



Academia Oamenilor de Știință din România

Raport de cercetare intermediar

privind implementarea proiectului:

***Evaluarea capacității de eletromanipulare
dielectroforetică și caracterizare electrică a celulelor
biologice cu ajutorul microelectrozilor interdigitați
imprimați integral (Acronim: uBioDEP)***

în etapa II: 01/08/2022 – 31/12/2022

Director de proiect:

Dr. Marius Andrei OLARIU

Cercetători:

ACS dr. Ina ȚURCAN

Drd. Tudor-Alexandru FILIP

Drd. Thomas-Gabriel SCHREINER

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, România

Decembrie 2022

Etapa II: Dezvoltarea microelectrozilor interdigitați cu ajutorul serigrafiei.

Obiectivul etapei: *Fabricarea microelectrozilor interdigitați la nivelul unui substrat flexibil polimeric cu ajutorul tehnologiei serigrafice.*

Descrierea activităților derulate:

A II.1 Proiectarea și fabricarea șabloanelor microelectrozilor optimizați în cadrul activității A I.3.

Activitatea a presupus proiectarea a 3 șabloane de lucru utilizate pentru expunerea emulsiilor atașate pe măștile serigrafice de lucru, precum și fabricarea acestor șabloane.

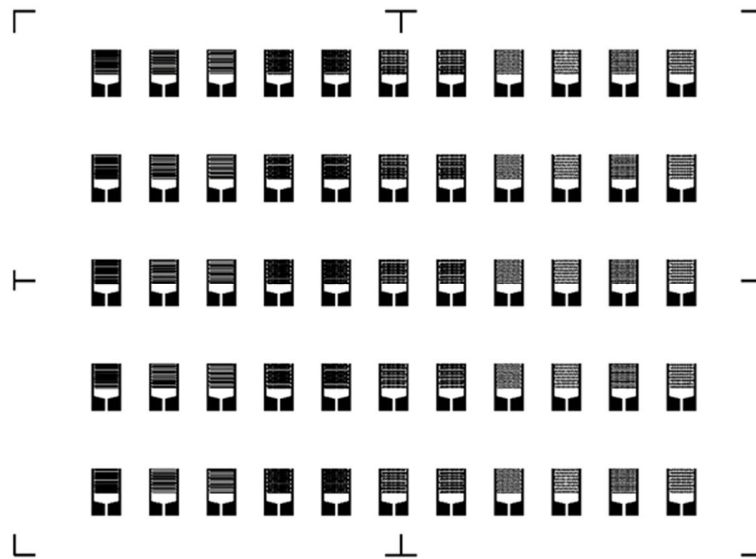


Figura 1. Șabloanele de expunere

La nivelul fiecăruia dintre șabloanele de expunere au fost prevăzuți câte 55 electrozi pentru o imprimare simultană. Parametrii geometrici și forma degetelor electrozilor interdigitați au fost descriși în cadrul activității anterioare, adică: lungimea electrodului (L_e): 8,95 mm, lățimea electrodului (l_e): 5,6 mm, suprafața de lucru (A): 4,8 mm x 4,7 mm, lungimea degetelor (L_d): 4,6 mm, lățimea degetelor (l_d): 100 μm și 150 μm , Distanța dintre degete (d): 100 μm și 150 μm , Forma degetelor: liniară, crenelată, de tip dinte de fierăstrău și semicerc.

A II.2. Realizarea ecranelor serigrafice cu ajutorul unei emulsii fotosensibile pe baza proiectului 2D realizat în cadrul activității A II.1.

În cadrul acestei activități au fost identificate inițial dimensiunile sitelor de lucru optime pentru dezvoltarea substraturilor de emulsie fotosensibilă la nivelul ecranelor. De asemenea, au

fost identificate cele trei grosimi de emulsie potrivită pentru fabricarea ecranelor. S-a optat pentru utilizarea unor emulsii cu dimensiunea de 10, 12 și respectiv 20 micrometri. Grosimile au fost selectate în așa fel încât să poată fi transferată la nivelul substraturilor o cantitate suficientă de cerneală, dar fără a afecta rezoluția stratului de cerneală, și, mai exact, a liniilor imprimate.

Pentru expunerea ecranelor serigrafice s-a utilizat un echipament de expunere UV confecționat "in-house". Echipamentul a permis expunerea integrală a măștilor la radiație UV. O atenție deosebită a fost acordată identificării timpilor de expunere UV pentru fabricarea măștilor serigrafice tehnice de precizie. Timpii de expunere au fost variați de la mască la mască și de la emulsie la emulsie. Astfel, timpii de expunere au cunoscut incrementări graduale de ordinul zecilor de secunde, până la timpii de ordinul sutelor de secunde. Timpii optimi de expunere a emulsiei la nivelul sitelor serigrafice s-au selectat cu ajutorul calculatoarelor de UV de specialitate. Imediat după expunerea la raze UV, ecranele au fost spălate din abundență cu apă distilată sub jet continuu pentru perioade de timp suficient de lungi în așa fel încât să fie eliminate reziduurile de emulsie de pe suprafața sitelor serigrafice. Uscarea sitelor s-a făcut pentru o perioadă de timp de ordinul orelor în așa fel încât să fie evitate eventuale deteriorări structurale a emulsiilor, mai ales la nivelul marginilor șabloanelor fabricate.

A II.3. Formularea și identificarea cernelurilor (Ag, C, Cu) funcționale pentru serigrafie.

Industria imprimării dispozitivelor electrice și electronice este dominată de cernelurile pe bază de metale datorită conductivității electrice superioare. Literatura prezintă o multitudine de particule metalice folosite pentru funcționalizarea tehnică a cernelurilor conductive. Argintul, cuprul, aurul, platina sunt printre cele mai obișnuite materiale folosite în formularea cernelurilor pe bază de metal. Din punct de vedere tehnologic, cernelurile trebuie să demonstreze proprietăți tehnice care să asigure o bună compatibilitatea dintre substrat și cerneală și adeziunea modelului imprimat. Totodată, cernelurile conductive trebuie să prezinte o temperatură de solidificare sub 150 °C (de preferință sub 120 °C) pentru a nu suprasolicita termic materialul polimeric utilizat. Totodată, pentru a îmbunătăți reproductibilitatea procesului de imprimare, particulele metalice nu ar trebui să se aglomereze, fapt ce este foarte dificil de evitat. În acest scop, în cerneală poate fi adăugat un agent de stabilizare care facilitează practic dispersia particulelor.

Din punct de vedere tehnologic, o cerneală conductivă bazată pe metale, pentru a asigura o bună printabilitate ar trebui să demonstreze o vâscozitate optimă, tensiune superficială precum și umectabilitate. Totodată, mai ales când în studiu este vorba de implicarea unor obiecte țintă de

natură biologică, oxidarea materialului de umplere trebuie evitată, acesta fiind motivul principal pentru care este de preferat a fi folosite metale nobile. Materialele uzuale sunt oxidante fapt care afectează în mod semnificativ conductivitatea. Totuși, datorită prețului prohibitiv al metalelor precum aurul sau platina, argintul este cel mai adesea utilizat. Bineînțeles, în ultima perioadă de timp s-a încercat și chiar s-a reușit înlocuirea argintului cu cupru dat fiind faptul că acesta din urmă este material ce se găsește din abundență la nivelul resurselor mondiale și este mult mai puțin costisitor. Totuși, afinitatea mare la oxigen, ridică probleme multe în utilizarea cuprului la realizarea cernelurilor conductive. Totuși, avantajul cel mai mare al cernelurilor pe bază de metale este faptul că temperatura de sinterizare a acestora este cuprinsă între 100 °C și 300 °C. Pe de altă parte, cernelurile pe bază de carbon sunt o alternativă viabilă la cernelurile pe bază de metale, deoarece costurile de fabricație a materialelor de umplere pe bază de carbon scad în ultima vreme și astfel, implicit, costul final al cernelurilor va fi mult mai mic. În plus, procesul de fabricare al unei paste de carbon este unul relativ simplu, compoziția clasică a unei astfel de paste pe bază de carbon presupune utilizarea a patru elemente: solvent, material de umplură, dispersant și liant.

În cadrul acestei activități au fost identificate și formulate cernelurile conductive pentru imprimarea serigrafică. Au fost identificate trei tipuri de cerneală conductivă, cu rezistivități diferite. Astfel, au fost selectate o cerneală pe bază de argint, una pe bază de carbon și una pe bază de cupru. În selecția celor trei tipuri de cerneală s-au avut în vedere caracteristici de material care vizează atât proprietățile reologice, cât și proprietățile electrice. În cazul imprimărilor aici de față, proprietățile reologice au o importanță covârșitoare în asigurarea transferului optim al cernelurilor la suprafața substratului și în asigurarea unei rezoluții ridicate la nivelul marginilor structurilor imprimate, în timp ce proprietățile electrice asigură generarea unui gradient de câmp electric care să faciliteze electromanipularea dielectroforetică a particulelor țintă.

Sunt prezentate în cele ce urmează o serie de caracteristici cheie a cernelurilor utilizate:

Cerneala pe bază de argint: cerneală tixotropică de culoare argintiu metalizată, vâscozitate de 3400 – 4200 Pa.s, $\approx 68\%$ conținut de material solid, dimensiunea particulelor $< 10 \mu\text{m}$ și rezistivitatea electrică $< 0,15 \Omega/\text{mm}^2$;

Cerneala pe bază de carbon: culoare neagră, vâscozitate de 42,50 Pa.s, densitate de 1,13 kg/cm³ și rezistivitatea electrică $< 20 \Omega/\text{mm}^2$;

Cerneala pe bază de cupru: roșiatic-negru, vâscozitate de 10,00 Pa.s, dimensiunea particulelor 5 μm , peste 75-80% conținut de material solid și rezistivitatea electrică $< 25-30 \Omega/\text{mm}^2$.

A II.4. Imprimarea microelectrozilor interdigitați pe substraturi flexibile polimerice cu ajutorul serigrafiei.

Imprimarea serigrafică a microelectrozilor interdigitați pe substraturi flexibile polimerice a fost realizată cu ajutorul unui echipament de imprimare prevăzut cu un sistem de ghidaj de precizie a racletei de lucru. Totodată, echipamentul a permis aplicarea cernelurilor conductive cu viteză constantă, dar și controlul riguros a distanțelor de snap-off. Nu în ultimul rând, rigidizarea substratului de imprimare a fost posibil cu ajutorul pompei de vid.

Pentru electrozii interdigitați imprimați, s-au dezvoltat, la nivelul siteilor, emulsii fotosensibile cu grosimi diferite în funcție de tipul cernei utilizate în procesul de imprimare. Astfel, caracteristicile măștilor folosite pentru imprimare și a straturilor de emulsie asociate sunt:

1. Mască cu cadru din aluminiu cu dimensiunea 500mm*380 mm, prevăzută cu sită din oțel inoxidabil cu dimensiunea de 325.28, poziționată în unghi de 22°. Grosimea stratului de emulsie dezvoltat la suprafața sitei a fost de 15 μm;
2. Mască cu cadru din aluminiu cu dimensiunea 500mm*380 mm, prevăzută cu sită din polyester cu dimensiunea de 100.35, poziționată în unghi de 22°. Grosimea stratului de emulsie dezvoltat la suprafața sitei a fost de 10 μm;
3. Mască cu cadru din aluminiu cu dimensiunea 500mm*380 mm, prevăzută cu sită din poliester cu dimensiunea de 77.48, poziționată în unghi de 22°. Grosimea stratului de emulsie dezvoltat la suprafața sitei a fost de 25 μm.

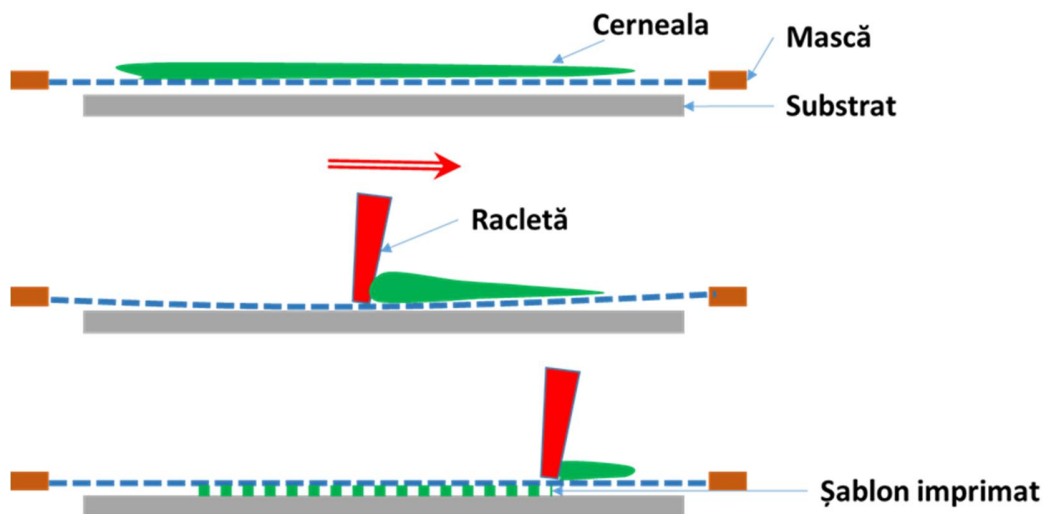


Figura 2. Schematizare – proces de serigrafie

Procesul de serigrafie (fig. 2) presupune parcurgerea următoarelor etape de fabricație:

1. Montarea măștii serigrafice la nivelul echipamentului de imprimare;
2. Poziționarea substratului polimeric pe masa de vacuum;
3. Reglarea distanței de span-off și a distanței dintre mască și masa de printare;
4. Omogenizarea pastei conductoare și acoperirea măștii cu cerneală;
5. Transferul cernei prin masca de printare cu ajutorul racletei;

6. Solidificarea pastei conductive în etuva termoreglabilă.

Pentru imprimare a fost utilizat un substrat polimeric pe bază de poliester cu următoarele proprietăți fizico-mecanico-electrice:

- Modulul de elasticitate: 3600 N/mm^2
- Elongație (la rupere): 90-120%
- Densitate: 140 g/cm^2
- Temperatură maximă de lucru: max. 150°C
- Rigiditate dielectrică: 125 kV/mm
- Factor de disipație: 0.005
- Rezistivitate de suprafață: $>10^{13} \Omega$
- Grosime: $125 \mu\text{m}$

În cadrul acestei etape au fost realizați cu succes microelectrozi interdigitați din Ag (fig. 3), C și Cu la nivelul unui substrat flexibil polimeric cu ajutorul tehnologiei serigrafice.

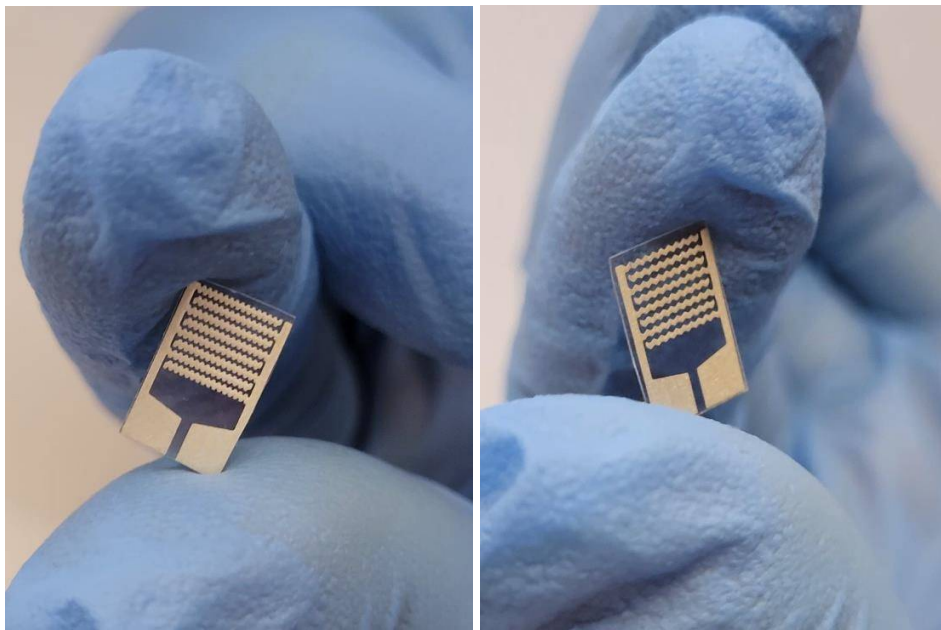


Figura 3. Microelectrozi interdigitați imprimați de Ag

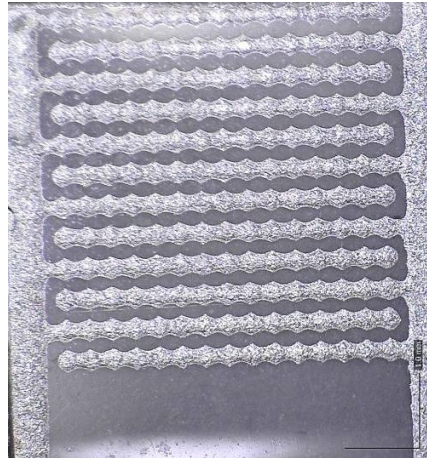


Figura 4. Imagine microscopică - microelectrod interdigitat imprimat de AgA II.5. Evaluarea calitativă standardizată a microelectrozilor interdigitați printați.

Evaluarea calității imprimărilor straturilor imprimate au vizat:

1. Testarea durității liniilor conductive imprimate

Testarea durității liniilor imprimate s-a realizat în conformitate cu standardul ASTM D3363. Pentru realizarea determinărilor s-a avut în vedere atingerea unor condiții ambientale cât mai aproape de cele prevăzute în standard, adică o temperatură de maxim 23°C și o umiditate cuprinsă între 45% și 55%. Testarea s-a realizat cu ajutorul unui tester de duritate de tip creion. În conformitate cu așteptările inițiale, s-a constatat faptul că toate liniile imprimate, indiferent de lățimea și înălțimea acestora, au prezentat o duritate foarte bună, putând fi încadrate în clasele de rezistență la duritate H și 2H.

2. Testarea la zgâriere a adeziunii stratului imprimat la suprafața substratului polimeric

Evaluarea aderenței straturilor conductive imprimate la nivelul substraturilor a fost realizată pe baza analizei imaginilor obținute cu ajutorul unui microscop digital portabil, dar și standardizat, în conformitate cu standardul ASTM D3359. Mai exact, liniile imprimate au făcut obiectul unor experimente de rezistență la zgâriere. Rezultatele au fost evaluate în conformitate cu standardul ASTM D3359 conform unei scale de duritate de la moale la tare. Rezultatele obținute au demonstrat faptul că toate liniile imprimate, indiferent de tipul cernelei, se încadrează în clasele 1B și 0B, adică, acoperirea conductivă se desprinde de la suprafața substratului foarte greu, într-o proporție mai mică de 35%. Mai mult decât atât, în cazul traseelor imprimate cu ajutorul cernelurilor de argint, mai puțin de 5% din suprafața imprimată s-a desprins de pe substratul polimeric, fapt ce denotă o foarte bună aderență a cernelei de argint.

3. Testarea rezistivității electrice a straturilor imprimate

Determinarea standardizată a rezistivității electrice a fost realizată pe baza măsurării între două puncte, la nivelul liniilor imprimate, a curentului de ordinul nanoamperilor la aplicarea unei tensiuni electrice. În conformitate cu fișele tehnice s-au determinat următoarele rezistivități de suprafață: pentru argint 0.15Ω , pentru carbon 0.19Ω iar pentru cupru 0.27Ω .

A II.6. Coordonare, management, diseminare.

Activitatea de management și coordonare a fost întreprinsă pe parcursul întregii etape a proiectului și a permis alocarea optimă a resurselor financiare și logistice, buna raportare tehnică și administrativă, dar și atingerea cu succes a activității de diseminare. Nu s-au întâmpinat dificultăți de nici o natură pe parcursul Etapei II.

Pe parcursul etapei II de implementare a proiectului au fost obținute următoarele rezultate/Livrabile:

- R II.1. Șabloane de expunere – au fost confecționate 3 (trei) șabloane;
- R II.2. Ecrane serigrafice – au fost fabricate 3 (trei) ecrane;
- R II.3. Cerneluri conductive – 3 (trei) cerneluri conductive (Ag, C, Cu);
- R II.4. Microelectrozi interdigitați printați – 3 (trei) geometrii diferite imprimate (dinte de fierăstrău, dinte intercastelat, semi-cerc);
- R II.5. Raport privind calitatea imprimărilor – au fost evaluate conform standardelor internaționale rezistența la zgâriere, adeziunea și rezistivitatea de suprafață.

Diseminare și comunicare

Lucrări prezentate la evenimente științifice internaționale:

1. T.A. Filip, C. Hamciuc, T.Vlad-Bubulac, I. Turcan, M. Olariu, „Dielectric properties of polyvinyl alcohol composites with improved ionic conductivity”, 23rd Conference on Material Science, YUCOMAT 2022, Herceg Novi, Montenegro (poster);
2. I. Turcan, T. A. Filip and M. A. Olariu, “Optimal geometrical conceptualization of IDEs for biosensors development based on multiphysics modeling and simulation“ 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), September 8 – 15, 2022, Dubrovnik, Croatia (poster).

Lucrări în reviste internaționale ISI – Q1/Q2:

1. Olariu, M.A.; Tucureanu, C.; Filip, T.A.; Caras, I.; Salageanu, A.; Vasile, V.; Avram, M.; Tincu, B.; Turcan, I. HT-29 Colon Cancer Cell Electromanipulation and Assessment Based on Their Electrical Properties. *Micromachines* 2022, 13, 1833. <https://doi.org/10.3390/mi13111833>

Bibliografie

1. Nir MM, Zamir D, Haymov I, et al. Electrically conductive inks for inkjet printing. In: Magdassi S, Ed. *The chemistry of inkjet inks*. New Jersey-London-Singapore: World Scientific 2010; pp. 225-54
2. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S., *Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics*, March 2011, *The Open Applied Physics Journal* 411(19):19-36, DOI10.2174/1874183501104010019
3. Kela L., Auvinen A., Tapper U., Hokkinen J., *Metallic nanoparticles for conductive inks*, CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014 1 SANTA FE, ARGENTINA – 21–24 OCTUBRE, 2014
4. Aleevaa Y., Bruno Pignataro B., *Recent advances in upscalable wet methods and ink formulations for printed electronics*, *J. Mater. Chem. C*, 2014,2, 6436-6453, DOI: 10.1039/C4TC00618F
5. Kee T.S., *Synthesis, formulation and application of copper-based conductive pastes and inks*, THESIS 2016
6. M. Nelo, A. K. Sowpati, V. K. Palukuru, J. Juuti and H. Jantunen, *FORMULATION OF SCREEN PRINTABLE COBALT NANOPARTICLE INK FOR HIGH FREQUENCY APPLICATIONS*, *Progress In Electromagnetics Research*, Vol. 110, 253–266, 2010
7. Rajan K., Roppolo I., Chiappone A., Bocchini S., Perrone D., Chiolerio A., *Silver nanoparticle ink technology: State of the art*, *Nanotechnology, Science and Applications* 9 (Issue 1):1, January 2016, DOI10.2147/NSA.S68080
8. Black, K. et al. *Silver Ink Formulations for Sinter-free Printing of Conductive Films*. *Sci. Rep.* 6, 20814; doi: 10.1038/srep20814 (2016).
9. Menon H., Aiswarya R., Surendran K.P., *Screen printable MWCNT inks for printed electronics*, *RSC Adv.*, 2017, 7, 44076–44081, DOI: 10.1039/c7ra06260e.
10. Tortorich R.P., Song E., Choi J.W., *Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes with Low Sheet Resistance for Electrochemical Sensor Applications*, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2) B3044-B3048 (2014) 0013-4651/2014/161(2)/B3044/5.
11. Zhang X., Cui Y., Lv Z. , Li M., Ma S., Cui Z., Kong Q., *Carbon nanotubes, Conductive Carbon Black and Graphite Powder Based Paste Electrodes*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6063 – 6073.
12. Huang, X. et al. *Highly Flexible and Conductive Printed Graphene for Wireless Wearable*

Communications Applications. Sci. Rep. 5, 18298; doi: 10.1038/srep18298 (2015).

13. Phillips C., Al-Ahmadi A. , Potts S.J. , Claypole T., and Deganello D., The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance, J Mater Sci (2017) 52:9520–9530, DOI 10.1007/s10853-017-1114-6
14. Tencha A. et. al., Synthesis of Graphene Oxide Inks for Printed Electronics, 10.1109/YSF.2017.8126608, 2017.