneamente, a água presente reage e é reduzida, liberando gás hidrogênio (H_2) e íons hidroxila adicionais, descritos pela seguinte equação:



O íon $Si(OH)_2^{2+}$ gerado na oxidação do silício reage com as hidroxilas (OH^-) formadas na etapa anterior. Isso resulta na formação de um complexo solúvel em água, $SiO_2(OH)_2^{2-}$. Portanto, a solução geral é dada por:



O resultado 2.21 carrega um problema recorrente no uso do KOH no processo de corrosão, o fenômeno conhecido como "undercutting", evidenciado na Figura 6. O undercutting se manifesta como a formação de uma cavidade abaixo do filme de nitreto de silício, resultante das variações nas taxas de corrosão dos planos cristalográficos do silício. Estima-se que essa corrosão adicional seja aproximadamente 10% maior do que a largura inicial, representada por W_m [28]. Essa estimativa possibilita a resolução parcial desse problema por meio do ajuste adequado das dimensões da máscara de gravação utilizada no processo de fotolitografia.

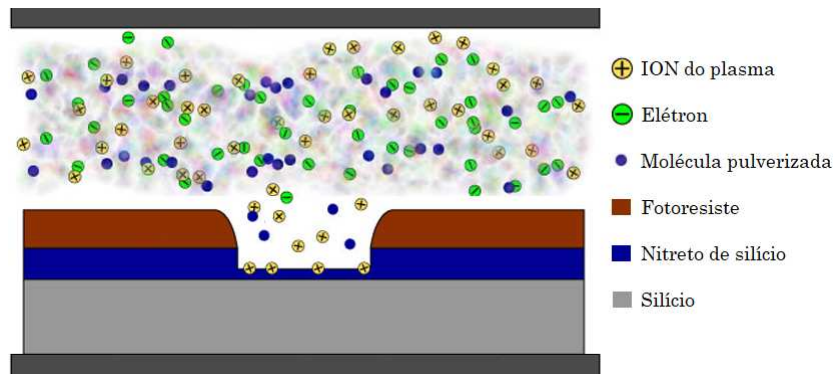
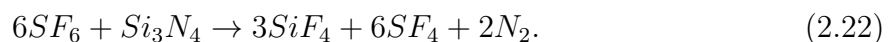


Figura 4 – Representação do processo de corrosão a seco de nitreto de silício utilizando uma máquina de plasma RIE. Adaptado de [3]

Ao contrário da corrosão utilizando ataque químico líquido, em processos de corrosão a seco (dry etch), como a corrosão do tipo RIE (Reactive Ion Etching), a ocorrência do undercutting pode ser totalmente eliminado. A maior precisão nos resultados surgem com o controle adequado dos parâmetros do plasma, sendo eles a composição dos gases, pressão da câmara e a potência de operação [30]. No interior da câmara de vácuo, as colisões entre as moléculas do gás de ataque e os elétrons de alta energia resultam na transferência de energia das partículas eletricamente carregadas para as moléculas do gás de ataque. Isso gera íons positivos altamente energéticos e radicais livres no plasma, essenciais para o processo de gravação [3]. Para a corrosão do nitreto de silício usando Hexafluoreto de Enxofre (SF_6) e hélio (He), de acordo com Catalano [31], ocorrerá a seguinte reação:



O hélio tem a função de auxiliar na ionização e no início do plasma, enquanto o flúor reage com o silício formando o tetrafluoreto de silício [31]. Dentro do RIE, a atração e aceleração dos íons positivos em direção ao substrato ocorrem devido à carga negativa da superfície do substrato. À medida que os íons atingem o substrato, eles possuem energia suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas de nitreto de silício na superfície, resultando na remoção da camada superficial do material. Esse processo prossegue até que a camada de nitreto de silício seja completamente removida, expondo a camada subjacente ou atingindo a profundidade desejada. [3]

2.2.2 Resistência mecânica de filmes finos

Membranas, também conhecidas como filmes finos, com espessuras que variam na escala de dezenas de nanômetros, têm despertado um interesse crescente devido à sua notável versatilidade em uma ampla gama de aplicações. Apesar de sua atratividade intrínseca, suas propriedades, conjuntamente com suas características geométricas, conferem a esses materiais uma extrema fragilidade. Portanto, a dedicação a estudos que abordem a resistência mecânica desses materiais se torna de suma importância, especialmente quando se busca prevenir o surgimento de falhas nas membranas [32].

A resistência mecânica de filmes finos perante deformações causadas por diferenças de pressão é um aspecto crítico no design e fabricação de dispositivos microeletrônicos, sistemas de microfluídica e outras aplicações que envolvem componentes em escala nanométrica. Em sistemas com diferença de pressão, como microcavidades ou microcanais, os filmes finos podem estar sujeitos a uma pressão desigual em suas faces, levando a deformações que podem afetar seu desempenho e integridade. Sendo assim, o estudo da resistência mecânica de filmes finos tem como uma de suas aplicações compreender a capacidade desses materiais em suportar tensões e deformações sem falhar.

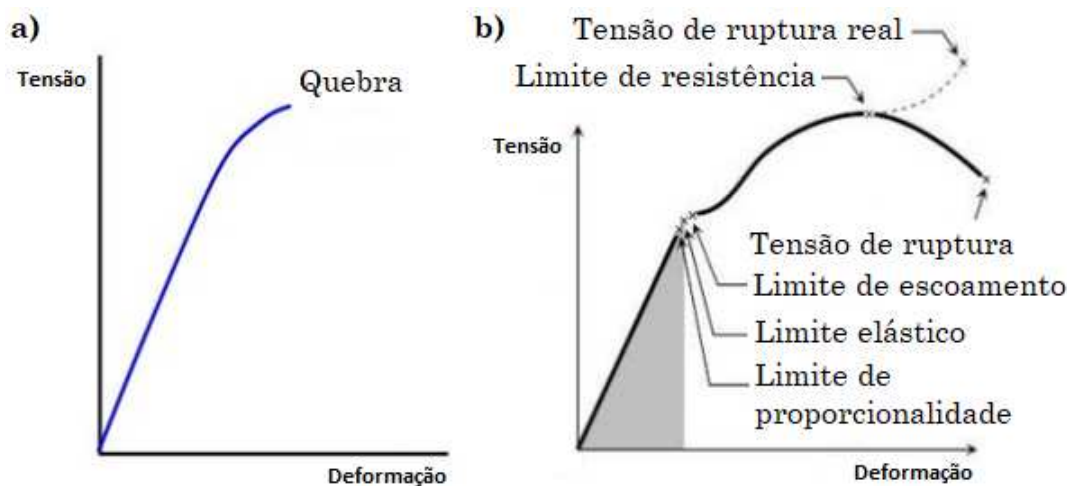


Figura 5 – Gráfico Tensão×Deformação dos materiais a) frágeis e b) dúcteis. A seção linear dos gráficos representa a região de deformação elástica, enquanto a curva marca o início da deformação plástica.

Alguns parâmetros são fundamentais para avaliar o risco de falha de um material sobre efeito de uma carga. O Módulo de Young é uma expressão da rigidez e resistência elástica de um material e consiste em um parâmetro empregado para quantificar deformações elásticas em resposta a cargas impostas, fornecendo informações sobre a capacidade de um material de retornar à sua forma original na ausência da força aplicada. Quanto maior o valor atribuído ao Módulo de Young, maior será a rigidez do material e conseqüentemente menor será sua suscetibilidade à deformação perante a aplicação de uma força.

Em paralelo ao Módulo de Young, o Coeficiente de Poisson atua estabelecendo uma relação entre deformações laterais e longitudinais de um material ao ser submetido a cargas axiais, influenciando na capacidade de um material em expandir-se e contrair-se em direções perpendiculares às da força aplicada. Outro ponto fundamental para o estudo da resistência mecânica de filmes finos é a tensão na fratura, também conhecida como resistência à flexão, módulo de ruptura, resistência à fratura ou resistência à flexão [33].

Esse termo descreve, por exemplo, a capacidade de um filme de nitreto de silício em reverter ou não uma deformação ao se remover a força aplicada. Quando a carga aplicada ultrapassa o valor do módulo de ruptura, ocorre uma deformação permanente [27], também chamada de plástica. Nessa fase, as ligações atômicas ou moleculares no material são perturbadas de forma que não retornam à sua configuração original após a remoção da carga. A deformação temporária, ou elástica, ocorre quando as pressões são menores que o valor da resistência a tração, e o material consegue voltar ao seu estado inicial.

Algumas propriedades mecânicas, salvo exceções como o módulo de Young, nas pequenas escalas dos filmes finos, geralmente são diferentes dos seus correspondentes em grande volume, o que inviabiliza a aplicação de algumas técnicas nessas estruturas. Uma variedade de experimentos apontam para relação direta entre a diminuição da escala de comprimento e o aumento na resistência de escoamento do material [34]. Entretanto, em materiais cerâmicos como o nitreto de silício, medir o limite de escoamento é uma tarefa complicada. Isso se deve ao fato da tendência desses materiais a fraturar antes de atingir a região de deformação plástica [33], conforme mostrado na Figura 5.

Para materiais inelásticos, como o nitreto de silício que é utilizado neste trabalho, a transição entre a deformação temporária e a permanente é definida pelo limite de escoamento do material [27]. Sendo assim, para a análise da resistência mecânica de filmes finos de Si_3N_4 , utilizaremos o Critério de Falha de Rankine. Nesse caso, o contexto que vulnerabiliza o material e promove fraturas em sua estrutura está condicionado à análise entre a pressão ao longo da superfície analisada e a resistência a tração do material. Caso a pressão seja igual ou maior, o filme fino estará condicionado a falhar [35].

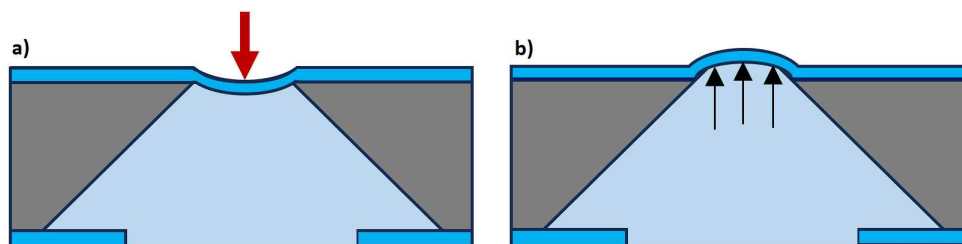


Figura 6 – a) Deflexão causada devido à interação de uma sonda do microscópio AFM com o filme de Si_3N_4 . b) Deflexão no filme fino devido à diferença de pressão durante a inserção de amostras no dispositivo microfluídico.

2.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM), concebida por Heinrich Rohrer e Gerd Binnig, representa uma técnica de varredura por sonda frequentemente empregada na caracterização de nanomateriais. Essa técnica tem sido amplamente utilizada na investigação de diversos campos científicos, especialmente devido à sua capacidade de medir as forças intermoleculares entre a sonda e a superfície da amostra. Uma das suas aplicações notáveis reside no âmbito da análise de materiais biológicos [36], aproveitando seu potencial para análise de amostras em escala nanométrica.

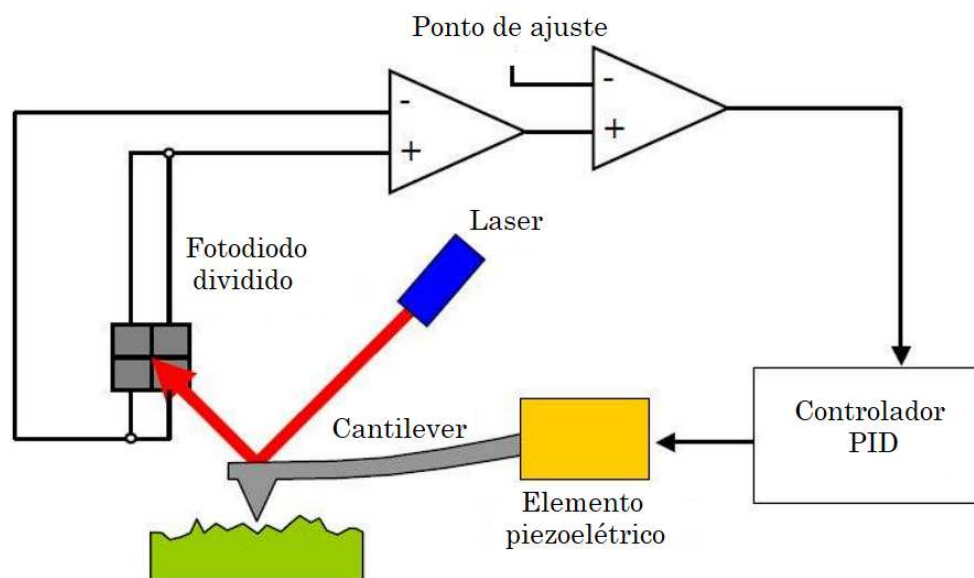


Figura 7 – Configuração do Microscópio de Força Atômica (AFM).

Na Figura 7, é apresentada a configuração do AFM. Destaca-se, inicialmente, a presença de uma ponta afiada, denominada como sonda, conectada a uma haste ou cantilever. Um feixe de laser incide na parte superior do cantilever e é refletido em direção a um fotodetector em quadrantes, responsável por determinar o movimento da sonda [4].

A saída do fotodetector desempenha um papel essencial na regulação da força aplicada à sonda, assegurando sua constância. Um dispositivo piezoelétrico, integrado ao sistema, controla o movimento da amostra em todas as direções. O sinal proveniente do detector é então retroalimentado para o transdutor piezoelétrico da amostra, que ajusta a posição da amostra para cima ou para baixo, garantindo que a força entre a sonda e a amostra permaneça invariável. Durante o processo de microscopia, a sonda percorre a superfície da amostra, o que pode resultar em desvios no cantilever, impactando, conseqüentemente, na posição vertical do ponto refletido no detector. Essa variação na posição pode ser traduzida em uma medição de altura e é influenciada pela presença de partículas na superfície, servindo como uma avaliação da rugosidade da amostra [4].

O AFM oferece três modos de operação: "Modo de Contato", onde a sonda se aproxima da amostra, gerando interações repulsivas devido às nuvens eletrônicas dos átomos, aumentando conseqüentemente o risco de danos; "Modo de Não Contato", onde a sonda se mantém a uma distância segura da superfície, reduzindo o risco de danos à amostra e predominando a atração intermolecular devido à polarização dos átomos; e "Modo de Contato Intermitente", que combina características dos dois primeiros modos [4].

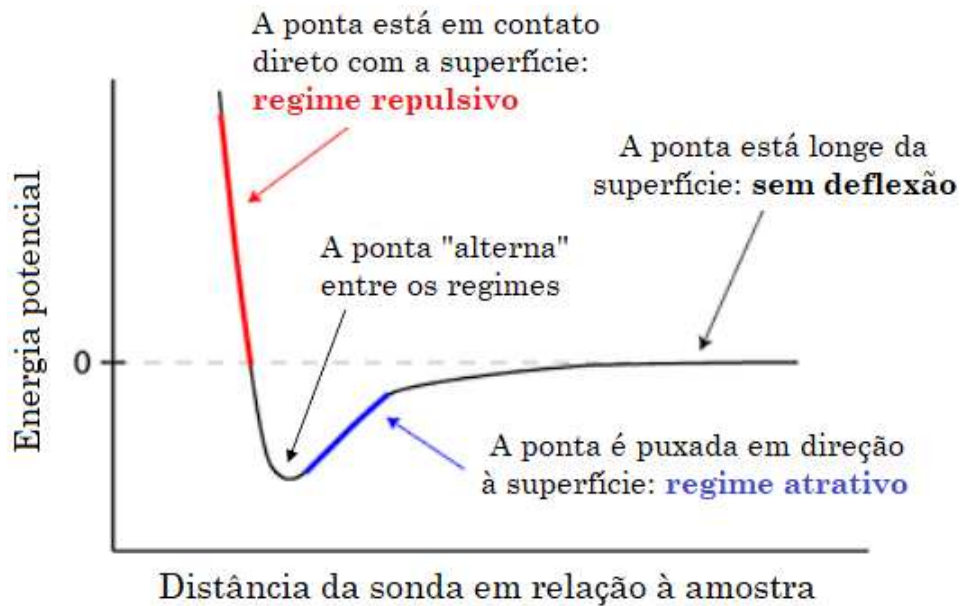


Figura 8 – Forças de Van der Waals. Adaptado de [4].

Em sua operação, o AFM abrange desde a escala nanométrica, até a micrométrica, e diferentemente de outras técnicas, possui um caráter não destrutivo [37], viabilizando uma avaliação tridimensional de superfícies caracterizadas por variadas rugosidades. Também se destaca por proporcionar a extração de informações tanto qualitativas quanto quantitativas acerca de múltiplas propriedades físicas, englobando parâmetros como tamanho, morfologia, textura e rugosidade da superfície [4].

2.3.1 Princípios de campo próximo

As leis que regem os fenômenos elétricos e magnéticos são descritas pelas equações de Maxwell, que para campos harmônicos, são expressas como [38]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - i\omega\mathbf{B} = 0, \quad (2.25)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} + i\omega\mathbf{D} = \mathbf{J}, \quad (2.26)$$

sendo os termos \mathbf{E} e \mathbf{B} , respectivamente, os campos elétrico e magnético. \mathbf{D} é o vetor deslocamento elétrico, definido pela equação $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e \mathbf{P} é a polarização, uma resposta do material a um campo elétrico externo. Enquanto o \mathbf{H} é conhecido como campo magnético auxiliar, expresso matematicamente como $\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0}$ [38].

Ao relacionarmos o tamanho característico d de uma fonte com o comprimento de onda que ela emite, definido por $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega}$, e a distância entre a fonte e o ponto de observação r , nos deparamos com três situações fisicamente distintas entre si. Essas situações são representadas na imagem a seguir:

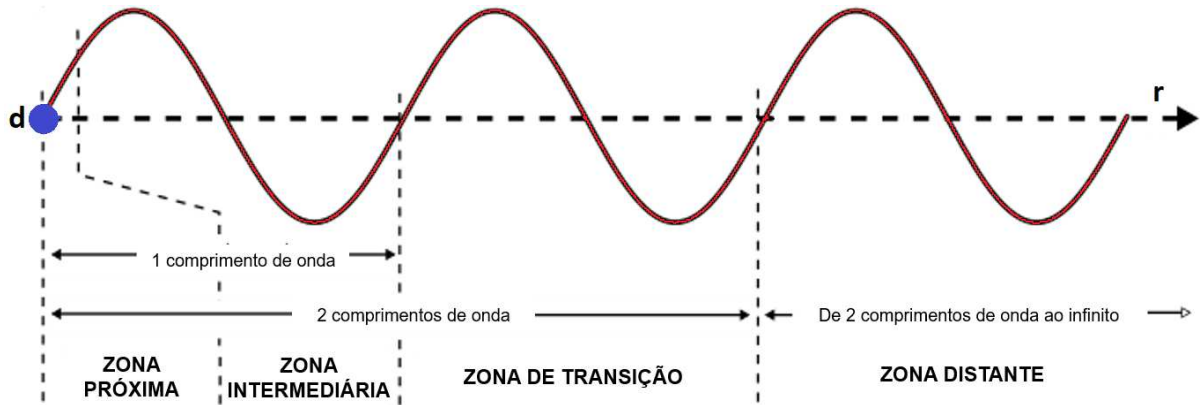


Figura 9 – Zona estática ou próxima: $d \ll r \ll \lambda$; Zona de indução ou intermediária: $d \ll r \approx \lambda$; Zona de radiação ou distante: $d \ll \lambda \ll r$

Um bom ponto de partida para a compreensão da técnica sMIM envolve a análise do sistema como uma antena, na qual o comprimento característico d é significativamente menor do que o comprimento de onda λ da radiação envolvida. Tal situação é ilustrada na Figura [9] e denominada zona próxima, ou, como também é conhecida, zona estática. Isso se deve ao fato dos campos elétricos e magnéticos exibirem um caráter aparentemente estático nessa região, embora oscilem harmonicamente [39]. Essas dependências harmônicas, que se manifestam nas fontes emissoras, podem ser descritas como [38]:

$$\rho(\mathbf{x}', t) = \rho(\mathbf{x}')e^{-i\omega t} \quad (2.27)$$

e

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}', t) = \mathbf{J}(\mathbf{x}')e^{-i\omega t}. \quad (2.28)$$

O tratamento será feito considerando a sonda de sMIM como uma antena conectada a um aparelho de detecção, nesse caso o cantilever. Se a amostra não perde energia e apenas campos próximos ou evanescentes estão presentes próximos à sonda, então não há transmissão de energia real para a amostra, fazendo com que a sonda se comporte como uma espécie de reatância para o circuito de detecção [39]. Entretanto, caso a amostra ou a própria sonda perdem energia durante o processo, parte dela irá se dissipar e a sonda

apresentará uma certa resistência à passagem de energia [39]. Isso pode ser representado pela seguinte equação [38]:

$$Z_t = R_t - iX_t. \quad (2.29)$$

Esses parâmetros nos fornecem uma visão de como a sonda de sMIM se comporta uma vez que está próxima de uma amostra e como essa interação afeta a detecção de sinais. Essa relação pode ser descrita pela soma da reatância, quando a energia fica armazenada, e resistência, quando a energia se dissipa, resultando na chamada impedância de elementos agregados (2.29), que também dependerá de como a sonda foi feita além das propriedades dielétrica da amostra e da separação entre elas [39]. Pelo teorema de Poynting [38] temos que:

$$X_t = \frac{4\omega}{|I_i|^2} \int_V (w_m - w_e) d^3x, \quad (2.30)$$

onde I_i denota a corrente harmônica complexa de entrada aplicada nos terminais da sonda. As grandezas w_m e w_e , que representam as densidades de energia magnética e elétrica, respectivamente, são expressas como $w_m = \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*}{4}$ e $w_e = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}^*}{4}$, o que em conjunto com as informações levantadas anteriormente, nos permite reescrever a equação 2.30 como:

$$X_t = \frac{\omega}{|I_i|^2} \int_V \left(\mathbf{B} \cdot \frac{\mathbf{B}^*}{\mu_0} - \mathbf{E} \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E}^* + \mathbf{P}^*) \right) d^3x. \quad (2.31)$$

A polarização \mathbf{P} , em muitas situações, pode ser considerada proporcional ao campo elétrico, desde que esse não seja forte demais [40], o que é uma das características de técnicas menos invasivas de microscopia. Definimos então uma equação para a polarização como $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e χ_e é a suscetibilidade elétrica do meio. Outro ponto a se observar sobre o campo eletromagnético é que, como indicado nos estudos conduzidas por Yujie Chein [41], em contextos de utilização de sondas curtas e finas, como as utilizadas em sMIM, apesar de haver componentes magnéticas nessas técnicas de microscopia, o campo é predominantemente elétrico. Esses argumentos nos permitem reescrever a equação para X_t enfatizando apenas a contribuição do campo E

$$X_t = \frac{\omega}{|I_i|^2} \int_V \left(-\epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E}^2 \right) d^3x. \quad (2.32)$$

A equação pode ser novamente simplificada, visto que no argumento da integral do campo elétrico surge uma nova constante, matematicamente expressa como $\epsilon' = (1 + \chi_e)$, e conhecida como permissividade relativa ou constante dielétrica do material [40]. Além disso, como visto na Figura (9), o tamanho da sonda está diretamente relacionado com o comportamento do campo, permitindo assumir uma dependência volumétrica de d como resultado da integral [39], implicando em

$$X_t = \frac{\omega}{|I_i|^2} \left(-\epsilon_0 \epsilon' |E_0|^2 d^3 \right). \quad (2.33)$$

Outra componente, referente à parte real da impedância da sonda, R_t , pode ser atribuída tanto às perdas de condução, também conhecidas como calor Joule, quanto à dissipação de energia devido à absorção elétrica e magnética na amostra e/ou na própria sonda [39]. A reatância é definida matematicamente como:

$$R_t = \frac{\omega}{|I_i|^2} \int_V \left(\frac{\sigma}{\omega} |\mathbf{E}|^2 + \varepsilon_0 \varepsilon'' |\mathbf{E}|^2 + \mu_0 \mu'' |\mathbf{H}|^2 \right) d^3x. \quad (2.34)$$

Utilizando das mesmas considerações feitas no cálculo de X_t podemos reduzir a equação de R_t para

$$R_t = \frac{\omega}{|I_i|^2} \left(\frac{\sigma}{\omega} |E_0|^2 d^3 + \varepsilon_0 \varepsilon'' |E_0|^2 d^3 \right). \quad (2.35)$$

Ao levarmos os resultados obtidos para a resistência e a reatância na equação (2.29), juntamente com a utilização de $|E_0| \sim V_i/d$ como uma estimativa para o campo elétrico médio na amostra [39], onde V_i é a tensão harmônica complexa de entrada, teremos a seguinte relação para a impedância

$$Z_t = \frac{V_i^2}{|I_i|^2} (\sigma d + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' d + i \omega \varepsilon_0 \varepsilon' d). \quad (2.36)$$

A razão V_i/I_i é equivalente à própria impedância do sistema [38]. Além disso, pelas equações de Maxwell sabemos que a permissividade complexa é definida como $\varepsilon_s = \varepsilon' - i\varepsilon''$, sendo assim, também é correto afirmar que $i\varepsilon_s = i\varepsilon' + \varepsilon''$. Portanto, teremos:

$$Z_t = Z_t^2 (\sigma d + i \omega \varepsilon_0 \varepsilon_s d). \quad (2.37)$$

Onde o termo σd representa as perdas por condução no material da amostra. Em muitos casos de interesse na microscopia de micro-ondas de campo próximo, as amostras são predominantemente dielétricas ou semicondutoras com baixa condutividade. Isso significa que as perdas por condução, que seriam significativas em materiais condutores como metais, são relativamente pequenas, resultando em

$$Z_{sb} \approx \frac{1}{i \omega \varepsilon_0 \varepsilon' d}. \quad (2.38)$$

2.3.2 sMIM em líquidos

Como comentado anteriormente, o sMIM apresenta uma virtude notável: a capacidade de estudar amostras em ambientes líquidos, possibilitando a observação direta de processos moleculares e sub moleculares. Entretanto, algumas diferenças significativas surgiram no estudo conduzido por Bolshakova [42] ao investigar bactérias por meio de AFM em diversos modos de operação, tanto em condições de ar como em ambientes líquidos. Foi constatado um notável aprimoramento na resolução das imagens quando a amostra estava imersa em ambiente líquido. Todavia, é importante observar que, nos estudos realizados em meio líquido, também se verificaram algumas perdas nas características topográficas, o

que por sua vez é revertido na análise de amostras secas. No entanto, a análise de amostras secas pode apresentar outras complicações, incluindo a ocorrência de artefatos nas imagens das amostras.

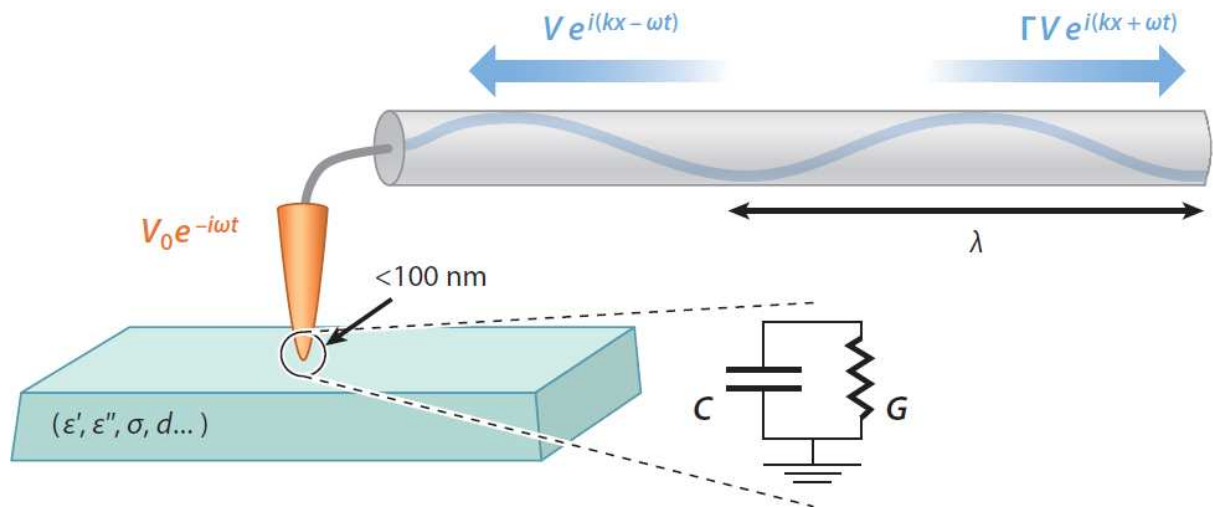


Figura 10 – Configuração sMIM mostrando as ondas de excitação e reflexão na linha de transmissão, a tensão quase estática na sonda em nanoescala e as propriedades do material a ser examinado. Adaptado de [5].

Outro desafio na análise por AFM reside na manipulação de amostras altamente tóxicas, corrosivas ou radioativas. A proteção química da sonda em um microscópio eletroquímico de varredura não isola completamente o restante do instrumento de vapores corrosivos durante medições em muitos eletrólitos líquidos. Além disso, partículas e umidade do ar podem interferir em amostras altamente reativas [43]. Daí a necessidade de buscar alternativas para a análise microscópica, e é nesse contexto que os dispositivos microfluídicos desempenham um papel crucial, tornando essa técnica mais acessível.

Conforme destacado por Bolkashakova [32], um material fundamental na fabricação desses dispositivos são os filmes finos de nitreto de silício amorfo, devido à sua alta transparência a elétrons e raios-x, resultado da baixa massa atômica dos átomos de silício e nitrogênio, bem como do espalhamento aleatório de elétrons devido à sua estrutura amorfa. No entanto, o estudo de Tselev [43] revela os danos causados pela radiação local e a radiólise induzida por feixes de elétrons ou raios-x de alta energia durante a obtenção de imagens de alta resolução de objetos hidratados. Esses danos podem resultar na deterioração de objetos biológicos ou afetar negativamente processos químicos em nanoescala.

A solução proposta por Tselev é então o uso de uma técnica de microscopia menos invasiva, baseada na aplicação de radiação penetrante de baixa energia. Trata-se do uso de sMIM, ilustrada na Figura 10, uma abordagem que viabiliza a medição simultânea das propriedades de perda e dispersão do material. Devido à baixa energia dos fótons de micro-ondas empregados, essa técnica não interfere nas ligações químicas presentes na matéria condensada, nem perturba a estrutura eletrônica da amostra. Isso resulta

na completa eliminação de efeitos indesejados observados em técnicas como microscopia eletrônica e raios-x, tornando o sMIM uma técnica isenta de artefatos [43], solucionando, assim, a questão apontada por Bolshakova.

2.3.3 Interação entre a sonda e a amostra

O nitreto de silício é o material usualmente utilizado na interface entre a sonda do microscópio e a amostra líquida, atuando como uma barreira molecularmente impermeável [43]. Além da separação entre os meios, a membrana fina de Si_3N_4 , devido ao seu baixo número atômico e propriedades de baixo estresse, permite que os campos penetrem o dispositivo com facilidade [44], sendo assim em elemento crítico para permitir a realização de sMIM em líquidos. O nitreto de silício é um material dielétrico com um gap de energia largo. Em sua forma pura, o Si_3N_4 tende a apresentar baixa absorção na faixa espectral de micro-ondas. Esta característica pode ser indiretamente inferida a partir dos estudos conduzidos por Zhou [6], onde é demonstrado que a introdução de nanofibras de carbeto de silício ($SiCNFs$) no Si_3N_4 melhora significativamente suas propriedades de absorção de micro-ondas. Estes resultados, ilustrados na Figura 11, sugerem que o Si_3N_4 puro, antes da adição de $SiCNFs$, possui propriedades de absorção de micro-ondas relativamente limitadas.

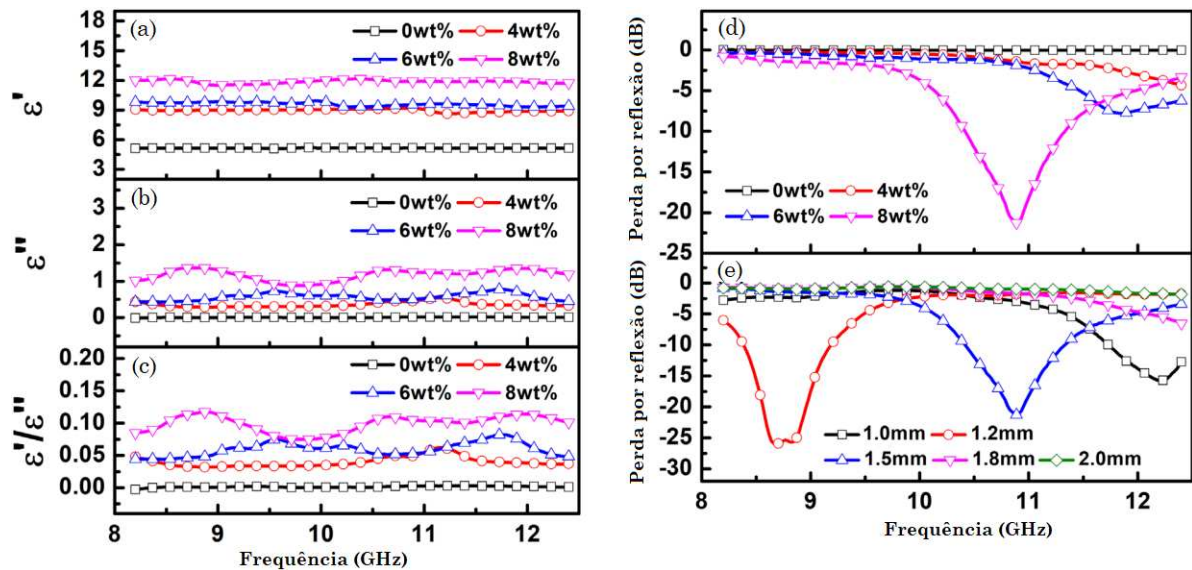


Figura 11 – a) Permissividade real, b) permissividade imaginária e c) perda dielétrica em função da frequência para cerâmicas de Si_3N_4 com diferentes teores de cargas de $SiCNFs$. Perda por reflexão em relação à frequência das cerâmicas de Si_3N_4 com diferentes teores de cargas de $SiCNFs$ d) 0-8% a 1,5 mm de espessura, e) 8% com diferentes espessuras. Adaptado de [6].

Um ponto determinante para a qualidade das imagens obtidas em sMIM de líquidos é a espessura da membrana usada como janela. Filmes mais finos proporcionam uma maior resolução na imagem [43]. A espessura dos filmes diminuíram ao longo do tempo,

passando da ordem de 100 nm para 20 nm, mas uma redução ainda maior colocaria em risco a aplicabilidade, visto que uma membrana tão fina não resistiria a gradientes de pressão [45]. Verificou-se então que o incremento de nitrogênio (N), perante a quantidade de átomos de silício, em membranas, em conjunto com um equilíbrio entre espessura e resistência mecânica proporcionam a transparência necessária para a utilização em técnicas de sMIM e microscopia eletrônica, como ilustrado nas Figuras (10) e (12). Pela simulação conseguimos verificar a transparência à radiação de micro-ondas do nitreto de silício, onde boa parte da intensidade do campo se manteve. O que é sustentado pela continuidade do campo elétrico através da barreira abaixo da sonda, representando o nitreto de silício, em conjunto com a análise da intensidade do campo elétrico, que é consideravelmente preservada na interface entre a sonda e a amostra.

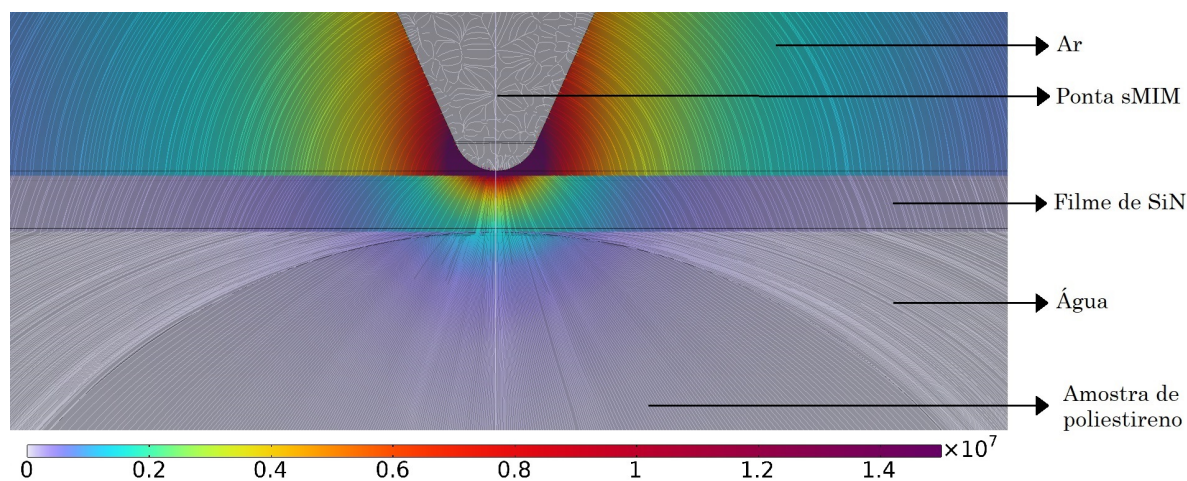


Figura 12 – Simulação da interação entre a sonda e a amostra.

O sMIM é uma técnica que utiliza um elemento de ajuste de impedância colocado entre a sonda e a fonte e a componente eletrônica de detecção para maximizar a potência transferida para a sonda e otimizando a sensibilidade da medição. A alteração da impedância da amostra, manifestada pela variação do sinal refletido, é comunicada como as suas partes real e imaginária à medida que a sonda percorre a superfície ponto por ponto. A topografia é medida simultaneamente pelas funcionalidades AFM presentes, de modo que o resultado de uma medição é a sobreposição de mapas de topografia e de alterações na resistência e reactância do sistema sonda-amostra.

3 Dispositivo Microfluídico

O processo de confecção do dispositivo microfluídico presente neste trabalho foi realizado em dois estágios. A primeira parte do processo de fabricação consistiu na usinagem do corpo do dispositivo em polímero, incluindo os canais onde ocorrerá a circulação da amostra líquida. Essa etapa foi realizada com a utilização de uma fresadora de mesa Bantam Tools - uma máquina de controle numérico por computador (CNC) capaz de usinar estruturas com dimensões micrométricas por meio de fresas. A segunda etapa envolveu a fabricação das janelas especiais para microscopia de micro-ondas em campo próximo, baseadas no processo de corrosão anisotrópica de silício. Desenvolveremos nessa seção a metodologia utilizada nesses processos.

3.1 Canal Microfluídico

O primeiro passo para usinagem do dispositivo é a criação de um desenho técnico, onde são consideradas as escalas e medidas que a peça terá. Para isso foi utilizado o software Auto Desk Inventor [46]. Para determinar as dimensões usadas para a construção do dispositivo foram levadas em consideração as limitações do espaço disponível para alocação de amostras no microscópio Asylum MFP3D, do Centro de Microscopia da UFMG, utilizado para os experimentos de sMIM, assim como os limites estabelecidos para caracterização do regime microfluídico. Uma vez que o desenho está pronto, é gerado pelo software o código que orientará a movimentação (Figura 13b) da máquina CNC (Controle Numérico Computadorizado) na remoção do material com a extensão CAM (Manufatura Assistida por Computador).

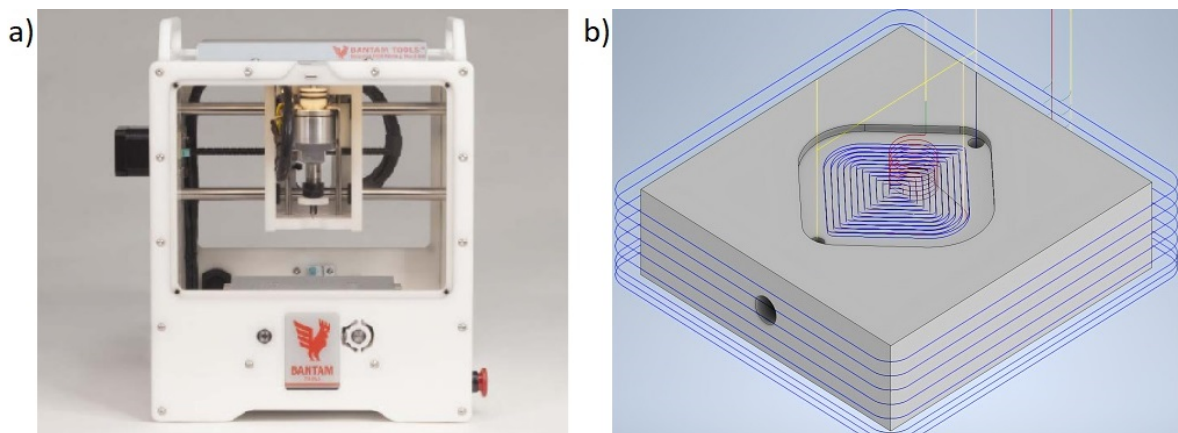


Figura 13 – a) Bantam Tools PCB Milling Machine; b) Modelo 3D do canal microfluídico e os caminhos percorridos pela fresa no primeiro processo de usinagem.

O fresamento ocorre com a superfície a ser usinada perpendicular à ferramenta de corte, o que divide a usinagem em dois momentos. No primeiro deles a placa de policarbonato é colocada horizontalmente para a confecção da região onde o fluido ficará confinado, um espaço com uma área de aproximadamente 9×9 mm e profundidade de 0,5 mm. Ainda com a estrutura na horizontal, ocorre a abertura de dois canais de 1 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade, além da remoção do dispositivo do restante da peça de policarbonato com um fresamento lateral. Durante a segunda etapa de fresamento, o policarbonato é colocado de forma vertical (Figura 15a) para a abertura de outros dois canais, desta vez na lateral do dispositivo de modo que aconteça a conexão com os canais superiores, o que permitirá a entrada e saída de fluido do dispositivo.

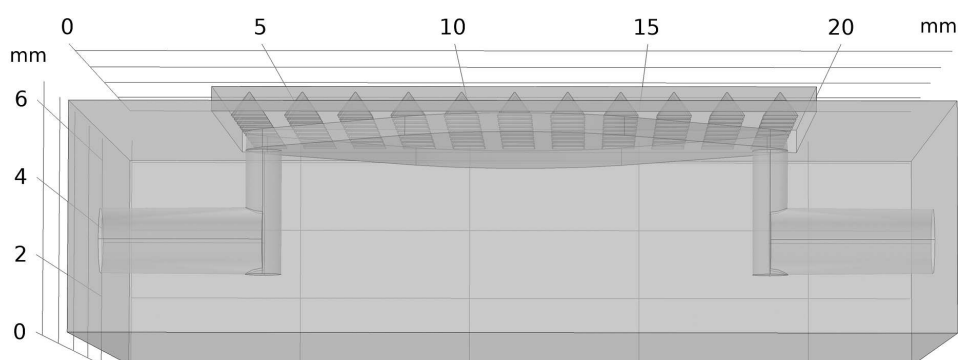


Figura 14 – Canais internos do dispositivo microfluídico e janelas especiais para sMIM.

A escolha da geometria com cantos arredondados para a "piscina" presente no dispositivo foi pensada visando diminuir a ocorrência de um dos problemas recorrentes da microfluídica, a formação de bolhas de ar. Quanto maior o raio da circunferência adotada como referência na construção das paredes internas do dispositivo, menor é a probabilidade da formação de bolhas nas quinas [47]. Outro ponto a se destacar no projeto é o formato em L nas conexões da peça, que é justificado devido a limitações de espaço. A piscina possui uma profundidade de 0,5 mm, enquanto os conectores têm 3 mm de diâmetro externo. Sendo assim, a necessidade de uma superfície livre para anexar as janelas de silício com nitreto de silício, somada com uma limitação máxima de espaço ao longo do eixo Z no microscópio, fez com que esse tipo de configuração fosse adotado.

3.1.1 Usinagem do Policarbonato

O canal microfluídico (Figura 14) é a estrutura por onde o líquido entra, fica confinado e sai do sistema, o que lhe torna o pilar do dispositivo. Após a confecção do desenho técnico, alguns parâmetros são fundamentais para se gerar os códigos que fornecerão os caminhos a ser percorridos pela fresa durante a usinagem. O primeiro a se destacar é o material a ser usinado, que nesse caso será o policarbonato, que se destaca devido ao seu baixo custo em comparação a materiais convencionais, como o PDMS, além

de sua elevada temperatura de transição vítrea de 145°C [48], facilitando o processo de usinagem em máquinas CNC. Sua transparência permite a visualização direta do fluxo dos fluidos, favorecendo a qualidade das análises em tempo real, e sua resistência a ciclos de limpeza sem perda de propriedades físicas possibilita a reutilização [49], tornando-o uma escolha econômica e sustentável para aplicações na microfluídica.

A escolha da ferramenta de usinagem, também conhecida como fresa, é justificada a partir das características do material a ser usinado e da geometria desejada. Além disso, o ajuste dos parâmetros referentes às velocidades do sistema durante a usinagem possuem grande impacto na qualidade final da superfície fabricada. A Tabela 2 mostra os parâmetros das ferramentas usadas para usinar os dispositivos de policarbonato fabricados.

Ferramenta	a	b
Diâmetro de corte (mm)	3,175	1
Taxa de avanço (pol/min)	59	59
Taxa de mergulho (pol/min)	15	15
Velocidade de fuso (RPM)	16400	16400
Profundidade do corte (pol)	0.008	0.005

Tabela 2 – Velocidades de fresamento do policarbonato [14].

A fresagem em máquinas CNC, quando comparada a outras técnicas de microfabricação, pode produzir superfícies mais ásperas, proporcionando uma adsorção extra da amostra nas paredes dos canais microfluídicos. Isso faz com que a definição das ferramentas de corte e das velocidades do sistema possuam um grande impacto na qualidade da estrutura usinada. A quantidade de lâminas presentes na fresa, por exemplo, está diretamente relacionado ao atrito resultante entre a ferramenta e o policarbonato, resultando em um consequente aumento da geração de calor durante o processo de usinagem.

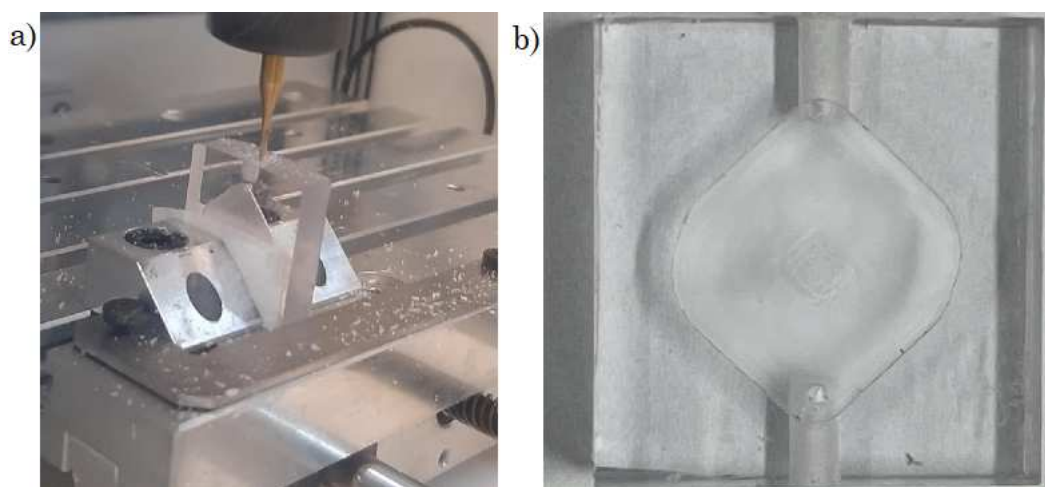


Figura 15 – a) Abertura do canal lateral do dispositivo microfluídico, referente a segunda etapa de usinagem; b) Canal microfluídico usinado.

Como o material que iremos usar é um plástico, é importante que o material não aqueça muito durante o corte, o que pode ocasionar o derretimento, podendo acarretar um acabamento ruim e até mesmo danos a ferramenta de corte. Nesse processo de usinagem foram utilizados fresas do tipo topo reto, que somada aos outros parâmetros mencionados conseguiu entregar uma superfície com um grau extremamente baixo de rugosidade. Além disso, a escolha do sentido de corte, nesse caso o Down Cut, proporciona mais estabilidade ao processo, dificultando o deslocamento da peça sobre a bancada de usinagem.

Conectores

Os conectores (Figura 16) são componentes essenciais na construção de dispositivos microfluídicos, pois permitem a manipulação dos fluidos sem vazamentos, restrições de fluxo ou tempo de inatividade. Os encaixes possuem uma variação entre 0,8 e 1,0 mm, para o diâmetro interno, e de 1,8 a 1,9 mm, para o diâmetro externo, correspondendo respectivamente à ponta e à base da extremidade superior do Luer na Figura 16, sendo essa variação o que resulta na vedação do sistema. A extremidade superior do Luer é acoplada ao dispositivo, enquanto a inferior é ligada a um tubo de silicone por onde o líquido passará até chegar ao recipiente. A mangueira por sua vez possui um diâmetro interno de 1,0 mm e diâmetro externo de 2,4 mm.

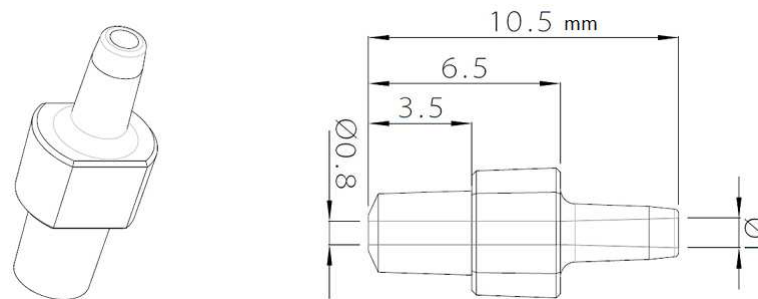


Figura 16 – Dimensões dos conectores Mini Luer Darwin Microfluidics [7].

3.1.2 Análise do fluxo

Parte do desafio na construção de dispositivo como o aqui apresentado está em saber em quais situações ele conseguirá manter sua funcionalidade, indo desde a prevenção de problemas com vazamentos de amostra, até estabelecendo um limite de resistência mecânica da estrutura. Um bom ponto de partida para sanar essas dúvidas é a determinação do fluxo de fluido presente no dispositivo, o que pode ser feito por meio de uma simulação via COMSOL Multi Physics [50]. Para o estudo do fluxo, uma das primeiras informações a se fornecer para o software é o tipo de escoamento presente no sistema. A água será o fluido de transporte responsável por introduzir a amostra no dispositivo microfluídico. Nesse contexto, a densidade do fluido, ρ , e a viscosidade dinâmica, η , serão consideradas iguais

às da própria água, que são respectivamente aproximadamente $1000\text{kg}/\text{m}^3$ e $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}$ a 20°C [8]. Pela equação 2.2, para a mangueira que possui $1,0\text{ mm}$ de diâmetro interno, temos que:

$$Re = \frac{(1000\text{kg}/\text{m}^3)(0,001\text{m})}{0.001\text{Pa}\cdot\text{s}} \mathbf{v}_{\text{man}}, \quad (3.1)$$

onde \mathbf{v}_{man} é a velocidade máxima do fluido ao longo da mangueira. A escolha da vazão leva em consideração dois fatores igualmente importantes para este trabalho. O primeiro é obter um valor para o número de Reynolds menor que 2100, o que resulta em um fluxo laminar, implicando no segundo fator que é possibilidade de uso da equação 2.15. Para isso, de acordo com o resultado 3.1, a velocidade \mathbf{v}_{man} deve assumir valores menores que $2,1\text{m}/\text{s}$. Levando as informações levantadas até aqui para o software, considerando uma velocidade¹ inicial de $0,7\text{ m}/\text{s}$, temos os seguintes resultados:

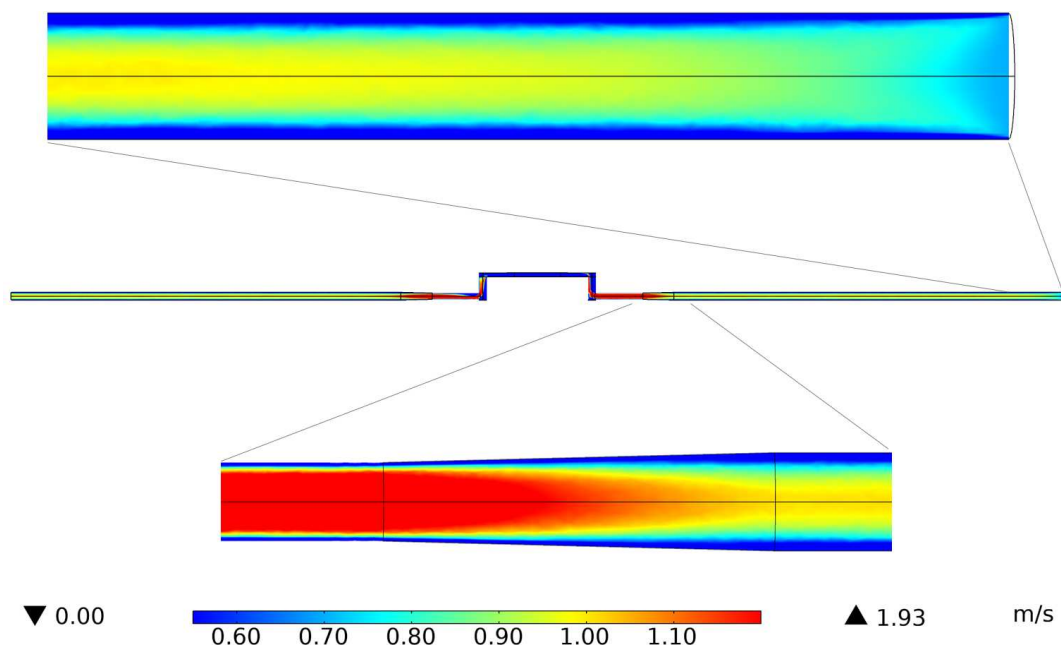


Figura 17 – Simulação do fluxo na mangueira e nos canais do dispositivo.

Como veremos na próxima seção, a mangueira responsável por levar a amostra para dentro do dispositivo está conectada em outro recipiente, onde é aplicado o princípio de vasos comunicantes. Mas aqui já é possível destacar algumas coisas sobre esse perfil de escoamento, sendo a primeira delas a velocidade do fluido na entrada do tubo². Na Figura 17 podemos observar num curto intervalo um perfil de velocidade uniforme que é justificada devido à condição de contorno de não escorregamento. Sabemos que a velocidade do fluido em contato com uma parede estática é nula, entretanto, por se tratar de um corpo massivo em movimento, esse escoamento possui uma determinada inércia, o que faz com que apesar da desaceleração proveniente das bordas, o fluxo continue.

¹ Devido ao escoamento laminar o resultado será semelhante para velocidades menores que $2,4\text{ m}/\text{s}$

² O fluxo atinge o estado completamente desenvolvido após $4,5\text{mm}$. Isso é representado na simulação por um amarelo mais forte na região central da mangueira.

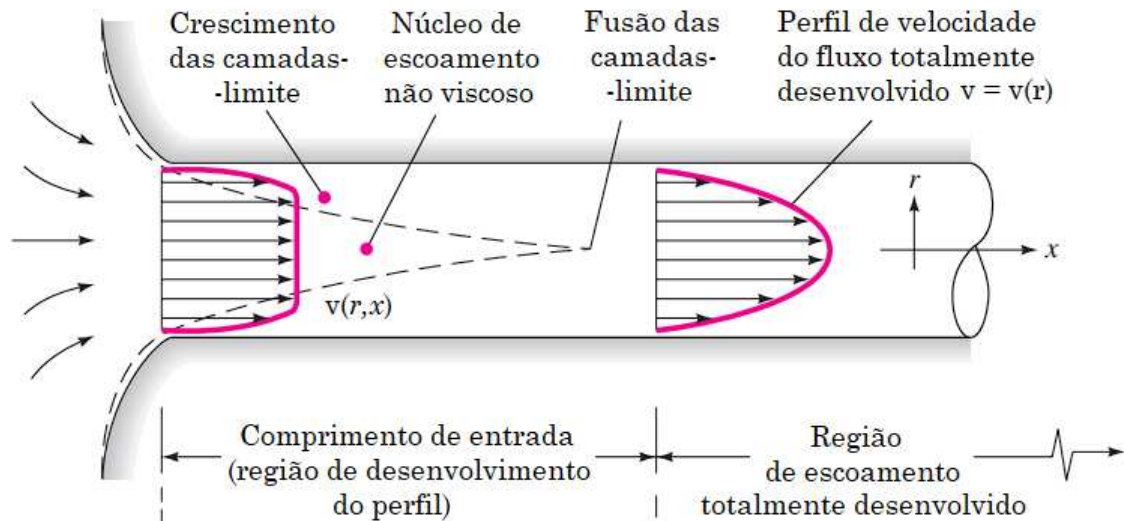


Figura 18 – Evolução do escoamento [8].

Ao passar pela abertura presente na interface dos recipientes e avançar pela tubulação, as camadas viscosas da parede da mangueira se espalham em direção ao centro, fazendo com que o perfil de propagação se aproxime cada vez mais de um formato parabólico, que é completamente alcançado após uma certa distância da entrada, um padrão que se mantém ao longo de toda a mangueira.

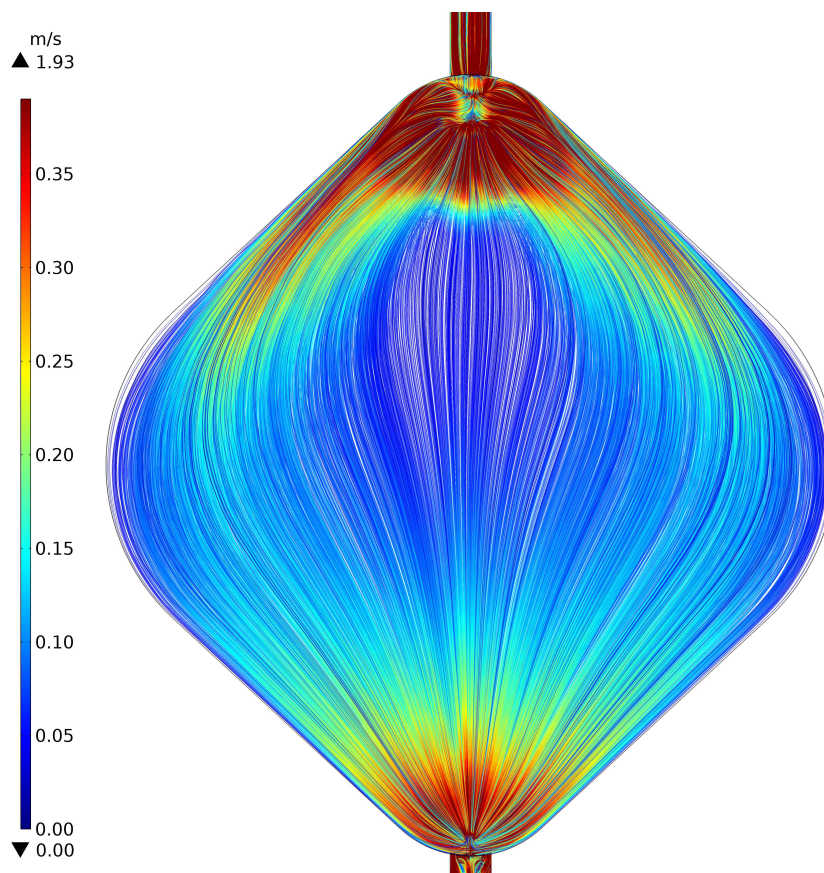


Figura 19 – Simulação do fluxo nos canais do dispositivo.

O próximo ponto a se destacar é a mudança da velocidade quando a amostra entra nos canais internos ao dispositivo, o que é justificado pela equação da continuidade que descreve a conservação da massa em um escoamento incompressível. Ela garante que o escoamento seja conservativo, e não haja acúmulo ou perda de massa em uma região específica do fluido. Com a redução da área da secção do tubo, a velocidade cresce ao adentrar o tubo, respeitando equação

$$A_1V_1 = A_2V_2. \quad (3.2)$$

O modelo usado nas simulações para os canais microfluídicos foi importado do programa Inventor, o que proporciona uma fidelidade praticamente perfeita ao modelo físico devido à precisão da máquina utilizada durante o fresamento. Na Figura 19 é possível observar o impacto positivo das quinas arredondadas na área central do dispositivo, canalizando o fluxo, evitando a formação de vórtex e mantendo um regime laminar.

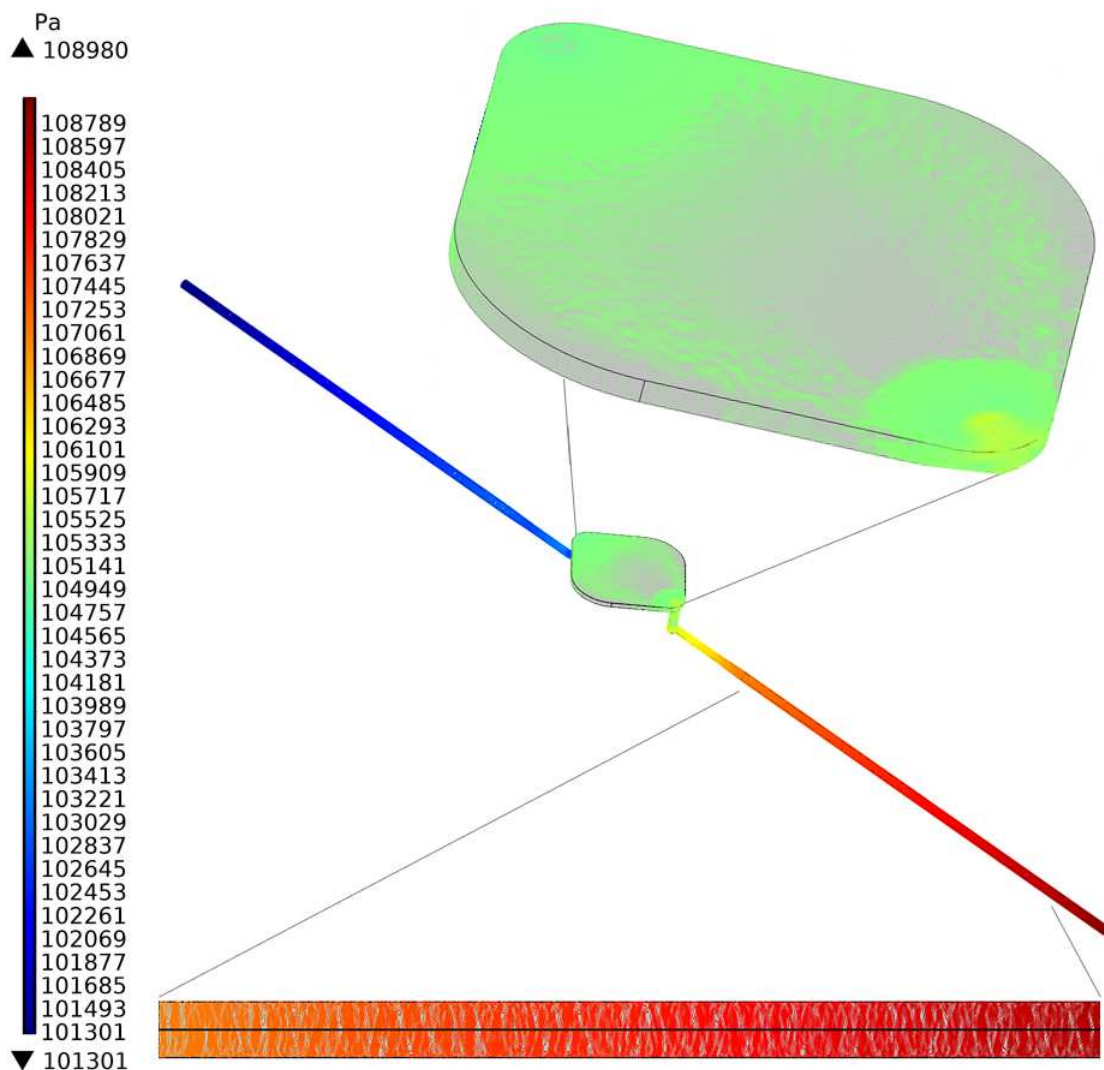


Figura 20 – Simulação da pressão nos canais do dispositivo.

Outro resultado essencial para avançar para o desenvolvimento deste trabalho consiste na compreensão da distribuição da pressão ao longo do canal microfluídico. Esse resultado também é obtido por meio do software empregado. Adicionalmente, além da avaliação computacional, é relevante notar que a ausência de turbulência, conforme registrada na simulação anterior, possibilita a aplicação da equação 2.15 para investigar o escoamento em questão. Ao analisarmos o fluxo na mangueira de entrada (Figura 20), após o escoamento ter alcançado pleno desenvolvimento até a interface com o conector luer, observamos que o gradiente de pressão se aproxima consideravelmente do valor previsto pela equação de Hagen-Poiseuille

$$p_f - p_{atm} = \frac{8\pi (0,0005m)^2 (0,0455m) (0,001Pa \cdot s) (1m/s)}{\pi (0,0005m)^4} \approx 1456Pa. \quad (3.3)$$

3.1.3 Sistema de injeção de amostras

O mecanismo responsável por inserir a amostra no dispositivo faz uso do princípio dos vasos comunicantes. Por essa ideia sabemos que o fluido tende a se nivelar quando recipientes diferentes se comunicam, mas até que o equilíbrio seja estabelecido, podemos utilizar a equação de Bernoulli [8] para compreender as relações a respeito da dinâmica do fluido ao longo do sistema

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{1}{2}\mathbf{v}_1^2 + gh_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{1}{2}\mathbf{v}_2^2 + gh_2. \quad (3.4)$$

Assim como o topo do vaso comunicante, inicialmente o canal microfluídico também está exposto à pressão atmosférica, sendo assim, os termos p_1 e p_2 assumem o mesmo valor e, portanto, se anulam. Além disso, pela equação 3.2, podemos reescrever v_1 em termos de v_2 e suas respectivas áreas. Considerando A_1 e A_2 , \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 como respectivamente, a área e a velocidade do vaso comunicante e da mangueira a ser conectada, teremos:

$$\mathbf{v}_2^2 = \frac{2gh}{1 - \frac{A_2^2}{A_1^2}}. \quad (3.5)$$

As propriedades referentes a mangueira já foram estabelecidas nas seções anteriores, sendo $\mathbf{v}_2 = 0,7m/s$ e $A_2 = 7,85 \times 10^{-7}m^2$. Fazendo $A_1 \gg A_2$ chegamos na equação de Torricelli para a velocidade de descarga de fluidos:

$$h = \frac{\mathbf{v}_2^2}{2g}. \quad (3.6)$$

O que nos permite concluir que para a velocidade almejada, a altura da coluna de líquido deve ser de 25 milímetros. A dimensão restante para a construção do recipiente é a área da base, e isso pode ser definido levando em consideração o volume de fluido necessário para preencher os canais do dispositivo. Sendo assim, utilizando as ferramentas de medição do COMSOL e INVENTOR, temos que o volume total de líquido para preencher o dispositivo

e suas conexões é de aproximadamente 1150 mm^3 . Conforme a equação para o volume de um cone, formato utilizado para direcionar o escoamento, o raio mínimo será 7 mm. Além disso, sabemos que quando o sistema atingir e estiver estático, a Lei de Stevin no diz que a pressão em um determinado ponto dependerá exclusivamente da coluna de líquido acima desse ponto, independente do formato do canal.

$$p = p_{atm} + \rho g z, \quad (3.7)$$

onde z corresponde a altura da coluna de líquido acima do ponto onde está sendo calculada a pressão. Com isso podemos afirmar que, projetando o dispositivo de modo que quando os canais estejam totalmente preenchidos, o nível da água limitado pela profundidade da piscina dentro do canal microfluidico, seja igual ao nível da água restante nos vasos comunicantes, a pressão interna que o fluido fará nas janelas de nitreto de silício será igual à pressão feita do lado de fora pela atmosfera.

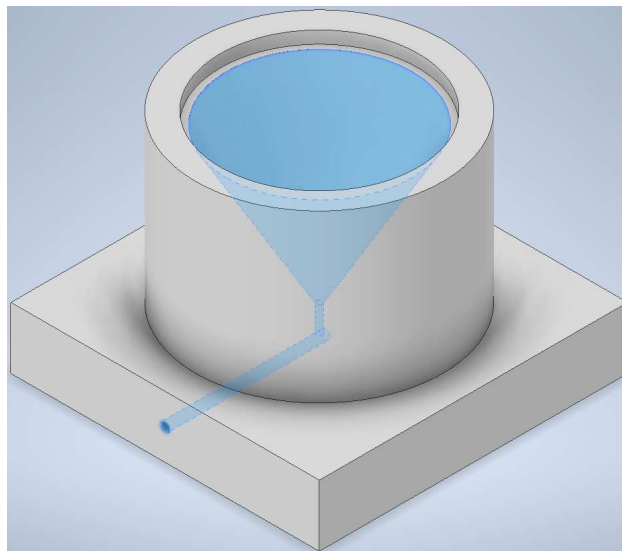


Figura 21 – Modelo inventor 3D do recipiente usado para aplicação do princípio de vasos comunicantes.

3.2 Janelas Especiais Para Microscopia de Micro-ondas

A segunda fase crucial no desenvolvimento do dispositivo, sobretudo do ponto de vista da microscopia, é a fabricação das janelas específicas para SPM e amostras líquidas. Nessa etapa, o objetivo principal é criar meios que possibilitem a ocorrência controlada da corrosão anisotrópica do silício, com a intenção de gerar geometrias que se assemelham a troncos de pirâmides ao término do processo.

3.2.1 Tensão e deformação suportada pelas janelas

Um dos aspectos críticos a serem considerados diz respeito à variação da pressão à qual as janelas estarão expostas durante todo o processo. Inicialmente, uma pressão interna é gerada devido ao líquido presente no dispositivo, e posteriormente, devido às características do microscópio, uma força externa é exercida quando a sonda faz contato com a camada de silício. Portanto, a determinação precisa da magnitude da pressão resultante dessas forças internas e externas no dispositivo é de extrema importância para estabelecer os parâmetros de construção das janelas de forma apropriada.

Para o processo de fabricação das janelas será utilizado um wafer de silício, com uma espessura de $500\mu\text{m}$, revestido com um filme de nitreto de silício de $7,6\text{nm}$ em ambas as faces. As dimensões das janelas estão relacionadas conforme a equação 2.16. A abertura W_0 , representada na Figura 2, desempenha um papel central na perspectiva da microscopia de micro-ondas em campo próximo. É através dessa abertura que ocorre o contato entre a sonda e a amostra, e, conseqüentemente, quanto maior for essa abertura, maior será o número de amostras analisadas em uma única varredura.

Entretanto, um desafio crucial se apresenta na busca por um equilíbrio estável do sistema. Isso implica encontrar um ponto ótimo que represente uma estabilidade adequada entre a abertura das janelas e sua resistência mecânica diante das variações de pressão no dispositivo. O desafio consiste em assegurar que as janelas sejam suficientemente robustas para resistir às flutuações de pressão operacionais sem comprometer sua integridade, enquanto simultaneamente buscamos manter a abertura tão ampla quanto possível, a fim de maximizar a eficiência do dispositivo.

A avaliação da resistência do material será conduzida em duas etapas. A primeira tem o objetivo de validar a aplicação da velocidade do fluxo escolhida na seção anterior, enquanto a segunda considera o sistema em equilíbrio, onde a diferença entre a pressão interna e externa do dispositivo ocorre apenas devido ao contato da sonda do microscópio com as janelas de nitreto de silício. Em ambos os casos, será realizada uma análise da reação do material diante das diferentes pressões internas e externas, e para isso, utilizamos novamente o software COMSOL Multiphysics.

É importante destacar que o modelo utilizado no software não incorpora a representação geométrica do wafer de silício resultante do processo de corrosão anisotrópica. Essa simplificação é adotada considerando que simulações desse tipo aumentam significativamente a demanda de recursos computacionais à medida que a complexidade da geometria cresce. Portanto, optamos por manter apenas as bordas do nitreto de silício fixas, desempenhando o papel das extremidades do wafer de silício que normalmente sustentariam as bordas das janelas. Essa abordagem permite um funcionamento eficiente do software sem comprometer a análise da resistência do material. Para a simulação do

primeiro processo, consideramos a pressão interna máxima na região do dispositivo onde as janelas estão localizadas, conforme indicado na Figura 20, que é aproximadamente 105500 Pa. A pressão externa será a pressão atmosférica no momento da inserção da amostra. Os parâmetros utilizados nessa simulação estão detalhados na Tabela 3.

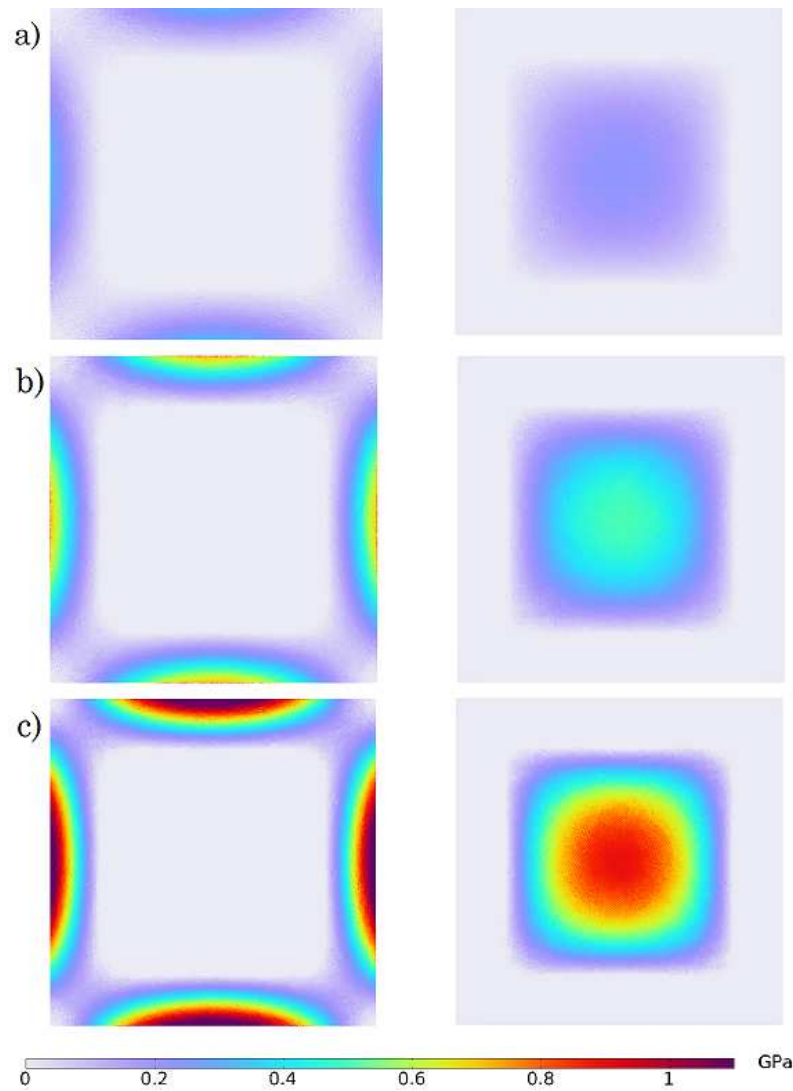


Figura 22 – Simulação da pressão nas faces interna (esquerda) e externa (direita) de um filme de Si_3N_4 sobre efeito da pressão proveniente do fluxo de amostra nos canais microfluídicos, a) $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$, b) $90\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$, c) $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$.

Parâmetros	Nitreto de Silício (Si_3N_4)
Densidade (kg/m^3)	3170
Coefficiente de Poisson (1)	0,23
Módulo de Young (GPa)	255
Resistência à tração (GPa)	0,37
Resistência à compressão (GPa)	2,5

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do nitreto de silício [15] [16]

No gráfico de cores apresentado na Figura 22, é possível observar a distribuição da pressão ao longo do filme fino de Si_3N_4 para diversas dimensões simuladas. A simulação ilustrada na Figura 23 utiliza os valores de pressão previamente determinados, identificando os pontos maiores que 1 como propensos a falha [51]. Portanto, podemos inferir que em condições de pressão similares, áreas superiores a $90\mu\text{m}\times 90\mu\text{m}$ se tornam inviáveis, ao passo que uma estimativa de área considerada segura se situa em torno de $60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$.

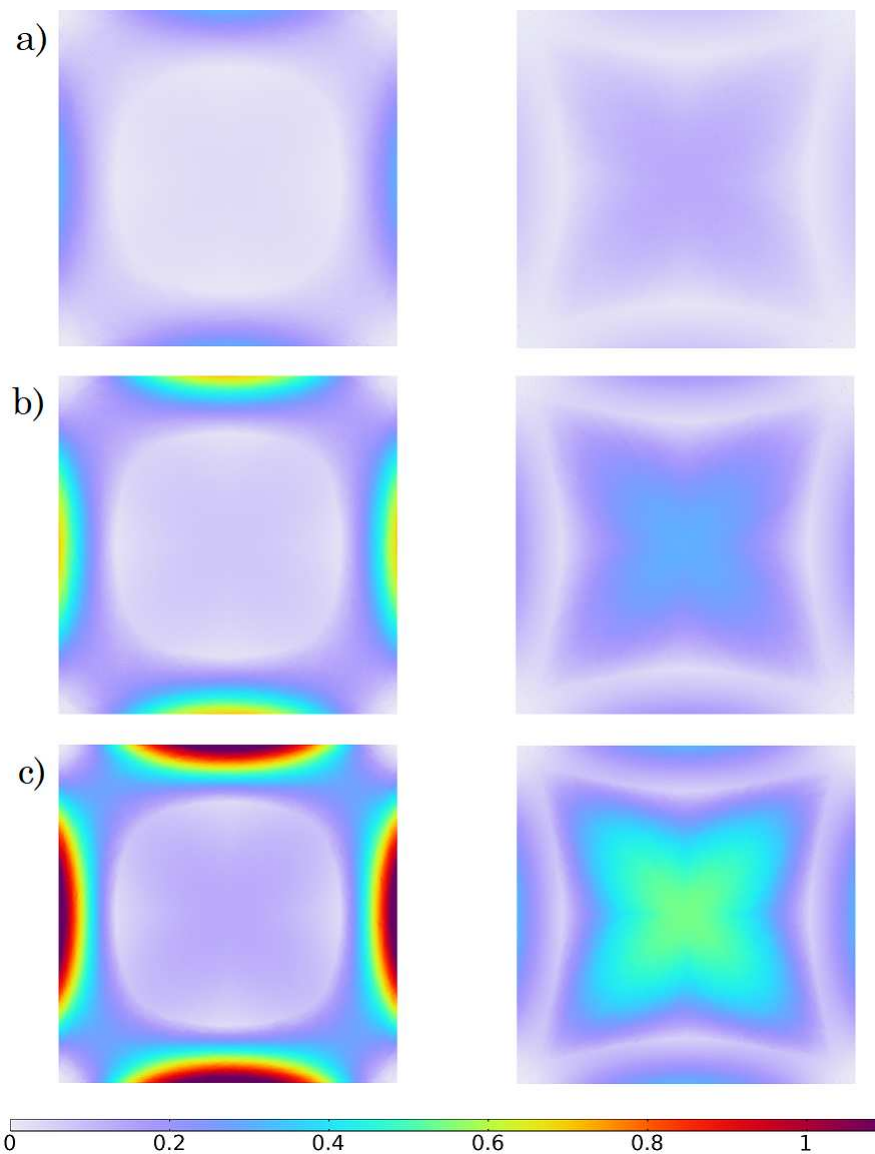


Figura 23 – Simulação da resistência mecânica de um filme de Si_3N_4 por meio do Critério de Falha de Rankine. a) $60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$. b) $90\mu\text{m}\times 90\mu\text{m}$. c) $120\mu\text{m}\times 120\mu\text{m}$.

Com relação à pressão exercida pela sonda AFM, mesmo operando na força máxima de 2 nN, a sonda não consegue induzir deformações substanciais na superfície. Portanto, considerando uma análise abrangente das simulações apresentadas nas Figuras 23 e 24, optamos pela adoção de membranas com lados de até 90 micrômetros, escolha justificada pelo potencial de resistência à deformação proporcionado por essa geometria.

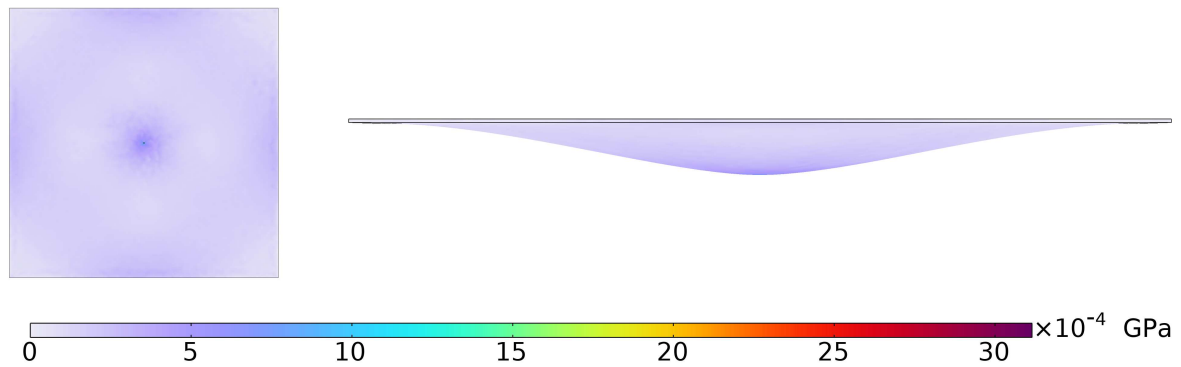


Figura 24 – Simulação da pressão de uma sonda AFM em contato com o filme de Si_3N_4 . Deflexão aumentada 3000x para melhor visualização.

3.2.2 Fabricação das janelas

Nesta seção, abordaremos de maneira abrangente os processos e elementos fundamentais envolvidos na fabricação das janelas especiais para microscopia de micro-ondas em campo próximo, feitas de nitreto de silício em substratos de silício. As etapas de produção estão ilustradas na Figura 25.

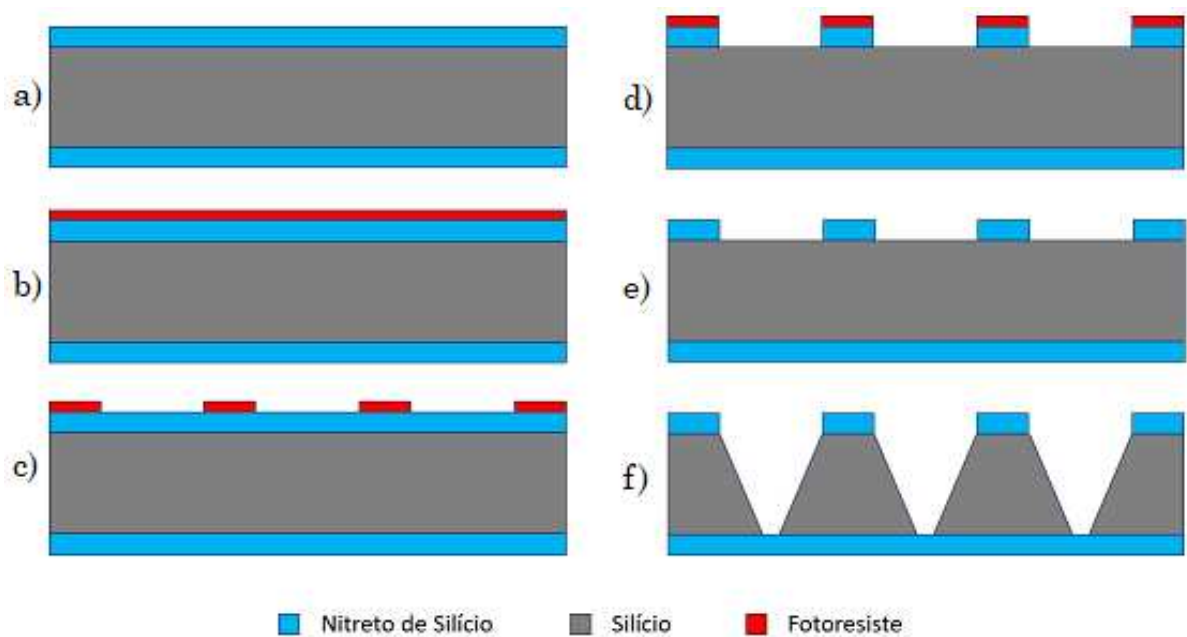


Figura 25 – Etapas de fabricação das janelas de silício (Si) com nitreto de silício (Si_3N_4). (a) Wafer de Si com camadas de Si_3N_4 ambas as faces. (b) Deposição do fotoresiste. (c) Litografia. (d) Corrosão do Si_3N_4 . (e) Remoção do fotoresiste. (f) Corrosão do Si .

Preparação da amostra

O primeiro passo a ser enfatizado no processo descrito nesta seção é a limpeza do disco de silício com nitreto de silício. Essa etapa é crucial, uma vez que a presença de elementos indesejáveis sobre a amostra pode ocasionar problemas que variam desde deformações na superfície até perda de rendimento em determinados cenários. É importante ressaltar que todo o processo de construção dessas janelas foi realizado em um ambiente de sala limpa classe³ 100, um espaço altamente controlado para o processamento de materiais micro e nano, garantindo as condições ideais para essa etapa crítica.

Primeiramente, os substratos de silício com nitreto de silício são clivados em dimensões de 16 mm × 16 mm, resultando em uma área ligeiramente maior do que a presente no canal do dispositivo microfluídico. Essa dimensão adicional facilita o posicionamento dos substratos sobre a piscina. A partir deste ponto, o processo de limpeza pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Remoção de partículas orgânicas do material utilizando acetona.
- Remoção da acetona utilizando álcool isopropílico.
- Remoção do álcool isopropílico utilizando água destilada.



Figura 26 – Ultrassom utilizado no processo de limpeza.

No método empregado nesta etapa, inicialmente, 50 ml de acetona foram adicionados a um béquer. Em seguida, o substrato de silício foi submerso na solução e submetido a um tratamento de ultrassom por 5 minutos. Após essa etapa, a amostra foi transferida para outro béquer contendo a mesma quantidade de álcool isopropílico, a fim de remover a acetona, permanecendo sob a influência do ultrassom por mais 5 minutos. Essa sequência de procedimentos foi repetida uma última vez, utilizando água destilada para eliminar o álcool isopropílico. Ao término desse processo, o substrato foi seco utilizando sopro de ar seco, removendo o excesso de líquido, e posteriormente levado a uma chapa aquecedora para evaporação das substâncias remanescentes.

³ A classe diz respeito a quantidade partículas no ar por metro cubico

Aplicação do fotoresiste

A aplicação do fotoresiste pode ser desdobrada em dois ciclos, ambos envolvendo a utilização de um dispositivo de rotação conhecido como "spinner" (Figura 27). No primeiro ciclo, o fotoresiste é uniformemente distribuído sobre a superfície do substrato. Devido à rotação inicial do spinner, a amostra experimenta uma distribuição em padrões espirais, influenciada pela inércia do fluido e pelas propriedades da tensão superficial. Além disso, à medida que o fluido continua a girar, ocorre a evaporação parcial do solvente da parte superior da camada de fluido, resultando em uma concentração maior do soluto. Nesta fase inicial, aproximadamente 90% do fluido é expelido do disco, deixando uma película substancialmente mais fina e notavelmente uniforme [52].

	Ciclo 1	Ciclo 2
Velocidade de rotação (rpm)	500	5000
Aceleração (rpm/s)	1305	1305
Tempo (s)	5	30

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para aplicação do fotoresiste S1813



Figura 27 – Spin Coater Laurell WS-650

O segundo ciclo é caracterizado pelo equilíbrio entre as forças viscosas e centrífugas, resultando na diminuição progressiva da espessura do filme devido ao fluxo do fluido. Ao término deste processo no spinner, o substrato revestido com fotoresiste é transferido para uma placa quente, onde é submetido a um pré-aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 100 graus Celsius por cerca de um minuto ⁴. Essa etapa desempenha um papel fundamental na remoção dos solventes residuais, correspondentes a aproximadamente 10% do volume inicial [52].

⁴ Isso para aplicação em corrosão a seco. Veremos adiante que para remoção do nitreto de silício utilizando ataque químico líquido será necessário um processo de cura prolongado e em maior temperatura.

É comum que wafers de silício apresentem duas faces com características ligeiramente distintas, sendo uma delas consideravelmente mais polida do que a outra. No contexto de nossa aplicação de microscopia, onde uma das análises envolve a topografia da amostra, é de suma importância que a face altamente polida do substrato de nitreto de silício seja designada como a região onde estarão localizadas as janelas específicas destinadas à microscopia de micro-ondas.

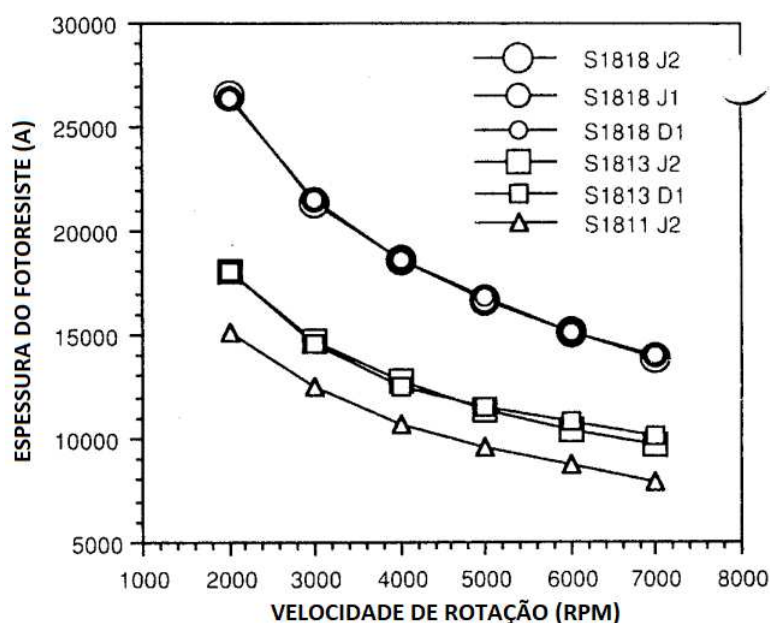


Figura 28 – Curvas de Espessura \times Velocidade de rotação. Adaptado de [9]

Em paralelo a isso, outro fator determinante na qualidade final das janelas é a espessura do fotoresiste, uma vez que está diretamente relacionada à profundidade da imagem que pode ser transferida para o substrato de silício. Após a conclusão do processo, levando em consideração os parâmetros dos ciclos 1 e 2, é estimado que a espessura resultante da camada de S1813 sobre o filme de nitreto de silício, de acordo com 28, seja de aproximadamente 1.3 μm . Uma camada de fotoresiste mais espessa oferece a vantagem de suportar tempos de exposição mais longos, possibilitando a criação de imagens com maior profundidade. Por outro lado, uma camada mais fina de fotoresiste é preferida quando se busca a obtenção de imagens mais nítidas e precisas [28].

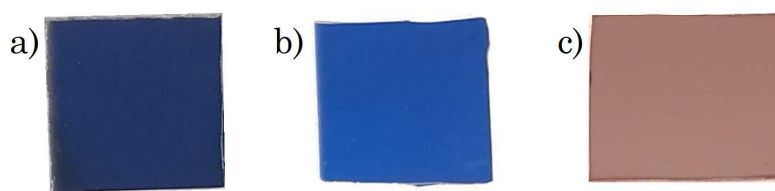


Figura 29 – Substrato de silício com nitreto de silício clivado e limpo. a) Lado mais polido. b) Lado menos polido. c) Substrato com fotoresiste curado.

Litografia

O termo fotolitografia é usado para descrever um processo no qual usamos luz para imprimir ou padronizar a superfície de um substrato, e um componente fundamental para esse processo é a máscara fotográfica, que contém o padrão que queremos transferir para o wafer. O processo de litografia pode ser dividido em duas etapas, onde a primeira delas é a criação da máscara que gerará as estruturas buscadas.

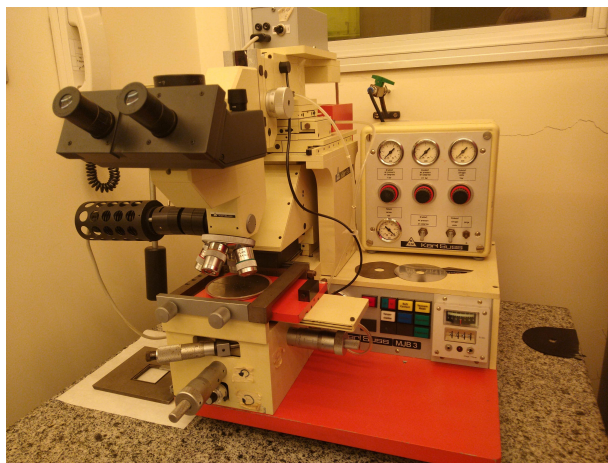


Figura 30 – Fotoalinhadora Karl Suss MJB3.

A ideia inicial para a construção da máscara consistiu na utilização de uma placa de vidro revestida com uma camada fina de óxido de ferro, cujos espectros ópticos demonstram ser opaco a ultravioleta [53]. Outra característica importante é que devido suas propriedades químicas, o óxido de ferro é removido ao entrar em contato com ácido cítrico. O objetivo é, então, criar um meio de expor de forma controlada o óxido de ferro a esse agente químico. A exposição ocorrerá apenas nas regiões de interesse para a litografia, sendo assim, é extremamente importante proteger as outras áreas de modo a manter o óxido de ferro sobre a superfície.

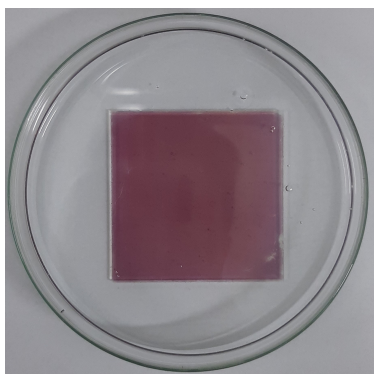


Figura 31 – Vidro revestido com óxido de ferro submerso em solução de PDMS com o agente de cura ainda em estado líquido.

No processo de fabricação da máscara (Figura 32), inicialmente, uma solução é preparada contendo polidimetilsiloxano (PDMS) e agente de cura na proporção de 10:1 em peso, visando criar um revestimento sobre o vidro contendo óxido de ferro, conforme ilustrado na Figura 31. A preparação da solução envolve uma agitação rigorosa da mistura por aproximadamente 10 minutos, visando obter uma combinação homogênea com um aspecto turvo. Essa aparência fosca, juntamente com a formação de múltiplas bolhas adquiridas durante o processo de agitação, são indicativos da prontidão da solução para uso. Posteriormente, a solução é cuidadosamente despejada sobre o substrato de vidro contendo óxido de ferro e mantida em repouso sob condições inertes e em temperatura ambiente por um período aproximado de 48 horas ⁵, até que atinja um estado sólido, isento de quaisquer bolhas de ar ou imperfeições.

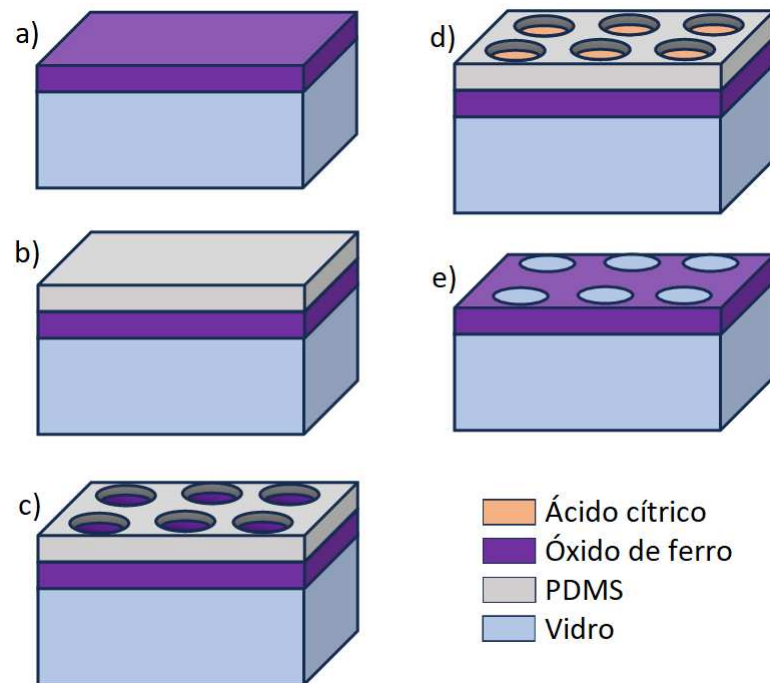


Figura 32 – Etapas de fabricação da máscara: a) vidro com óxido de ferro; b) revestimento da estrutura com PDMS; c) abertura de furos no PDMS; d) aplicação do ácido cítrico; e) remoção do PDMS.

Na seção anterior, verificamos que a dimensão que proporciona uma boa estabilidade perante a ruptura do nitreto de silício nas condições desse trabalho, é uma janela de área $90\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$. Sendo assim, de acordo com a equação 2.16, é possível estabelecer a abertura necessária no wafer de silício para gerar essa janela. Estamos trabalhando com um wafer de $500\mu\text{m}$ de espessura, portanto teremos:

$$W_m = 90\mu\text{m} + 500\mu\text{m}\sqrt{2} \approx 797,1\mu\text{m}.$$

⁵ Aquecer a solução de PDMS com agente de cura na tentativa de acelerar o processo pode levar a oxidação da máscara.

Considerando uma margem de 10% previstos na seção 2.2 devido undercutting no processo de corrosão, utilizando uma fresa com diâmetro de 1mm, operando a ferramenta em baixíssimas velocidades de rotação para evitar possíveis problemas relacionados à temperatura durante o processo, furos são abertos no PDMS expondo o óxido de ferro. Observa-se que o tamanho da fresa é ligeiramente maior do que o tamanho desejado para as janelas.

	Ácido cítrico	Água DI
Quantidade (g)	10	5
Velocidade de agitação (1)	3,5	
Temperatura da solução (°C)	70	
Tempo de mistura (min)	5	

Tabela 5 – Solução de ácido cítrico com água DI

No entanto, é importante destacar que o PDMS é um silicone com propriedades elásticas significativas, o que implica em uma retração do material após a remoção da ferramenta, resultando em uma abertura próxima ao tamanho desejado. Após a abertura dos furos, a próxima etapa envolve a aplicação de uma solução de ácido cítrico nas aberturas, utilizando uma seringa. Devido ao tamanho muito pequeno das aberturas, é essencial que a solução de ácido cítrico seja homogênea e altamente concentrada. Nos testes⁶ realizados, observamos que a diluição total do ácido cítrico ocorria até a proporção 2:1.

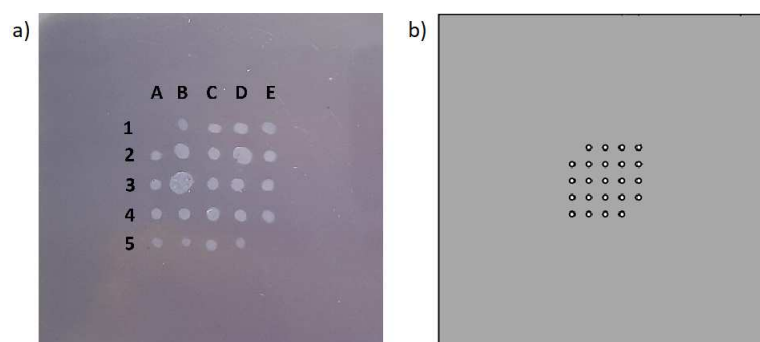


Figura 33 – Máscaras de 12mm×12mm para fotolitografia. a) Máscara de vidro com óxido de ferro. b) Desenho técnico da máscara de aço para usinagem.

O resultado obtido na Figura 33 seria satisfatório a não ser pelas janelas B2, B3 e D2 que visivelmente destoaram dos demais resultados, o que, conforme as simulações realizadas na seção anterior, iria gerar janelas que não resistiriam as variações de pressão ao longo do canal microfluídico. Mas devido à falta de outras placas de vidro com óxido de ferro, para a utilização fotoalinhadora (Figura 30) para o processo de fotolitografia, a reprodutibilidade dos testes ficou limitada a um exemplar.

⁶ O agitador magnético utilizado, modelo C-MAG HS 7, possui uma escala de velocidade de 0 a 6 onde 3,5 aparenta ser algo em torno 360 RPM.

A máscara definitiva empregada no processo de fotolitografia foi fabricada através da usinagem de uma chapa de aço com uma espessura de 0,02mm. Dado que o aço é um material opaco, a transmissão da luz ocorre por meio de orifícios precisamente perfurados na chapa, seguindo o mesmo padrão das aberturas presentes na máscara de vidro e com um baixo nível de difração devido à dimensão da fenda por onde a luz da fotoalinhadora passará ser muito maior que seu comprimento de onda, além da curta distância entre a máscara e a amostra.

Outro ponto importante é a testagem de dose com relação ao tempo de exposição do substrato na fotoalinhadora. Esse ajuste permite controlar a quantidade de energia da luz que atinge o substrato, o que afeta diretamente a exposição do fotoresiste. O objetivo é obter uma exposição ótima que resulte na formação de padrões precisos e bem definidos, esse ajuste dependerá diretamente das características do fotoresiste utilizado, assim como a espessura do filme formado após o espalhamento. Um tempo inadequado pode levar a problemas como subexposição, onde os padrões não são completamente revelados, ou superexposição (padrões indesejados formados).

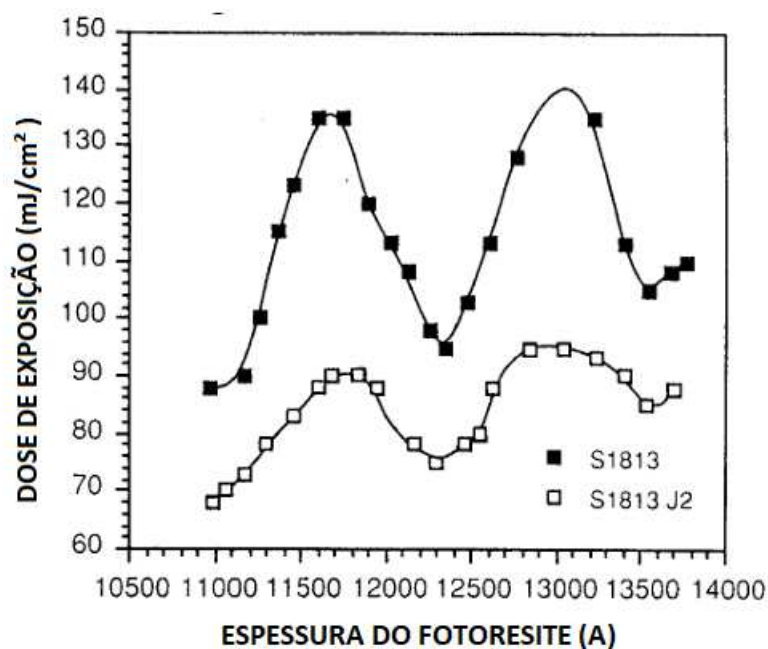


Figura 34 – Dose de exposição. Adaptado de [9]

Com base no gráfico 34, o tempo de exposição necessário encontrado foi 32,5 segundos. Então, uma vez com esse parâmetro definido, a fotoalinhadora começa a iluminar a máscara de cima com luz ultravioleta. A luz UV passa pelos padrões desenhados na máscara, atingindo apenas determinada região do wafer. Portanto, estamos essencialmente lançando uma sombra sobre o fotoresiste, onde a forma da sombra é definida pelo padrão na nossa máscara fotográfica. O S1813 ao ser exposto à luz UV passa por uma mudança química, fazendo com que o padrão da máscara seja transferido ao fotoresiste.

Ao fim do processo de fotolitografia, removemos o substrato da fotoalinhadora, temos então o que é chamado de substrato exposto. A próxima etapa envolve submergir o substrato exposto em um banho químico conhecido como revelador por aproximadamente um minuto. O revelador dissolve o fotoresiste que foi exposto à luz UV, mas não prejudica⁷ o fotoresiste que não foi exposto à luz UV. Então, removemos o substrato do revelador, enxaguamos o substrato com água deionizada e secamos com gás nitrogênio pressurizado.

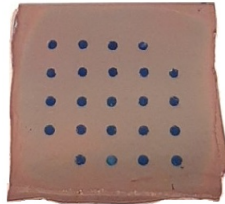


Figura 35 – Substrato com os padrões revelados após a fotolitografia

Abertura do nitreto de silício

Conforme ilustrado na Figura [25], o fotoresiste desempenha uma função essencial que vai além do processo de fotolitografia, atuando também na preservação do substrato durante o processo de corrosão do nitreto de silício. Neste ponto, a corrosão será direcionada especificamente sobre as áreas previamente reveladas a partir do fotoresiste sensibilizado, enquanto as regiões protegidas S1813, permanecem com a camada de Si_3N_4 completamente intacta.



Figura 36 – Reactive Ion Etching PE100.

⁷ O revelador utilizado nessa etapa foi o MF321. Uma submersão prolongada do substrato pode comprometer até mesmo a região não sensibilizada.

Na seção 2.2.1 a corrosão a seco utilizando plasma de SF_6 foi apresentado como alternativa para realização desse processo de construção das janelas. Essa etapa consiste na utilização do Reactive Ion Etching (Figura 36), onde os parâmetros fundamentais para a corrosão do nitreto de silício são a pressão na câmara do RIE, a potência do RF, o volume de hexafluoreto de enxofre (SF_6) e a vazão desse gás. O impacto dessas variáveis na velocidade de corrosão do Si_3N_4 foram estudadas por Almeida [10], que obteve os resultados presentes na Figura 37.

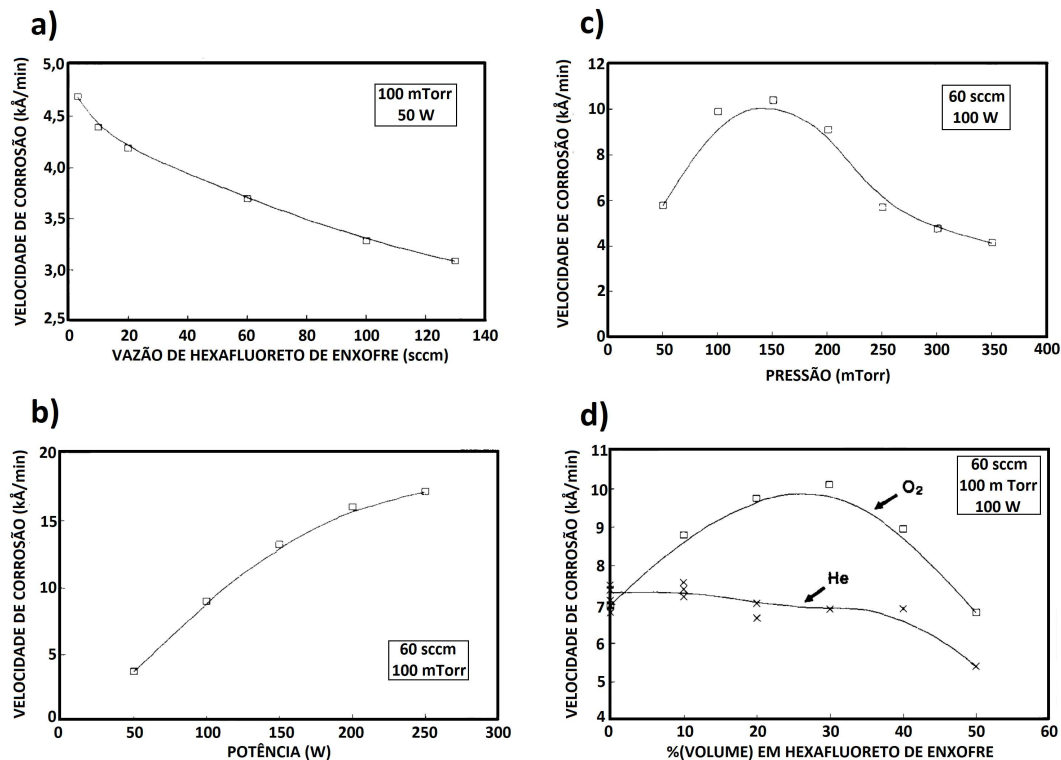


Figura 37 – a) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função do fluxo de SF_6 . b) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função da potência de RF. c) Taxa de corrosão do nitreto de silício em função da pressão. d) Taxa de corrosão do nitreto de silício versus concentração de O_2 e He no SF_6 . [10]

Na Figura 37, observamos que o aumento da potência e a redução da vazão de SF_6 resultam em um considerável aumento na velocidade do processo. O incremento de He até 35% não demonstra mudanças significativas, mas o acréscimo de O_2 pode acelerar o processo, desde que não ultrapasse 30% de concentração. É importante notar que a variação da pressão na câmara exerce um efeito positivo, elevando até 150 mTorr percebemos um acréscimo na velocidade, mas a partir desse ponto, ela começa a diminuir. Além da taxa com que o filme de nitreto é removido, outro ponto importante diz respeito a uniformidade da estrutura gerada. Conforme observado por Catalano [31], à medida que a potência e a concentração de hélio (He) aumentavam nos testes, a uniformidade diminuía. Constatou-se também uma seletividade de 3,06 para o óxido e de 0,61 para o fotoresiste⁸.

⁸ Justificando a necessidade do S1813 com uma espessura pelo menos três vezes superior a do Si_3N_4 .

Parâmetros	Ciclo 1	Ciclo 2
Tempo (minutos)	1	10
Pressão (mTorr)	300	300
Potência do RF (Watts)	100	200
Fluxo de SF_6 (sccm)	0	5
Fluxo de He (sccm)	10	3

Tabela 6 – Parâmetros utilizadas para corrosão do nitreto de silício.

Utilizando os dados presentes na tabela 6 verificou-se a necessidade de repetir o processo cinco vezes para obter a abertura da janela no filme de nitreto de silício. Ao fim do processo no plasma, conforme ilustrado na Figura 25, o próximo passo é a remoção do fotoresiste. A extração do fotoresiste é realizada expondo ambas as faces do substrato na fotoalinhadora (Figura 30), e posteriormente utilizando novamente o revelador MF-321 que é agente responsável pela remoção dos resíduos de s1813 presentes na amostra.

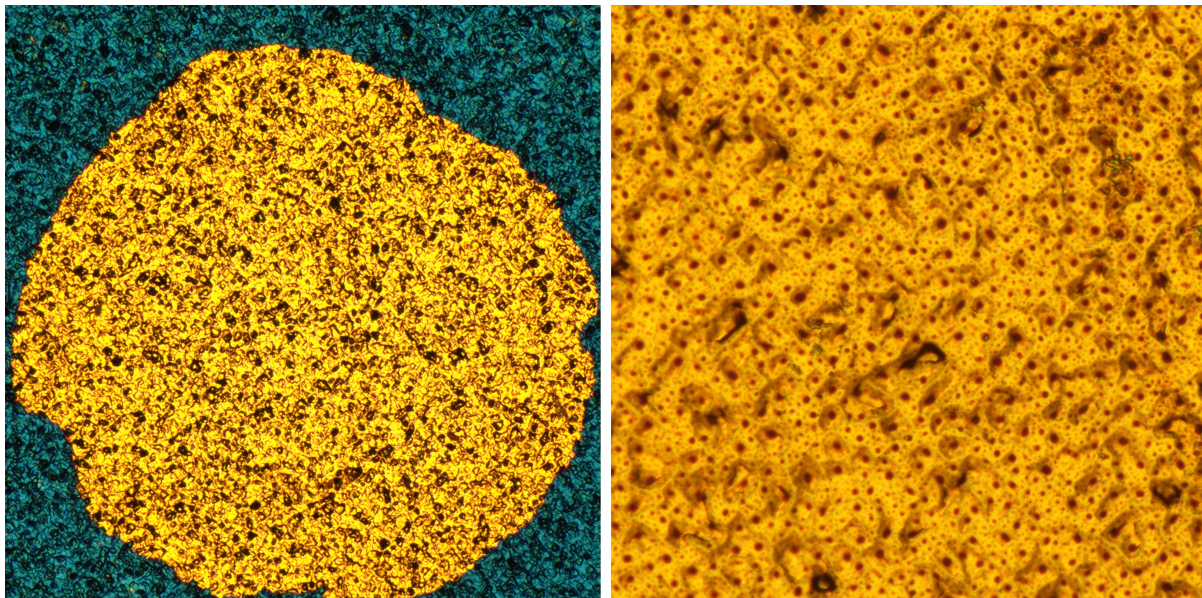


Figura 38 – Corrosão parcial do nitreto de silício após quatro ciclos no Reactive Ion Etching PE100 utilizando os dados da tabela 6 .

Uma alternativa a corrosão a seco do nitreto de silício com SF_6 é o ataque químico líquido em alta temperatura, sendo o agente corrosivo nesse caso o ácido fosfórico (H_3PO_4) composto predominantemente por ácido ortofosfórico ($2H_3PO_4$), frequentemente encontrado em concentrações de 80 ou 85% [11]. Ele é gerado pela adição de três moléculas de água ($3H_2O$) a uma molécula de pentóxido de fósforo (P_2O_5). A equação que descreve a reação química de corrosão do nitreto de silício com a utilização desse composto é dada por:



Essa solução, de acordo com o gráfico da Figura 39, a uma temperatura de 160°C

proporciona uma taxa de corrosão de 50 angstroms por minuto, o que levaria aproximada de 14 minutos para remoção completa dos 70 nanômetros do nitreto de silício. Entretanto, foi verificado durante os testes que mesmo após um processo de cura prolongado, o fotoresiste presente no substrato era completamente removido nessas condições. Para contornar esse problema foi utilizado um sistema operando em uma temperatura de 120°C.

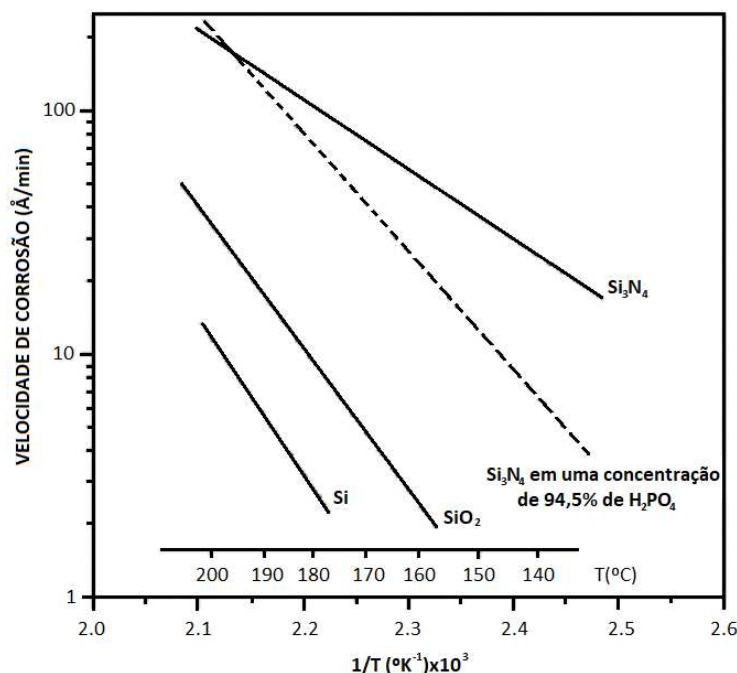


Figura 39 – Taxa de corrosão do silício, nitreto de silício e óxido de silício em solução de ácido fosfórico em função da temperatura e da concentração de H_3PO_4 . As linhas contínuas representam uma concentração de 85% e a linha pontilhada 94,5%. Adaptado de [11].

Nesse primeiro momento, ainda com a chapa aquecedora em temperatura ambiente, o substrato é colocado sobre a plataforma para que, ao ligar o equipamento, comece a aquecer antes de ser inserido na solução, mas junto dela. Essa medida é tomada visando evitar riscos envolvendo choque térmico na amostra, um fenômeno que pode levar a ocorrência de microfissuras no material.

Na prática, observou-se um tempo necessário de aproximadamente 55 minutos para a abertura do nitreto de silício, o que ainda é compatível com os dados apresentados na Figura (39), pois, na temperatura utilizada, a concentração de ácido fosfórico aumenta devido à evaporação das moléculas de água presentes na solução, o que de acordo com [11] resulta em uma taxa de corrosão menor do Si_3N_4 . Ao final do processo de corrosão, o substrato é enxaguado utilizando água destilada para remoção do agente corrosivo e seco utilizando ar comprimido.

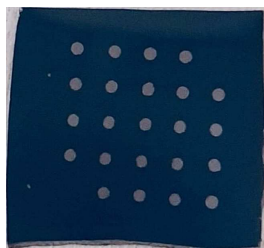


Figura 40 – Substrato após a abertura do nitreto de silício.

Corrosão em solução de KOH

A última etapa do processo de fabricação das janelas especiais para microscopia de micro-ondas envolve a corrosão química do silício utilizando KOH . Como discutido na seção 2.2.1, o tempo do processo é determinado pela temperatura⁹ e quantidade de KOH na solução. Na Figura 41 é ilustrado a configuração utilizada para a corrosão do silício, onde, além do KOH , é descrito o incremento de uma parcela de álcool isopropílico na solução, o que se justifica devido ao álcool isopropílico fornecer a amostra uma maior homogeneidade a corrosão, proporcionando uma maior adsorção dos íons do KOH no silício, fazendo com que a remoção seja mais homogênea.

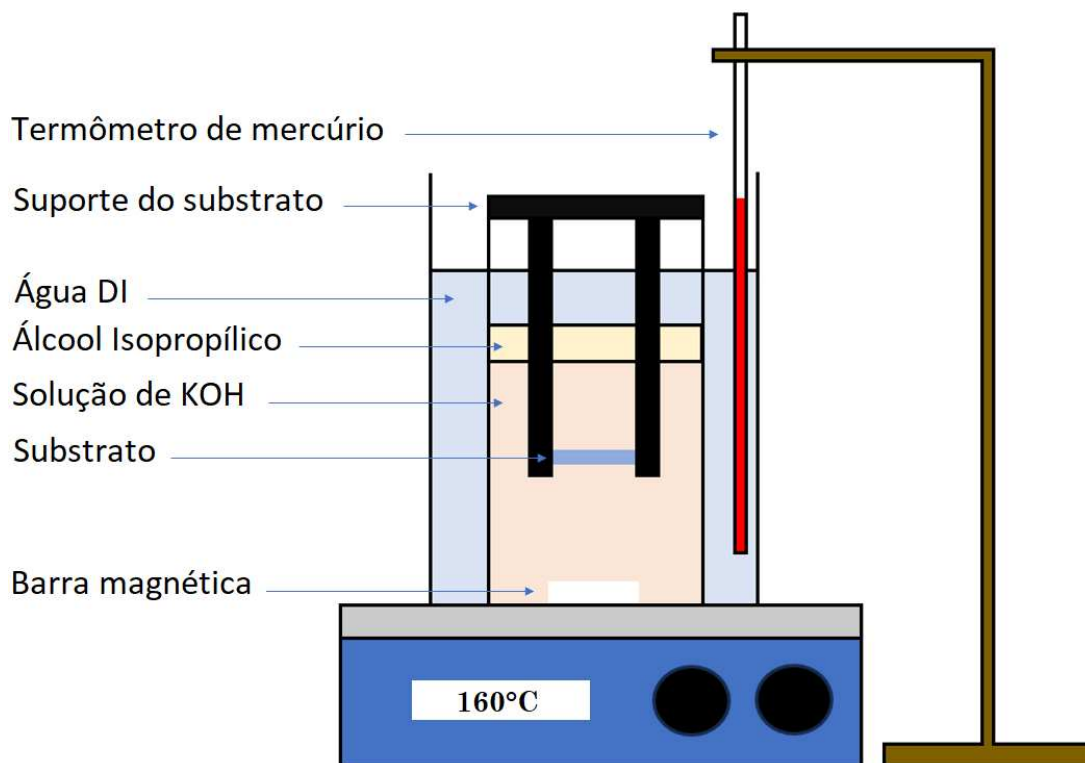


Figura 41 – Descrição do sistema utilizado para corrosão do silício em solução com KOH e álcool isopropílico.

⁹ A temperatura de 160°C registrado na chapa aquecedora da Figura 45 é necessária para se obter os 72°C na amostra.

O ponto inicial se dá quando a temperatura se estabiliza em 72°C dentro do Bequer contendo a solução de KOH , o substrato é inserido no recipiente com um suporte, também projetado por meio do software Inventor, que permite que todo o material seja exposto igualmente. Além disso, o agitador magnético da chapa aquecedora imprime uma velocidade de rotação à barra magnética, o que faz com que a solução fique uniforme dentro do recipiente, evitando gradientes de concentração do agente corrosivo no substrato. Além disso, o béquer é posicionado sobre uma chapa aquecedora para um banho-maria, o que proporciona uma distribuição de temperatura mais uniforme no sistema.

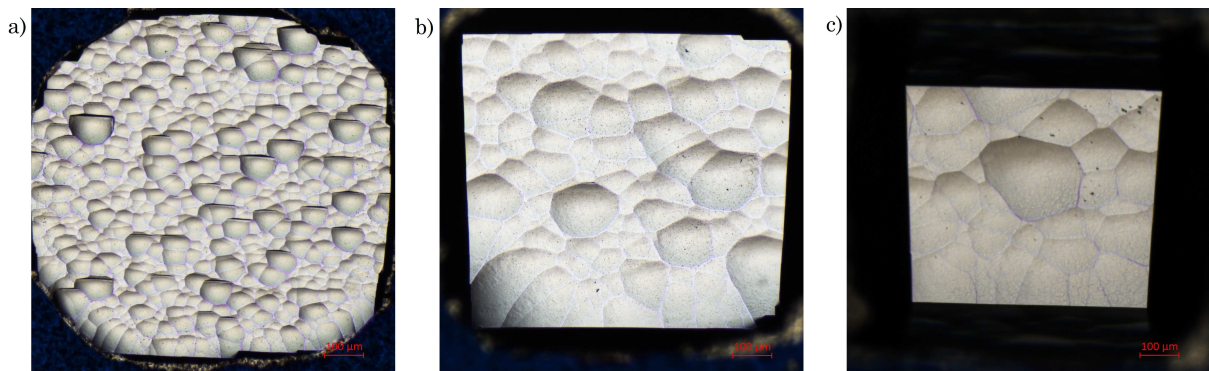


Figura 42 – Base menor da pirâmide ao longo das horas. a) 1h, b) 5h, c) 11.25h.

Utilizando uma concentração de 45%, parando o processo a cada uma hora passada e registrando o valor da abertura, conforme ilustrado na Figura 42, foi possível criar um gráfico $w \times t$, onde o eixo vertical w descreve o comprimento da abertura da janela em função do tempo t , representado na componente horizontal.

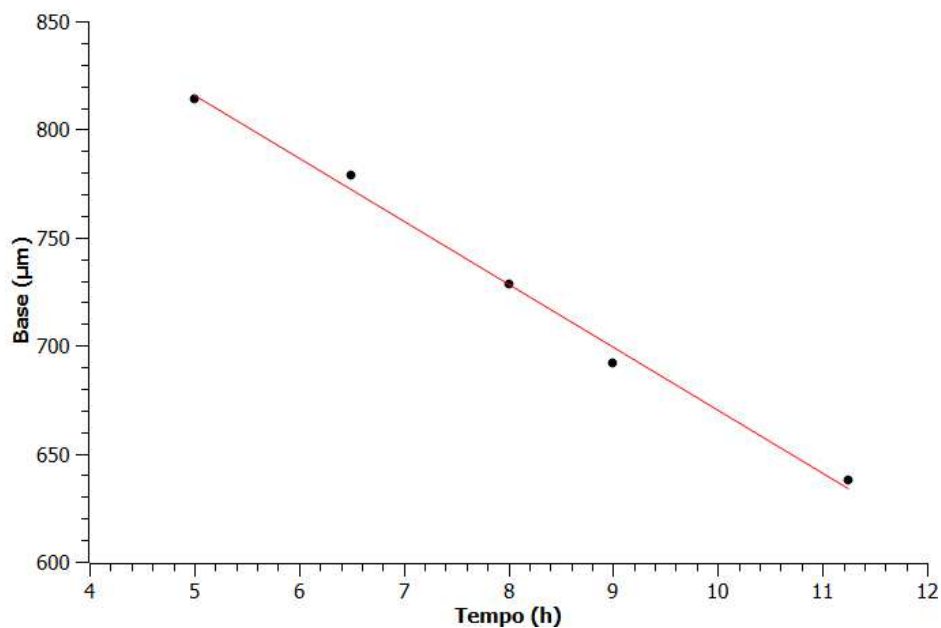


Figura 43 – Comprimento da abertura da janela em função do tempo.

Por meio de uma regressão linear obtemos então a equação que descreve a evolução da base menor (w) do tronco da pirâmide em função do tempo (t), onde os coeficientes angular e linear são respectivamente $a = -29,1 \pm 1,3$, a taxa com que a base menor diminui ao longo do tempo em micrômetros por hora, e $b = 961,61 \pm 10,76$ o valor da base maior em micrômetros.

$$w(t) = -(29,1 \mu\text{m}/\text{h}) \cdot t + 961,61 \mu\text{m}. \quad (3.9)$$

Uma vez que conhecemos os ângulos entre os planos, podemos estabelecer uma relação trigonométrica entre w e a altura z da estrutura, onde:

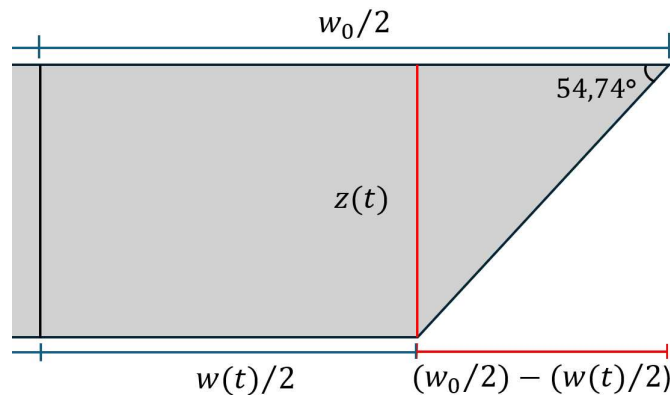


Figura 44 – Relação trigonométrica entre comprimento da base menor da janela w_0 e a profundidade z do tronco de pirâmide.

$$\tan(\theta) = \frac{2z(t)}{w_0 - w(t)}, \quad (3.10)$$

utilizando os resultados conhecidos temos que:

$$z(t) = (19,28 \mu\text{m}/\text{h}) \cdot t. \quad (3.11)$$

Sendo assim, dado os 500 micrômetros de espessura do silício, a equação 3.11 nos fornece uma estimativa de 26 horas para a formação da estrutura desejada. Durante o processo, observamos que a água estava evaporando a uma taxa de 50 mililitros por hora. Para evitar a perda de água, introduzimos um sistema de reposição utilizando um equipo de soro ajustado para gotejar 9 gotas por minuto (Figura 45). Isso ajudou a manter um nível constante de água, compensando a evaporação causada pelas condições do processo de corrosão. O reservatório tem capacidade para 500ml, o que significa que podemos manter o suprimento de água por até 10 horas antes de precisar reabastecê-lo.

Os parâmetros definitivos estão listados na tabela 7, onde foi constatado um undercutting de 16,6% nas condições testadas. Após a conclusão do processo, o substrato é submetido a um enxágue com água destilada, mantido por aproximadamente meio minuto sob um fluxo constante. Posteriormente, é seco utilizando gás nitrogênio.

	KOH 45%	Álcool Isopropílico
Quantidade (ml)	40	4
Velocidade de agitação (RPM)	120	
Temperatura da solução (°C)	72	
Tempo (horas)	25,93	

Tabela 7 – Parâmetros finais utilizados na corrosão de 500 micrômetros de silício.

Analisando o resultado obtido na Figura 38 percebemos que a abertura no silício parte de uma região circular e finaliza em uma base quadrada¹⁰ após a corrosão¹¹, identificada por suas arestas. Isso se justifica pelas diferentes velocidades de corrosão das orientações cristalográficas, descritas na tabela 1. O plano (111), por exemplo, é mais lento para corroer do que a face (100). Então, à medida que a corrosão prossegue, as faces (111) tenderão a permanecer intactas enquanto as faces (100) são corroídas mais rapidamente, resultando na formação de uma estrutura piramidal de base quadrada.

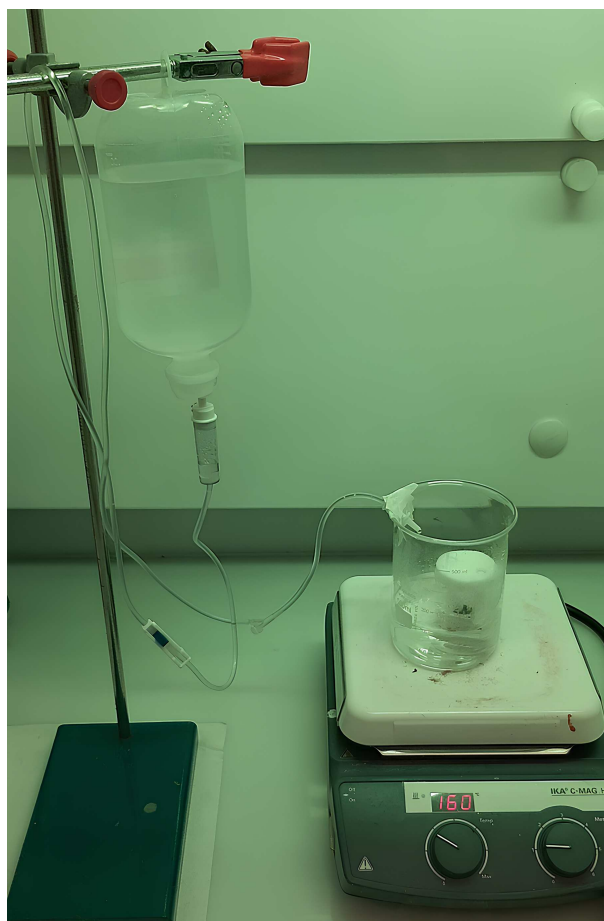


Figura 45 – Sistema utilizado para reposição da água no béquer para o processo de banho-maria utilizando equipo de soro.

¹⁰ O nitreto de silício sobressalente nas bordas não foi removido, pois isso colocaria em risco a região da janela formada.

¹¹ A temperatura de 160°C registrado na chapa aquecedora da Figura 45 é necessária para se obter os 72°C na amostra.

3.3 Montagem do sistema

Uma vez que todos os componentes do dispositivo foram fabricados, a montagem do sistema é realizada partindo da união do substrato de silício com nitreto de silício, que contém as janelas para sMIM, no policarbonato usinado. A cola utilizada nessa etapa é o polidimetilsiloxano (PDMS), que quando utilizado como uma fina película entre os materiais se provou ser uma cola rígida ao longo dos experimentos. O processo para fazer a solução de PDMS é o mesmo mencionado durante a fabricação da máscara de vidro, a exceção aqui está na aplicação. O cuidado maior a ser tomado está na aplicação, pois qualquer obstrução nos canais mudaria as condições levantadas até aqui para o escoamento e conseqüentemente a pressão do fluido, impactando na resistência mecânica das janelas de Si_3N_4 .

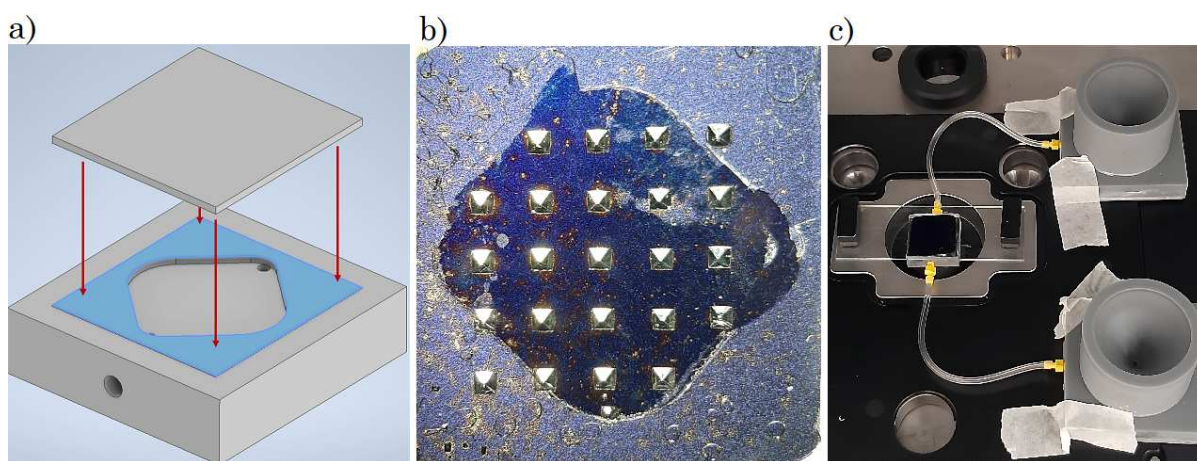


Figura 46 – a) Ilustração do processo de adesão entre o substrato e o policarbonato; b) Substrato após a cura do PDMS, evidenciando os padrões piramidais formados pela corrosão anisotrópica do silício com KOH ; c) Vista do dispositivo microfluídico completamente montado.

Com a utilização de um pincel, uma fina camada de PDMS é aplicada no contorno da piscina, estrutura central da Figura 46 (a), presente no dispositivo. Posteriormente o substrato é posicionado de forma com que as janelas fiquem centralizadas com a região por onde haverá o fluxo de amostras, logo após o substrato é pressionado pelas pontas contra o policarbonado, garantindo a aderência do material com o PDMS. O tempo de secagem é de aproximadamente 50 minutos utilizando uma chapa aquecedora a 80 graus, aqui um tempo de exposição maior pode levar a oxidação do PDMS. Após a colagem, os conectores são acoplados aos vasos comunicantes e aos canais laterais do dispositivo. Imediatamente ao fim do processo os dois componentes são juntados, não correndo o risco de separação, finalizando a montagem do sistema.

4 Validação dos modelos teóricos

O dispositivo microfluídico desenvolvido para este trabalho foi testado utilizando microesferas de poliestireno com um raio de 1,5 micrômetros em um ambiente líquido composto por água bidestilada. A validação dos modelos teóricos foi realizada por meio da caracterização tanto do dispositivo quanto da amostra, utilizando microscópios ópticos, técnicas de AFM e também por meio de análise em sMIM, que serão detalhadas neste capítulo. Nosso objetivo com essas análises é confirmar e fortalecer os argumentos previamente apresentados a respeito do dispositivo fabricado e suas aplicações.

4.1 Configuração do sistema

A montagem do sistema inicia-se com o posicionamento do dispositivo sobre a bancada do aparelho, conforme mostrado na Figura 46 (b). Uma vez que o dispositivo está centralizado, o sistema de AFM é acoplado à plataforma com a sonda sobre o canal microfluídico. Ainda no microscópio, fazemos o ajuste de foco sobre a sonda e a posicionamos sobre uma das 23 janelas abertas. No software conseguimos ajustar os parâmetros de operação, como a potência, ajustada inicialmente a 1V, tal qual a simulação apresentada na Figura 12, amplitude e frequência do movimento de varredura.

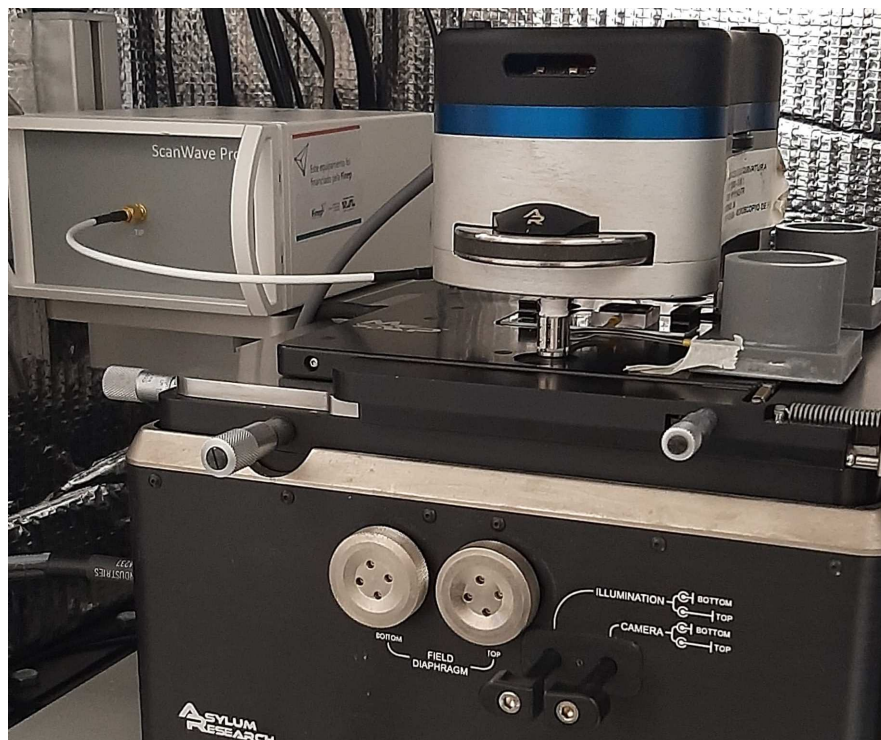


Figura 47 – Sistema completamente montado para sMIM.

Na Figura 47 temos uma imagem do sMIM completamente montado, que se diferencia do utilizado para AFM apenas pela conexão ao ScanWave Pro e a utilização de uma sonda diferente, conforme mostrado na Figura 50. O primeiro ajuste a ser feito na configuração do AFM é o alinhamento do laser sobre o cantilever, nessa etapa os controles do diodo laser são ajustados para posicionar corretamente o feixe de laser no cantilever.

O objetivo é obter uma visualização clara do ponto do laser na extremidade do cantilever, observável através do sistema óptico do microscópio. Na Figura 7, vimos que este alinhamento é fundamental para a detecção precisa das variações na deflexão do cantilever ao longo da varredura. Sendo assim, a intensidade e a posição do ponto de laser são otimizadas para maximizar o sinal, um processo essencial para garantir que os movimentos sutis do cantilever sejam captados de forma eficiente e precisa durante a análise da superfície.

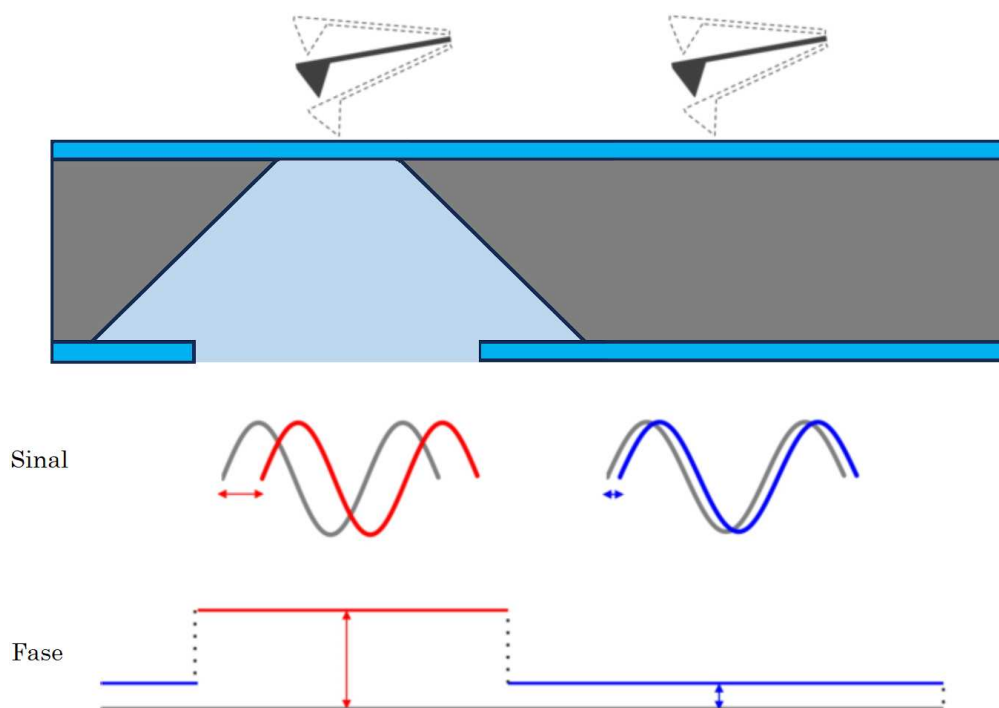


Figura 48 – Diferença de fase devido à variação nas propriedades mecânicas da superfície. O componente vermelho é referente a região onde o silício foi aberto no processo de corrosão anisotrópica, enquanto o componente azul é o local onde o silício não sofreu corrosão.

O processo subsequente envolve a afinação (tuning) do sistema. Inicialmente, é feito o ajuste do fotodetector utilizando sua roda de controle para minimizar a deflexão do cantilever, buscando alcançar um valor o mais próximo possível de zero. Este ajuste é crucial, pois estabelece um ponto de referência para as definições de varredura subsequentes. Após esse ajuste manual, o software do AFM executa uma afinação automática. Este processo automático detecta e configura a frequência de ressonância da sonda do cantilever, ajustando o sistema para obter uma resposta ótima de varredura. O objetivo é alcançar

um pico limpo de ressonância no centro da janela de afinação e um cruzamento de fase de 90° na frequência de ressonância, garantindo assim a máxima sensibilidade e precisão na detecção de deflexões do cantilever.

Para isso, o primeiro modo de operação utilizado é o "Modo de Contato Intermitente" no qual o cantiléver oscila próximo à sua frequência de ressonância sobre a superfície. A sonda varre a superfície registrando as mudanças na topografia, à medida que se aproxima de uma parte elevada na amostra, por exemplo, o cantiléver passa a ter menos espaço para oscilar e a amplitude diminui. Em resposta à mudança na amplitude, o controlador move a sonda para cima de modo que a amplitude volte ao ponto de ajuste. Ou seja, a mudança na altura da sonda está diretamente relacionada com a mudança na altura da topografia da amostra.

Durante a varredura a sonda encontra-se idealmente em duas possibilidades ilustradas na Figura 48. Na primeira delas temos uma região onde abaixo do nitreto de silício está uma janela que foi aberta, conseqüentemente o material da região será a própria amostra analisada. A outra possibilidade é a sonda estar localizada sobre uma região onde abaixo do filme de Si_3N_4 esteja o silício não atacado pelo KOH . Com a variação das propriedades da superfície a interação entre a sonda e o dispositivo sofrerá mudanças, fazendo com que ocorra uma mudança de fase na oscilação.

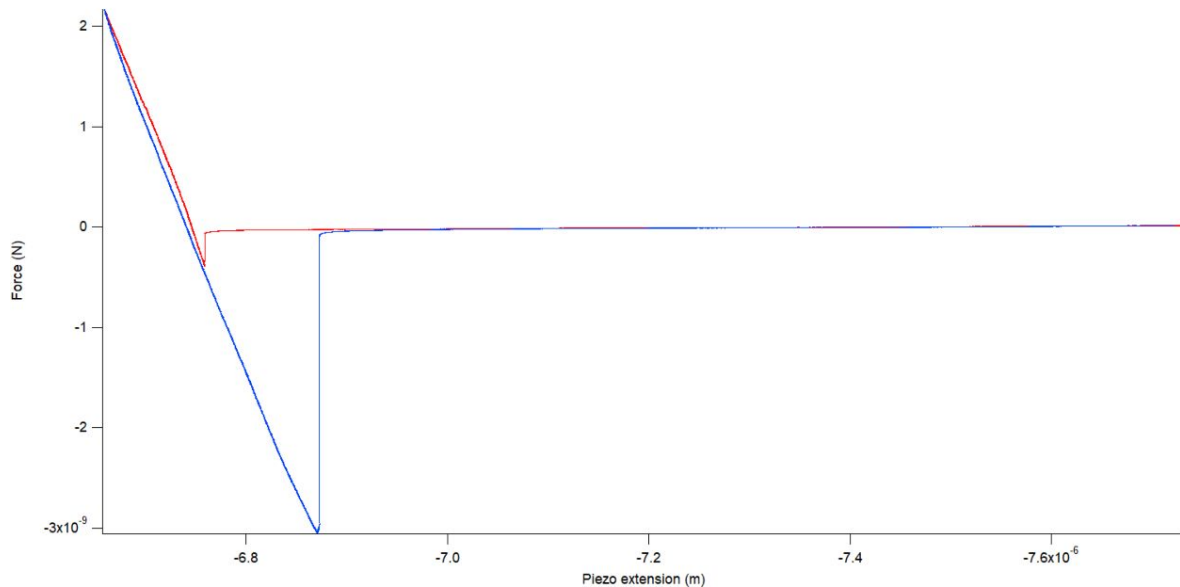


Figura 49 – Faixa de forças da sonda durante a microscopia sMIM. A linha vermelha indica a aproximação da sonda à amostra, enquanto a azul representa o processo de retração. [12]

Na seção 2.3 comentamos a respeito dos modos de operação do AFM, e suas características descritas pelo gráfico de forças de Van der Waals 8. Na Figura 49, é possível observar a amplitude de forças que a sonda do microscópio podem fazer na amostra. Durante a aproximação da sonda, o sistema utilizado na caracterização do dispositivo

fabricado pode atingir até 2 nN de força, enquanto durante o processo de retração, essas forças podem reduzir-se a valores tão baixos quanto -3 nN, especialmente quando há presença de água em qualquer superfície, resultando em uma atração na sonda [12].

4.2 Caracterização das janelas

O AFM se destaca tanto em análises superficiais em nanoescala quanto em manipulações delicadas de materiais. Operando no modo de contato, sua sonda fina e precisa pode ser estrategicamente utilizada para limpar áreas específicas em superfícies de filmes finos. Essa limpeza é feita posicionando cuidadosamente a sonda na região alvo e movendo-a de maneira controlada. A precisão inerente ao AFM permite focar a limpeza em microáreas, assegurando que apenas as regiões selecionadas sejam tratadas. Esse contato entre a sonda e a amostra é fundamental para processo de limpeza, já que possibilita a aplicação direta de forças mecânicas sobre os contaminantes na superfície do filme. Assim, a sonda do AFM atua eficazmente ao deslocar ou remover partículas indesejadas da superfície.

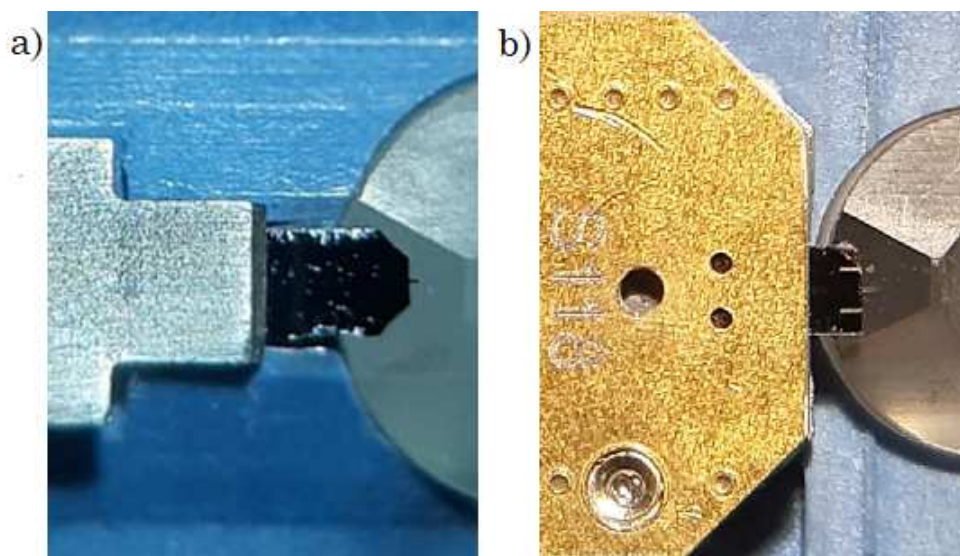


Figura 50 – Sonda utilizada para a) AFM e b) sMIM.

Diversos mecanismos estão envolvidos na limpeza via AFM. O principal é a raspagem mecânica, em que a sonda funciona como uma escova, removendo fisicamente as partículas. Outro mecanismo importante é o deslocamento de partículas adsorvidas, graças à interação entre a sonda e a superfície. Em casos onde os contaminantes estão fracamente ligados à superfície, a sonda do AFM pode até romper essas ligações, facilitando a remoção. A limpeza de superfícies de filmes finos através do AFM pode alterar significativamente suas características, uma vez que a remoção de contaminantes tende a reduzir a rugosidade superficial. Entretanto, em processos de limpezas mais intensos, a morfologia da superfície também pode ser modificada.

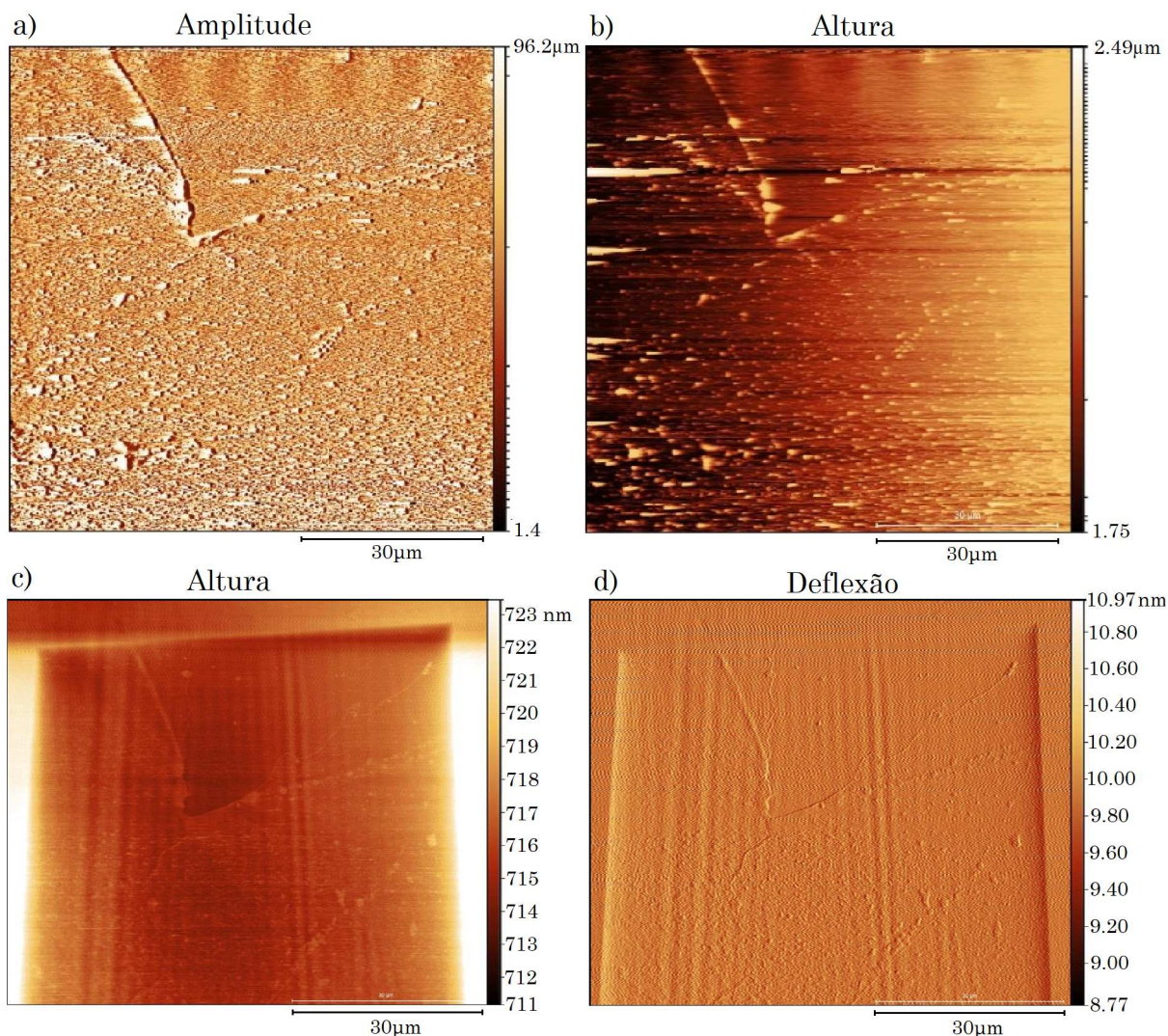


Figura 51 – Janela limpa após a varredura da sonda AFM no modo de contato.

Na Figura 51 (c), as variações de cor representam mudanças nos níveis de altura da superfície, indicando a presença de camadas ou degraus. Em contraste, a Figura (d) mostra a deflexão da sonda do cantilever ao longo da varredura da superfície. Ao comparar as Figuras (a) e (b) com as (c) e (d), observamos o impacto significativo do método na limpeza da janela, o que resulta numa caracterização mais precisa da região quando utilizando técnicas de AFM. Esse aprimoramento também contribuiu para reduzir a interferência de partículas superficiais na geração de imagens em sMIM.

Nos concentramos então na caracterização de duas janelas situadas na região central do substrato, conforme ilustrado nas Figuras 52. O primeiro aspecto notável é a discrepância nas dimensões das estruturas 1 e 2; a primeira apresenta uma área aproximada de 40 μm por 40 μm, enquanto a segunda abrange cerca de 60 μm por 60 μm. Essa variação nas dimensões pode ser atribuída ao processo de fabricação da máscara empregada na fotolitografia. Devido às limitações do método mecânico utilizado para criar a máscara, não foi possível garantir aberturas circulares uniformes, o que é claramente observado na

Figura 38.

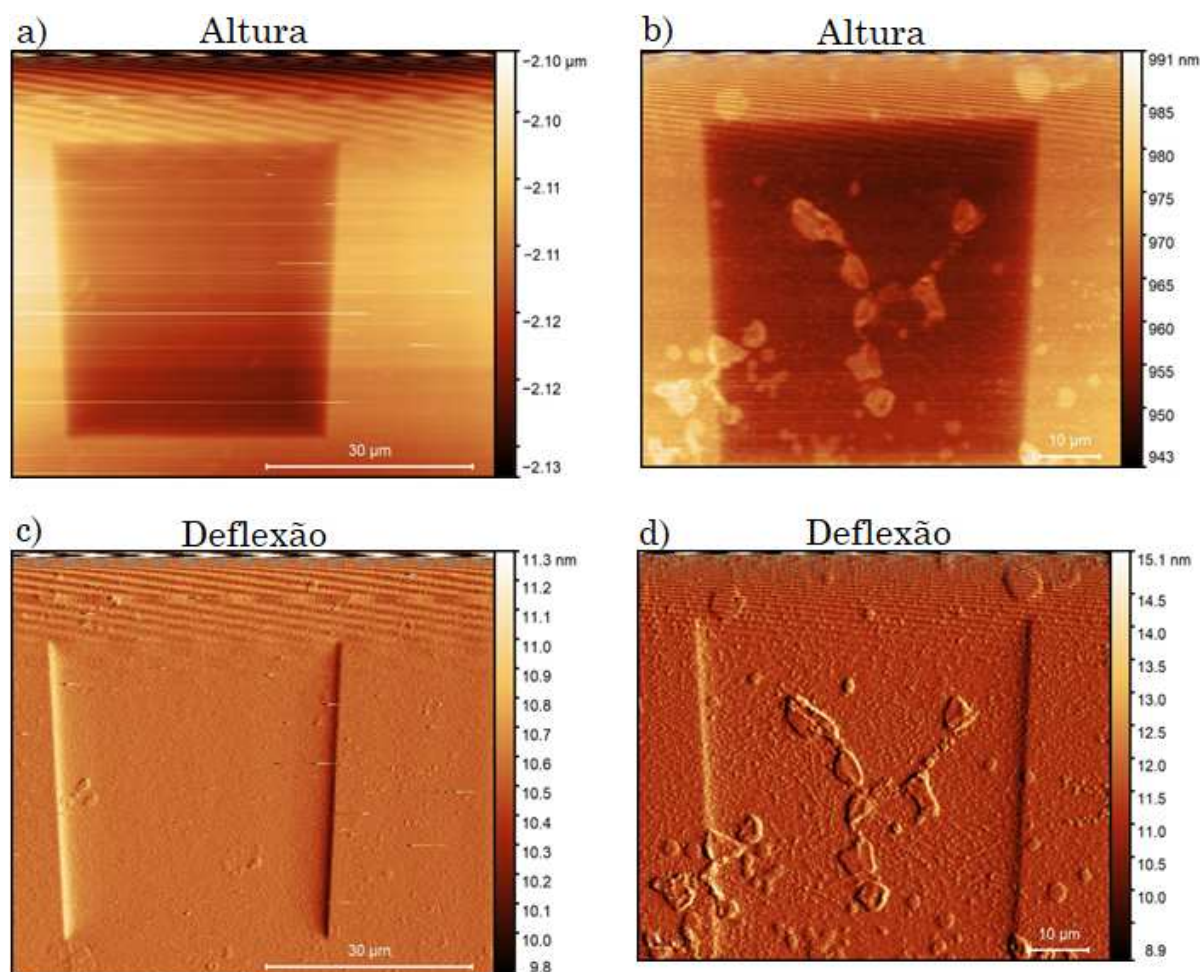


Figura 52 – Imagens AFM das janelas de Si_3N_4 destinadas ao uso em sMIM. A primeira coluna corresponde à janela 1, e a segunda coluna, à Janela 2.

Outro aspecto notável é a integridade da superfície do nitreto de silício, que não apresenta trincas ou fissuras, em concordância com as simulações de resistência mecânica discutidas na seção 3.2.1. Essa observação é reforçada pela análise da Figura 52, que ilustra as janelas após o procedimento de limpeza; (a) e (c) revelam uma superfície praticamente isenta de partículas e resíduos, o que demonstra a eficácia do processo de limpeza. Por outro lado, (b) e (d) indicam que o procedimento foi menos eficaz, deixando vestígios visíveis de impurezas, mas ainda assim, não se detectam defeitos estruturais.

Além disso, em virtude da natureza translúcida da janela fabricada, foi realizada a captura de imagens com auxílio de um microscópio óptico a fim de identificar as amostras de poliestireno contidas no dispositivo. As Figuras 53(a) e (b) foram obtidas sequencialmente, com um breve intervalo de tempo entre elas. Nestas, podemos observar não apenas as partículas, mas também uma alteração na posição de algumas delas, fenômeno atribuível ao movimento browniano destas.

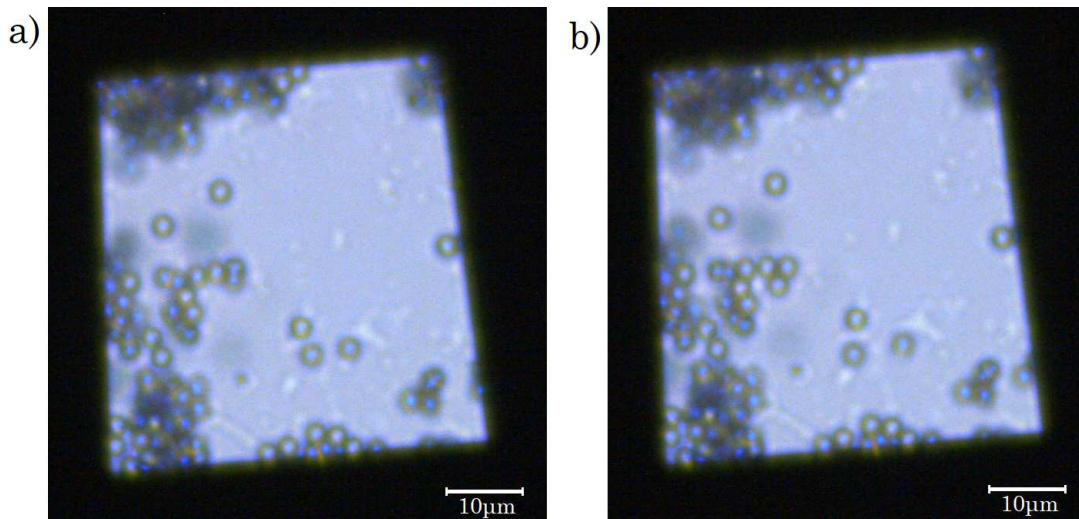


Figura 53 – Movimento Browniano das esferas de poliestireno.

4.3 Análise propriedades elétricas das amostras

Em sMIM, utilizamos frequências em torno de 3GHz para investigar propriedades elétricas da amostra em escala nanométrica. Essencialmente, examinamos a impedância do sistema, que é traduzida em valores de permissividade e condutividade na frequência de micro-onda usada. O procedimento sMIM é conduzido em campo próximo, o que significa que, conforme descrito pela equação (2.38), a resolução espacial é definida pelo raio da sonda. A Figura 47 ilustra o sistema completamente montado para aplicação em sMIM, com a adição do componente ScanWave Pro ao circuito, o que melhora significativamente a sensibilidade e a resolução de imagens obtidas, permitindo a análise do sinal refletido, que é decomposto em componentes imaginários e reais.

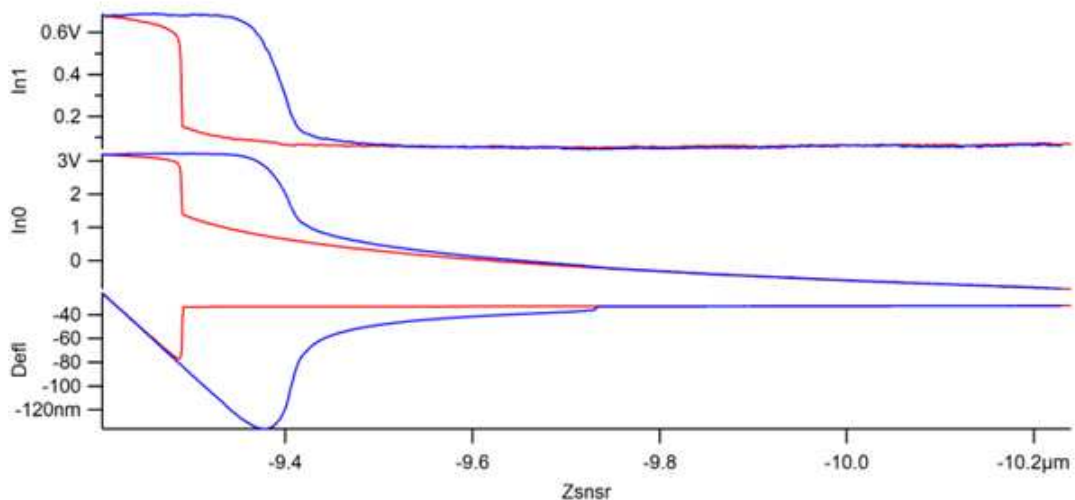


Figura 54 – Otimização dos parâmetros para sMIM. canal 0: capacitância positiva, canal 1: condutância positiva.

Procedemos então à otimização dos parâmetros elétricos visando discernir os componentes de condutância e capacitância na amostra. Esse processo é executado pela demodulação do sinal, que implica o ajuste fino dos ângulos para distinguir claramente os componentes real e imaginário. Em um estado otimizado, o sinal sMIM é calibrado de tal forma que um dos canais capta exclusivamente a parcela referente a condutância, enquanto o outro canal registra o componente de capacitância. As representações gráficas na Figura 54 ilustram as curvas de força aplicadas pela sonda e evidenciam como os canais são demodulados, isolando os componentes de condutância e capacitância em função da distância entre a sonda e a superfície da amostra.

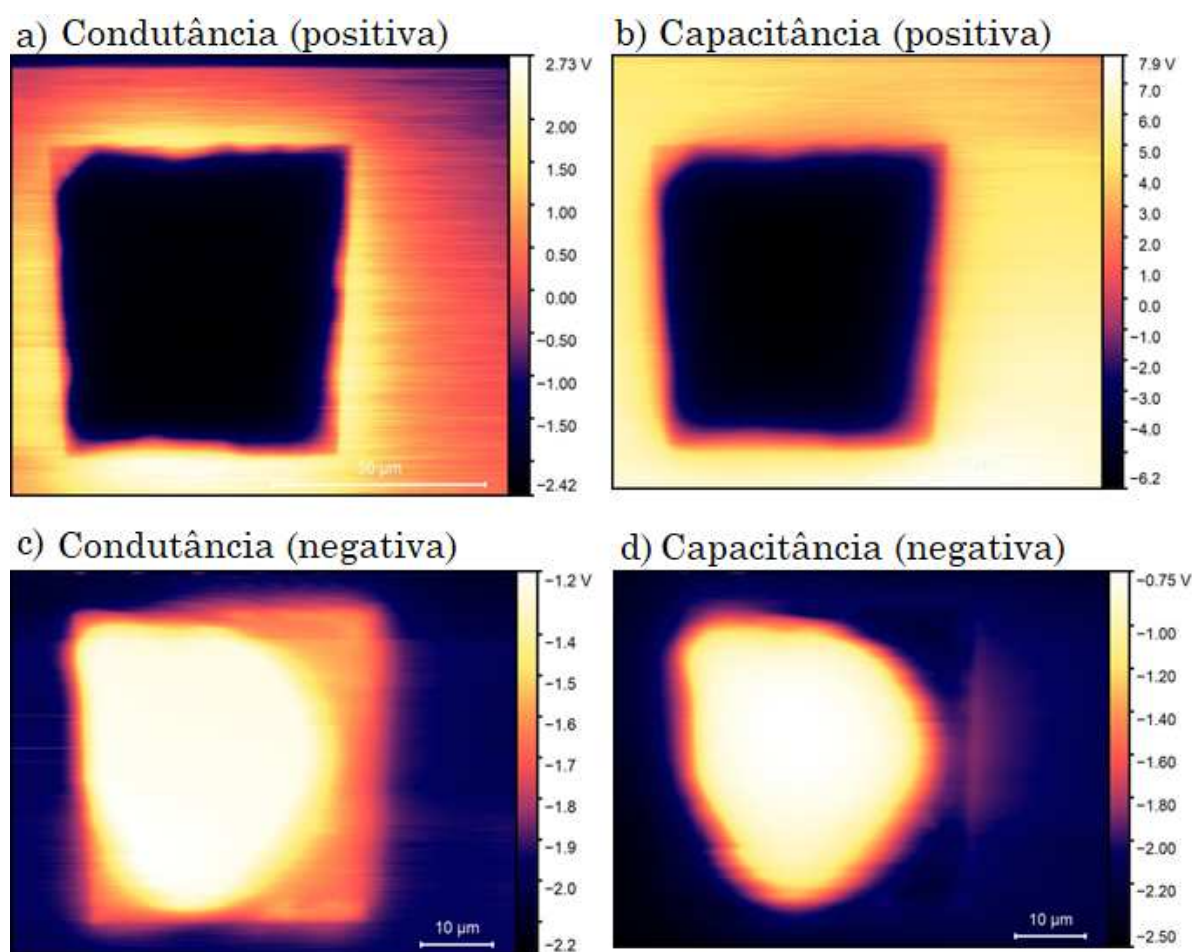


Figura 55 – Imagens sMIM da janela 1. a) e b) vazia; c) e d) com amostra e bolha de ar.

Ao aplicarmos em sMIM, nossa capacidade de análise transcende as características superficiais, permitindo-nos também gerar imagens e investigar detalhes subsuperficiais. Inicialmente, as análises foram realizadas com os canais microfluídicos vazios. Em seguida, amostras de poliestireno diluídas em água bidestilada foram introduzidas no dispositivo. Esta abordagem bifásica teve como finalidade comparar as propriedades elétricas observadas nas imagens obtidas, que, de acordo com a equação 2.38, diferem em função das variações na permissividade do material examinado.

A análise das Figuras 55 (a) e (b) revelam o impacto da alteração do material nas medições registradas ao longo de ambas superfícies, fenômeno atribuído à variação da impedância do sistema provocada pela inserção da amostra no dispositivo. A Equação 2.38 elucida o efeito da permissividade do material no valor da impedância e consequentemente nas imagens obtidas pela varredura. Nos canais vazios, deparamo-nos com uma permissividade elétrica de $\varepsilon = 1$, correspondente ao ar no interior do dispositivo. Contudo, essa permissividade sofre um considerável aumento quando os canais são preenchidos com água, elevando-se a $\varepsilon = 80$, refletindo as propriedades dielétricas do meio aquoso.

Durante a inserção da amostra, formou-se uma bolha de ar na janela 1. Este fenômeno foi também observado na janela 2, constituindo o primeiro indício do funcionamento das janelas em termos de transparência para uso em sMIM. No entanto, na análise do poliestireno, a presença de bolhas nesta área impede a visualização das amostras, devido à barreira criada entre elas e a janela de Si_3N_4 . Para resolver esse problema, inverteu-se verticalmente o posicionamento do dispositivo sobre uma placa de Petri durante a inserção da amostra. Essa modificação permitiu o preenchimento completo das janelas, como ilustrado na Figura 56.

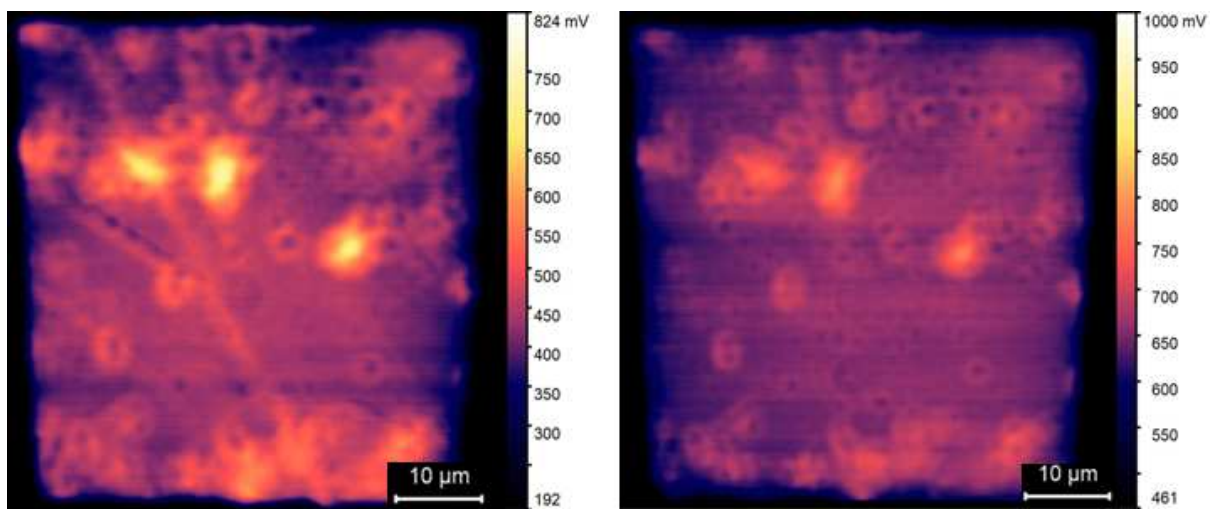


Figura 56 – Mapa da condutância da janela 2

No entanto, a observação de certas áreas nas Figuras 56 revelam comportamentos distintos na imagem. Por exemplo, podemos perceber estruturas semelhantes a anéis, mas que, na verdade, são esferas de poliestireno em meio líquido inseridas no dispositivo. Essa conclusão é fundamentada inicialmente pela análise dimensional das amostras de poliestireno, cujo diâmetro mede 3 micrômetros, e também pela consideração do efeito da permissividade elétrica dessas esferas ($\varepsilon = 2, 4$). Em um segundo momento, tal observação é corroborada pela comparação com a imagem obtida via microscopia óptica (Figura 53), na qual padrões similares foram detectados.

Outra análise podemos realizar é com relação ao contraste das esferas. Para isso,

consideraremos o fato do tamanho da sonda e da amostra serem consideravelmente menores que o comprimento de onda das micro-ondas utilizadas, assumimos então que o sMIM mede as interações apenas com ondas evanescentes de campo próximo. Portanto, é possível usar uma aproximação quase-estática das equações de Maxwell com fontes, expressa em termos dos potencial elétrico, sendo representadas como [38]:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x' \int dt' \frac{\rho(\mathbf{x}', t')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \delta\left(t - t' - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{c}\right).$$

Dentro dos limites da zona estática, podemos negligenciar os efeitos de retardamento dos campos gerados. Isso nos permite simplificar o termo correspondente à função delta de Dirac, que originalmente se apresenta como $\delta\left(t - t' - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{c}\right)$. Sendo assim, ao utilizarmos a equação 2.27 para a densidade de carga ρ , e realizarmos uma integração na variável temporal, obtém-se a seguinte equação para o potencial Φ :

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{x}')e^{-i\omega t}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x'. \quad (4.1)$$

Portanto, a variação do contraste observado nas esferas de poliestireno na Figura 56 pode ser atribuída à alteração na intensidade do campo elétrico com a variação da distância entre as regiões da amostra e a sonda do microscópio. Essa dinâmica é exemplificada pela simulação na Figura 12, na qual o potencial elétrico Φ se modifica de acordo com a equação 4.1, justificando o padrão observado. Além disso, outro ponto que impacta nesse resultado é o movimento Browniano das partículas imersas no fluido, que durante a varredura da sonda pode resultar em artefatos visuais, tais como rastros ou borrões, na imagem final.

5 Considerações finais

Neste trabalho, o objetivo central foi a construção de um dispositivo de fabricação viável e capaz de analisar amostras em ambientes líquidos utilizando técnicas de microscopia avançada, como sMIM. Este projeto baseou-se fundamentalmente na modelagem e integração de técnicas de microfabricação e microfluídica, com o intuito de otimizar a análise em tais ambientes. A execução deste projeto resultou em um design eficaz, que não só permite a aplicação em sMIM, mas também oferece maior flexibilidade na manipulação das amostras. Entretanto, na Figura 14, observa-se que o modelo projetado inicialmente previa mais janelas do que a versão final fabricada, detalhe evidenciado no projeto 3D pelas geometrias piramidais. Embora o substrato tivesse capacidade para um maior composição, o número de elementos foi restringida pela técnica de litografia empregada.

A utilização de furos mecânicos para a fabricação do estêncil resultou na formação de padrões não perfeitamente esféricos, conforme ilustrado na Figura 38, além de variações no diâmetro entre os elementos litografados. Conforme discutido na seção 2, o diâmetro inicial é crucial para determinar o tamanho final da janela. Uma abertura insuficiente leva a uma corrosão incompleta, resultando em janelas que não são totalmente abertas. Esta limitação poderia ser amenizada com o uso de uma laser writer ou de processos mais controlados na fabricação das máscaras. Entretanto, estes desafios, além de impactarem na qualidade final das janelas produzidas, também conduziram-nos ao desenvolvimento de métodos alternativos e mais acessíveis para a fabricação.

Os resultados alcançados com a aplicação do dispositivo em ambientes líquidos foram notáveis. A precisão e a resolução das imagens obtidas, aliadas à eficaz manipulação das amostras, destacaram-se significativamente, agregando valor a técnicas já estabelecidas como o sMIM. Adicionalmente, a análise da resistência mecânica das janelas revelou a possibilidade de criar estruturas com dimensões até duas vezes maiores do que as obtidas na fabricação, o que é particularmente promissor para a análise de amostras de maior porte, especialmente no campo da microbiologia.

No futuro, buscaremos realizar testes adicionais utilizando microesferas fluorescentes. Essas esferas permitirão a obtenção de imagens com resolução em profundidade, possibilitando um mapeamento mais preciso da penetração de micro-ondas nas amostras. Este avanço será particularmente significativo, pois ampliará a capacidade de analisar materiais biológicos. O dispositivo que desenvolvemos neste estudo, portanto, não apenas aprimora as técnicas de microscopia, especialmente para análises em ambientes líquidos utilizando sMIM, mas também estabelece as bases para futuras aplicações nos campos científicos em micro e nanoescala.

Referências

- [1] Madou, Marc J.: *Fundamentals Of Microfabrication and Nanotechnology*, volume Volume 1. CRC Press Taylor & Francis Group, 3ª edição, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 21.
- [2] Nguyen, Nam Trung e Steven T. Wereley: *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. ARTECH HOUSE, INC., second edição, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 9, 21 e 22.
- [3] Microsystems Education (SCME), Southwest Center for: *Etch Overview for Microsystems*. University of New Mexico, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 23.
- [4] Bohaichuk, Stephanie, Marcin Walkiewicz e Mahnaz Mansourpour: *Asylum AFM: User Guide*. Stanford University, August 2023. Disponível em <https://snfexfab.stanford.edu/guide/docs/operating-instructions/asylum-afm-advanced-user-manual>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 26 e 27.
- [5] Chu, Zhaodong, Lu Zheng e Keji Lai: *Microwave Microscopy and Its Applications*. Annual Review of Materials Research, April 2020. Department of Physics, University of Texas at Austin. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 31.
- [6] Zhou, Wei, Lan Long, Guobin Bu e Yang Li: *Mechanical and Microwave-Absorption Properties of Si₃N₄ Ceramic with SiCNFs Fillers*. Advanced Engineering Materials, 21(5), 2019. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 32.
- [7] *Male Mini Luer Fluid Connectors*. Darwin Microfluidics. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 37.
- [8] White, Frank M.: *Mecânica dos Fluidos*. AMGH Editora Ltda., 6ª edição, 2007. Tradução: Mario Moro Fecchio. Citado 6 vezes nas páginas 9, 17, 18, 38, 39 e 41.
- [9] Shipley: *MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTO RESISTS*. Shipley. Citado 3 vezes nas páginas 10, 49 e 53.
- [10] de Almeida, Flávia R., R.Katsuhiko Yamamoto e Homero S. Maciel: *Reactive ion etching of PECVD silicon nitride in SF₆ plasma*. Journal of Nuclear Materials, 200(3):371–374, 1993, ISSN 0022-3115. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002231159390311L>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 55.
- [11] Microtech Systems, Inc.: *Phosphoric Acid Nitride Removal*. Relatório Técnico, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 11, 56 e 57.

- [12] Ohlberg, D. A. A., D. Tami, A. C. Gadelha *et al.*: *The limits of near field immersion microwave microscopy evaluated by imaging bilayer graphene moiré patterns*. Nature Communications, 12, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23253-2>. Citado 4 vezes nas páginas 11, 14, 65 e 66.
- [13] Sato, Kazuo, Mitsuhiro Shikida, Yoshihiro Matsushima, Takashi Yamashiro, Kazuo Asaumi, Yasuroh Iriye e Masaharu Yamamoto: *Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration*. Sensors and Actuators A-physical, 64:87–93, 1998. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:110195723>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 22.
- [14] Tools, Bantam: *Bantam Tools Desktop PCB Milling Machine*. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 36.
- [15] Vivekananthan, M., C. Ahilan, S. Sakthivelu e M. Saravanakumar: *A Primary Study of Density and Compressive Strength of the Silicon Nitride and Titanium Nitride Ceramic Composite*. Elsevier, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 44.
- [16] Shackelford, James F. e William Alexander: *Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press, third edição, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 44.
- [17] Dedavid, Berenice Anina, Carmem Isse Gomes e Giovanna Machado: *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007. Citado na página 14.
- [18] Rapp, Bastian E.: *Microfluidics: Modeling, Mechanics and Mathematics*. Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02230-2>. Citado na página 15.
- [19] Casquillas, Guilhem Velvé, Timothée Houssin e Lauren Durieux: *Introduction to Lab-on-a-Chip: Review, History and Future*. Elveflow, página 5, 2015. <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/introduction-to-lab-on-a-chip-review-history-and-future/>. Citado na página 15.
- [20] Ceruzzi, Paul E.: *Computers and Space Exploration*. Em *Frontiers of Knowledge*. BBVA, Madrid, 2008. Citado na página 15.
- [21] Whitesides, George M.: *The Origins and the Future of Microfluidics*. Nature, 442, 2006. Citado na página 16.
- [22] Moriconi, L. e R.M. Pereira: *A física estatística da turbulência*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 43, 2021. Citado na página 16.

- [23] Gibson, Scott: *Experiencing Some Turbulence*. Publicado em JICS Joint Institute for Computational Sciences - University of Tennessee. <https://jics-dev.nics.tennessee.edu/technology/ferrante>. Citado na página 16.
- [24] Schneiderbauer, Simon e Michael Krieger: *What do the Navier–Stokes equations mean?* European Journal of Physics, 2013. Citado na página 17.
- [25] Bruus, Henrik: *Acoustofluidics 1: Governing equations in microfluidics*. Lab Chip, 11:3742–3751, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/C1LC20658C>. Citado na página 17.
- [26] Zhang, Junqiang, Zhengping Zou e Chao Fu: *A Review of the Complex Flow and Heat Transfer Characteristics in Microchannels*. Micromachines, 2023. Citado na página 18.
- [27] Hak, Mohamed Gad el: *The MEMS Handbook Introduction and Fundamentals*. CRC Press, 2ª edição, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 25.
- [28] Abidin, Ummikalsom, Burhanuddin Yeop Majlis e Jumril Yunas: *Fabrication of Pyramidal Cavity Structure with Micron-sized Tip Using Anisotropic KOH Etching of Silicon (100)*. Jurnal Teknologi, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 23 e 49.
- [29] Elwenspoek, M.: *On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 140(7), 1993. Citado na página 21.
- [30] Nunes, Alcinei Moura: *Corrosão por Plasma de Filmes de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologia MEMS e CMOS*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, 2005. Citado na página 23.
- [31] Catalano, Robin: *Development of Silicon Nitride Etch Process*. Microelectronic Engineering, May 2002. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 55.
- [32] Shafikov, A., B. Schurink, R.W.E. van de Kruijs, J. Benschop, W.T.E. van den Beld, Z.S. Houweling e F. Bijkerk: *Strengthening ultrathin Si₃N₄ membranes by compressive surface stress*. Sensors and Actuators A: Physical, 317:112456, 2021, ISSN 0924-4247. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424720317714>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 31.
- [33] Jr., William D. Callister e David G. Rethwisch: *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 9ª edição, Ano da Publicação. Citado na página 25.
- [34] Merle, B. e M. Göken: *Fracture Toughness of Silicon Nitride Thin Films of Different Thicknesses as Measured by Bulge Tests*. Acta Materialia, 2010. Citado na página 25.

- [35] Collins, Jack A., Henry Busby e George Staab: *Mechanical Designs of Machine Elements and Machines*. Wiley, 2ª edição, 2009. Citado na página 25.
- [36] Biagi, Maria Chiara, Rene Fabregas, Georg Gramse, Marc Van Der Hofstadt, Antonio Juárez, Ferry Kienberger, Laura Fumagalli e Gabriel Gomila: *Nanoscale Electric Permittivity of Single Bacterial Cells at Gigahertz Frequencies by Scanning Microwave Microscopy*. ACS Nano, 10(1):280–288, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04279>, PMID: 26643251. Citado na página 26.
- [37] *Analytical Currents: Evanescent microwave microscopy*. Analytical Chemistry, 71(21):725A–725A, 1999. <https://doi.org/10.1021/ac9907437>, PMID: 21649209. Citado na página 27.
- [38] Jackson, John David: *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3ª edição, 1998. Citado 5 vezes nas páginas 27, 28, 29, 30 e 72.
- [39] Anlage, Steven, Vladimir Talanov e Andrew Schwartz: *Principles of Near-Field Microwave Microscopy*, volume 1, páginas 207–245. janeiro 2006, ISBN 978-0-387-28667-9. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.
- [40] Griffiths, David J.: *Eletrodinâmica*. Pearson Universidades, terceira edição, 2011. Citado na página 29.
- [41] Chen, Yujie, Xiangyue Yang, Ziqian Wei, Han Luo, Zhiwei Yuan, Guanxi Jiang, Yahui Wang, Amin Ul Haq e Zhe Wu: *Application of Near-Field Scanning Microwave Microscopy in Liquid Environment*. IEEE Access, 10:75720–75728, 2022. Citado na página 29.
- [42] Bolshakova, A.V., O.I Kiselyova, A.S Filonov, O.Yu Frolova, Y.L Lyubchenko e I.V Yaminsky: *Comparative studies of bacteria with an atomic force microscopy operating in different modes*. Ultramicroscopy, 86(1):121–128, 2001. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399100000759>, Proceedings of the second International Conference on Scanning. Citado na página 30.
- [43] Tselev, Alexander, Anton V. Velmurugan, Ievlev, Sergei V. Kalinin e Andrei Kolmakov: *Seeing through Walls at the Nanoscale: Microwave Microscopy of Enclosed Objects and Processes in Liquids*. 2016. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [44] Dhankhar, Meena, Marek Vaňatka e Michal Urbanek: *Fabrication of Magnetic Nanostructures on Silicon Nitride Membranes for Magnetic Vortex Studies Using Transmission Microscopy Techniques*. Journal of Visualized Experiments, July 2 2018. Published online. Citado na página 32.

- [45] Fu, Jianyu, Wenjuan Xiong, Haiping Shang, Ruiwen Liu, Junfeng Li, Weibing Wang, Wenwu Wang e Dapeng Chen: *Low atomic number silicon nitride films for transmission electron microscopy*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89:1–5, 2019, ISSN 1369-8001. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800118313155>. Citado na página 33.
- [46] Autodesk Inc.: *Autodesk Inventor Professional*, [2023]. Citado na página 34.
- [47] He, Xiao, Binshuai Wang, Jingxin Meng, Shudong Zhang e Shutao Wang: *How to Prevent Bubbles in Microfluidic Channels*. American Chemical Society, 2021. Citado na página 35.
- [48] Ogończyk, D., J. Węgrzyn, P. Jankowski, B. Dąbrowski e P. Garstecki: *Bonding of microfluidic devices fabricated in polycarbonate*. *Lab Chip*, 10:1324–1327, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/B924439E>. Citado na página 36.
- [49] Europlas: *Polycarbonate Chemical Resistance: What Makes It So Popular*, 2023. <https://europlas.com.vn/en-US/blog-1/polycarbonate-chemical-resistance-what-makes-it-so-popular>, acesso em 2023-09-01. Citado na página 36.
- [50] COMSOL Inc.: *COMSOL Multiphysics*, [2023]. Versão [6.1]. Citado na página 37.
- [51] COMSOL Multiphysics: *Structural Mechanics Theory*, junho 2019. Citado na página 45.
- [52] Lawrence, C. J.: *The Mechanics of Spin Coating of Polymer Films*. *Physics of Fluids*, 1988. Citado na página 48.
- [53] MacChesney, J. B., P. B. O'Connor e M. V. Sullivan: *Chemical Vapor Deposition of Iron Oxide Films for Use as Semitransparent Masks*. *Journal of The Electrochemical Society*, may 1971. <https://dx.doi.org/10.1149/1.2408163>. Citado na página 50.