



CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR  
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



**CALENTADOR INTEGRADO PARA EL  
CONTROL DE TEMPERATURAS DEFINIDO  
EN EL INTERIOR DE UN  
MICROBIOREACTOR**

**PROYECTO FIN DE CARRERA - INGENIERIA QUIMICA  
ESPECIALIDAD INGENIERIA DE PROCESOS**

**Autora: Maria Isabel Melero Clavería  
Directores: Stefanie Demming  
Jesús Guallar Paracuellos**

**Septiembre 2010**



**Institut für Mikrotechnik  
TU Braunschweig**



## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer y dedicar este trabajo a todas las personas que han contribuido de una u otra forma a que este proyecto haya podido llevarse a cabo.

En primer lugar, agradecer a mi Directora de Proyecto en Braunschweig, Stefanie Demming, por su apoyo, ayuda y dedicación en el transcurso de este proyecto.

A mi Director en la Universidad de Zaragoza, Jesús Guallar Paracuellos, por su disponibilidad y ayuda siempre que la he necesitado.

Igualmente, manifiesto mi gratitud al Instituto de Microtecnología de la Universidad de Braunschweig, por brindarme la oportunidad de realizar mi Proyecto Fin de Carrera, en una de las más prestigiosas Universidades de Alemania.

A mis amigos, quienes han estado a mi lado en todo momento tanto en España como en Alemania y me han aportado la fuerza suficiente para que este proyecto haya llegado a su fin.

A mi hermano Pedro, mi gran apoyo y mi referente tanto en lo personal como en lo académico, siempre dispuesto a escucharme, comprenderme y aconsejarme en los momentos más difíciles de mi vida. Y a Vanesa, por haber entrado en mi familia, por su empuje incondicional y por regalarme la felicidad de mis ojos, mi sobrina.

Y finalmente, agradecer a mi familia, en especial a mis padres, por la excelente educación que me han dado, así como su comprensión y ayuda con la que he podido contar durante toda mi vida y tan importante ha sido para el desarrollo de mi persona.

A todos, muchas gracias.



## RESUMEN

El presente Proyecto Fin de Carrera lleva como título “Integración de un calentador para el control de temperaturas en el interior de un microbioreactor”, ha sido desarrollado en el Instituto de Mikrotechnik en la Universidad “Technischen Universität Carolo-Wilhelmina” en Braunschweig (Alemania).

Este proyecto se ha centrado en la integración de un microcalentador de ITO (óxido de indio y estaño) y oro, con el fin de obtener la temperatura óptima de trabajo de un microbioreactor. Por ello, el Proyecto Fin de Carrera tiene como objetivo principal el diseño, fabricación y ejecución de un microcalentador de ITO y oro en el interior de un microbioreactor.

En este proyecto se desarrolla una optimización de las propiedades eléctricas y ópticas que varían durante el proceso de ITO sputtering (o también denominado proceso de pulverización catódica). Se basa en la influencia de propiedades como: potencia, espesor, rugosidad, flujo de oxígeno, tiempo de sputter y temperatura, sobre las dos principales propiedades del ITO: resistividad y transparencia. Tras la optimización, da comienzo el diseño de un microcalentador con sus correspondientes requerimientos (calor específico, resistencia o problemas tan importantes como la electrolisis) y métodos de diseño (serie o paralelo).

Tras haber diseñado los microcalentadores, se fabrican en el instituto de Mikrotechnik, donde se realizan diferentes ensayos variando sus características: espesor, transparencia, tiempo de sputter, flujo de oxígeno, tiempo de oro-vidrio hasta conseguir el óptimo microcalentador. Este microcalentador en presencia de agua puede ocasionar el fenómeno de la electrolisis por lo que se desarrollarán además dos aislamientos: uno con PDMS y el otro con  $Si_3N_4$  para su óptimo funcionamiento.



# **MEMORIA**

---

**Calentador integrado para el control de  
temperaturas en el interior de un  
microbioreactor**





## ÍNDICE

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| ÍNDICE.....                        | 1  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....            | 4  |
| ÍNDICE DE TABLAS.....              | 6  |
| INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....      | 7  |
| CONTENIDO DE LA MEMORIA .....      | 8  |
| ANTECEDENTES .....                 | 10 |
| 1. OPTIMIZACIÓN ITO-SPUTTERN ..... | 13 |
| 1.1 Introducción .....             | 13 |
| 1.2 Propiedades eléctricas.....    | 13 |
| 1.2.1 Potencia .....               | 16 |
| 1.2.2 Espesor .....                | 17 |
| 1.2.3 Rugosidad .....              | 18 |
| 1.2.4 Flujo de oxígeno .....       | 19 |
| 1.2.5 Tiempo de Sputtern .....     | 21 |
| 1.3 Propiedades ópticas.....       | 22 |
| 1.3.1 Potencia .....               | 23 |
| 1.3.2 Espesor .....                | 23 |
| 1.3.3 Flujo de oxígeno .....       | 24 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.3.4 | Temperatura.....   | 25 |
| 2.    | DISEÑO DE UN MICROCALENTADOR .....                               | 28 |
| 2.1   | Introducción .....   | 28 |
| 2.2   | Requerimientos para un diseño óptimo.....                        | 28 |
| 2.2.1 | Calor transferido.....   | 28 |
| 2.2.2 | Resistencia.....   | 29 |
| 2.2.3 | Otros requerimientos importantes .....                           | 29 |
| 2.2.4 | Electrolisis .....   | 31 |
| 2.3   | Métodos de conexión (serie-paralelo) y diseño .....              | 33 |
| 2.3.1 | Introducción.....  | 33 |
| 2.3.2 | Ventajas e inconvenientes de ambos métodos: serie- paralelo..... | 34 |
| 2.3.3 | Proceso de diseño .....  | 35 |
| 3.    | PARTE EXPERIMENTAL.....  | 37 |
| 3.1   | Proceso de fabricación.....                                      | 37 |
| 3.2   | Estudio comparativo microcalentador serie-paralelo .....         | 37 |
| 3.3   | Procedimientos utilizados.....                                   | 40 |
| 3.3.1 | Proceso de alteración de la temperatura .....                    | 43 |
| 3.3.2 | Tiempo de sputtern .....   | 46 |
| 3.3.3 | Tiempo de oro-vidrio.....  | 47 |
| 3.3.4 | Espesor .....  | 48 |



---

|                                  |                                   |    |
|----------------------------------|-----------------------------------|----|
| 3.3.5                            | Procesos con agua.....            | 49 |
| 3.3.5.1                          | Con PDMS.....                     | 50 |
| 3.3.5.2                          | Con $\text{Si}_3\text{N}_4$ ..... | 52 |
| COMENTARIOS Y CONCLUSIONES ..... |                                   | 55 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... |                                   | 58 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: a) vista en planta, b) vista frontal y c) vista trasera de la estructura de un microbioreactor.....   | 10 |
| Figura 2: Proceso de fabricación de un microbioreactor [5].....   | 11 |
| Figura 3: Obleas para medir la resistividad según el método utilizado (a) método de cuatro puntos (b) y (c) método de dos puntos .....  | 14 |
| Figura 4: Medición de la resistividad por el método de Van der Pauw .....   | 14 |
| Figura 5: Resistividad de las películas de ITO depositadas por varias potencias de deposición.....  | 16 |
| Figura 6: Resistividad de las películas de ITO depositadas con varios espesores de película a 100W de potencia de deposición y sin provisión adicional de oxígeno. ....                                     | 18 |
| Figura 7: Resistividad del ITO depositado a varias fracciones de velocidad de flujo de O <sub>2</sub> a 100 W de potencia de deposición y 150 nm de espesor. ....   | 20 |
| Figura 8: Resistividad específica para delgadas películas de ITO a diferentes tiempo de sputtering 3, 6, 12, 18 y 24 minutos. ....  | 21 |
| Figura 9: Efecto de la potencia de deposición en la transmitancia de películas de ITO de espesor 150 nm. ....   | 23 |
| Figura 10: Efecto del espesor en la transmitancia óptica para películas de ITO.....   | 24 |
| Figura 11: Efecto de la velocidad de flujo de oxígeno en la transmitancia óptica de 150nm de espesor de película de ITO depositada en sustrato de cristal con una potencia de deposición de 100 W.....      | 25 |
| Figura 12: Variación en la resistividad $\rho$ de películas de ITO con la temperatura del sustrato $T_s$ [21] .....   | 25 |
| Figura 13: Transmitancia de películas de ITO depositadas sin oxígeno a diferentes temperaturas: curva 1 $T_s=250^\circ\text{C}$ ; curva 2, $T_s=350^\circ\text{C}$ , curva 3, $T_s=450^\circ\text{C}$ ..... | 26 |
| Figura 14: Estructura del calentador, indicando (a) dos electrodos, (b) cuatro electrodos. ....   | 30 |
| Figura 15: Estructura del microcalentador-microreactor, indicando la existencia de un spot de oxígeno.....  | 30 |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 16: Vista frontal y en planta de la estructura del calentador, indicando las placas de PDMS (en amarillo).....   | 31 |
| Figura 17: Dos resistencias conectadas en modo serie.....   | 33 |
| Figura 18: Dos resistencias conectadas en modo paralelo .....   | 34 |
| Figura 19: Diseño de la oblea con los ocho calentadores de estudio, cuatro calentadores en serie y cuatro en paralelo y 16 calentadores básicos. .....                                    | 36 |
| Figura 20: Set-up para las medidas de voltaje e intensidad.....   | 41 |
| Figura 21: Representación gráfica de la evolución de dos calentadores realizados a 240 y 480 segundos de tiempo de sputtern, con y sin calentamiento en un horno de cuarzo a 500°C. ..... | 45 |
| Figura 22: Representación gráfica del voltaje frente a la temperatura para distintos tiempos de sputtern.....   | 46 |
| Figura 23: Voltaje frente a temperatura para un tiempo (a) t, (b) t/2, (c) t/3, (d) t, t/2 y t/3.....   | 47 |
| Figura 24: Voltaje frente a temperatura en distintas obleas con láminas de PDMS de espesor 100 $\mu$ m o 200 $\mu$ m .....  | 51 |
| Figura 25: Voltaje vs. Temperatura en distintas obleas que disponen de aislamiento de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....  | 53 |
| Figura 26: Gráfica Temperatura vs. Voltaje para un ensayo: (a) sin aislamiento, (b) con aislamiento de PDMS y (c) con aislamiento de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....                 | 54 |



## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1: Comparación de las resistividades del ITO y del oro para (a) método de cuatro puntos (b) datos teóricos (c) método de dos puntos .....                     | 15 |
| Tabla 2: Comparación de las resistividades del ITO depositadas en distintas obleas con diferentes potencia de deposición.....                                       | 17 |
| Tabla 3: Comparación de las resistividades del ITO depositadas en distintas obleas para diferentes espesores de película.....                                       | 18 |
| Tabla 4: Comparación de las resistividades media de ITO depositadas en distintas obleas para diferentes porcentajes de O <sub>2</sub> / Ar + O <sub>2</sub> . ..... | 20 |
| Tabla 5: Comparación de las resistividades media de ITO depositadas en distintos obleas para diferentes tiempos de sputtern (deposición).....                       | 22 |
| Tabla 6: Comparación de las temperaturas de sustrato y procesos utilizados en diferentes artículos de investigación.....  | 27 |
| Tabla 7: Características que definen a las resistencias en serie y en paralelo.....   | 34 |
| Tabla 8: Estudio comparativo resistencia en serie y paralelo.....   | 40 |
| Tabla 9: Enumeración de obleas con sus características de fabricación .....   | 42 |
| Tabla 10: Temperatura máxima y voltaje para cada uno de los microcalentadores que componen una oblea. ....  | 43 |
| Tabla 11: Espesor ( $\mu$ m ) de ITO, oro e ITO+oro en diferentes obleas con distintos tiempos de sputtern y de oro-vidrio.....                                     | 48 |



## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La técnica de microtecnología gana cada vez mayor importancia en disciplinas de ingeniería de procesos, industria farmacéutica y biotecnología para productos denominados vida-ciencia.

El presente Proyecto Fin de Carrera lleva como título “Integración de un calentador para el control de temperaturas en el interior de un microbioreactor”, ha sido desarrollado en el Instituto de Mikrotechnik en la Universidad “Technischen Universität Carolo-Wilhelmina” en Braunschweig (Alemania).

El Instituto de Mikrotechnik de la Universidad TU Braunschweig y en especial Stefanie Demming (codirectora del presente proyecto) está desarrollando un microreactor como instrumento de examen para sistemas biológicos. Está creciendo el interés en las técnicas innovadoras de cultivo y en el desarrollo de procesos de sistemas biológicos. La cantidad de sustratos empleados ocasionan elevados gastos temporales y grandes cantidades de materias de resto que deberían reducirse. En consecuencia, una mención especial se dirige a la miniaturización de sistemas de reactor de trabajo continuo.

Este proyecto se ha centrado en la integración de un microcalentador de ITO y oro (siendo ITO: óxido de indio y estaño), con el fin de obtener la temperatura óptima (30°C o 35°C) de trabajo de un microbioreactor. Por ello, el Proyecto Fin de Carrera tiene como objetivo principal el diseño, fabricación y ejecución de un microcalentador de ITO y oro en un microbioreactor. En este contexto, se citan los objetivos perseguidos :

- Conocimientos y cálculos de las diferentes estructuras de calefacción dependiendo del rango de temperaturas deseado y del material utilizado.
- Diseño en AutoCAD de las estructuras de calefacción para su aplicación en microbioreactores.
- Análisis experimental de las estructuras de calefacción para distintas condiciones de temperatura (utilización de termocámara)
- Comparación de resultados prácticos-teóricos (V, I, R,...)

## CONTENIDO DE LA MEMORIA

En los sucesivos capítulos de esta memoria se describe, en primer lugar el contexto en el cual se encuadra el proyecto, posteriormente se desarrolla una optimización de las propiedades eléctricas y ópticas que varían durante el proceso de ITO sputtering (sputtering o también denominado proceso de pulverización catódica). Tras la optimización, da comienzo el diseño de un microcalentador con sus correspondientes requerimientos y métodos de diseño, así como el procedimiento experimental donde se lleva a cabo las simulaciones de los microcalentadores fabricados.

A continuación aparece una descripción más detallada del contenido de cada capítulo:

En el **capítulo 1**, titulado “Optimización ITO-Sputtern”, se desarrolla una optimización de las propiedades eléctricas y ópticas del ITO sputtering, que consisten en la influencia de propiedades como: potencia, espesor, rugosidad, flujo de oxígeno, tiempo de sputtern y temperatura, sobre las dos principales propiedades del ITO: resistividad y transparencia. Para ello, se realiza una comparación de cada una de estas propiedades, obtenidas en el Instituto de Mikrotechnik, con los datos teóricos estudiados por diferentes investigadores. Esta optimización sirve como referencia, para conocer las tendencias óptimas de las propiedades del ITO y para la posterior fabricación de los microcalentadores realizados con este mismo material.

En el **capítulo 2**, titulado “Diseño de un microcalentador”, se diseñan diferentes microcalentadores con la herramienta AutoCAD teniendo en cuenta los requerimientos establecidos: calor específico, resistencia o problemas tan importantes como la electrolisis. Se tiene en cuenta también el método a utilizar (serie o paralelo), para posteriormente evaluarlos y obtener el microcalentador óptimo.

Tras haber diseñado los microcalentadores, se fabrican en el instituto de Mikrotechnik (TU Braunschweig) y es, en el **capítulo 3**, titulado “Parte experimental”, donde se realizan los ensayos necesarios hasta conseguir el microcalentador óptimo para la integración en el microbioreactor. Se explica el proceso a seguir así como se realizan



diferentes microcalentadores variando sus características: espesor, transparencia, tiempo de sputter, flujo de oxígeno, con PDMS, con  $Si_3N_4$ , tiempo de oro-vidrio, teniendo en cuenta la optimización realizada en el capítulo 1.

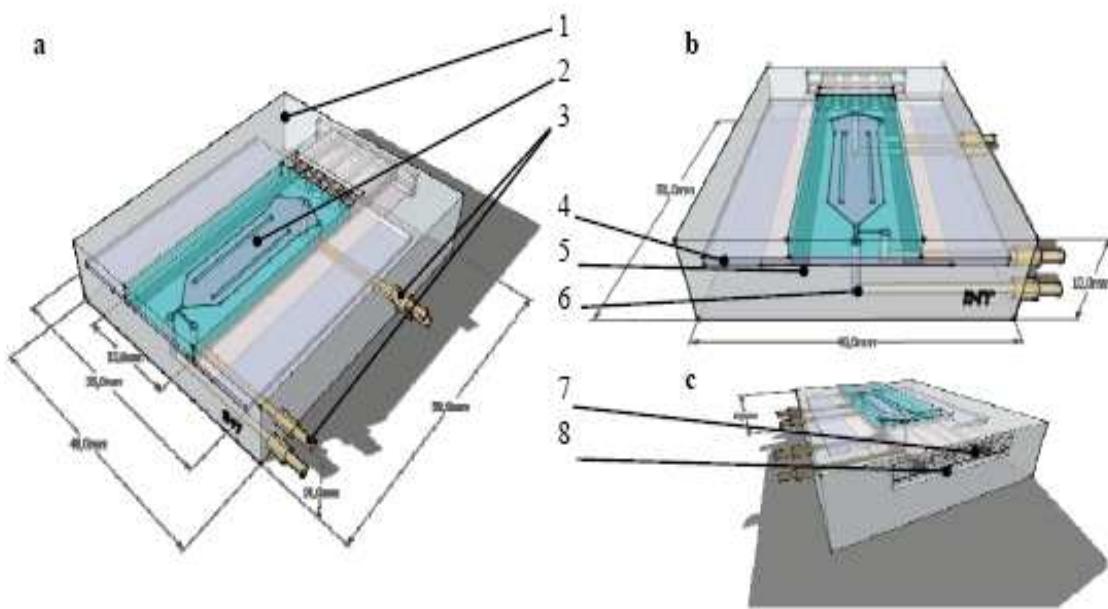
En el **capítulo 4**, “Comentarios y conclusiones” se exponen las principales conclusiones a las que se ha llegado con este proyecto como el microcalentador óptimo así como las características que mejor satisfagan su integración en el microbioreactor. Al mismo tiempo se exponen también algunos aspectos que podrían ser objeto de una línea de investigación futura, debido a su importancia y a la necesidad de su estudio de forma más profunda. El **capítulo 5**, “Referencias bibliográficas”, se incluyen todas las fuentes bibliográficas utilizadas en la realización de este proyecto. Por último, se expone un capítulo denominado “Anexos”, donde se explica con una estructura paralela a la de la memoria el contenido de ésta, de forma más detallada.

## ANTECEDENTES

En el desarrollo de un sistema de producción biotecnológico por lo general, son tres las tareas a resolver: detectar y diseñar, optimización de las condiciones para medidas en laboratorio (composición, temperatura, pH, etc.) y finalmente escala para medidas técnicas [1]. Actualmente se presentan distintos sistemas de microbioreactores donde el rápido desarrollo y la optimización en volúmenes pequeños es posible [2].

Existen grandes ventajas al utilizar sistemas microbioreactores: menos consumo de reactantes y menor volumen de pruebas, mejoras en la materia y la transferencia de calor, separación de materia más rápida, consumo de energía escaso, escasos costes,..[3] Estas atractivas cualidades llevan a un desarrollo continuo de los microbioreactores. La gran parte son fabricados con materiales poliméricos. El elastómero más empleado es el polidimetilsiloxano (PDMS), transparente y accesible para métodos de medida ópticos, no es tóxico frente a microorganismos y permeable para oxígeno y por tanto, muy bueno para la cultivación de células [4].

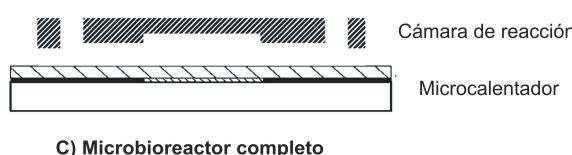
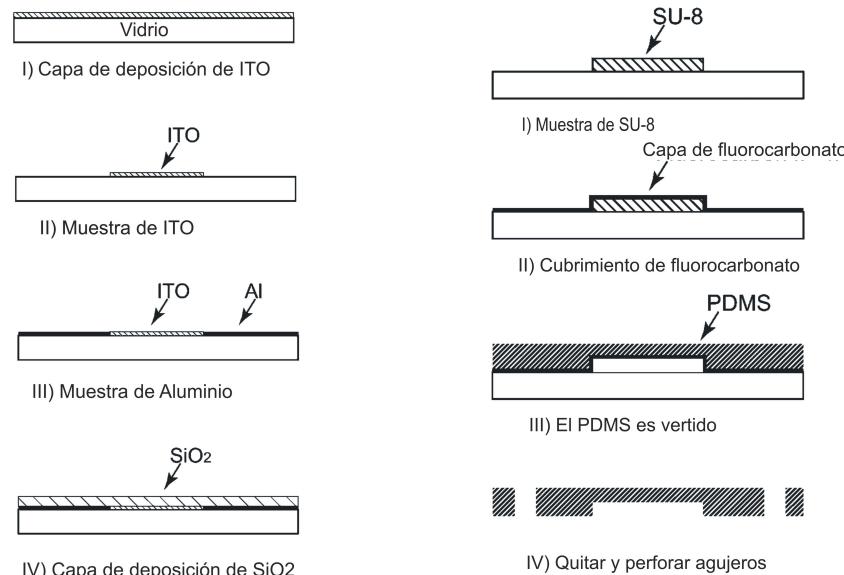
La estructura de un microbioreactor se expone la siguiente figura:



**Figura 1:** a) vista en planta, b) vista frontal y c) vista trasera de la estructura de un microbioreactor.

1. Cuerpo transparente de plexiglas o policarbonato.
2. Microreactor de PDMS.
3. Entrada y salida para el aire y el medio utilizado.
4. Chip de cristal con agujeros corroidos para un suministro vertical del medio, pulverización (sputter) de Ti-Au- electrodos en el medio estacionado y un sensor de O<sub>2</sub>-spot.
5. Película delgada de ITO transparente como elemento de calefacción debajo del chip de cristal.
6. Perforaciones con forma de anillos para la transferencia entre el chip de cristal y cuerpo.
7. 4 puntos de conexión para los electrodos.
8. Apertura de cuerpo accesible para el cable (calentador) y la posibilidad de conexión directa con otros utensilios de la periferia.

El proceso de fabricación de la cámara de reacción y del microcalentador se expone:



**Figura 2:** Proceso de fabricación de un microbioreactor [5].

El proceso de fabricación del microcalentador se efectúa mediante películas de indio y estaño (ITO), éstas poseen baja resistividad eléctrica y una alta transparencia en el rango visible.

Las películas de ITO depositadas en diferentes sustratos como son: cristal, PC (policarbonato), mCOC (metaloceno, copolímeros cyclo-olefin)..., han sido ampliamente estudiadas en décadas pasadas y también los efectos de sus parámetros de proceso como: presión parcial de oxígeno, temperatura del sustrato, velocidad de deposición, técnicas de deposición y postratamientos en las propiedades de ITO.

Estas películas pueden ser depositadas por variedad de métodos: deposición química en fase vapor (CVD), pirolisis de inyección, deposición al vacío, sputtering. Las propiedades eléctricas y ópticas dependen fuertemente de la técnica de preparación. Quizás una de las mejores técnicas de deposición de ITO en sustratos sea la técnica r.f. magnetron (r.f.: radio frecuencia). En este método, los parámetros de deposición pueden ser controlados con mayor precisión y la utilización de campos magnéticos reduce la posibilidad de daño en las películas [6-8].

De una forma mas detallada, el proceso de sputtering (pulverización catódica), es un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase vapor del material bombardeado sobre un sustrato (vidrio). Los iones del plasma, formado por gases de proceso (argón, oxígeno, nitrógeno,...) son generados y acelerados por un fuerte campo eléctrico [9].

Las películas de óxido de indio y estaño (ITO) para la fabricación de microcalentadores han sido preparadas por magnetron r.f. sputtering con un 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y un 10% de  $\text{SnO}_2$  en presencia de una mezcla de argón y oxígeno. La deposición o sputtering ha sido realizada en sustratos de cristal. La influencia de la temperatura, espesor, potencia, rugosidad, flujo de oxígeno y tiempo sobre las propiedades fundamentales del ITO (resistividad y transparencia) han sido estudiadas.

## 1. OPTIMIZACIÓN ITO-SPUTTERN

### 1.1 Introducción

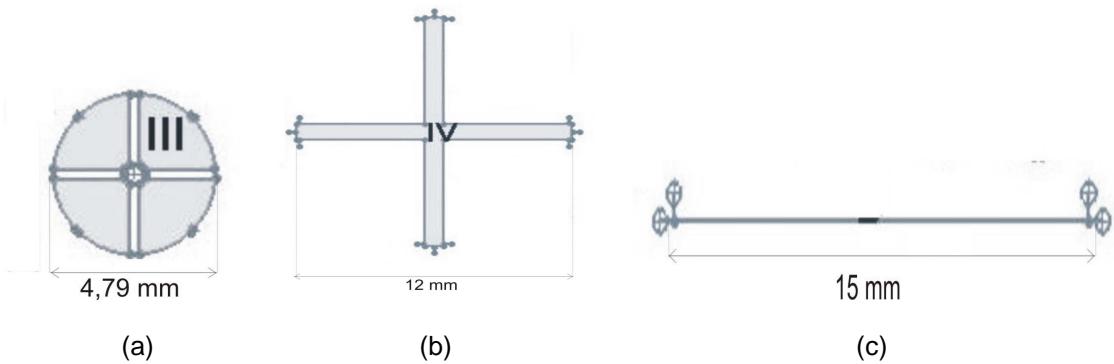
Son relativamente pocos los estudios sobre la deposición de películas de ITO (óxido de indio y estaño). Shin et al. propuso una resistividad de  $6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$  y una transparencia del 85% con 550 nm de deposición de película de ITO por magnetron sputtering (d.c) [10]. Kim et al. depositó películas de ITO en tereftalato de polietileno (PET) con una resistividad de  $7,0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$  y una transparencia de aproximadamente un 87% en el rango visible mediante una deposición láser [11]. Además, Wong et al. propuso una resistividad mas baja de  $5,0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$  y una transparencia del 90% en el rango visible para películas de ITO en PET depositadas por magnetron sputtering [12]

En este estudio, se investigarán estas importantes propiedades físicas (la resistividad eléctrica, y la transparencia óptica) del óxido de indio y estaño (ITO), depositado mediante magnetron pulverización de radio frecuencia (RF sputtering) e inducido por plasma de procesos CVD (PECVD) [13].

### 1.2 Propiedades eléctricas

Generalmente la alta transmisión óptica y la baja resistividad caracterizan la calidad del ITO, siendo estos parámetros importantes en múltiples aplicaciones. Por ello, su optimización será el punto fundamental de estudio.

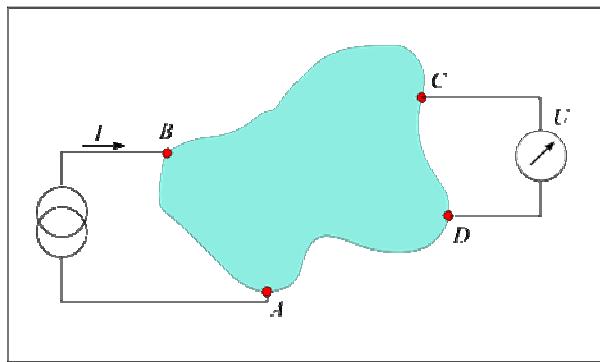
La resistividad se puede medir utilizando diferentes técnicas, dos de estas son los denominados: método de dos puntos y método de cuatro puntos. En la figura 3 aparecen las obleas en las que se mide la resistividad para el método de cuatro y dos puntos.



**Figura 3:** Obleas para medir la resistividad según el método utilizado (a) método de cuatro puntos (b) y (c) método de dos puntos

El método de Van der Pauw [14] permite determinar la resistividad específica de una muestra plana de forma arbitraria. En la estructura (a) de la figura 3 y en la figura 4, la resistencia [ $\Omega$ ] se define como [15]:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} = \frac{U_C - U_D}{I_{AB}} \quad R_{BC,DA} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} = \frac{U_D - U_A}{I_{BC}} \quad (1.1)$$



**Figura 4:** Medición de la resistividad por el método de Van der Pauw

Con el método mostrado por Van der Pauw, representado en la figura 4 como el ejemplo típico de método de cuatro puntos, se pueden calcular ambos valores de resistencias de las láminas y estos cálculos vincularán la forma especial de la estructura y la posición del contacto. Se define la siguiente dependencia:

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (1.2)$$

Donde el espesor ( $d$ ) y las resistencias  $R_{AB,CD}$  y  $R_{BC,DA}$  son conocidas, y siendo la resistividad ( $\rho$  [ $\Omega \cdot m$ ]) la incógnita a buscar.

Para medidas precisas se utiliza una forma con al menos un eje de simetría  $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ , se obtendrá la ecuación que relaciona la resistencia con la resistividad como,

$$\rho = 4.532 \cdot d \cdot R_{AB,CD} \quad (1.3)$$

El método de dos puntos se considera el método básico, se basa en utilizar una muestra rectangular de dimensiones conocidas,

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.4)$$

La resistencia de un conductor depende de la longitud del mismo ( $l$ ), de su sección ( $A$ ), de la resistividad ( $\rho$ , característica propia de cada material), del tipo de material y de la temperatura. Una desventaja de este método es que también puede incluir la resistencia de contacto, que para semiconductores puede ser apreciable.

La tabla 1, muestra la resistividad del ITO y del oro para las diferentes técnicas de medida así como sus valores teóricos [17]. El método de cuatro puntos proporciona un valor de resistividad más cercano al valor teórico que el método de dos puntos para el caso del ITO, sin embargo en el oro sucede todo lo contrario. Por regla general el método de cuatro puntos se considera un método más fiable en cuanto a resistividad se refiere, los valores se acercan más a los teóricos, por tanto, estas posibles variaciones pueden ser debidas a requerimientos que posee el método de Van der Pauw.

**Tabla 1:** Comparación de las resistividades del ITO y del oro para (a) método de cuatro puntos (b) datos teóricos (c) método de dos puntos

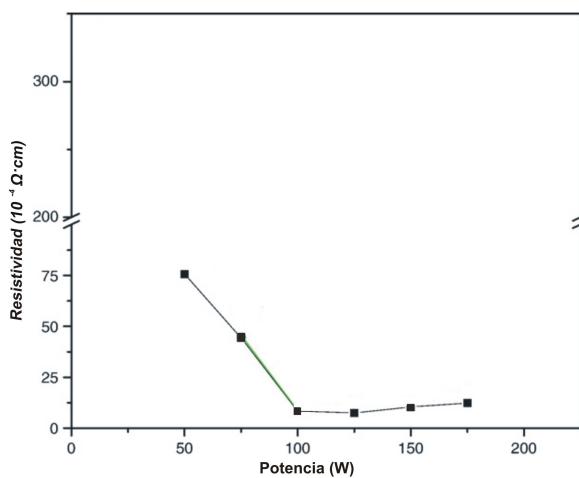
| <b>Método</b>                                   | <b>MÉTODO DE 4 PUNTOS</b> |           | <b>DATOS TEÓRICOS</b> |       | <b>METODO DE 2 PUNTOS</b> |           |           |
|---|---------------------------|-----------|-----------------------|-------|---------------------------|-----------|-----------|
|   | <b>Material</b>           | ITO       | GOLD                  | ITO   | GOLD                      | ITO       | GOLD      |
| <b>Resistividad ITO [<math>\Omega m</math>]</b> |                           | 2,461E-05 | 4,859E-08             | 2E-06 | 2,2E-08                   | 6,592E-05 | 3,406E-08 |

La varianza estándar de la resistividad entre el método de dos y cuatro puntos proporciona unos valores de  $2,92 \cdot 10^{-5} \Omega m$  para el ITO y  $1,02 \cdot 10^{-8} \Omega m$  para el oro, siendo equivalente a un 65% para el ITO y un 25 % para el oro, ambos porcentajes se consideran muy elevados. Cabe destacar que el caso del oro posee menor desviación estándar debido a que posee una mayor homogeneidad que el ITO.

Las estructuras de películas de ITO están normalmente relacionadas con las propiedades de las películas, y las propiedades de las películas están a su vez relacionadas con los parámetros del proceso. Por ello, en este apartado se detallará la influencia que los distintos parámetros tienen en la resistividad.

### 1.2.1 Potencia

Chih-hao et al. [18] estudió la dependencia de la resistividad con respecto a la potencia de deposición sputtering. La figura 5[18] muestra que la resistividad decrece con el incremento de la potencia de deposición por debajo de 100 W.



**Figura 5:** Resistividad de las películas de ITO depositadas por varias potencias de deposición.

En la optimización de nuestro sistema de estudio, es complicado comparar la influencia de los parámetros en la resistividad; Esto es debido, a que en cada una de las obleas realizadas han utilizado distintos parámetros de sputtering, como por ejemplo: tiempo

de sputtering, concentración de oxígeno, espesor, rugosidad... por lo que el resultado de resistividad será un cúmulo de influencias de todos los parámetros utilizados.

En el caso de la potencia ocurre exactamente lo mismo, es difícil comparar su variación con respecto a la resistividad debido a la influencia de los demás parámetros.

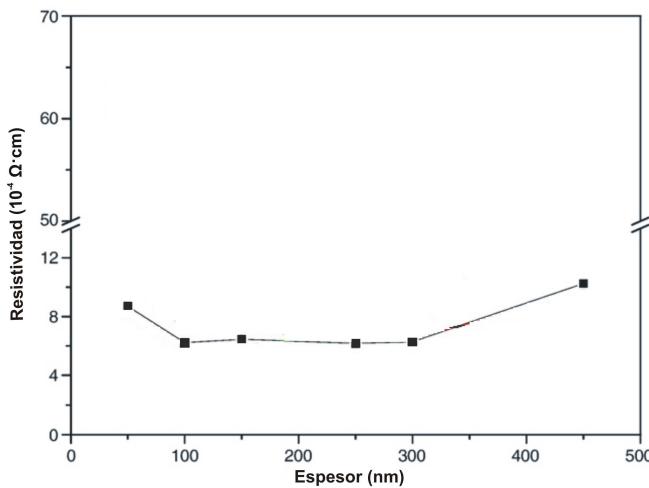
La tabla 2 muestra estas variaciones de resistividad con respecto a la potencia de deposición utilizada. Las obleas 15, 20 y 54 poseen una potencia de deposición baja 50 W-100 W y sus resistividades están entorno a  $1,2 \cdot 10^{-4}$  -  $1,3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$ . Para potencias mayores 1200-2000W, la resistividad disminuye considerablemente  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ . Aun existiendo ejemplos que confirman la tendencia, no se consideran datos correctos por la influencia notable de los demás parámetros en la resistividad.

**Tabla 2:** Comparación de las resistividades del ITO depositadas en distintas obleas con diferentes potencia de deposición

| Oblea | Potencia de deposición [W] | Resistividad media [ $\Omega \cdot m$ ] |
|-------|----------------------------|---|
| 15    | 50                         | 1,321E-04                               |
| 20    | 50                         | 1,211E-04                               |
| 31    | 1200                       | 6,695E-06                               |
| 32    | 2000                       | 1,630E-06                               |
| 54    | 100                        | 1,235E-04                               |

### 1.2.2 Espesor

Yang et al. [18] muestra en la figura 6 que la resistividad de películas de ITO decrece inicialmente con un incremento del espesor de película de ITO de 50 a 100 nm y permanece casi constante para espesores hasta 300 nm, para posteriormente ir aumentando su valor. Los espesores de películas de ITO entre 100 y 300 nm proporcionan resistividades en un rango entre  $6 \cdot 10^{-4}$  y  $7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$



**Figura 6:** Resistividad de las películas de ITO depositadas con varios espesores de película a 100W de potencia de deposición y sin provisión adicional de oxígeno.

No se puede demostrar esta relación en el estudio realizado ya que las obleas ensayadas se realizan cada una a diferentes parámetros de sputter. Observando la tabla 3 se aprecia esta discordancia de resultados, la oblea número 11 posee una resistividad muy baja para poseer un espesor de 1191 nm, sin embargo, la oblea número 20 posee una resistividad media muy elevada para estar en el rango de 100 a 300 nm.

**Tabla 3:** Comparación de las resistividades del ITO depositadas en distintas obleas para diferentes espesores de película.

| Oblea | Espesor [nm] | Resistividad media [ $\Omega \cdot \text{m}$ ] |
|-------|--------------|--|
| 11    | 1191         | 1,304E-05                                      |
| 20    | 83,5         | 1,211E-04                                      |
| 26    | 146          | 3,743E-05                                      |

### 1.2.3 Rugosidad

La potencia de deposición y el espesor son parámetros influenciados por la rugosidad superficial en películas de ITO.

Yang et al. [18] estudió que la rugosidad superficial del ITO en sustratos de cristal aumenta de 3,2 nm a 3,5 nm, al incrementar la potencia de deposición de 100 a 175 W.

Cuando la potencia incrementa, hay más partículas e iones con alta energía cinética para corroer la superficie.

En otro estudio, Jakubec et al. [19] observó que la rugosidad de la superficie aumenta con el aumento del espesor, para espesores de películas de ITO que oscilan entre 150 a 600 nm, obteniendo un aumento de rugosidad del ITO de 4,19 nm a 6,18 nm.

Con las influencias comentadas se puede resumir que:

$$\uparrow \text{Potencia de deposicion} \Rightarrow \uparrow \text{Rugosidad y } \downarrow \text{Resistividad}$$

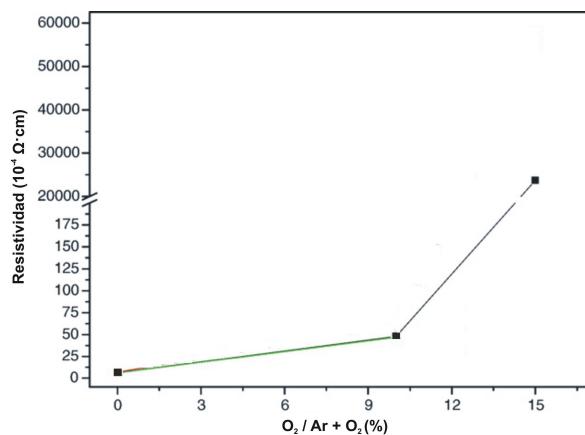
$$\uparrow \text{Espesor} \Rightarrow \uparrow \text{Rugosidad y Resistividad} \quad \downarrow \leq 100\text{nm}, \\ \text{cte} = 300 \text{ nm} \\ \uparrow \geq 300 \text{ nm}$$

En el estudio se observan variaciones en los resultados de resistividad para una misma oblea, este error puede ser debido a una mala realización del ensayo o al motivo más probable que es la rugosidad. Como se aprecia en el esquema anterior, una alta potencia de deposición y un alto espesor disminuye la resistividad (el objetivo a conseguir) pero trae consigo un aumento de la rugosidad y por tanto incoherencias en los resultados.

#### 1.2.4 Flujo de oxígeno

La figura 7 [18] muestra la resistencia de ITO vs. fracción de la velocidad de flujo de O<sub>2</sub>. Como puede verse, la resistividad aumenta al aumentar la fracción de flujo de O<sub>2</sub>, el aumento es más significativo cuando la fracción de oxígeno excede del 10 %. Se produce un aumento brusco de la fracción velocidad de flujo de O<sub>2</sub> entre un 9% y un 15 %.

La dependencia de la conductividad del ITO en función del flujo de oxígeno es atribuido al número de cargas transportadas y a las vacantes de oxígeno.



**Figura 7:** Resistividad del ITO depositado a varias fracciones de velocidad de flujo de O<sub>2</sub> a 100 W de potencia de deposición y 150 nm de espesor.

Esta relación no se cumple en todos los obleas experimentales, en la tabla 4 se compara los valores de resistividad media del ITO frente al porcentaje de O<sub>2</sub>/ Ar + O<sub>2</sub>. Todos los casos expuestos poseen un porcentaje de más de un 20% por lo que según el estudio teórico (figura 7) su resistividad debería ser elevada, sin embargo, en ninguno de las obleas, la resistividad es lo suficientemente elevada como dice el estudio de Yang et al. Esto se debe a la mayor influencia de los demás parámetros del proceso en la resistividad.

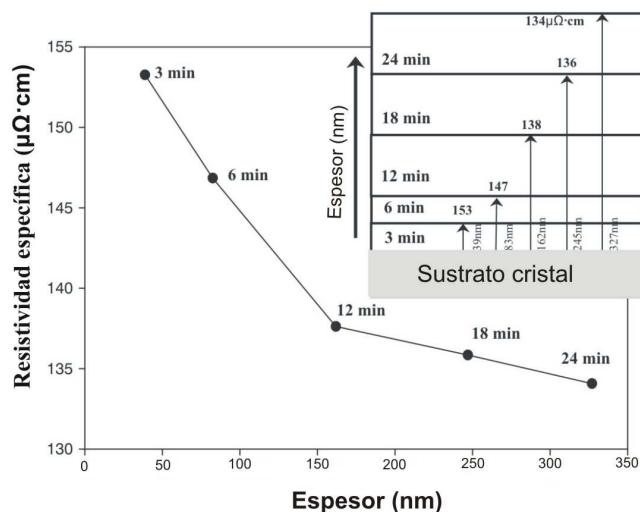
**Tabla 4:** Comparación de las resistividades media de ITO depositadas en distintas obleas para diferentes porcentajes de O<sub>2</sub>/ Ar + O<sub>2</sub>.

| Oblea | O <sub>2</sub> / Ar + O <sub>2</sub> (%) | Resistividad media [Ω·m] |
|-------|--|--------------------------|
| 5     | 23,077                                   | 3,006E-06                |
| 23    | 50                                       | 1,182E-04                |
| 61    | 42,857                                   | 6,610E-06                |
| 62    | 23,077                                   | 1,709E-05                |

### 1.2.5 Tiempo de Sputtern

Ho-Chul et al. [20] estudió muestras con las mismas condiciones de proceso: potencia, composición de la muestra, velocidad del flujo de oxígeno, velocidad de flujo del argón, velocidad de deposición, distancia entre la muestra y el vidrio,... La única condición de proceso que fue modificada fue el tiempo de sputtering o deposición.

La figura 8 muestra la resistividad específica de películas delgadas de ITO para tiempos de deposición de 3, 6, 12, 18 y 24 minutos. Al aumentar el tiempo de deposición, disminuye la resistividad. Se aprecia, que la resistividad específica decrece rápidamente  $153\mu\Omega\cdot\text{cm}$  a  $40\text{ nm}$  (3 minutos) hasta  $138\mu\Omega\cdot\text{cm}$  a  $160\text{ nm}$  (12 minutos) para finalmente saturar en aproximadamente  $135\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .



**Figura 8:** Resistividad específica para delgadas películas de ITO a diferentes tiempo de sputtering 3, 6, 12, 18 y 24 minutos.

En la Tabla 5 se aprecia la discordancia de los resultados con la teoría, los resultados no siguen la tendencia establecida, para un tiempo de sputtern elevado no se obtiene una resistividad baja y lo mismo sucede en sentido contrario.

Este error es debido a la influencia de los demás parámetros en el valor de la resistividad media.

**Tabla 5:** Comparación de las resistividades media de ITO depositadas en distintos obleas para diferentes tiempos de sputtern (deposición).

| Wafer | Tiempo de sputtern [min] | Resistividad media [ $\Omega \cdot m$ ] |
|-------|--------------------------|---|
| 10    | 10                       | 2,099E-04                               |
| 17    | 1                        | 3,580E-04                               |
| 19    | 4                        | 1,046E-05                               |
| 46    | 5                        | 6,640E-06                               |

Como resumen de la influencia de todos los parámetros estudiados en la resistividad se concluye que:

Al  $\uparrow$  Potencia ( $\leq 100$  W)  $\Rightarrow$  Resistividad  $\downarrow$

Para Potencias ( $\geq 100$  W)  $\Rightarrow$  Resistividad = cte

Al  $\uparrow$  Espesor ( $\leq 100$  nm)  $\Rightarrow$  Resistividad  $\downarrow$

Para Espesor ( $100$  nm  $\leq$  espesor  $\geq 300$  nm)  $\Rightarrow$  Resistividad = cte

Al  $\uparrow$  Espesor ( $\geq 300$  nm)  $\Rightarrow$  Resistividad  $\uparrow$

$\uparrow$  Rugosidad  $\Rightarrow$   $\downarrow$  Resistividad

$\downarrow \%$   $\left( \frac{O_2}{O_2 + Ar} \right) \Rightarrow \downarrow$  Resistividad

$\uparrow$  Tiempo de Sputtern  $\Rightarrow$   $\downarrow$  Resistividad

### 1.3 Propiedades ópticas

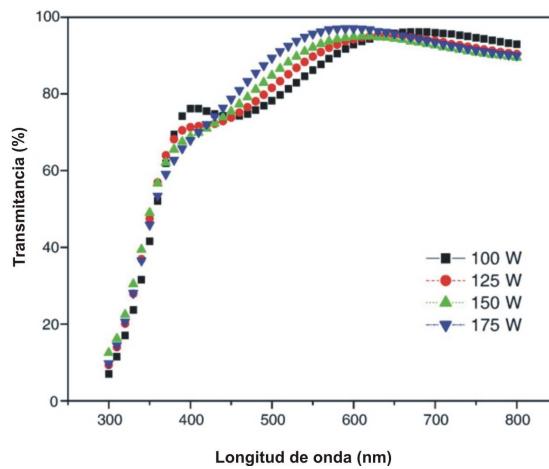
La transmisión óptica de las películas de ITO es afectado fundamentalmente por la absorción, reflexión y dispersión. De estos, la reflexión es el principal factor que reduce la transparencia de las películas de ITO.

En este trabajo, el foco de estudio será la influencia de la potencia de deposición, espesor de la película, velocidad de flujo de oxígeno y temperatura en las propiedades

ópticas como son la transparencia, transmitancia, longitud de onda,... El rango de estudio será siempre entre 400 y 650 nm de longitud de onda que corresponde con el espectro visible por el hombre.

### 1.3.1 Potencia

La transmisión óptica para películas de 150 nm de espesor depositadas con diferentes potencias se muestra en la figura 9. La transmisión media en la región de longitud de onda entre 450-600 nm muestra un aumento por encima del 80% con un incremento de la potencia de deposición. En el rango de nuestro estudio (450-600 nm), el aumento de la potencia de deposición causa un aumento de la transmitancia.



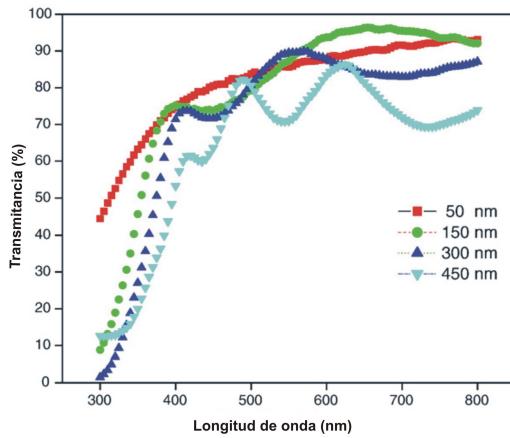
**Figura 9:** Efecto de la potencia de deposición en la transmitancia de películas de ITO de espesor 150 nm.

Los resultados obtenidos no concuerdan con el estudio realizado ya que las obleas que poseen menor potencia, normalmente poseen mayor transparencia. Es el caso del rango de obleas entre 15 y 23 todos utilizan una potencia de deposición de 50 W y se obtiene el mayor grado de transparencia. Este error puede ser debido a la mayor influencia de otros parámetros por encima de la potencia de deposición.

### 1.3.2 Espesor

La figura 10 [18] muestra la banda de transmisión óptica de ITO respecto a diferentes espesores de ITO. Se aprecia, que la transmitancia decrece al aumentar el espesor de la película, este hecho puede ser atribuido al incremento de la absorción, fenómenos de

interferencia, reflexión mínima y máxima alcanzada para diferentes combinaciones de longitud de onda y espesores.



**Figura 10:** Efecto del espesor en la transmitancia óptica para películas de ITO.

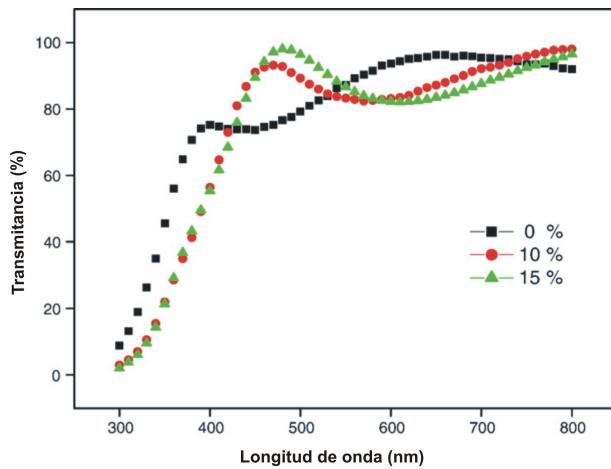
En nuestro estudio se demuestra la relación existente entre la transmitancia y el espesor. El espesor utilizado en el rango de obleas del 17 al 23 es menor de 100 nm y para todos los casos se obtiene una transparencia más elevada que en obleas con espesores mayores de 100 nm.

### 1.3.3 Flujo de oxígeno

La variación de la transmisión óptica con diferentes velocidades de flujo de oxígeno es mostrado en la figura 11 [18]. Puede observarse que la transmisión máxima de películas de ITO es del 94%.

La región de transmisión máxima cambia hacia la longitud de onda más pequeña, mientras que la absorción en los bordes, cambia a longitudes de onda mayores con la fracción de velocidad de flujo de oxígeno creciente. Sin embargo, en el sistema de chisporroteo, cuando se añade oxígeno (por encima del 10%), las películas de ITO alcanzan fracciones estequiométricas con el consecuente aumento de la resistividad.

En resumen, en el rango de estudio que nos interesa (450-600 nm) el aumento de concentración de oxígeno, la transparencia aumenta.

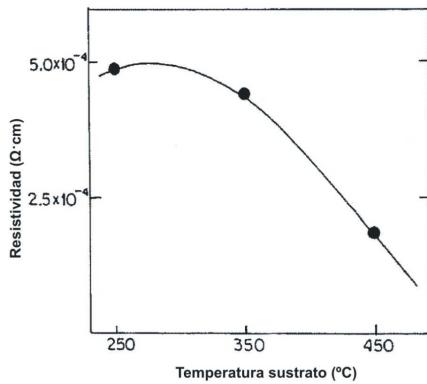


**Figura 11:** Efecto de la velocidad de flujo de oxígeno en la transmitancia óptica de 150nm de espesor de película de ITO depositada en sustrato de cristal con una potencia de deposición de 100 W.

En nuestro estudio se aprecia por ejemplo esta tendencia en la oblea 23 que dispone de una concentración de oxígeno del 50% y una transparencia elevada. Otros casos como son de la oblea 17 a la 21 que aún poseyendo una transparencia elevada, la concentración de oxígeno utilizada en estas simulaciones es relativamente baja (4%).

### 1.3.4 Temperatura

El efecto de la temperatura en la resistividad de ITO ha sido estudiado por Dutta et al.

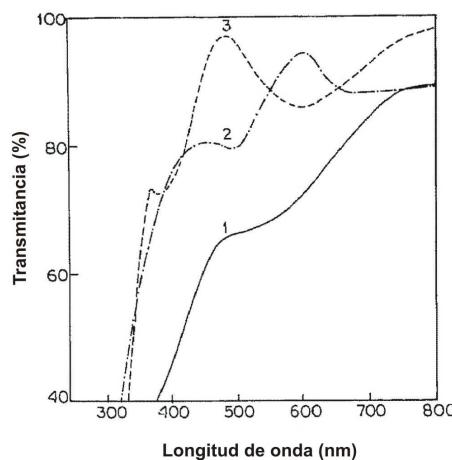


**Figura 12:** Variación en la resistividad  $\rho$  de películas de ITO con la temperatura del sustrato  $T_s$  [21]

En la resistividad de las películas fue encontrado un decrecimiento de  $4,9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  en películas depositadas a  $250^\circ\text{C}$  a un  $1,8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  para películas depositadas a  $450^\circ\text{C}$ .

El espectro de transmisión en la región visible de películas de ITO preparadas a diferentes temperaturas de sustrato, se muestra en la figura 13 [21].

La transmitancia decrece con la disminución de temperatura del sustrato y para películas depositadas a 250°C es significantemente baja. Esto es posiblemente debido al aumento del grado de rugosidad que se desarrolla en la superficie de las películas depositadas a baja temperatura de sustrato.



**Figura 13:** Transmitancia de películas de ITO depositadas sin oxígeno a diferentes temperaturas: curva 1  $T_s=250^\circ\text{C}$ ; curva 2,  $T_s=350^\circ\text{C}$ , curva 3,  $T_s=450^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos concuerdan con el estudio realizado para la transmitancia o lo que es lo mismo, la transparencia. Según Dutta et al. [21] la transmitancia disminuye al disminuir la temperatura del sustrato esto, se aprecia notablemente al calentar todas las muestras en un horno de cuarzo a una temperatura de 500°C , la transparencia obtenida es mucho más elevada.

A continuación se realiza un estudio de la temperatura y el proceso llevado a cabo por diferentes artículos. Existen dos procesos, el primero llamado Alta Temperatura consiste en la realización conjunta del sputtering y el calentamiento en una misma máquina. Por el contrario, el proceso Baja Temperatura consiste en la ejecución separada del sputtering y el calentamiento.

**Tabla 6:** Comparación de las temperaturas de sustrato y procesos utilizados en diferentes artículos de investigación.

| ARTÍCULO | TEMPERATURA DEL SUSTRATO [°C] | PROCESO          |
|----------|-------------------------------|------------------|
| [20]     | 350                           | alta temperatura |
| [22]     | 460                           | alta temperatura |
| [19]     | 350                           | alta temperatura |
| [23]     | 520                           | alta temperatura |
| [23]     | Temperatura ambiente          | baja temperatura |
| [24]     | 300                           | alta temperatura |
| [21]     | 250-450                       | alta temperatura |

Según la tabla anterior, la mayoría de los artículos de investigación han utilizado el proceso de alta temperatura en el cual sputtering y calentamiento se realizan ambos al mismo tiempo en una misma máquina. El hecho de utilizar este tipo de proceso es que, según estudios previos, se obtienen mejores resultados de resistividad y transparencia. Sin embargo, Vink et al. [23] demostró que no existen variaciones en los resultados de resistividad y transmisión óptica para películas realizadas con procesos de alta temperatura o baja temperatura, comparó los resultados obtenidos para un mismo proceso con una temperatura de sustrato de 520°C (alta temperatura) y con temperatura ambiente (baja temperatura).

En nuestro estudio se desarrolló el proceso de baja temperatura porque debido a que los resultados obtenidos según Vink et al. [23] no se diferenciaban con los obtenidos mediante procesos de alta temperatura. Además, el coste de una máquina que combine sputtering y calentamiento al mismo tiempo es mucho más elevado.

## 2. DISEÑO DE UN MICROCALENTADOR

### 2.1 Introducción

En este apartado se expone de manera exhaustiva el diseño de un microcalentador para el calentamiento óptimo de un microbioreactor. La temperatura deseada es de 30°C a 35°C. Para conseguir dicha temperatura, se tendrán en cuenta algunos requerimientos específicos como: calor transferido, resistencia, dimensiones, problemas de electrolisis.

### 2.2 Requerimientos para un diseño óptimo

#### 2.2.1 Calor transferido

Para el óptimo funcionamiento del microreactor el rango de temperaturas está entre 30°C o 35°C. Para ello, un importante parámetro a controlar será el calor transferido.

Existen dos métodos para calcular el calor transferido, cuya diferencia está en la forma de transferir el calor: estática o dinámicamente. Si el volumen del microreactor permanece constante, el calor transferido se denomina estático. Por el contrario, si existe variación en el caudal de circulación, el volumen del microreactor es variable y su calor transferido será dinámico. Por facilidad en los cálculos se considera adecuado el calor transferido estáticamente.

El calor transferido estáticamente se caracteriza por suponer un volumen de microreactor constante o lo que es lo mismo un área de reactor ( $A = 150,35 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2$ ) y una altura constante ( $h = 530 \mu\text{m}$ ) durante todo el proceso. La ecuación que relaciona el calor transferido con la diferencia de temperaturas se representa mediante la ecuación (2.1), el flujo másico  $\dot{m}$  se calcula como el producto de la densidad del agua  $\rho_{\text{agua}}$  por el volumen del microreactor. Los valores de densidad del agua ( $\rho_{\text{agua}} = 1 \text{ g/cm}^3$ ),

capacidad calorífica ( $c_p = 4,1826 \text{ J/gK}$ ) y temperatura ambiente ( $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$ ) permanecen constantes.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Calculando el calor transferido para las dos temperaturas deseadas  $30^\circ\text{C}$  y  $35^\circ\text{C}$  se obtiene 3,3 J/h y 4,95 J/h respectivamente o lo que es lo mismo 0,000917 W y 0,001375 W.

### 2.2.2 Resistencia

La resistencia de un conductor es otra de las variables a considerar en el diseño de un microcalentador eléctrico, debido a su influencia directa con la temperatura y otros parámetros a determinar como: el voltaje y la intensidad necesaria.

La ecuación (2.2) relaciona la resistencia de un conductor con sus variables dependientes: longitud del conductor ( $l$ ), sección del mismo ( $A$ ), resistividad ( $\rho$ ), característica propia de cada material), temperatura y tipo de material.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.2)$$

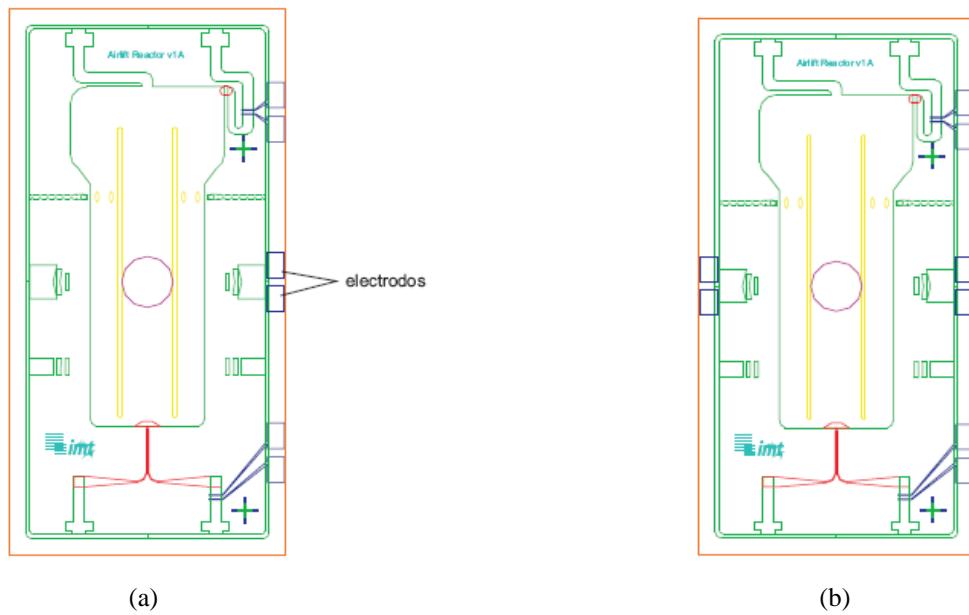
La variación de temperatura que se quiere conseguir conlleva una variación en la resistencia del microcalentador eléctrico, exactamente un aumento de ella. Los requerimientos necesarios para conseguir el aumento de temperatura hasta  $35^\circ\text{C}$  serán modificar las variables dependientes de la resistencia. Aumentando la longitud del conductor y disminuyendo el área del conductor se obtiene un aumento de la resistencia.

### 2.2.3 Otros requerimientos importantes

El área del microcalentador se considera otro requerimiento importante a la hora de diseñar. Como máximo, deberá de tener un área igual al área del microbioreactor de estudio para que el calentamiento pueda abarcar toda su área. El ancho y largo de dicho microreactor posee unas medidas de 6,7 mm y 20 mm respectivamente.

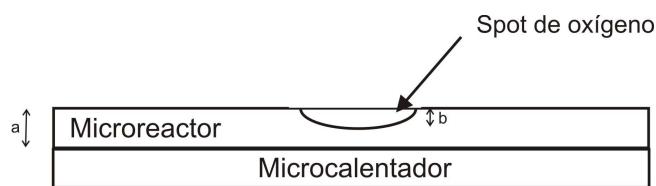
Otros requerimientos tenidos en cuenta que posteriormente podrán ser modificados son la disponibilidad de más de una pareja de electrodos para una distribución más homogénea del calor.

Reactor   PDMS   Electrodos   Spot de oxígeno



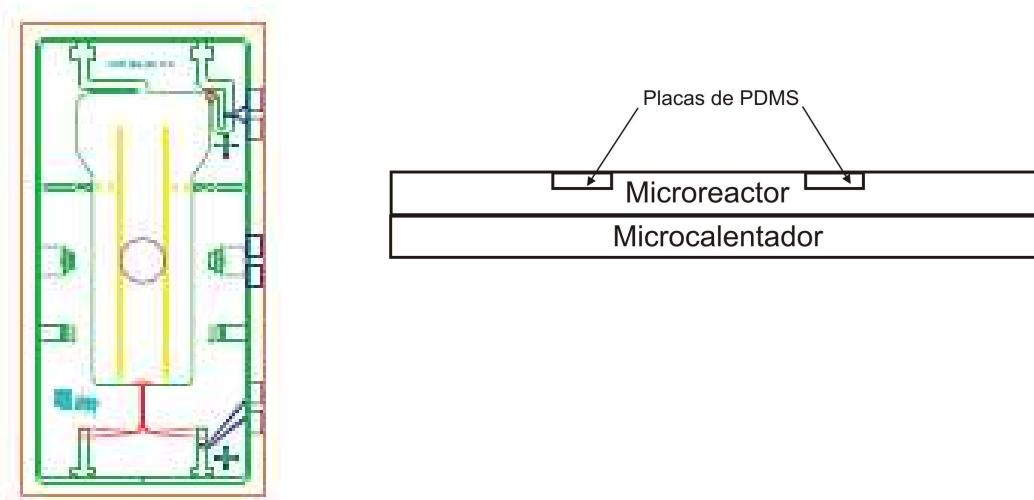
**Figura 14:** Estructura del calentador, indicando (a) dos electrodos, (b) cuatro electrodos.

El microreactor dispone de un punto o spot de oxígeno para medir la concentración de oxígeno, dicho punto posee un espesor de distancia  $b$ , es aconsejable que dicho espesor sea menor que el espesor de distancia  $a$  del microreactor para que el conducto del microcalentador no coincida con este punto de oxígeno y no queden demasiado juntos.



**Figura 15:** Estructura del microcalentador-microreactor, indicando la existencia de un spot de oxígeno.

Existen unas placas delgadas de PDMS en el microcalentador. Sería aconsejable que en la medida de lo posible no coincidiesen estas placas con el microcalentador ya que las placas de PDMS se encargan de dirigir las burbujas de oxígeno y el fluido en la dirección correcta dentro del reactor.



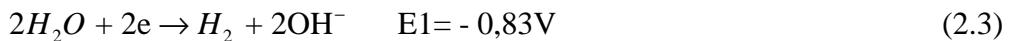
**Figura 16:** Vista frontal y en planta de la estructura del calentador, indicando las placas de PDMS (en amarillo)

## 2.2.4 Electrolisis

La electrolisis es uno de los principales problemas que puede sufrir el microcalentador. El microcalentador que ha sido diseñado se colocará en la parte inferior del microbioreactor. Cuando en dicho microbioreactor se utilicen algunos compuestos como por ejemplo el agua, cabe la posibilidad que al aumentar la temperatura mediante un calentador eléctrico, el voltaje utilizado sea tan elevado que pueda favorecer la electrolisis, modificando de esta manera los compuestos del microreactor y por tanto sus resultados finales.

La electrolisis se define como el proceso para separar un compuesto en los elementos que lo conforman, usando para ello la electricidad. La electrolisis del agua por tanto, es un método convencional para reducir el agua en hidrógeno y oxígeno, compuesto de un ánodo, un cátodo, un suministro de corriente y un electrolito. [25]

Las reacciones, que ocurren aproximadamente con el mismo voltaje en cada electrodo, se denominan " media reacción" del total de reacción redox del agua. [26]



El potencia total, E, será por tanto:

$$E = E1 + E2 = -0,83V + (-0,40V) = -1,23V \quad (2.5)$$

La teoría de corriente cree que el potencial calculado (1.23 V) es el voltaje mínimo necesario para la electrólisis. En la práctica, sin embargo, la electrólisis generalmente comienza en un potencial algo más alto para vencer el sobrepotencial para formar el hidrógeno y oxígeno [27]. El sobrepotencial es la diferencia potencial entre el potencial de célula calculado y el experimental medido potencial de descomposición.

Nuestro sistema de estudio puede sufrir electrolisis si se utiliza algún compuesto que a un determinado voltaje puede ocasionar la separación del compuesto en sus elementos, el ejemplo mas claro es el mostrado anteriormente, el agua al verse sometido a un voltaje de 1,23 V se descompone en oxígeno e hidrógeno. Este problema puede ser muy grave en primer lugar porque el compuesto utilizado ya no es el inicialmente considerado sino la descomposición de sus elementos, además puede ocasionar erosión en el calentador en especial en las zonas de ITO y oro dañando de esta manera el microcalentador.

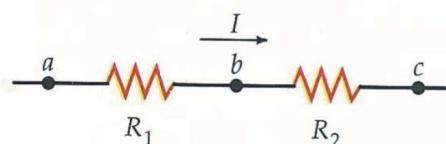
## 2.3 Métodos de conexión (serie-paralelo) y diseño

### 2.3.1 Introducción

En este apartado se expone el diseño del microcalentador para el calentamiento óptimo del microbioreactor, teniendo en cuenta los requerimientos anteriormente comentados. Para ello, se diseñan ocho tipos de calentadores distintos en una misma oblea para posteriormente evaluarlos y encontrar el óptimo.

Se requieren calentadores eléctricos conectados a resistencias, por ello en primer lugar se estudia los diferentes tipos de resistencia. Existen dos tipos de conexión de la resistencia: resistencia en serie y en paralelo.

Como bien es sabido, dos o más resistencias conectadas de modo que la misma carga fluye a través de cada una de ellas, se dice que están conectadas en serie. Las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  de la figura 17 son ejemplos de resistencias en serie. [28]



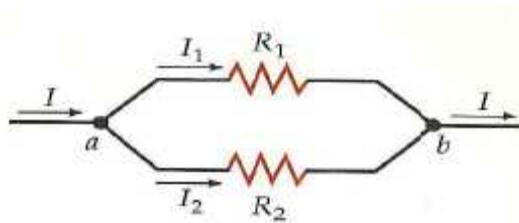
**Figura 17:** Dos resistencias conectadas en modo serie.

La resistencia equivalente a varias resistencias en serie es igual a la suma de las resistencias originales. Cuando hay más de dos resistencias en serie, la resistencia equivalente es:

$$R_{eq} = R_1 + R_2 + R_3 + \dots \quad (2.6)$$

Por el contrario, dos resistencias conectadas como indica la figura 18, de modo que entre ellas se establece la misma diferencia de potencial, se dice que están conectadas en paralelo.

La resistencia equivalente de una combinación de resistencias en paralelo, se define como aquella resistencia  $R_{eq}$  para la cual la misma corriente total  $I$  produce la caída de potencial  $V$ .



**Figura 18:** Dos resistencias conectadas en modo paralelo

La resistencia equivalente de las dos resistencias en paralelo viene dada por:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.7)$$

Este resultado puede generalizarse para combinaciones, en la cual se conectan tres o más resistencias en paralelo:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots \quad (2.8)$$

### 2.3.2 Ventajas e inconvenientes de ambos métodos: serie- paralelo

Las características que mejor definen los sistemas en serie y en paralelo se reflejan en la siguiente tabla

**Tabla 7:** Características que definen a las resistencias en serie y en paralelo.

| SERIE                              | PARALELO   |
|------------------------------------|--|
| $I = I_1 = I_2 = I_3 = \dots$      | $I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots$  |
| $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$      | $V = V_1 = V_2 = V_3 = \dots$  |
| $R_{eq} = R_1 = R_2 = R_3 = \dots$ | $\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots$ |

Las resistencias en serie se caracterizan porque su voltaje se divide para cada una de sus cargas y la corriente en todas las cargas es la misma. Una desventaja importante que poseen este tipo de resistencias es que si una de las cargas está desconectada, todo el sistema está desconectado. Este suceso no ocurre en las resistencias en paralelo que además se caracterizan por poseer el mismo voltaje en todos los casos y sus cargas son siempre distintas.

Como se ha comentado en el apartado 2.2 del presente proyecto, uno de los principales problemas para el diseño de un microcalentador es el proceso de electrolisis, por un lado es necesario un voltaje elevado para conseguir la temperatura óptima del microbioreactor pero por otra parte un voltaje elevado, puede producir el fenómeno de electrolisis y ocasionar erosiones en el material del microcalentador (ITO y oro), por lo tanto el valor deberá estar comprendido entre ambos límites.

Observando las características de los dos tipos de resistencia se puede observar a simple vista que la mejor opción sería la resistencia en paralelo, ya que el voltaje es el mismo independientemente del número de cargas que existan de esta forma.

### **2.3.3 Proceso de diseño**

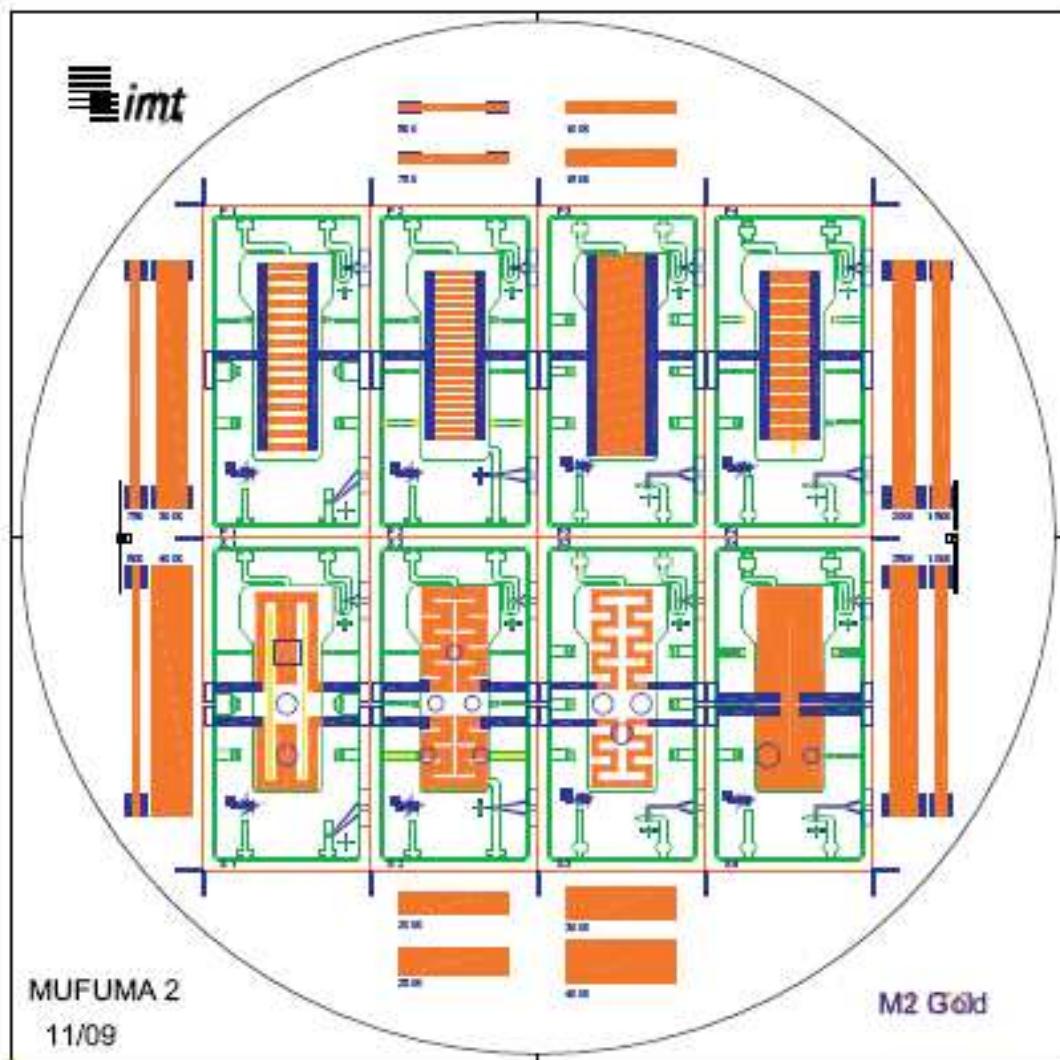
AutoCAD es el programa informático utilizado para diseñar los microcalentadores. La oblea diseñada está compuesta por ocho microcalentadores: cuatro calentadores en serie (S1, S2, S3 y S4) y cuatro en paralelo (P1, P2, P3 Y P4), así se podrán examinar las ventajas e inconvenientes que aporta cada método y los resultados conseguidos. Se evaluarán los ocho microcalentadores posteriormente en el apartado “Parte experimental” hasta conseguir el calentador óptimo que cumpla con las expectativas a conseguir.

Al mismo tiempo en los laterales de la oblea se han diseñado 16 calentadores básicos de muestra, estos calentadores se diseñan para disponer de otro método de cálculo para microcalentadores con distinta geometría. Los 16 calentadores poseen forma rectangular y se diferencian entre ellos en el ancho y largo de los mismos.

S1, S2, S3 y S4: calentadores diseñados en serie.

P1, P2, P3 y P4: calentadores diseñados en paralelo

■ Oro      ■ ITO



**Figura 19:** Diseño de la oblea con los ocho calentadores de estudio, cuatro calentadores en serie y cuatro en paralelo y 16 calentadores básicos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Proceso de fabricación

El proceso de realización de los calentadores viene sucedido por un notable número de etapas, la empresa FHR Anlagenbau GMBH en Ottendorf-Okrilla (Alemania) realiza la oblea que actúa de blanco, las especificaciones de la misma son las siguientes:

- Número de artículo 2115768
- Producto ITO 90/10wt – Target
- Pureza 4N
- Carga 32491/2
- Dimensión  $\varnothing 124,8 \times 6$  mm
- Disipador Cu

Con esta oblea, en el departamento de Microtecnología de la Universidad TU de Braunschweig se comienza el ensayo mediante el proceso de fabricación del microcalentador de ITO-oro que se muestra en los anexos.

#### 3.2 Estudio comparativo microcalentador serie-paralelo

La principal propiedad a estudiar y comparar debido a su elevada importancia en el fenómeno de la electrolisis es el voltaje. Antes de realizar el estudio comparativo entre los dos métodos de ensayo (serie-paralelo) se determina cual es la resistencia y por tanto el voltaje que se espera obtener.

- Calentador en serie

En el apartado 1.2 se explicó correctamente como calcular la resistencia mediante la ecuación (1.4), en él se detallaba que la resistencia era directamente proporcional a la

resistividad y la longitud del conductor ( $l$ ) e inversamente proporcional al área de dicho conductor del calentador. El área se puede expresar como el producto del ancho del conductor ( $x$ ) por su espesor ( $y$ ).

Se considera que la resistividad y el espesor poseen valores constantes para cada una de las obleas. Los parámetros que influirán en la resistencia ( $R$ ) por tanto, son la longitud y el ancho del conductor del calentador. Según la ecuación (1.4) se deduce que:

- Si  $\downarrow l \Rightarrow \downarrow R$
- Si  $\uparrow x \Rightarrow \downarrow R$

Se debe conseguir un compromiso entre estas dos variables de forma que la resistencia y por tanto el voltaje sea el mínimo posible.

La resistencia equivalente como expresa la ecuación (2.6) es igual a la suma de sus resistencias, por tanto, el voltaje se define como:

$$V = I \cdot R_{eq} \quad (3.1)$$

- Calentador en paralelo

La resistencia, al igual que en el caso en serie, se calcula mediante la ecuación (1.4), aquí también la resistividad y la longitud del conductor permanecen constantes en cada uno de los calentadores. Sin embargo, en los calentadores en paralelo que se han diseñado, la resistencia en cada uno de los calentadores es la misma por tanto la resistencia equivalente en la ecuación (2.8) se puede reducir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots \Rightarrow \frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \dots = \frac{n}{R_1} \quad (3.2)$$

Siendo  $n$  el número de placas que dispone cada uno de los calentadores. En este caso, se define  $x$ : como el ancho de cada placa,  $l$ : la longitud de cada placa e  $y$ : espesor de cada placa. Se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Si  $\uparrow n$   $\Rightarrow \downarrow R$
- Si  $\uparrow x$   $\Rightarrow \downarrow n$  y también  $\downarrow R$
- Si  $\uparrow l$   $\Rightarrow \uparrow R$
- Si  $\uparrow\uparrow y$   $\Rightarrow \downarrow\downarrow R$

- Estudio comparativo

Se realiza a continuación un estudio comparativo entre los dos métodos utilizados: resistencia en serie y en paralelo. Se tendrá en cuenta los siguientes requerimientos:

1. El espesor del conducto de ITO es constante e igual a  $8,9 \cdot 10^{-8} m$
2. En el caso paralelo, el ancho de cada placa de ITO coincide con el valor del ancho del conducto de ITO para el caso en serie.
3. La longitud del conducto de ITO para el caso en serie es igual a la longitud de cada una de las placas en paralelo por el número de placas dibujadas.
4. Se consideran también constantes para ambos casos los parámetros de resistividad y potencias para temperaturas de  $30^\circ C$  y  $35^\circ C$ .
5. El voltaje para ambas temperaturas ( $30^\circ C$  o  $35^\circ C$ ) se calcula como la raíz cuadrada de la resistencia por la potencia para esa temperatura :  $V = \sqrt{R \cdot P}$

Se toman un calentador en serie y otro en paralelo cualesquiera y a partir de ellos se calculan las siguientes variables que quedan reflejados en la siguiente tabla

**Tabla 8:** Estudio comparativo resistencia en serie y paralelo.

|                                  | PARALELO  | SERIE     |
|----------------------------------|-----------|-----------|
| <b>Ancho del reactor[m]</b>      | 0,0067    | 0,0067    |
| <b>Largo del reactor [m]</b>     | 0,02      | 0,02      |
| <b>Largo de cada placa [m]</b>   | 0,00515   | -         |
| <b>Longitud [m]</b>              | 7,20E-02  | 7,20E-02  |
| <b>Ancho de cada placa [m]</b>   | 8,00E-04  | 8,00E-04  |
| <b>Numero de placas</b>          | 14,000    | -         |
| <b>espesor [m]</b>               | 8,90E-08  | 8,90E-08  |
| <b>Resistividad [Ωm]</b>         | 1,045E-05 | 1,045E-05 |
| <b>Resistencia [Ω]</b>           | 755,71    | 10580,55  |
| <b>1/Resistencia gesamt</b>      | 1,85E-02  | -         |
| <b>Resistencia gesamt [Ω]</b>    | 53,98     | -         |
| <b>Potencia T1=30°C(Voltios)</b> | 9,17E-04  | 9,17E-04  |
| <b>Potencia T2=35°C(Voltios)</b> | 1,38E-03  | 1,38E-03  |
| <b>Voltaje T1=30°C (Voltios)</b> | 0,222     | 3,115     |
| <b>Voltaje T2=35°C (Voltios)</b> | 0,272     | 3,814     |

Se puede observar con gran claridad la diferencia notoria entre los dos métodos.

Para calentadores en serie se obtienen datos entorno a 3 voltios, sin embargo, para calentadores en paralelo el dato obtenido es aproximadamente 0,2 voltios.

Se pueden obtener grandes ventajas con los resultados obtenidos para el caso paralelo ya que es posible obtener la temperatura deseada con un número de voltios pequeño. Al mismo tiempo, se consigue evitar problemas como electrolisis, que con un voltaje superior a 1,23 voltios daña el calentador. Por tanto, como bien se había deducido en apartados anteriores se corrobora que el mejor diseño es el calentador en paralelo.

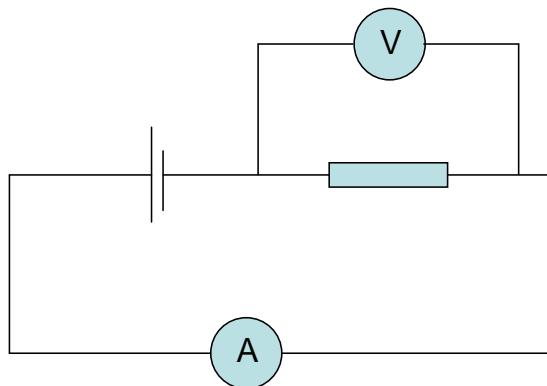
### 3.3 Procedimientos utilizados

Tras tener el modelo con los ocho calentadores (cuatro en serie y cuatro en paralelo), se realiza una serie de análisis de los diferentes parámetros. En el capítulo 1 “Optimización ITO-Sputtern” se estudió la tendencia de los parámetros. Su comportamiento en este capítulo debería de seguir dicha tendencia.

El objetivo principal de este proyecto es encontrar el calentador óptimo, para ello, se deberá analizar el comportamiento de los parámetros en los distintos calentadores, hasta encontrar el que consiga un compromiso óptimo de los parámetros.

Los parámetros estudiados son los siguientes: temperatura, transparencia, tiempo de sputter o pulverización, tiempo de oro-vidrio, espesor (espesor de ITO, ITO+oro y oro). Como el microbioreactor puede contener en ocasiones fluidos, como por ejemplo agua, se estudian también los mismos parámetros con la influencia del agua. Al realizar este estudio se comprobará que el agua ocasiona daños en la estructura del calentador debido a la electrolisis. Se deberá diseñar dos métodos de aislamiento del calentador con el agua; Uno será hecho de PDMS y el otro de  $Si_3N_4$ .

El proceso general llevado a cabo consiste en la toma de datos de voltaje, intensidad y temperatura de cada uno de los calentadores con ayuda de una termocámara y un sistema multímetro formado por una fuente de alimentación, un amperímetro y un voltímetro. El set-up llevado a cabo aparece en la siguiente figura



**Figura 20:** Set-up para las medidas de voltaje e intensidad.

Antes de comenzar el ensayo, la oblea se limpia para quitar la laca que poseía del proceso de fabricación. Se introduce en acetona y en un baño de etanol, posteriormente se corta la oblea separando de esta manera los microcalentadores. Por último, se limpian los microcalentadores con una pistola de nitrógeno a presión para eliminar cualquier tipo de impureza que hubiese.

Una vez limpios se mide cada calentador. Para ello se coloca sobre una muestra de policarbonato, se conectan 4 agujas a los electrodos del calentador, estas agujas van conectadas a su vez al multímetro que recibe la señal. En la parte superior del microcalentador se sitúa una termocámara, que proporciona datos de temperatura mínima, máxima y media mediante un sistema de infrarrojos.

Se coloca el calentador en la posición indicada y se toman datos de intensidad, voltaje y temperatura, se pone como límite llegar a un valor de 70°C de temperatura media.

En la siguiente tabla aparecen el número de obleas fabricadas con sus respectivas características utilizadas en la fabricación,

**Tabla 9: Enumeración de obleas con sus características de fabricación**

| NÚMERO DE OBLEA | MATERIAL | TIEMPO SPUTTERN (s) | TIEMPO ORO-VIDRIO (s) |
|-----------------|----------|---------------------|-----------------------|
| 1               | ORO      | 240                 | t                     |
| 2               | ITO+ORO  | 240                 | t                     |
| 3               | ITO+ORO  | 240                 | t                     |
| 4               | ITO+ORO  | 240                 | t                     |
| 5               | ITO+ORO  | 240                 | t/2                   |
| 6               | ITO+ORO  | 240                 | t/2                   |
| 7               | ITO+ORO  | 240                 | t                     |
| 8               | ITO+ORO  | 240                 | t                     |
| 9               | ITO+ORO  | 240                 | t/2                   |
| 10              | ITO+ORO  | 240                 | t/3                   |
| 11              | ITO+ORO  | 320                 | t                     |
| 12              | ITO+ORO  | 320                 | t                     |
| 13              | ITO+ORO  | 400                 | t                     |
| 14              | ITO+ORO  | 480                 | t                     |
| 15              | ITO+ORO  | 480                 | t                     |

Una vez fabricadas las 15 obleas se lleva a cabo el primer ensayo que consiste en la toma de datos de voltaje, intensidad y temperatura para cada uno de los microcalentadores de cada oblea. La tabla 10 muestra uno de los ensayos realizados, en este caso para la oblea número 2.

**Tabla 10:** Temperatura máxima y voltaje para cada uno de los microcalentadores que componen una oblea.

|           | TEMPERATURA MÁXIMA (°C) | VOLTAJE (Voltios) |
|-----------|-------------------------|-------------------|
| <b>P1</b> | 63,3                    | 15,07             |
| <b>P2</b> | 68,2                    | 22,76             |
| <b>P3</b> | 67,2                    | 13,85             |
| <b>P4</b> | 59,9                    | 11,62             |
| <b>S1</b> | 29,9                    | 31,25             |
| <b>S2</b> | 29,3                    | 32,09             |
| <b>S3</b> | 27,8                    | 32,10             |
| <b>S4</b> | 41,3                    | 32,09             |

La tabla 10 especifica la temperatura máxima y el voltaje necesario para obtener dicha temperatura en cada uno de los ocho microcalentadores de la oblea 2. Según los resultados obtenidos se aprecia que el microcalentador óptimo es el P3 (calentador en paralelo número 3), ya que obtiene la mayor temperatura con el menor voltaje necesario.

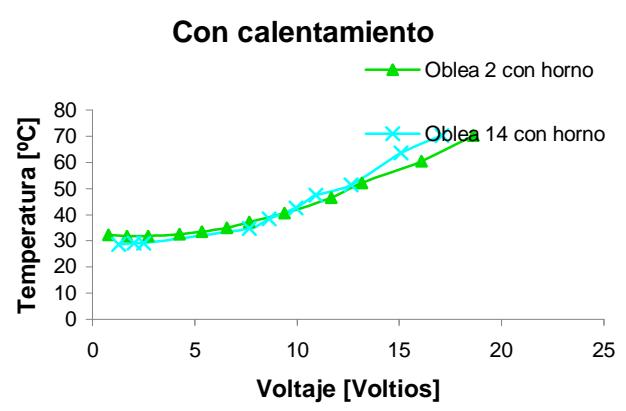
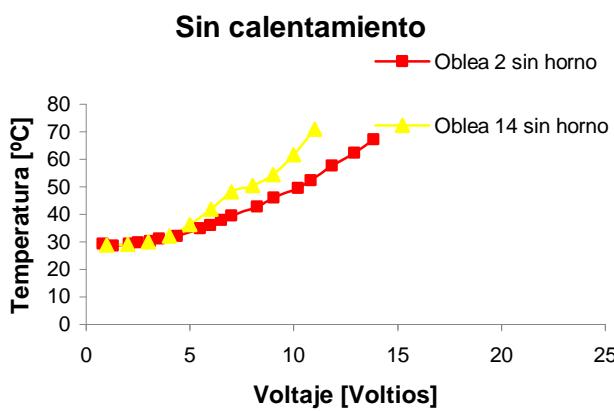
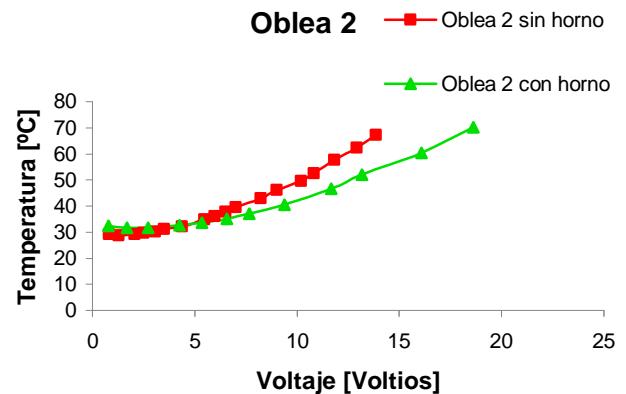
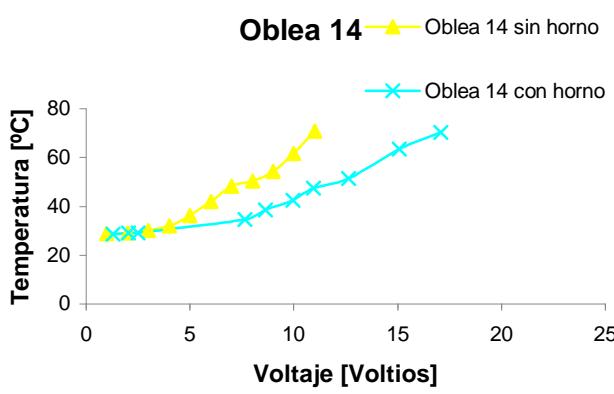
En las demás obleas se obtienen en su mayoría el mismo calentador óptimo, por lo que se puede considerar este como el calentador a elegir.

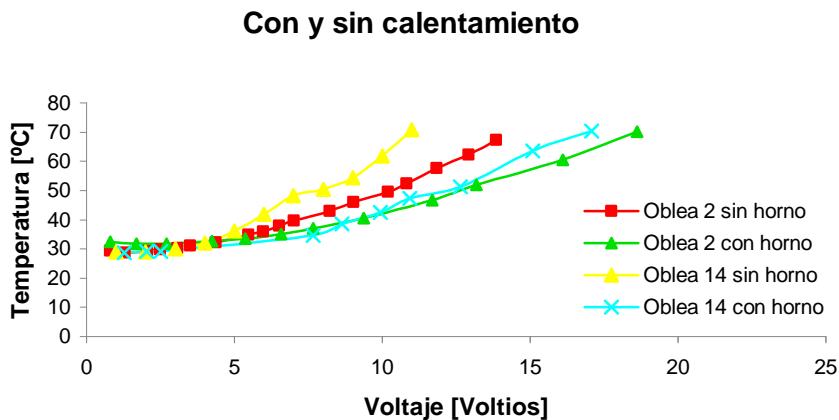
### 3.3.1 Proceso de alteración de la temperatura

El experimento realizado, se centra en la temperatura. Ya se comentó en el apartado 1.3.4, que al aumentar la temperatura del calentador aumentaba su transparencia. De esta manera el calentador poseía mejores características: una mejor transparencia facilita el paso de infrarrojos a través del calentador y por tanto también a través del reactor. Estos ensayos se llevaron a cabo en un medio seco, es decir, sin agua en la parte superior del calentador que pudiese ocasionar electrolisis.

El ensayo llevado a cabo se basa en tomar dos obleas distintas, en este caso, se toman las obleas números 2 y 14 (éstas poseen distinto tiempo de sputter 240 o 480 segundos respectivamente). Se realiza el ensayo básico tomando datos de temperatura (máxima, mínima y media), voltaje e intensidad. Recogidos los datos, se introducen estos mismos calentadores en un horno de cuarzo a 500°C durante aproximadamente dos horas y 15 minutos. Pasado este tiempo se toman los calentadores y se realiza el mismo ensayo de toma de datos.

## TEMPERATURA





**Figura 21:** Representación gráfica de la evolución de dos calentadores realizados a 240 y 480 segundos de tiempo de sputtern, con y sin calentamiento en un horno de cuarzo a 500°C.

La figura 21 muestra cinco gráficas de Voltaje vs. Temperatura media. Las dos primeras representan una misma oblea realizada con un tiempo de sputtern de 240 y 480 segundos respectivamente y su evolución comparativa si introducimos esa oblea a un calentamiento de 500°C o sin calentamiento alguno.

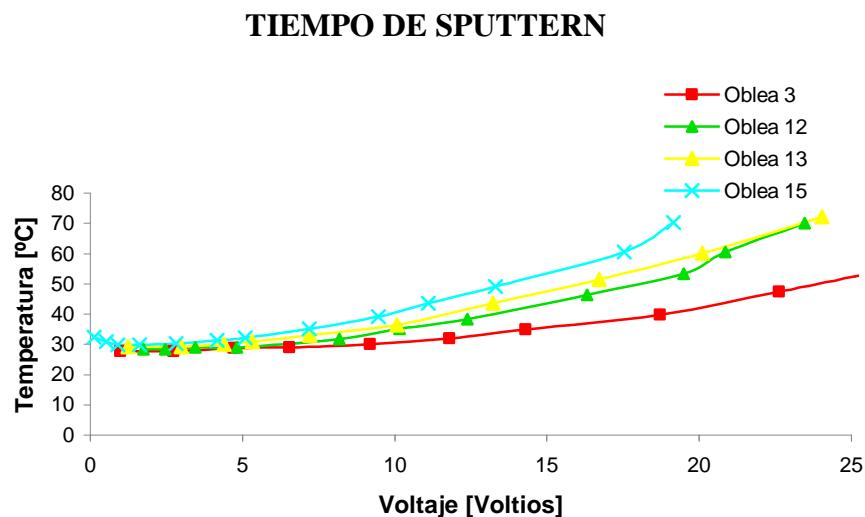
Las siguientes dos gráficas representan la variación de la temperatura y el voltaje para obleas con distinto tiempo de sputtern pero igual calentamiento. La última gráfica representa la unión de las cuatro gráficas anteriores, la dependencia del voltaje frente a temperatura en obleas de distinto tiempo de sputtern y sometidas o no a un calentamiento en un horno de cuarzo.

Por regla general, interesa introducir las muestras en el horno de cuarzo a 500°C ya que aumenta la transparencia. Observando las gráficas anteriores se aprecia que al introducir las muestras en el horno se produce un aumento del voltaje necesario para aumentar la temperatura, por lo que en un principio no es necesario utilizar el horno.

Por ejemplo, para un tiempo de sputtern de 240 segundos (Oblea 2) y una temperatura de aproximadamente 52°C existe un aumento del voltaje de un 30% para el caso con calentamiento.

### 3.3.2 Tiempo de sputtern

En este ensayo se realiza el estudio del tiempo de sputtern o también llamado tiempo de pulverización que se emplea en el proceso de fabricación del microcalentador. Se toma el mismo tipo de calentador de distintas obleas en este caso se utilizan las obleas número 3, 12, 13 y 15 que emplean respectivamente los siguientes tiempos de sputtern: 240, 320, 400 y 480 segundos.



**Figura 22:** Representación gráfica del voltaje frente a la temperatura para distintos tiempos de sputtern.

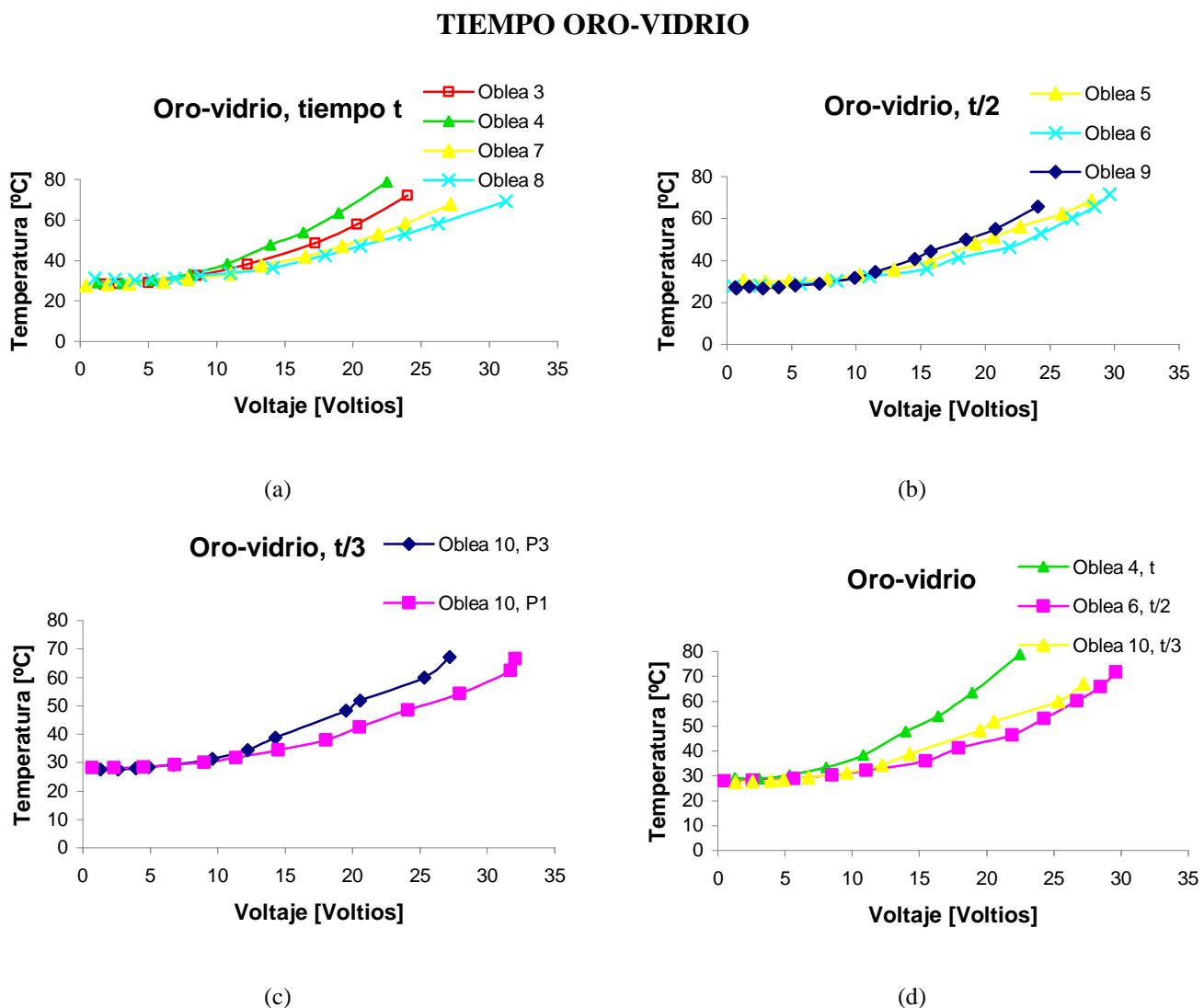
La figura anterior muestra la representación gráfica del voltaje frente a la temperatura para un mismo microcalentador pero variando los tiempos de sputtern: 240, 320, 400 y 480 segundos. Como se puede comprobar en la gráfica, al aumentar el tiempo de sputtern, el voltaje necesario para conseguir la temperatura deseada ( $30^{\circ}\text{C}$  o  $35^{\circ}\text{C}$ ) disminuye.

Por lo comentado, se puede decir que interesa mayor tiempo de sputtern para que el voltaje sea lo menor posible, aunque tampoco se puede asegurar con certeza que la disminución de voltaje sea la suficiente como para poner más tiempo de sputtern (480) y no dejarlo en el tiempo básico de 240 segundos.

### 3.3.3 Tiempo de oro-vidrio

El tiempo de oro-vidrio es el tiempo necesario para realizar los electrodos de oro y su enlace con el vidrio en la fabricación de un calentador.

Se agrupan las obleas según el tiempo de oro-vidrio, para un tiempo  $t$ , se toma el mismo calentador de las obleas 3, 4, 7 y 8. Para  $t/2$  se toma el mismo calentador para las obleas 5, 6 y 9. Para  $t/3$ , se toma la oblea 10 para el calentador paralelo P1 y paralelo P3. Por último se toma la oblea 4 para el tiempo  $t$ , la oblea 6 para  $t/2$  y la oblea 10 para  $t/3$ , en las tres se usa el mismo calentador, y se estudia su evolución en la figura,



**Figura 23:** Voltaje frente a temperatura para un tiempo (a)  $t$ , (b)  $t/2$ , (c)  $t/3$ , (d)  $t$ ,  $t/2$  y  $t/3$ .

Según la figura 23, se observa que no existe ninguna tendencia entre los ensayos realizados que poseen el mismo tiempo de oro-vidrio, los resultados no son demasiado aproximados. Tampoco existe ninguna tendencia si se modifica el tiempo de oro-vidrio para un mismo calentador.

Se puede llegar a la conclusión que a igualdad de valores es preferible utilizar el menor tiempo de oro-vidrio siempre y cuando se posea el espesor suficiente para dos importantes fenómenos que se verán en los apartados posteriores: (a) espesor suficiente para que al aplicar el plasma al eliminar el aislante, el oro no sea dañado, (b) espesor suficiente para que todo el microcalentador sea protegido con el aislante.

### 3.3.4 Espesor

El espesor es un importante factor a tener en cuenta por lo comentando en el apartado anterior: es necesario tener el espesor suficiente para eliminar el aislante sin ocasionar daños en el oro así como para tener todo el microcalentador protegido.

Para ello se realizan ensayos de medida de espesor mediante “Dektat 8, Advanced development profiler”, se toman datos de espesor de ITO, ITO+oro y de oro para diferentes obleas.

**Tabla 11:** Espesor ( $\mu m$ ) de ITO, oro e ITO+oro en diferentes obleas con distintos tiempos de sputtern y de oro-vidrio.

| Oblea           | Tiempo Sputtern (s) | Tiempo oro-vidrio (s) | Espesor ( $\mu m$ ) |         |       |
|-----------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------|-------|
|                 |                     |                       | ITO                 | ITO+ORO | ORO   |
| <b>Oblea 3</b>  | 240                 | t                     | 0,082               | 0,407   | 0,380 |
| <b>Oblea 4</b>  | 240                 | t                     | 0,084               | 0,385   | 0,363 |
| <b>Oblea 5</b>  | 240                 | t/2                   | 0,099               | 0,254   | 0,164 |
| <b>Oblea 6</b>  | 240                 | t/2                   | 0,073               | 0,242   | 0,162 |
| <b>Oblea 12</b> | 320                 | t                     | 0,118               | 0,368   | 0,283 |
| <b>Oblea 13</b> | 400                 | t                     | 0,129               | 0,375   | 0,158 |
| <b>Oblea 14</b> | 480                 | t                     | 0,161               | 0,497   | 0,341 |

Como se aprecia en la tabla 11, un aumento en el tiempo de sputtern produce un aumento del espesor en el ITO, sin embargo el espesor de ITO+oro y únicamente de oro no siguen ninguna tendencia. Disminuyendo a la mitad el tiempo de oro-vidrio, el espesor de ITO y el de ITO+oro produce una reducción de su espesor sin embargo el caso de oro no se aprecia ninguna tendencia. Por tanto, según los datos obtenidos no se puede establecer ninguna tendencia entre los tiempos de sputtern y de oro-vidrio con respecto al espesor.

### 3.3.5 Procesos con agua

Uno de los múltiples fluidos que van a circular por el microreactor es el agua. Para un correcto desarrollo, se comprueba como le afectará este fluido al microcalentador y se comprobará si se produce electrolisis.

Se han llevado a cabo una serie de ensayos con diferentes calentadores: paralelo de tipo 1 (P1), de tipo 3 (P3) y de tipo 4 (P4), todos ellos de una misma oblea.

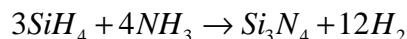
El primero de los ensayos se realiza con el método utilizado anteriormente e incorporando una gota de agua sobre el calentador. Se comprueba en el microscopio que la estructura del microcalentador P1 ha sido dañada. Esto es coherente con lo que se vio en el primer capítulo que la electrolisis se produce a partir de 1,23 voltios y en este caso se está llegando a un voltaje de 32. En el segundo ensayo se establece un voltaje constante de 5 voltios pero aun así la estructura del microcalentador P3 es dañada.

Los últimos dos ensayos se realizan en el mismo tipo de microcalentador P4, con un voltaje de 2 voltios para un tiempo de 10 y 20 minutos, tras los 20 minutos se vuelve a apreciar en el microscopio daños en la estructura y además, la temperatura máxima alcanzada es de 24,9°C, temperatura bastante inferior a la necesaria (30°C y 35°C).

Se estudiará por tanto, la implantación de un aislante que proteja a la estructura, evitando la electrolisis del agua, pero sin prescindirle de ninguna de sus propiedades.

Los dos métodos pensados como aislante son los siguientes:

- Realizar una capa de PDMS entre el microcalentador y el microreactor que por ser buen conductor no influirá en su calentamiento.
- Realizar un plasma-inducido CVD- Proceso (PECVD) con  $Si_3N_4$ , cuya reacción sería la siguiente:



Condiciones: T= 280 °C, P= 29 Pa; Velocidad = 30 nm/min

En ambos casos se ha de tener en cuenta que los electrodos han de estar libres de aislante, es decir, bien sea en la capa de  $Si_3N_4$  o en la de PDMS, el electrodo no podrá poseer encima este aislante ya que sino la conexión no sería correcta y no se podría tomar datos de voltaje e intensidad.

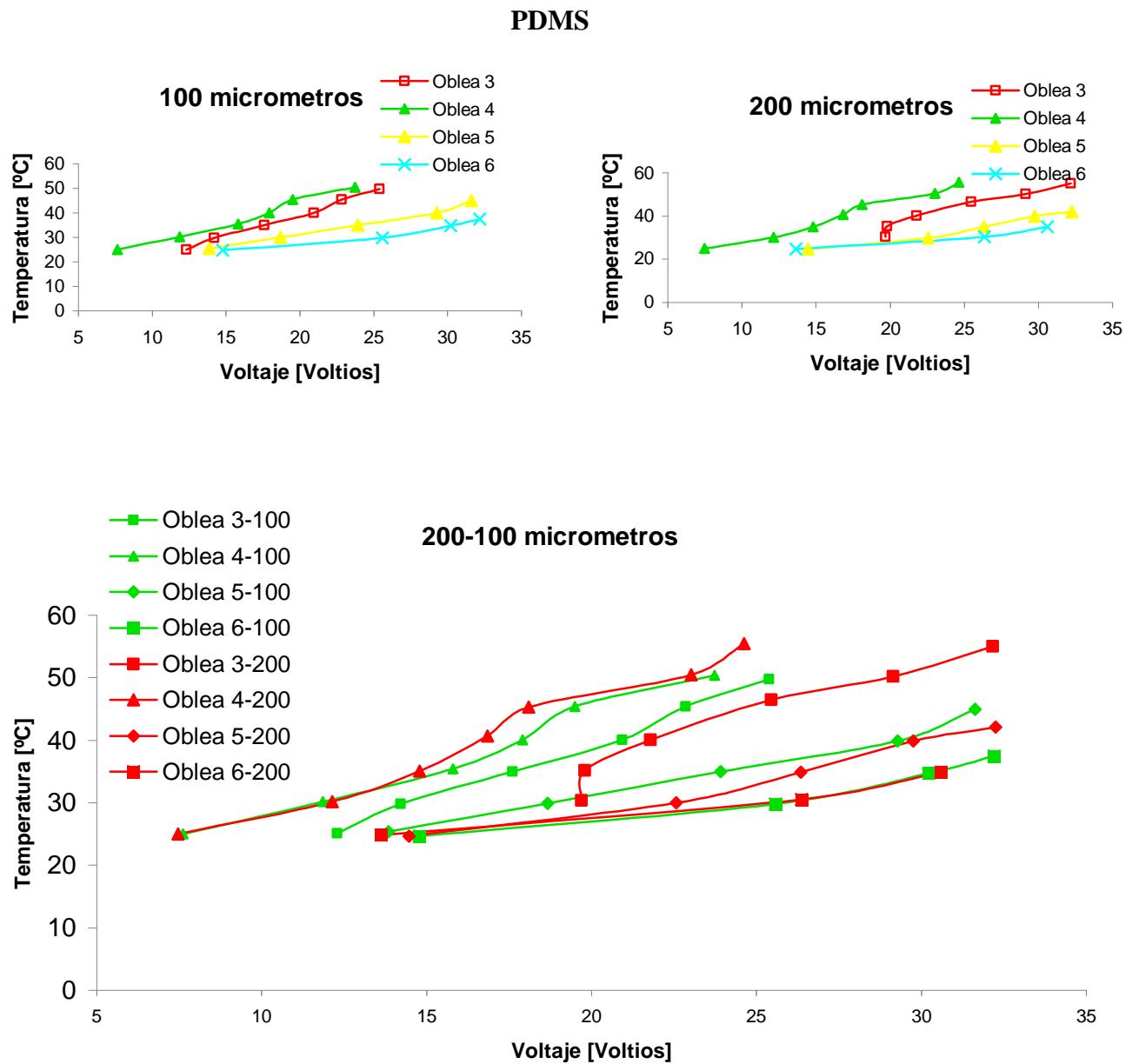
### 3.3.5.1 Con PDMS

El Polidimetilsiloxano (PDMS) es un material adecuado como prototipo en los campos del laboratorio, microfluidos y dispositivos microópticos. Esto proporciona unas características favorables al PDMS, que es duradero, ópticamente transparente ( $\lambda \geq 300nm$ ), no tóxico, biocompatible, permeable a gases no polares, comercialmente disponible y barato. Además, esto proporciona un manejo fácil y puede ser unido entre sí y a una serie de materiales después de tratamientos de plasma de aire u oxígeno.

Una desventaja de manejar PDMS es que es difícil de controlar las propiedades de las superficies inferior y superior del dispositivo por ello, en el Instituto de Microtecnología de la Universidad técnica de Braunschweig se desarrollo mediante litografía suave, una tecnología de moldura de PDMS, en especial moldura de doble cara de PDMS [29].

Se fabrican dos tipos de láminas de PDMS, unas de  $100\mu m$  y otras de  $200\mu m$  de espesor. Una vez fabricadas, se colocan de forma manual encima del calentador, teniendo en cuenta que los electrodos no pueden poseer encima PDMS porque los datos serían falseados. Las láminas se colocan en un mismo microcalentador de cuatro obleas distintas, se realiza el mismo ensayo que en casos anteriores, colocando una gota central

en el calentador. Los resultados son adecuados ya que no aparece电解质 y su estructura no es dañada.



**Figura 24:** Voltaje frente a temperatura en distintas obleas con láminas de PDMS de espesor  $100\mu\text{m}$  o  $200\mu\text{m}$ .

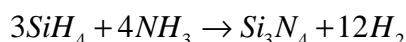
En la figura 24 no se aprecia una diferencia notoria entre los valores de voltaje obtenidos con una lámina de PDMS de  $100\mu m$  o de  $200\mu m$ . La opción correcta sería utilizar una lámina de PDMS de  $200\mu m$ . A igualdad de valores de voltaje es más fácil colocar la lámina de mayor espesor sin miedo a romperla y al mismo tiempo, se puede poner el spot de oxígeno sin ningún problema de espesor.

Los datos obtenidos no siguen ningún tipo de tendencia, las obleas 3 y 4 (con un tiempo t de oro-vidrio) deberían obtener valores aproximados, sin embargo difieren bastante, lo mismo ocurre para las obleas 5 y 6 (con un tiempo  $t/2$ , de oro-vidrio). El voltaje obtenido para un temperatura de  $30^{\circ}C$  y  $35^{\circ}C$  se encuentra en un rango entre 15 y 30 voltios y estos valores se consideran elevados pese haber evitado la electrolisis.

### 3.3.5.2 Con $Si_3N_4$

Las cerámicas no óxidos ( $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $AlN$ ) poseen propiedades excepcionales como: alta fuerza, alta dureza, estabilidad termal así como choque termal bueno y resistencia a la oxidación en temperaturas elevadas bajo ambientes agresivos y resistencia.

Una cuestión importante de fabricación de la microestructura cristalina de  $Si_3N_4$  es la dificultad de producción de esto como una capa o película delgada, por ello, se realiza un proceso de plasma-inducido CVD (PECVD) con  $Si_3N_4$ , cuya reacción sería la siguiente:



Condiciones: T=  $280^{\circ}C$ , P= 29 Pa; Velocidad = 30 nm/min

El plasma de deposición de vapor (PECVD) es una técnica atractiva debido a la posibilidad de funcionamiento con una velocidad de deposición relativamente alta y temperatura de deposición baja. Esta técnica permite el control de la estructura y de las propiedades mecánicas y ópticas de las películas ajustando los parámetros [30-32].

Realizado ya el proceso PECVD, los calentadores poseen la capa de  $Si_3N_4$  cubriendo toda su superficie, como ya se ha comentado, los electrodos han de estar libres de capas de PDMS o  $Si_3N_4$  para no interferir en el proceso y que los resultados sean los

esperados. Para ello, se realiza un plasma sobre cada uno de los calentadores. Previamente se ha colocado una laca, lámina pegada cubriendo la parte donde se quiere conservar el aislante. El plasma posee las siguientes características:

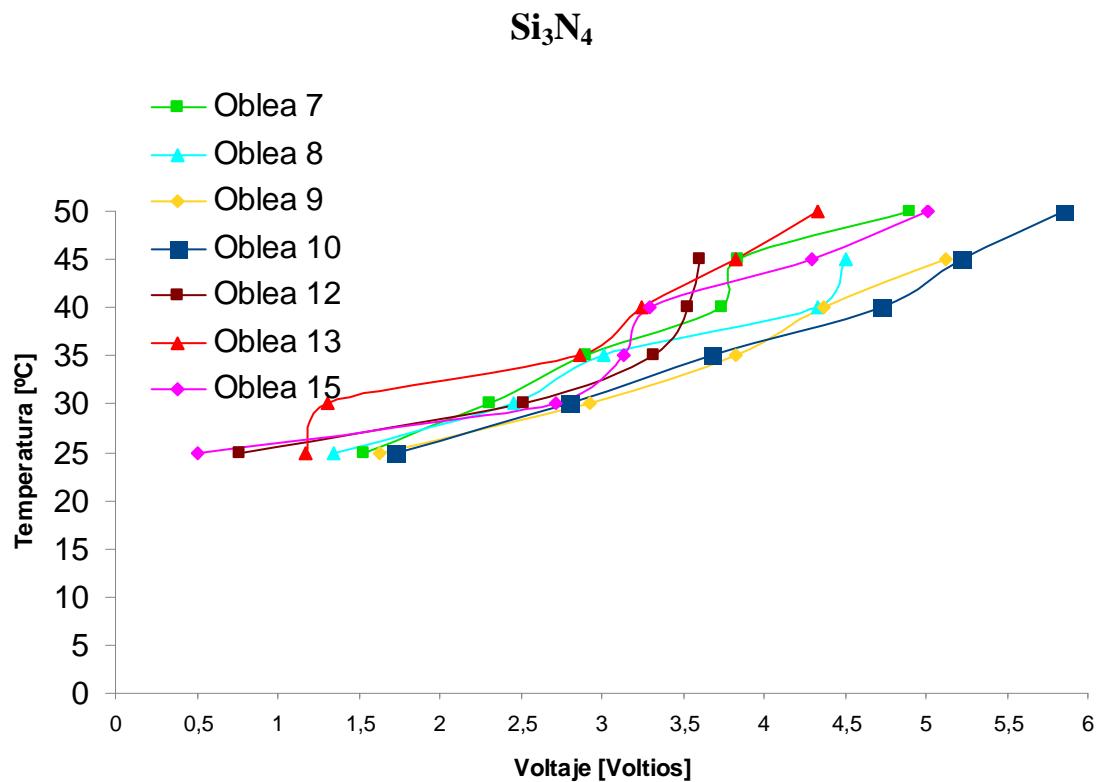
Concentración de O<sub>2</sub>: 60 ccm

Concentración de CF<sub>4</sub>: 200 ccm

Potencia: 150 Watos

Tiempo: 30 minutos ininterrumpidamente

Una vez realizados todos los procesos de realización del aislante de  $Si_3N_4$ , se procede al ensayo típico en un mismo calentador para 7 obleas distintas y todos ellos con la gota de agua en el centro del calentador. Se aprecia claramente que el aislante de  $Si_3N_4$  evita que se produzca la electrolisis y por tanto la erosión de la estructura del calentador.



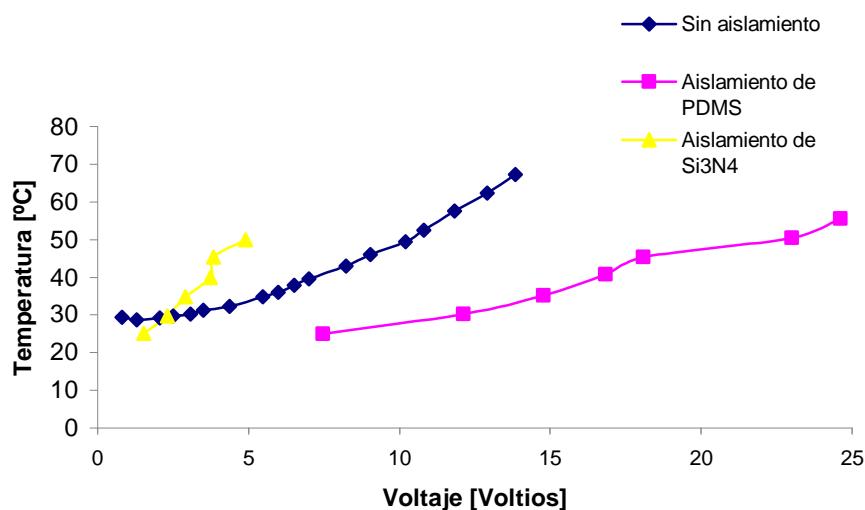
**Figura 25:** Voltaje vs. Temperatura en distintas obleas que disponen de aislamiento de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Los voltajes obtenidos para todas las obleas, aun difiriendo en tiempos de sputtern, están entorno a unos 2-3 voltios, valores mucho menores que para el caso con PDMS.

También se puede resaltar que los valores de voltaje obtenidos para las obleas 7 y 8 (que poseen el mismo tiempo de sputtern (240)) son muy similares para las temperaturas de 30°C y 35°C, luego el proceso es el adecuado.

Pese a que el aislante hecho con PDMS es mejor por lo que se ha comentado en su capítulo de que no interviene en la colocación del spot de oxígeno, el óptimo es el aislante  $Si_3N_4$ . En la siguiente figura, se realiza una gráfica comparativa entre ensayos realizados sin aislamiento, con aislamiento de PDMS y con aislamiento de  $Si_3N_4$ .

### Con y sin aislamiento



**Figura 26:** Gráfica Temperatura vs. Voltaje para un ensayo: (a) sin aislamiento, (b) con aislamiento de PDMS y (c) con aislamiento de  $Si_3N_4$ .

La diferencia entre los ensayos es notoria. La implantación de un aislamiento es debido a los problemas de electrolisis al utilizar agua en los ensayos. Con ambos métodos de aislamiento se evita este problema pero es el aislamiento de  $Si_3N_4$ , donde se produce la misma temperatura con un menor número de voltios (1-5voltios) frente a (2-5 voltios) del PDMS.

## COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

El objetivo principal del presente Proyecto fin de Carrera ha consistido en la implantación de un microcalentador en un microbioreactor. Para ello, se planteó en primer lugar una optimización de los parámetros que me mejoran las propiedades del material, ITO (aleación de indio y estaño). En esta optimización, se analizaron las propiedades eléctricas y ópticas del ITO en especial la influencia que tenían las propiedades en dos importantes características: la resistividad y la transparencia.

Estas dos propiedades se consideran las dos principales características del ITO, alta transparencia y baja resistividad, de ahí su importancia en estudiarlas.

En las propiedades eléctricas se estudió la potencia, el espesor, la rugosidad, el flujo de oxígeno, temperatura y el tiempo de sputter. Una disminución de la resistividad se conseguía por regla general con potencias mayores de 100 W, espesores mayores de 100 nm, alta rugosidad, bajo porcentaje de oxígeno, alto tiempo de sputter y alta temperatura.

En las propiedades ópticas se estudió las siguientes propiedades: potencia, espesor, flujo de oxígeno y temperatura. Un aumento de la transparencia se consigue con aumento la potencia de deposición, bajo espesor, alta concentración de oxígeno y alta temperatura. Teniendo en cuenta la optimización realizada se llegará a un compromiso entre todas las variables influenciadas para conseguir el objetivo deseado.

Posteriormente, se ha llevado a cabo el diseño y fabricación de los microcalentadores y se han llegado a las siguientes conclusiones de diseño: el calor ha de ser transferido estáticamente, se colocan únicamente dos electrodos, el espesor del microreactor tiene que ser mayor que el espesor del spot de oxígeno evitando de esta manera choques entre el microcalentador y el spot de oxígeno.

En la parte experimental del presente proyecto han surgido las principales conclusiones, que se pueden enumerar como:

- En el estudio comparativo realizado serie-paralelo, se llega a la conclusión de que el método óptimo estudiado es el paralelo debido a que para un mismo calentador con las mismas características, el voltaje obtenido para el caso en serie es de aproximadamente 3 voltios, sin embargo para el caso paralelo se obtiene un voltaje de aproximadamente 0,2 voltios. Existe una gran diferencia entre ambos, debido a ello el caso paralelo se considera la mejor opción ya que para obtener la misma temperatura (30°C-35°C) se necesitan un número de voltios inferior. Al mismo tiempo también es adecuado el paralelo debido a que al utilizar un menor voltaje existen menos probabilidades de que se produzca electrolisis.
- Tras haber realizado todos los ensayos en el multímetro para todos los microcalentadores de todas las obleas se concluye que el paralelo número 3 (P3) es el microcalentador óptimo debido a su voltaje ya que es él más constante en sus resultados y de menor número de voltios necesarios para conseguir la temperatura deseada.
- En el ensayo de temperatura, no existe ninguna dependencia con respecto al voltaje por lo que no es necesario introducir los microcalentadores en un horno de cuarzo a 500°C para obtener mejores resultados.
- El tiempo de sputter fue el siguiente ensayo realizado, en él se llegó a la conclusión de que era mejor utilizar el menor tiempo de sputter (240 segundos) ya que la variación de voltaje con respecto a un tiempo de sputter mayor no era lo suficientemente notable como para escogerlo.
- En el ensayo de tiempo de oro-vidrio se toman igualmente datos de tiempo y voltaje y se obtiene que para diferentes tiempos de oro-vidrio se obtienen valores de voltaje similares. De este estudio se define que es preferible tiempos de oro-vidrio menores siempre y cuando tengan el suficiente espesor como para que el aislante para la electrolisis cubra todo el microcalentador y no se dañe la estructura cuando se le aplica el plasma en el proceso de  $Si_3N_4$ .
- En el ensayo del espesor realizado mediante “Dektat 8, Advanced development profiler”, se concluyó que no existía ninguna tendencia entre los espesores de microcalentadores de distintas obleas.

- A continuación, se comprobó mediante ensayos con agua que se producía电解, produciéndose una descomposición del agua en sus componentes al mismo tiempo que se producía una erosión en la estructura del microcalentador. Para solucionar este grave problema se diseñaron dos láminas de aislamiento una hecho de PDMS y otra de  $Si_3N_4$ . Las láminas de PDMS poseían la propiedad de no interferir en la colocación del spot de oxígeno, sin embargo, el voltaje obtenido estaba entorno a 15-30 voltios para una temperatura de 30°C o 35°C. Por el contrario, las láminas de  $Si_3N_4$  pese tener mas dificultades en cuanto al spot de oxígeno se refiere, el voltaje obtenido es mucho menor entorno a 2 o 3 voltios para obtener la misma temperatura, luego, el  $Si_3N_4$  se considera el método de aislamiento elegido.

Como conclusión final, podría decirse que es factible la integración de un microcalentador en un microreactor. Según el estudio realizado, para una correcta integración el microcalentador de estudio ha de tener en cuenta unas series de características: el microcalentador ha de ser diseñado en modo paralelo (P3), no es necesario someterlo a un calentamiento en un horno de cuarzo, los tiempos de sputter y de oro-vidrio utilizados han de ser los menores posibles y por último es necesario un aislamiento de  $Si_3N_4$  para evitar problemas de electrolysis.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Robert Puskeiler, *Miniaturisierte Parallelreaktoren zur Hochdurchsatz-bioprozesssentwicklung*, Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [2] Zhang Z., Perozziello G., Bocazzi P., Sinskey A.J., Geschke O., Jensen K.F., *Microbioreactors for Bioprocess Development*, Journal of the Association for Laboratory Automation 12:S, (2007), 143—151.
- [3] Wei-Cheng Tian, Erin Finehout, *Microfluidics for Biological Applications*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [4] Michael Kohlstedt, *Optimierung eines vertical positionierten Mikrobioreaktorsystems für die Kultivierung von *Saccharomyces cerevisiae**, Diplomarbeit-Technische Universität Braunschweig, 2009.
- [5] Yamamoto T., Nojima T., Fujii T., *PDMS-glass hybrid microreactor array with embedded temperature control device. Application to cell-free protein synthesis*, Lab Chip 2, (2002), 197—202.
- [6] Hao S., Diao X., Xu H., Gu B., Wang T., *Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited in PET substrates*, Applied Surface Science 254, (2008), 3504—3508.
- [7] Mientus R., Ellmer K., *Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode*, Surface and Coatings Technology 142, (2001), 748—754.

- [8] Deshpande N.G., Sagade A.A., Chavhan S.D., Vyas J.C, Singh F., Tripathi A.K., Avasthi D. K., Sharma R., *Structural damage studies in conducting indium-tin oxide (ITO) thin films induced by Au<sup>8+</sup> swift heavy ions (SHI) irradiation*, Vacuum 82, (2008), 39—44.
- [9] Torcal G., Villuendas F., *Deposición de capas constituyentes de recubrimientos de baja emisividad*, Departamento de física aplicada, Universidad de Zaragoza, (2005-2006).
- [10] Shin J. H., Shin S. H., Park J. I., Kim H. H., *Properties of the magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrates at room temperature*, Journal of Applied Physics 89; (2001).
- [11] Kim H., Piqué A., Hoewitz J.S., Mattossi H., Murata H., Kafali Z.H., Chrisey D.B., *Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes*, Applied Physics Letters 79, (2001), 284—286.
- [12] Wong F.L., Fung M.K., Tong S. W., Lee C.S., Lee S.T., *Flexible organic light-emitting device based on magnetron sputtered indium-tin-oxide on plastic substrate*, Thin Solid Films 466, (2004), 225—230.
- [13] Büttgenbach S., *Mikromechanik, Einführung in Technologie und Anwendungen*, Hahn- Schickard- Institut für Mikro- und Informationstechnik, Villingen-Schwenningen, B.G. Teubner Stuttgart 1991.
- [14] Van der Pauw L. J., *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review 20, (1958), 220—224.
- [15] Chwang R., Smith B.J., Crowell C.R., *Contact size effects on the Van der Pauw method for resistivity and hall coefficient measurement*, Solid-State Electronics 17, (1974) ,1217—1227.

- [16] Koon D. W., Bahl A. A., Duncan E. O., *Measurement of contact placement errors in the van der Pauw technique*, Review of Scientific Instruments 60, No. 2, (1989), 275—276.
- [17] William D., Callister J. r.; 1995; *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*.
- [18] Yang C. H., Lee S. C., Lin T. C., Chen S. C., *Electrical and optical properties of indium tin oxide films prepared on plastic substrates by radio frequency magnetron sputtering*, Thin Solid Films 516, (2008), 1984—1991.
- [19] Jakubec A., Tvarozek V., Novotny I., Rehacek V., Breternitz V., Knedlik Ch., Spiess L., *Charakterisierung von Indium-Zinn-Sauerstoff-Dünnenschichtmikroelektroden für biomedizinischen Anwendung*, Mat.-wiss.- u. Werkstofftechnik 34, (2003), 662—665.
- [20] Lee H. C., Seo J. Y., Choi Y. W., Lee D. W., *The growth of indium-tin-oxide thin films on glass substrates using DC reactive magnetron sputtering*, Vacuum 72, (2003), 269—276.
- [21] Dutta J. and Ray S., *Variations in structural and electrical properties of magnetron-sputtered indium tin oxide films with deposition parameters*, Thin Solid films 162, (1998), 119—127.
- [22] Mergel Dieter, *Dünne ITO-Schichten als leitfähige, transparente Elektroden*, Vakuum in Forschung und Praxis 16, (2004), 58—60.
- [23] Van den Meerakker J.E.A.M., Baarslag P.C., Walrave W., Vink T.J., Daams J.L.C., *On the homogeneity of sputter-deposited ITO films. Part I. Stress and microstructure*, Thin Solid Films 266, (1995), 152—156.

- 
- [24] Joshi R.N., Singh V.P., McClure J.C., *Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films 257, (1995), 32—35.
- [25] Zeng K., Zhang D., *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*, Progress in Energy and Combustion Science 36, (2010), 307—326.
- [26] Senftle F. E., Grant J. R., Senftle F. P., *Low-voltage DC/AC electrolysis of water using porous graphite electrodes*, Electrochimica Acta 55, (2010), 5148—5153.
- [27] Bagotsky V., *Fundamentals of Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons., NYC, NY, (2006), Chapter 17.
- [28] Paul A. Tipler; *Física (tercera edición)*; Editorial Reverté, S. A., 1995.
- [29] Lucas N., Demming S., Jordan A., Sichler P., Büttgenbach S., *An improved method for double-sided moulding of PDMS*, Journal of Micromechanics and Microengineering 18, (2008), 075037(5pp).
- [30] Scardera G., Bellet-Amalric E., Bellet D., Puzer T., Pink E., Conibeer G., *Formation of a Si—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite from plasma enhanced chemical vapour deposition multilayer structures*, Journal of Crystal Growth 310, (2008), 3685—3689.
- [31] Vasques B., Tixier C., Klein R., Hidalgo H., Tristant P., Desmasion J., *Modification of the oxidation behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—TiB<sub>2</sub> composites by PECVD alumina coatings*, Journal of the European Ceramic Society 25, (2005), 1749—1755.
- [32] Criado D., Pereyra I., Alayo M.I., *Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD*, Materials Characterization 50, (2003), 167—171.