ROBSON SCAFF

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS TIPO ISFET COM
ESTRUTURA Si/SiO₂/Si₃N₄ PARA MEDIÇÃO DE pH UTILIZANDO
PSEUDOELETRODOS DE Pt, Ag E Au**

São Paulo

2008

ROBSON SCAFF

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS TIPO ISFET COM
ESTRUTURA Si/SiO₂/Si₃N₄ PARA MEDIÇÃO DE pH UTILIZANDO
PSEUDOELETRODOS DE Pt, Ag E Au**

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

São Paulo
2008

ROBSON SCAFF

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS TIPO ISFET COM
ESTRUTURA Si/SiO₂/Si₃N₄ PARA MEDIÇÃO DE pH UTILIZANDO
PSEUDOELETRODOS DE Pt, Ag E Au**

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

Área de Concentração: Engenharia
Elétrica (Microeletrônica)

Orientador: Prof. Livre-Docente Sebastião
Gomes dos Santos Filho

São Paulo
2008

Dedico este trabalho a Deus, pela saúde e proteção durante todo o mestrado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, todo poderoso, pela proteção e saúde durante todo o período de estudo.

Ao professor Sebastião Gomes dos Santos Filho pela orientação e atenção ao longo de todo o trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) pela estrutura, disponibilidade dos equipamentos utilizados no trabalho e aos técnicos pela ajuda durante o trabalho.

Ao professor Marcelo Bariatto Andrade Fontes, sem o qual não teria iniciado o mestrado no estudo dos ISFETs.

Ao professor João Antônio Martino pelas excelentes aulas nas disciplinas cursadas que foram decisivas para o desenvolvimento do trabalho e pelas ajudas e sugestões durante a qualificação.

Ao professor Mario Ricardo Gongora Rubio pela ajuda e atenção prestadas durante a execução deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro fornecido.

Aos meus pais, Roberto e Maria Helena, que me deram apoio durante todo o trabalho e a toda a minha família.

À minha namorada Natasha, pelo suporte emocional e inspiração ao longo de todo o mestrado.

Aos amigos do LSI e da Fatec-SP pelas dicas e pelo companheirismo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram com a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo da caracterização elétrica dos ISFETs com estrutura Si/SiO₂/Si₃N₄, utilizando pseudoeletrodos de Pt, Ag e Au como alternativas aos eletrodos convencionais para medições de pH. Primeiramente, foram empregados três métodos reportados na literatura (extrapolação linear para obtenção da tensão de limiar, segunda derivada para obtenção da tensão de limiar e corrente de sublimiar, respectivamente) com o objetivo de obter a sensibilidade dos ISFETs (mV/pH) e analisar a confiabilidade dos resultados utilizando eletrodo de referência padrão de Ag/AgCl. Posteriormente, tendo como base o eletrodo de Ag/AgCl, foram estudados os desempenhos de pseudoeletrodos de Pt, Ag e Au nas medidas de pH. Como resultado, observou-se que os pseudoeletrodos de Pt e Ag apresentaram sensibilidades compatíveis com o eletrodo de referência padrão de Ag/AgCl (~50mV/pH) para pH ácido na faixa de 1 a 3. Já o pseudoeletrodo de Au, manteve um comportamento aproximadamente linear ao longo de toda a faixa de pH estudada (1 a 10), porém, com sensibilidade inferior na faixa de 32 à 34mV/pH.

Palavras-chave: ISFET. pH. Pseudoeletrodo. Si₃N₄. Tensão de limiar.

ABSTRACT

In this work, it is presented a study of the electrical characterization of Si/SiO₂/Si₃N₄ structured ISFETs using Pt, Ag and Au pseudoelectrodes as alternative references to the conventional ones for pH measurements. At first, it was used three different methods (linear extrapolation method to obtain the threshold voltage, second derivative method to obtain the threshold voltage and subthreshold-current method, respectively) having as objective to obtain the sensitivity of the ISFETs (mV/pH) and to analyze the reliability of the results using the standard Ag/AgCl reference electrode. Subsequently, using the Ag/AgCl electrode as a base for comparison, it was studied the performance of Pt, Ag and Au pseudoelectrodes for pH measurement. As a result, it was observed that the Pt and Ag electrodes presented sensitivity similar to the standard Ag/AgCl reference electrode (~50mV/pH) for pH in the range of 1 to 3. On the other hand, the Au pseudoelectrode presented an approximately linear behavior in all studied range of the pH (1 to 10), but, with lower sensitivity varying in the range of 32 to 34mV/pH.

Keywords: ISFET. pH. Pseudoelectrode. Si₃N₄. Threshold voltage.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Representação esquemática do MOSFET (a), ISFET (b), do diagrama eletrônico comum (c) e do eletrodo de referência (d) (BERGVELD, 2003).	23
Figura 2.1 – Estrutura de um transistor NMOS (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	30
Figura 2.2 – Transistor NMOS em acumulação (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	31
Figura 2.3 – Transistor NMOS em depleção (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	31
Figura 2.4 – Transistor NMOS em inversão (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	32
Figura 2.5 – Condição de operação na região de triodo (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	32
Figura 2.6 – Curva $I_{DS} \times V_{DS}$ típica do transistor NMOS.	33
Figura 2.7 – Condição de operação na região de saturação com o ponto de estrangulamento.	34
Figura 2.8 – Principais curvas características do transistor NMOS tipo enriquecimento. Curva $I_{DS} \times V_{DS}$, medida com V_{GS} constante (a) e curva $I_{DS} \times V_{GS}$, para V_{DS} pequeno (b) (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).	35
Figura 3.1 – ISFET visto pelo microscópio eletrônico.	45
Figura 3.2 – Vista em corte do ISFET fornecido pelo CNM - Espanha.	46
Figura 3.3 – Estrutura completa do ISFET incluindo eletrólito de medida e eletrodo de referência.	46
Figura 3.4 – Calibração do eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M) para verificação de sua reversibilidade.	48
Figura 3.5 – Esquema de polarização do ISFET.	49
Figura 4.1 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 131 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.	52
Figura 4.2 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 150 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.	52

Figura 4.3 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 151 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.....	53
Figura 4.4 – Curva I_{DS} x V_{GS} com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M), utilizando a solução de pH = 1.	55
Figura 4.5 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	56
Figura 4.6 – Curva V_T x pH do ISFET 131.	57
Figura 4.7 – Curva V_T x pH do ISFET 150.	58
Figura 4.8 – Curva V_T x pH do ISFET 151.	58
Figura 4.9 – Curva I_{DS} x V_{GS} com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M) dentro da solução de pH = 1.	60
Figura 4.10 – Segunda derivada da curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	61
Figura 4.11 – Curva V_T x pH do ISFET 131.	62
Figura 4.12 – Curva V_T x pH do ISFET 150.	63
Figura 4.13 – Curva V_T x pH do ISFET 151.	63
Figura 4.14 – Curva $\ln(I_{DS})$ x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 131.....	65
Figura 4.15 – Curva $\ln(I_{DS})$ x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 150.....	65
Figura 4.16 – Curva $\ln(I_{DS})$ x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 151.....	66
Figura 4.17 – Curva $\ln(I_{DS})$ x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ do ISFET 131, que ilustra a aplicação do método da corrente de sublimar na solução de pH = 1.....	67
Figura 4.18 – Curva $\ln(I_{DS})$ x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ do ISFET 131.	68
Figura 4.19 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 131.	70
Figura 4.20 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 150.	71
Figura 4.21 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 151.	71
Figura 4.22 – Curva de comparação das sensibilidades V_T e V_{GS} x pH entre todos os métodos estudados para $V_{DS} = 0,1V$ em todos os ISFETs com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).	73
Figura 4.23 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).	74

Figura 4.24 – Curva I_{DS} x V_{GS} com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.....	75
Figura 4.25 – Curva de sensibilidade em função do pH com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Pt em região ácida.....	76
Figura 4.26 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Pt.	78
Figura 4.27 – Curva I_{DS} x V_{GS} com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.....	79
Figura 4.28 – Curva de sensibilidade em função do pH com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Ag.	80
Figura 4.29 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Ag.	81
Figura 4.30 – Curva I_{DS} x V_{GS} com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.....	82
Figura 4.31 – Curva de sensibilidade V_T x pH com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Au.....	83
Figura 4.32 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Au.	84
Figura A.1 – Lâmina no início do processo de fabricação.	100
Figura A.2 – Lâmina após a deposição de óxido de campo.....	100
Figura A.3 – Lâmina após a definição do óxido de campo.....	100
Figura A.4 – Lâmina após a oxidação térmica de porta.	100
Figura A.5 – Lâmina após a deposição de nitreto de silício.	101
Figura A.6 – Lâmina após a definição do óxido de porta e do nitreto de silício.....	101
Figura A.7 – Lâmina após a implantação iônica de fósforo para a formação das regiões de fonte e dreno.	101
Figura A.8 – Lâmina após nova oxidação para abertura dos contatos.....	101
Figura A.9 – Lâmina após a definição da abertura dos contatos.....	102
Figura A.10 – Lâmina após a deposição de alumínio para a formação do anel de guarda e dos contatos do ISFET.....	102
Figura A.11 – Lâmina após a formação dos contatos e do anel de guarda.	102
Figura A.12 – Lâmina após a colocação da resina protetora.	103
Figura A.13 – ISFET com eletrólito e eletrodo de referência pronto para medição.	103

Figura B.1 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	104
Figura B.2 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	105
Figura B.3 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	105
Figura B.4 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	106
Figura B.5 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	106
Figura B.6 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	107
Figura B.7 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	107
Figura B.8 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	108
Figura B.9 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	108
Figura B.10 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	109
Figura B.11 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	109
Figura B.12 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	110
Figura B.13 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	110
Figura B.14 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	111
Figura B.15 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	111
Figura B.16 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	112
Figura B.17 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	112

Figura B.18 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).	113
Figura B.19 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.	113
Figura B.20 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	114
Figura B.21 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	114
Figura B.22 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	115
Figura B.23 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	115
Figura B.24 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.	116
Figura B.25 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.	116
Figura B.26 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	117
Figura B.27 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	117
Figura B.28 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	118
Figura B.29 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	118
Figura B.30 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.	119
Figura B.31 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.	119
Figura B.32 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	120
Figura B.33 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.	120
Figura B.34 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	121

Figura B.35 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.	121
Figura B.36 – Curva de Sensibilidade x pH em região ácida com $V_{DS} = 0,2V$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Pt.	122
Figura B.37 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.	122
Figura B.38 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	123
Figura B.39 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	123
Figura B.40 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	124
Figura B.41 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	124
Figura B.42 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.	125
Figura B.43 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.	125
Figura B.44 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	126
Figura B.45 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	126
Figura B.46 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	127
Figura B.47 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	127
Figura B.48 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.	128
Figura B.49 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.	128
Figura B.50 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	129
Figura B.51 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.	129

Figura B.52 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	130
Figura B.53 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.	130
Figura B.54 – Curva de Sensibilidade x pH em região ácida com $V_{DS} = 0,2V$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Ag.	131
Figura B.55 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.	131
Figura B.56 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	132
Figura B.57 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	132
Figura B.58 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	133
Figura B.59 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	133
Figura B.60 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.	134
Figura B.61 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.	134
Figura B.62 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	135
Figura B.63 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	135
Figura B.64 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	136
Figura B.65 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	136
Figura B.66 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.	137
Figura B.67 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.	137
Figura B.68 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	138

Figura B.69 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.	138
Figura B.70 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	139
Figura B.71 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.	139
Figura B.72 – Curva de Sensibilidade $V_T \times pH$ com $V_{DS} = 0,2V$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Au.	140
Figura C.1 – Comparação das tecnologias de cerâmica híbrida (RUBIO et al., 2001).	142
Figura C.2 – Diagrama esquemático do encapsulamento proposto através da tecnologia LTCC.	144
Figura C.3 – Estrutura final do encapsulamento.	145
Figura C.4 – Desenhos no Autocad 2004 das estruturas e dos cortes de cada folha vitro-cerâmica. A) Base B) Encaixe do ISFET C) Canais inferiores D) Canais superiores E) Flanges F) Furos de Entrada e saída G) Corte do ISFET H) Corte do eletrodo de referência I) Corte final de contorno.	145
Figura C.5 – Peça de alinhamento das camadas de fitas de cerâmica verde (RUBIO et al., 2001)..	147
Figura C.6 – Estrutura após a impressão dos contatos.....	148
Figura C.7 – Modelo de sinterização para o sistema de vitro-cerâmica (RUBIO et al., 2001).	149
Figura C.8 – Perfil de temperatura para sinterização de materiais LTCC (RUBIO et al., 2001).	150
Figura C.9 – Visões superior e lateral da técnica de wire-bonding.....	151
Figura C.10 – Visão lateral do contato do eletrodo de referência.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Valores de V_T obtidos pelo método da extrapolação linear utilizando V_{DS} = 0,1V e 0,2V nas amostras 131, 150 e 151.	57
Tabela 4.2 – Valores de V_T obtidos pelo método da segunda derivada utilizando V_{DS} = 0,1V e 0,2V nas amostras 131, 150 e 151.	62
Tabela 4.3 – Valores de V_{GS} obtidos pelo método da corrente de sublimar utilizando I_{DS} = 1E-7A, 1E-6A, 1E-5A e 1E-4A nas amostras 131, 150 e 151.	69
Tabela 4.4 – Sensibilidade em região ácida com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo de Pt.	77
Tabela 4.5 – Sensibilidade em região ácida com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo Ag.	81
Tabela 4.6 – Sensibilidade V_T x pH com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo de Au.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CI	Circuito Integrado
CNC Machine	<i>Computer Numerically Controlled Machine</i>
CNM	Centro Nacional de Microeletrônica
CV50W	Analizador voltamétrico (<i>Bioanalytical Systems Inc.</i>)
HP 4156C	Analizador de extração de parâmetros
HTCC	<i>High Temperature Cofired Ceramic</i>
ISFET	<i>Ion Sensitive Field Effect Transistor</i>
LTCC	<i>Low Temperature Cofired Ceramic</i>
MCM	<i>Multichip Module</i>
MEMS	<i>Microelectromechanical Systems</i>
MOS	Metal – Óxido – Semicondutor
MOSFET	<i>Metal – Oxide – Semiconductor Field Effect Transistor</i>
NMOS	Estrutura Metal – Óxido – Semicondutor canal N
TCE	<i>Thermal Coefficient of Expansion</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

β_n	Fator de ganho do transistor canal N
C_{ox}	Capacitância do óxido de porta (F/cm ²)
D	Dreno
$d_{máx}$	Largura máxima de depleção de cargas no silício (μm)
E_{ref}	Potencial do eletrodo de referência (V)
E	Potencial de eletrodo (V)
ϵ_{ox}	Permissividade do óxido ($3,9 \times 8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)
ϵ_{Si}	Permissividade do silício ($11,7 \times 8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)
G	Porta
I_{DS}	Corrente entre fonte e dreno (A)
K	Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K)
L	Comprimento de canal do transistor (μm)
μ	Mobilidade dos portadores (cm ² /V.s)
μ_N	Mobilidade dos elétrons (cm ² /V.s)
N	Designação de material dopado com impurezas doadoras
N^+	Designação de material altamente dopado com impurezas doadoras
Na	Concentração de impurezas aceitadoras (cm ⁻³)
n_i	Concentração intrínseca (cm ⁻³)
P	Designação de material dopado com impurezas aceitadoras
q	Carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
Q_{ss}	Cargas efetivas no óxido (C/cm ²)
S	Fonte
Si – P	Silício dopado com impurezas aceitadoras
T	Temperatura (K)
V(y)	Variação do potencial ao longo do eixo y (V)
V_{DS}	Tensão entre dreno e fonte (V)
V_{FB}	Tensão de banda plana (V)
V_{GS}	Tensão entre porta e fonte (V)
V_T	Tensão de limiar (V)
ϕ_F	Potencial de Fermi (V)

ϕ_{MS}	Diferença de função trabalho entre metal e semiconductor (V)
ϕ_s	Potencial de superfície (V)
ψ	Potencial na interface dielétrico-eletrólito (V)
W	Largura de canal do transistor (μm)
X_{ox}	Espessura do óxido de porta (nm)
$X_{Si_3N_4}$	Espessura do nitreto de silício (nm)
χ_{sol}	Potencial superficial dipolar da solução (V)

SUMÁRIO

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	22
1.1	Introdução	22
1.2	Objetivos e justificativas	24
1.3	Organização da dissertação	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	DISPOSITIVOS MOS	29
2.1.1	Transistor MOS	29
2.1.2	Tensão de Limiar	35
2.1.3	Dependência de V_T com a variação do pH de um eletrólito	38
2.1.4	Influência do material de porta na sensibilidade	39
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.1	Parâmetros de Processo	44
3.2	Eletrodo de Referência	46
3.3	Sistema de Medição	49
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	51
4.1	Análise dos métodos de obtenção da sensibilidade do ISFET	51
4.1.1	Método da Extrapolação Linear	54
4.1.2	Método da Segunda Derivada	59
4.1.3	Método da Corrente de Sublimar	64
4.1.4	Análise Transitória do ISFET	73
4.2	Resultados com pseudoeletrodos (fios de Pt, Ag e Au)	75
4.2.1	Análise do pseudoeletrodo de Pt	75
4.2.2	Análise do pseudoeletrodo de Ag	78
4.2.3	Análise do pseudoeletrodo de Au	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
5.1	Conclusões	86
5.2	Trabalhos futuros	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

APÊNDICE A – PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO ISFET (CNM).....	100
APÊNDICE B – CURVAS EXPERIMENTAIS DOS ISFETs.....	104
APÊNDICE C – ENCAPSULAMENTO LTCC DOS ISFETs	141
C.1 Introdução	141
C.2 Tecnologia LTCC	142
C.3 Processo de fabricação do encapsulamento LTCC	143

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Introdução

Atualmente, o estudo e o desenvolvimento de sensores químicos tem se intensificado visando miniaturização e diversas aplicações nos campos industrial, ambiental e biomédico (LEE et al., 2000; MARTINOIA; MASSOBRIO; LORENZELLI, 2005; OELSSNER et al., 2005; HAMMOND; CUMMING, 2005; MORENO et al., 2006; PREMANODE; TOUMAZOU, 2007; DIPALO et al., 2008; BOYER et al., 2008). Muitos trabalhos destacam-se pela constante procura de aperfeiçoamento e inovação nessa ampla área de atuação incluindo os transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs) (SEIYAMA et al., 1983; HAGENMULLER, 1986; SANT et al., 2003; CASTELLARNAU et al., 2008). Esta tecnologia permite produção em massa dos dispositivos, tornando-os de baixo custo (SEIYAMA et al., 1983; HAGENMULLER, 1986; WOHLTJEN, 1984; MIDDELHAEK; AUDET, 1989; OELSSNER et al., 2005; MORENO et al., 2006; PAN; LIAO, 2008). No campo dos sensores de estado sólido, destacam-se aqueles construídos com tecnologia microeletrônica (JIMÉNEZ et al., 2006).

Os transistores de efeito de campo sensíveis a íons ou ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistors) são os mais investigados sensores químicos baseados em MOSFETs. O ISFET, inventado por Bergveld em 1970 (BERGVELD, 1970a), não apresenta o contato de porta como num dispositivo MOS convencional.

A Figura 1.1 ilustra essa diferença e apresenta um diagrama eletrônico comum para ambos os dispositivos.

Figura 1.1 – Representação esquemática do MOSFET (a), ISFET (b), do diagrama eletrônico comum (c) e do eletrodo de referência (d) (BERGVELD, 2003).

A principal aplicação dos ISFETs consiste na medição do pH de um eletrólito (BERGVELD, 2003a), uma vez que a tensão de limiar do mesmo varia linearmente com o pH da solução. Juntamente com outros sensores, os ISFETs possuem uma ampla gama de aplicações em sistemas de sensores e atuadores, sistemas de realimentação, medidas dinâmicas, dentre outras (BERGVELD, 2003a).

Os ISFETs podem apresentar diferentes materiais como dielétrico de porta de acordo com a aplicação do dispositivo. Sua sensibilidade depende do material dessa camada de porta em contato com o eletrólito. Dentre os materiais mais utilizados se destacam o óxido de silício (SiO_2), o nitreto de silício (Si_3N_4), o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de tântalo (Ta_2O_5) e a estrutura Si/ SiO_2 / Si_3N_4 (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; CASTELLARNAU et al., 2007, 2008; BOYER et al., 2008).

O ISFET trabalha com o auxílio de um eletrodo de referência, como mostrado na Figura 1.1. Um eletrodo de referência promove um potencial fixo que não varia (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985) e apresenta estabilidade, reprodutibilidade, reversibilidades termodinâmica e química, dentre outras

características (GALSTER, 1991). Dentre os eletrodos de referência mais comuns estão o de calomelano ($\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{Cl}^-$) e o de prata/cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$).

Além destes eletrodos comerciais, pseudoeletrodos podem ser utilizados em substituição aos eletrodos de referência comerciais pela sua maior compatibilidade com a integração em CIs (ISHIJI; TAKAHASHI, 1993; MORENO et al., 2006; CASTELLARNAU et al., 2007).

Neste trabalho, foram utilizados ISFETs com uma camada sensível formada de óxido de silício e nitreto de silício (estrutura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$), fornecido pelo Centro Nacional de Microeletrônica (CNM), para medições de pH. Nestas medições foram estudados três diferentes métodos de obtenção da sensibilidade com o auxílio de um eletrodo de referência de Ag/AgCl em eletrólito 3M KCl. Também foi estudada a sensibilidade para diferentes pseudoeletrodos (Pt, Ag e Au) visando simplificar o sistema de detecção e avaliar diferentes materiais visando utilização futura na forma integrada (CI).

1.2 Objetivos e justificativas

Através de um trabalho em conjunto com a CNM, fornecedora do dispositivo ISFET estudado, foi desenvolvido um trabalho de caracterização elétrica dos ISFETs na detecção de pH através de medida elétrica utilizando três métodos reportados na literatura, sendo dois conhecidos e um pouco abordado (extrapolação linear para obtenção da tensão de limiar, segunda derivada para obtenção da tensão de limiar e corrente de sublimiar, respectivamente) com o objetivo de comparar os três métodos na obtenção da sensibilidade dos ISFETs (mV/pH) e analisar a confiabilidade dos resultados em questão utilizando eletrodo de referência convencional de Ag/AgCl .

O segundo objetivo foi analisar o desempenho de pseudoeletrodos de Pt, Ag e Au como referência nas medidas de pH utilizando ISFETs e estabelecer a faixa de operação de cada um deles através da sensibilidade em mV/pH. Este objetivo é a principal contribuição do presente trabalho e constitui-se num passo intermediário visando à integração do ISFET juntamente com o pseudoeletrodo de referência em uma mesma pastilha de circuito integrado (CI).

Justificamos a escolha destes objetivos baseado no fato do método da corrente de sublimar ser pouco abordado na literatura e a atual tendência, como já mencionado, para substituir eletrodos de referência comerciais (como por exemplo o Ag/AgCl/Cl⁻, Hg/HgCl₂/Cl⁻, etc.) por eletrodos mais simples na forma de pseudoeletrodos compatíveis com a integração em circuitos integrados (CIs).

1.3 Organização da dissertação

Esta dissertação foi organizada de maneira que fosse abordada, no Capítulo 2, uma breve revisão bibliográfica descrevendo a importância do estudo de sensores químicos e uma introdução sobre os ISFETs para aplicações na medição de pH. Em seguida, são descritos o funcionamento, as curvas características, a modelagem matemática e os parâmetros de importância dos dispositivos MOS, que são a base para o entendimento dos ISFETs. Por fim, são mostrados os possíveis materiais de porta para ISFETs com suas respectivas características e o cálculo de sensibilidade dos mesmos.

No Capítulo 3, são apresentados os parâmetros de processo e as etapas de fabricação dos ISFETs. Posteriormente é abordado o eletrodo de referência e, por fim, o sistema de medição adotado.

No Capítulo 4, são discutidos os resultados experimentais empregando o eletrodo de referência de Ag/AgCl, são analisados três diferentes métodos reportados na literatura (extrapolação linear, segunda derivada e corrente de sublimar, respectivamente) para obtenção da sensibilidade seguido de uma análise transitória de confiabilidade dos ISFETs. Finalmente, é apresentada a discussão sobre os resultados obtidos para pseudoeletrodos de Pt, Ag e Au quanto às suas possíveis faixas de utilização.

Finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo dos tempos, o homem tem tido um grande interesse na composição dos materiais que ele usa para fazer utensílios ou para o preparo de comida. A disciplina química analítica originou-se em parte devido a essas necessidades. Hoje, graças à enorme modernidade, muitas vezes cara, equipamentos analíticos e dispositivos muito elaborados fazem com que praticamente qualquer átomo, molécula ou íon possa ser detectado. Contudo, equipamentos analíticos são muitas vezes volumosos e só podem ser operados por pessoas treinadas e em laboratórios adequados. Além do mais, muitas medidas consomem tempo.

Com esse crescente interesse, a necessidade para controle *in-line* de misturas gasosas em processos industriais, o interesse médico no monitoramento de, por exemplo, de oxigênio no sangue durante cirurgias, a necessidade por alarmes de incêndio confiáveis, o desejo de otimizar o desempenho de motores de carros, etc., motivaram muitos laboratórios governamentais e industriais a investigar a possibilidade de fazer dispositivos miniaturizados de baixo custo para monitoramento analítico de espécies químicas (SANT, 2003; MIDDELHAEK; AUDET, 1989).

Nas últimas décadas, muitos sensores químicos (não de silício) para detecção de átomos, moléculas e íons tem sido apresentados na literatura (SEIYAMA et al., 1983; HAGENMULLER, 1986; BERGVELD, 2003a; CHUNG et al., 2004; BRATOV; ABRAMOVA; DOMÍNGUEZ, 2004). Estes sensores são baseados em materiais como óxidos metálicos, compostos organometálicos, cerâmicas, polímeros condutivos e catalisadores na forma de dispositivos tais como membranas, eletrodos de íon seletivo, etc. Por outro lado, a tecnologia de silício planar também tem despertado interesse na fabricação de sensores químicos visando produção em massa (WOHLTJEN, 1984; BERGVELD, 2003a). Dispositivos de silício são

geralmente muito pequenos e, por exemplo, “*smart sensors*” podem ser miniaturizados na forma de pastilhas de circuitos integrados (CIs).

Dois dispositivos têm dominado o campo de sensores químicos de silício, a saber: o ISFET, inventado em 1970 por Piet Bergveld, chefe do conhecido grupo de biosensores da Twente University na Holanda (BERGVELD, 1970a) e o MOSFET com porta de paládio, inventado em 1975 por Lundstrom, chefe do bem sucedido grupo de sensores químicos da Linköping University na Suécia (LUNDSTROM et al., 1975).

Dentre os vários tipos de medidores de pH disponíveis, aqueles baseados em transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFET) apresentam várias vantagens tais como: tamanho reduzido, durabilidade e reprodutibilidade. Diversos protótipos têm sido desenvolvidos para aquisição, processamento e transmissão de dados nas áreas de monitoramento ambiental, com o objetivo de se obter informações, por exemplo, sobre o processo de eutrofização em reservatórios de água potável ou no monitoramento biomédico para otimizar a duração das sessões de hemodiálise através da análise de efluentes (BERGVELD, 2003b).

O ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), ou em português, transistor de efeito de campo sensível a íons, é um dispositivo com características muito próximas do dispositivo MOS (Metal – Óxido – Semicondutor), sendo diferenciado em apenas um aspecto: a porta. O ISFET não apresenta o contato de porta como num dispositivo MOS convencional como já mostrado na Figura 1.1.

Porém, o ISFET possui uma semelhança muito grande com o dispositivo MOS e é interessante que, inicialmente, façamos uma breve revisão do mesmo, assim como as características que o diferenciam do ISFET.

2.1 DISPOSITIVOS MOS

Para compreendermos o funcionamento de um transistor MOS, é necessário apresentar o seu equacionamento analítico básico e suas curvas características.

2.1.1 Transistor MOS

Os transistores de efeito de campo do tipo Metal-Óxido-Semicondutor (MOS) permitiram uma grande miniaturização dos circuitos, o que culminou no aumento da capacidade de processamento de informações. Eles são atualmente a base de toda a microeletrônica.

Para compreendermos a sua importância, vamos analisar os princípios de funcionamento e as curvas características do transistor MOS, estrutura na qual será baseada a apresentação do ISFET.

2.1.1.1 Funcionamento e operação do transistor MOS

O transistor MOS pode ser classificado baseado no portador predominante que pode ser elétron ou lacuna de acordo com o tipo de canal do transistor. A corrente, por sua vez, circula entre fonte e dreno. Em um transistor com substrato do tipo P (rico em lacunas), as regiões de fonte e dreno devem ser do tipo N, como ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura de um transistor NMOS (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

As dimensões mais importantes no transistor MOS são a espessura do óxido de porta (x_{Ox}), o comprimento de canal (L) e a largura de canal (W). A tensão V_{DS} (entre dreno e fonte), a tensão V_{GS} (entre porta e fonte) e a corrente do transistor (I_{DS}) são os parâmetros elétricos principais de estudo.

No transistor NMOS tipo enriquecimento, o canal de elétrons não se forma sem aplicação de tensão na porta. Com uma tensão de porta menor que a tensão de faixa plana (V_{FB}), são atraídos no substrato portadores majoritários (lacunas) (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003). Esta situação é chamada de acumulação, Figura 2.2.

Figura 2.2 – Transistor NMOS em acumulação (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

Para uma tensão de porta maior que a tensão de banda plana (V_{FB}) e menor que a tensão de limiar (V_T) do transistor, aparece a camada de depleção. As lacunas são repelidas da superfície do substrato, deixando apenas cargas fixas negativas em sua proximidade. Esta condição de depleção é mostrada na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Transistor NMOS em depleção (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

Para uma tensão de porta (V_{GS}) maior que a tensão de limiar, ocorre inversão dos portadores junto à interface dielétrico/silício formando um canal entre fonte e dreno do transistor NMOS. A partir desse ponto, há a passagem de corrente entre fonte e dreno quando $V_{DS} \neq 0$. A situação de inversão está ilustrada na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Transistor NMOS em inversão (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

As condições de operação do transistor são estabelecidas para a situação em que o canal já está formado. A largura da região de depleção junto à fonte permanece aproximadamente constante com a variação de V_{DS} .

Na condição de triodo, uma tensão V_{DS} é mantida constante em um valor não nulo e menor que $(V_{GS} - V_T)$ (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003). A Figura 2.5 ilustra esta condição.

Figura 2.5 – Condição de operação na região de triodo (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

Na condição de triodo o canal é ininterrupto. O potencial de superfície é $\phi_s = 2\phi_F + V(y)$ para qualquer valor de y ($0 \leq y \leq L$) ao longo do canal. A corrente de dreno nessa condição pode ser definida como:

$$I_{DS} = C_{ox} \mu \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (2.1)$$

Esta equação quadrática é válida para $V_{DS} \leq V_{GS} - V_T$ (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003). A Figura 2.6 ilustra o comportamento quadrático da região de triodo.

Figura 2.6 – Curva $I_{DS} \times V_{DS}$ típica do transistor NMOS.

Para $V_{DS} \geq V_{GS} - V_T$, o transistor entra na região de saturação. Nessa situação, a camada de inversão apresenta um ponto de estrangulamento. O campo elétrico horizontal é muito forte, injetando os portadores no dreno.

A velocidade dos portadores pode atingir a velocidade limite junto a esse ponto de estrangulamento resultando em uma máxima corrente (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003). Neste ponto de estrangulamento (*pinch-off*), temos a transição do triodo para a saturação. A Figura 2.7 ilustra o transistor operando na saturação.

Figura 2.7 – Condição de operação na região de saturação com o ponto de estrangulamento.

A equação de corrente do transistor na saturação para $V_{DS} \geq V_{GS} - V_T$ é dada por:

$$I_{DS} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \frac{(V_{GS} - V_T)^2}{2} \quad (2.2)$$

A variação da tensão V_{GS} permite modular a quantidade de portadores disponíveis no canal. Já a variação da tensão V_{DS} permite a operação, seja na região de triodo, seja na região de saturação.

2.1.1.2 Curvas Características do NMOSFET

Com as equações anteriores (2.1) e (2.2), podem ser obtidas as curvas características do transistor NMOS tipo enriquecimento.

A mobilidade dos elétrons (μ_N), a permissividade do óxido de porta (ϵ_{ox}) e a espessura do óxido de porta (X_{ox}) são unicamente dependentes do processo de fabricação. O comprimento (L) e a largura (W) de canal são dependentes da geometria da região de canal (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

A Figura 2.8 apresenta as duas principais curvas características do transistor NMOS tipo enriquecimento.

Figura 2.8 – Principais curvas características do transistor NMOS tipo enriquecimento. Curva I_{DS} x V_{DS} , medida com V_{GS} constante (a) e curva I_{DS} x V_{GS} , para V_{DS} pequeno (b) (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003).

A Figura 2.8(a) apresenta a curva I_{DS} x V_{DS} parametrizada para diversos valores de V_{GS} constante, maiores que V_T . A Figura 2.8(b), mostra a curva I_{DS} x V_{GS} para V_{DS} pequeno (tipicamente da ordem de 0,1V).

Na curva I_{DS} x V_{DS} , observamos as regiões de triodo e saturação.

A curva I_{DS} x V_{GS} permite extrair a tensão de limiar a partir da extrapolação do cruzamento no eixo das abscissas da reta que descreve o comportamento de I_{DS} com V_{GS} para $V_{GS} > V_T$.

2.1.2 Tensão de Limiar

A tensão de limiar (V_T) é a tensão de porta a partir da qual ocorre a inversão de portadores formando a região de canal. Estes portadores livres promovem a

passagem de corrente da fonte para o dreno do transistor. O potencial de superfície aproximado nessa condição é de (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003):

$$\phi_S \cong 2\phi_F$$

A região superficial da estrutura MOS apresenta concentração de elétrons idêntica à concentração de lacunas do substrato para $V_G = V_T$. Para essa situação temos (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003):

$$V_T = \frac{qN_A d_{\max}}{C_{Ox}} + 2\phi_F - \frac{Q_{SS}}{C_{Ox}} + \phi_{MS} \quad (2.3)$$

onde a largura de depleção máxima, a capacitância do óxido, o potencial de Fermi e a diferença de função trabalho entre metal e semiconductor são, respectivamente (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003):

$$d_{\max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si} 2\phi_F}{qN_A}}$$

$$C_{Ox} = \frac{\varepsilon_{Ox}}{X_{Ox}}$$

$$\phi_F = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i}$$

2.1.2.1 Extração da Tensão de Limiar do Transistor NMOS

A tensão de limiar é o principal parâmetro de análise neste trabalho. A seguir, são mostrados alguns métodos para a extração de V_T em transistores NMOSFET.

O método da extrapolação linear é o mais conhecido. Neste método, V_T é obtido através da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ da forma que se segue.

Na região de triodo, o transistor NMOS é descrito através da equação (2.1) (MARTINO; PAVANELLO; VERDONCK, 2003), ou seja:

$$I_{DS} = \beta_N \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

Colocando V_{DS} em evidência, temos:

$$I_{DS} = \beta_N V_{DS} \left[(V_{GS} - V_T) - \frac{V_{DS}}{2} \right]$$

A curva $I_{DS} \times V_{GS}$ tem uma região linear de coeficiente angular ($\beta_N V_{DS}$) que intercepta o eixo V_{GS} ($I_{DS} = 0$) em:

$$\beta_N V_{DS} \left[(V_{GS} - V_T) - \frac{V_{DS}}{2} \right] = 0$$

ou

$$V_{GS} = V_T + \frac{V_{DS}}{2}$$

Isolando V_T :

$$V_T = V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} \quad (2.4)$$

Para valores de V_{DS} baixos, a tensão de porta (V_{GS}) obtida a partir desta extrapolação linear é aproximadamente V_T .

Outro método reportado na literatura para a obtenção de V_T é o método da segunda derivada. O valor de V_{GS} correspondente ao pico máximo da segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ é aproximadamente o valor de V_T (TERAO et al., 1991).

Apesar da praticidade, o método da segunda derivada exige um tratamento cuidadoso. Os ruídos da curva interferem na posição exata dos picos. Podemos minimizar estes ruídos através de um processo adequado de filtragem numérica (OLTHUIS, 2005).

Outra possibilidade, normalmente utilizada para acelerar a obtenção do valor de V_T para análises comparativas, é definir um nível de corrente correspondente à V_T , como por exemplo $I_{DS} = 10^{-7} \cdot (W/L)$ (CONDE et al., 2002).

Além desses métodos reportados na literatura, outras técnicas podem ser empregadas para a extração de V_T ou até mesmo de outros parâmetros que indiretamente estejam relacionados a V_T (CONDE et al., 2002).

2.1.3 Dependência de V_T com a variação do pH de um eletrólito

Para o dispositivo MOS, foi determinada a expressão da tensão de limiar através da equação (2.3). No caso de um ISFET, essa expressão apresenta algumas diferenças (BERGVELD, 2003a) como segue:

$$V_T = E_{ref} - \psi + \chi_{sol} - \phi_{Si} + \frac{qN_A d_{max}}{C_{Ox}} + 2\phi_F - \frac{Q_{SS}}{C_{Ox}} \quad (2.5)$$

onde E_{ref} é a queda de potencial no eletrodo de referência, ψ é o potencial superficial na interface dielétrico-eletrólito e χ_{sol} é o potencial superficial dipolar da solução.

Observam-se três termos novos na equação que descreve a tensão de limiar do transistor MOS. Estes termos são acrescentados em substituição ao termo referente à diferença de função trabalho do metal. O termo $E_{ref} - \psi + \chi_{sol}$ contabiliza o potencial total do eletrodo até o nível de Fermi da solução. O termo Ψ está diretamente relacionado com o pH da solução, isto é, com a quantidade de íons H^+ dentro do eletrólito.

2.1.4 Influência do material de porta na sensibilidade

Os ISFETs, na literatura, apresentam diferentes materiais na camada sensível aos íons, dependendo da sua aplicação (VLASOV; BRATOV, 1992; BERGVELD, 2003a, 2003b). Muitos materiais já foram testados e analisados. A grande maioria dos materiais utilizados como camada sensível são isolantes. As três propriedades que um material isolante deve ter são: a sensibilidade e seletividade ao íon testado; passivação da superfície do silício e evitar hidratação e; migração dos íons para a superfície do semiconductor.

Apesar da grande diversidade de materiais, é difícil encontrarmos um único material que apresente estas três propriedades ao mesmo tempo, por isso são usadas, muitas vezes, combinações de camadas de materiais (sanduíches) (CANÉ; GRÀCIA; MERLOS, 1997; YOSHIDA; HARA; SUGIMOTO, 2004).

Dentre os materiais mais utilizados como camada sensível dos ISFETs, destacam-se o óxido de silício (SiO_2), o nitreto de silício (Si_3N_4), o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de tântalo (Ta_2O_5).

O óxido de silício (SiO_2) foi introduzido inicialmente por Bergveld em 1972 (ARTIGAS et al., 2001) e foi o primeiro material a ser utilizado como camada sensível e, além de ser utilizado isolado, também pode formar sanduíches com outros materiais. O SiO_2 é tão largamente utilizado em sanduíches com outros materiais que o material da camada sensível é sempre identificado como sendo o material da camada acima do SiO_2 , como será visto em todas as outras descrições de materiais utilizados como camada sensível neste capítulo. Muitos trabalhos apresentam SiO_2 como o único material usado na camada sensível do ISFET (POGHOSSIAN et al., 2001a; MADOU; MORRISON, 1989; MARTINOIA; MASSOBRIO; LORENZELLI, 2005; BERGVELD, 1970b).

O nitreto de silício (Si_3N_4) foi introduzido por Matsuo e Wise em 1974 (ARTIGAS et al., 2001) e é um material interessante por possuir características próximas ao SiO_2 , sendo, na grande maioria das aplicações, utilizado como camada sensível num sanduíche com uma camada de SiO_2 . Além disso, é o material com o maior número de aplicações e trabalhos em toda literatura (CANÉ; GRÀCIA; MERLOS, 1997; ARTIGAS et al., 2001; SOHN; KIM, 1996; MERLOS et al., 1995; SANT et al., 2003; SAWADA et al., 2004; JANICKI et al., 2004; ERRACHID et al., 2001; MARTINOIA et al., 1998; BERGVELD, 2003a; CHUNG et al., 2006).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), por sua vez, foi introduzido por Abe et al. em 1979 (ARTIGAS et al., 2001) e é considerado o material que apresenta as melhores características de resposta no que diz respeito à sensibilidade final dos ISFETs às variações de pH. Porém, apesar destas qualidades, o Al_2O_3 é de difícil obtenção e apresenta comportamento bastante distinto do SiO_2 (MARTINOIA; MASSOBRIO; LORENZELLI, 2005; ERRACHID et al., 2001; CHOU; WENG, 2001; CHIANG et al.,

2001; JAKOBSON; FEINSOD; NEMIROVSKY, 2000; SHEPHERD; TOUMAZOU, 2005).

Por fim, o óxido de tântalo (Ta_2O_5) também é muito utilizado, pois apresenta alta sensibilidade e baixa histerese (POGHOSSIAN et al., 2001a, 2001b; POGHOSSIAN; SCHULTZE; SCHÖNING, 2003).

Além destes materiais citados anteriormente, outros apresentam características específicas para determinadas áreas de aplicação às quais os materiais descritos não satisfazem as exigências. Dentre estes materiais temos alguns óxidos como o óxido de estanho (SnO_2) (YIN et al., 2000; LIAO et al., 1998; CHIN et al., 2001a, 2001b; WU et al., 2000), o óxido de tungstênio (WO_3) (CHOU; CHIANG, 2000; CHOU; WENG; TSAI, 2002), o óxido de titânio (TiO_2) (CHOU; LIAO, 2005), o óxido de índio (ITO – Indium thin oxide) (YIN et al., 2001), o óxido de ítrio (Y_2O_3) (PAN; LIAO, 2007a, 2007b), o óxido de háfnio (HfO_2) (LAI; YANG; LU, 2006), o óxido de gadolínio (Gd_2O_3) (CHANG et al., 2006) e o óxido de zircônio (ZrO_2) (AKIYAMA et al., 1982; VLASOV et al., 1990).

Outros materiais de grande aplicação são o PbTiO_3 que possui estabilidade química, força mecânica, alta resistividade, alta permissividade e grande facilidade de fabricação (JAN et al., 2002; CHEN; JAN; CHOU, 2004); o silício amorfo hidrogenado (Si:H) (CHOU; WANG, 2001; CHOU; WANG; LIN, 2000) e; os óxidos metálicos PtO_2 , IrO_2 , RuO_2 e OsO_2 (LIAO et al., 1998).

Alguns materiais condutores usados como material da camada sensível são o Pt (SMITH; HUBER; JANATA, 1984; TSUKADA et al., 1991), o TiN (WAKIDA et al., 1991) e o Ir_2O_3 (KATSUBE; LAUKS; ZEMEL, 1982).

Diante de toda essa gama de materiais, alguns trabalhos na literatura fazem comparações de algumas características para determinar o melhor uso de cada material para cada tipo de aplicação. Dentre estas comparações, os materiais mais freqüentemente utilizados são o SiO_2 e Al_2O_3 (MIDDELHAEK; AUDET, 1989; POGHOSSIAN et al., 2001a; MADOU; MORRISON, 1989; CANÉ; GRÀCIA;

MERLOS, 1997; BERGVELD, 2003a). Porém, outros trabalhos comparam materiais de uso menos comum ressaltando características únicas de aplicação como Si:H, SnO₂, WO₃ e ITO (MARTINOIA; MASSOBRIO; LORENZELLI, 2005; ERRACHID et al., 2001; CHOU; WENG, 2001; CHIANG et al., 2001; YIN et al., 2000, 2001) e também entre Pr₂O₃ e PrTiO₃ (PAN; LIAO, 2008).

2.1.4.1 Sensibilidade dos ISFETs

A sensibilidade de um ISFET (em mV/pH) varia de acordo com o material da camada sensível do mesmo. Matso, Bousse (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990) e seus grupos de pesquisa fizeram um estudo aprofundado com relação à sensibilidade do ISFET de acordo com o material usado. Como mostrado anteriormente, há uma grande diversidade de materiais para cada tipo de aplicação dos ISFETs. Neste trabalho, foram focados os materiais com maior aplicação e presentes na maioria dos trabalhos relacionados à medição de pH. São eles: SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, Ta₂O₅ e WO₃. Dentre estes materiais, o SiO₂ é muito usado em sanduíches com outros materiais, o Al₂O₃ é o material que possui a melhor resposta em sensibilidade e o Si₃N₄ é o material mais usado, como reportado na literatura (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990).

A variação da tensão de limiar (V_T) deve ser linear com o logaritmo da concentração de íons do eletrólito (pH) a ser analisado. Este comportamento é chamado de “Resposta de Nernst” (TERAO et al., 1991). De acordo com a literatura (CHOU; WENG; TSAI, 2002), o valor de sensibilidade ideal é de 59,15 mV/pH a 25°C.

Com base nisso, Matso, Bousse e seus grupos de pesquisa determinaram, a partir de outros trabalhos, a sensibilidade máxima atingida por cada um dos principais materiais empregados em ISFETs, obtendo o resultado de 25 – 48 mV/pH para SiO_2 ; 53 – 57 mV/pH para a Al_2O_3 ; 46 – 56 mV/pH para $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$; 56 – 57 mV/pH para Ta_2O_5 e 45 – 56 mV/pH para WO_3 (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os sensores químicos baseados na estrutura MOS mais investigados são os transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs). O ISFET, como já mencionado, foi inventado por Bergveld em 1970 (BERGVELD, 1970a) e é capaz de medir o pH de um eletrólito. Por outro lado, atualmente existe uma grande demanda para miniaturizar sensores químicos em diversas aplicações nos campos industrial, ambiental e biomédico (MIDDELHAEK; AUDET, 1989; LEE et al., 2000; MARTINOIA; MASSOBRIO; LORENZELLI, 2005; OELSSNER et al., 2005; HAMMOND; CUMMING, 2005; MORENO et al., 2006; PREMANODE; TOUMAZOU, 2007; DIPALO et al., 2008; BOYER et al., 2008).

Engenheiros biomédicos exploraram as primeiras possibilidades da tecnologia dos circuitos integrados para desenvolver sensores baseados em silício incorporados na ponta de catéteres (desde 1970). Esta tecnologia proporcionou sensores mais baratos devido à produção em massa. Além disso, a reprodutibilidade das características do sensor vem melhorando se comparado aos sensores usuais existentes até então, tanto no procedimento de réplica quanto na tecnologia do silício. Também, muitos dos primeiros artigos que apareceram sobre sensores de silício na literatura de engenharia biomédica, já reportavam a respeito do desenvolvimento de sensores sensíveis a íons (BERGVELD, 2003b).

3.1 Parâmetros de Processo

Como já mencionado anteriormente, o Centro Nacional de Microeletrônica (CNM) da Espanha forneceu os dispositivos ISFETs empregados no presente

trabalho. O Apêndice A descreve detalhadamente o processo de fabricação desses dispositivos.

Os valores de L e W fornecidos ($L = 10\mu\text{m}$ e $W = 500\mu\text{m}$) foram confirmados através de observação no microscópio eletrônico com escala calibrada.

Os valores de espessura das camadas na região de porta incluindo o óxido de silício (X_{ox}) e nitreto de silício ($X_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) do ISFET fornecidos foram 78nm e 100nm, respectivamente.

A seguir, a Figura 3.1 apresenta a imagem de topo do ISFET obtida no microscópio eletrônico.

Figura 3.1 – ISFET visto pelo microscópio eletrônico.

Na Figura 3.1, podemos observar as regiões do ISFET com diferentes cores. Em amarelo temos os contatos, em rosa as regiões de fonte e dreno, em verde o óxido de silício (SiO_2) e em azul o sanduíche formado pelo nitreto de silício (Si_3N_4) e o óxido de silício (SiO_2) de porta (mais fino). A textura de aspecto mais rugoso na Figura 3.1 representa a resina de proteção dos contatos. O processo de fabricação está detalhado no Apêndice A.

A Figura 3.2 mostra as dimensões verticais da estrutura mostrada na Figura 3.1. Como já mencionado, o Apêndice A detalha toda a seqüência de etapas de processamento.

Figura 3.2 – Vista em corte do ISFET fornecido pelo CNM - Espanha.

3.2 Eletrodo de Referência

A Figura 3.3 mostra a estrutura completa do ISFET incluindo o eletrólito onde se vai medir o pH e o eletrodo de referência.

Figura 3.3 – Estrutura completa do ISFET incluindo eletrólito de medida e eletrodo de referência.

O eletrodo de referência apresenta um potencial fixo que não varia durante um dado experimento independentemente da corrente que circula através do mesmo (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

O eletrodo de referência apresenta uma série de propriedades tais como: estabilidade de forma que os componentes químicos do eletrodo não reagem com as espécies do meio em que o eletrodo se encontra; reprodutibilidade de forma que com a passagem de corrente (polarização), o eletrodo volte rapidamente ao equilíbrio inicial; reversibilidades termodinâmica e química; baixo coeficiente de temperatura; baixa histerese com a temperatura ou concentração da espécie ativa; deve ser de fácil preparação e manuseio; e potenciais de junção pequenos e reprodutíveis (GALSTER, 1991).

O eletrodo de Ag/AgCl, como ilustrado na Figura 3.3, consiste num fio de prata recoberto por cloreto de prata em contato com uma solução de íons cloreto saturada. É um eletrodo que responde a íons Cl^- provenientes do equilíbrio de solubilidade do AgCl. Para se evitar problemas de junção, usa-se uma solução bastante concentrada de KCl ou com KCl e AgCl.

A representação do eletrodo é Ag/AgCl/ Cl^- e a reação do eletrodo é dada por:

onde o potencial padrão associado na temperatura de 25°C em solução saturada de KCl é dado por (GALSTER, 1991):

$$E(AgCl / Ag) = 0,1989V$$

Porém, o mesmo apresenta como desvantagens as interferências de substâncias que reagem com AgCl como sulfetos, iodetos, brometos e cianetos (o uso de ponte salina evita estas interferências) e também apresenta alta solubilidade de AgCl em soluções concentradas de KCl, a altas temperaturas devido à formação de policloroargentatos $AgCl_3^{2-}$ (funciona bem até 125°C) (GALSTER, 1991).

Através do eletrodo de referência pode haver passagem de corrente elétrica. Um bom eletrodo de referência mantém seu potencial constante mesmo com alguma corrente da ordem de μA circulando. Através de sua reversibilidade, podemos avaliar

a qualidade de um eletrodo de referência. Sua calibração é feita com a aplicação de um potencial variável no eletrodo, gerando uma resposta linear de corrente com o potencial. Qualquer efeito de histerese está relacionado com a irreversibilidade do eletrodo de referência (CARDOSO, 2007; SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

No presente trabalho, o procedimento de calibração do eletrodo de Ag/AgCl foi feito com o auxílio de um potenciostato comercial CV50W. O eletrodo de trabalho do potenciostato e o de referência Ag/AgCl foram colocados em uma solução 3M de KCl. O potencial em relação ao eletrodo de referência no eletrodo de trabalho foi variado de -0,5V a +0,5V, com velocidade de 0,1V/s. A Figura 3.4 mostra a diferença de linearidade e reversibilidade entre os eletrodos.

Figura 3.4 – Calibração do eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M) para verificação de sua reversibilidade.

Observando o gráfico acima, verificamos o bom funcionamento do eletrodo de referência de Ag/AgCl quanto a sua reversibilidade, sendo que a histerese máxima observada foi de apenas 1µA.

3.3 Sistema de Medição

Foram utilizados três ISFETs fornecidos pelo CNM (Centro Nacional de Microeletrônica, Bellaterra, Barcelona, Espanha). Estes ISFETs (131, 150 e 151) possuem membrana sensível de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ com as características já apresentadas no item 3.1. As medidas foram feitas através do equipamento HP 4156C como analisador e extrator de parâmetros. O objetivo foi extrair as curvas $I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$ do ISFET para diferentes eletrólitos comerciais com pHs conhecidos variando desde 1 até 10.

Para a polarização do ISFET, é necessário o uso de um eletrodo de referência que fará o papel da porta do transistor. Este ficará imerso na solução eletrólito que está em contato com a região sensível do ISFET. No presente trabalho, além da utilização do eletrodo padrão de Ag/AgCl em KCl (3M), vamos analisar o comportamento de pseudoeletrodos formados apenas por fios de platina, ouro e prata.

As polarizações para a obtenção das curvas são mostradas na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Esquema de polarização do ISFET.

A tensão entre fonte e dreno V_{DS} foi mantida em um valor constante, enquanto que a tensão de porta V_{GS} foi variada. No presente trabalho, a tensão V_{GS} variou tipicamente de -1V a +2V para valores fixos de V_{DS} de 0,1V; 0,2V e 1,5V.

Nestas medições, foram mantidas constantes, a temperatura e a distância entre o eletrodo de referência e o ISFET de forma a evitar variações na tensão de limiar V_T do ISFET. A temperatura foi mantida fixa em 27,2°C para uma umidade de 40% no ambiente e a distância entre o eletrodo de referência e o ISFET foi de 5cm para todas as medidas.

O procedimento de enxágüe dos dispositivos a cada troca de eletrólito foi devidamente controlado com o intuito de evitar o efeito de memória. Para cada troca de eletrólito, o ISFET e o eletrodo de referência passaram por um enxágüe com uma solução de pH = 7.

Ao fim de toda a medição, as curvas características $I_{DS} \times V_{GS}$ para V_{DS} fixo foram analisadas num programa de tratamento de dados (*Origin Pro 7.0*).

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais foram divididos em duas etapas.

Na primeira, temos a análise dos ISFETs com o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M) e a utilização de três métodos diferentes para extração das sensibilidades dos ISFETs em mV/pH.

Na segunda etapa, são apresentados os resultados referentes aos pseudoeletrodos (fios de Pt, Ag e Au) com foco na análise da sensibilidade individual de cada material.

4.1 Análise dos métodos de obtenção da sensibilidade do ISFET

Através do equipamento HP 4156C, extraímos as curvas $I_{DS} \times V_{GS}$ para V_{DS} fixo. Estas curvas, para cada ISFET estudado (131, 150 e 151), são mostradas a seguir (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente) para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.

Figura 4.1 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 131 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.

Figura 4.2 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 150 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.

Figura 4.3 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$, respectivamente, do ISFET 151 com eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução 3M KCl.

Para analisar os ISFETs, foram empregados três procedimentos de análise das curvas (extrapolação linear, segunda derivada e corrente de sublimar). Os métodos de extrapolação linear e segunda derivada permitem a extração da tensão de limiar (V_T) (TERAO et al. 1991; CONDE et al., 2002). Já o método de corrente de sublimar baseia-se na obtenção da variação da tensão em função do pH para níveis fixos de corrente de sublimar. Em particular, fizemos um estudo comparativo para diversos níveis de corrente. Por outro lado, também comparamos os três métodos quanto à precisão na extração da sensibilidade em mV/pH utilizando eletrodo de referência padrão de Ag/AgCl em solução 3M KCl.

4.1.1 Método da Extrapolação Linear

O método de extrapolação linear consiste na obtenção da tensão de limiar (V_T) através do prolongamento de uma reta tangente ao trecho da região de comportamento linear da curva $I_{DS} \times V_{GS}$. Este método é válido para baixos valores de V_{DS} (TERAO et al., 1991).

Para precisar a região linear da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ no programa *Origin Pro 7.0*, foi traçada sua derivada. Nesta nova curva, foram selecionados aqueles pontos a partir do valor máximo com derivada aproximadamente constante, para cada pH.

Com estes pontos, foi traçada uma reta para cada curva em cada uma das condições de pH, V_{DS} e eletrodo utilizado. O valor do coeficiente de correlação destes pontos variou entre 0,99993 e 1.

Finalmente, foram obtidos os valores dos pontos de cruzamento no eixo das abscissas. Estes pontos encontrados correspondem aos valores de V_{GS} onde:

$$V_{GS} = V_T + \frac{V_{DS}}{2}$$

A partir do valor de V_{GS} no ponto de cruzamento, temos:

$$V_T = V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2}$$

A Figura 4.4 ilustra a aplicação do método de extrapolação linear, tomando como exemplo a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl na solução de pH = 1.

Figura 4.4 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M), utilizando a solução de pH = 1.

Inicialmente, vamos analisar a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ do ISFET 131 para $V_{DS} = 0,1V$ com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M) (Figura 4.5). As demais curvas do método de extrapolação linear com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M), para diferentes valores de V_{DS} e para outros ISFETs analisados, podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.5 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 4.5, podemos observar um deslocamento eqüidistante entre as curvas com a variação do pH. Esse deslocamento implica numa mudança da tensão de limiar (V_T) para cada pH medido.

Após extrair a tensão de limiar para todos os valores de pH e em cada uma das condições de $V_{DS} = 0,1V$ e $V_{DS} = 0,2V$ (valores de V_{DS} pequenos) para as amostras 131, 150 e 151, montamos a Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Valores de V_T obtidos pelo método da extrapolação linear utilizando $V_{DS} = 0,1V$ e $0,2V$ nas amostras 131, 150 e 151.

ISFET	V_{DS} (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
131	0,1V	-0,55	-0,49	-0,46	-0,40	-0,33	-0,27	-0,23	-0,18	-0,14	-0,08	51,70
	0,2V	-0,52	-0,46	-0,42	-0,36	-0,29	-0,24	-0,19	-0,15	-0,10	-0,05	51,96

ISFET	V_{DS} (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
150	0,1V	-0,62	-0,56	-0,51	-0,47	-0,41	-0,36	-0,31	-0,29	-0,23	-0,18	49,37
	0,2V	-0,54	-0,47	-0,43	-0,38	-0,32	-0,27	-0,22	-0,19	-0,14	-0,09	49,75

ISFET	V_{DS} (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
151	0,1V	-0,28	-0,24	-0,19	-0,14	-0,06	-0,02	0,02	0,05	0,07	0,17	49,64
	0,2V	-0,19	-0,15	-0,10	-0,05	0,02	0,07	0,11	0,15	0,18	0,26	49,96

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram os gráficos de $V_T \times \text{pH}$, respectivamente, para as amostras 131, 150 e 151 com as correspondentes sensibilidades para cada valor de V_{DS} , sendo que os pontos experimentais foram traçados a partir da Tabela 4.1.

Figura 4.6 – Curva $V_T \times \text{pH}$ do ISFET 131.

Figura 4.7 – Curva V_T x pH do ISFET 150.

Figura 4.8 – Curva V_T x pH do ISFET 151.

Os gráficos de V_T x pH nos mostram uma variação linear da tensão de limiar com a variação de pH. Apesar dos valores de V_T encontrados para cada condição de V_{DS} apresentarem uma pequena variação entre si para uma mesma solução, a

sensibilidade se manteve praticamente a mesma. Estas sensibilidades verificadas, que variaram desde 49,37mV/pH até 51,96mV/pH para este método de extrapolação linear, são, como aquelas reportadas na literatura, próximas à 50mV/pH (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990).

Por outro lado, as diferenças nos valores absolutos de V_T para $V_{DS} = 0,1V$ e $V_{DS} = 0,2V$ devem-se possivelmente à diferentes acomodações de carga na interface Si_3N_4 /eletrólito induzidas pelos valores de V_{DS} .

4.1.2 Método da Segunda Derivada

O método da segunda derivada se baseia na extração de V_T através do valor do ponto de máximo do pico existente na segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$. Este método é válido apenas para baixos valores de V_{DS} (TERAO et al., 1991).

Inicialmente, foi obtida a derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$. Em seguida, foi passado um filtro nesta curva obtida, com o intuito de minimizar o ruído existente e proporcionar uma boa precisão na obtenção do ponto de máximo na segunda derivada. O filtro usado foi o FFT (*Fast Fourier Transform*) de 5 pontos (OLTHUIS, 2005). Por fim, foi traçada a segunda derivada, a partir desta curva filtrada.

Na segunda derivada de $I_{DS} \times V_{GS}$, o ponto de máximo do pico corresponde a um valor de V_{GS} obtido graficamente igual a V_T (TERAO et al., 1991).

A Figura 4.9 ilustra a aplicação do método da segunda derivada, tomando como exemplo a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ do ISFET 131 com eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M) dentro da solução de pH = 1.

Figura 4.9 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M) dentro da solução de pH = 1.

Na Figura 4.10, são mostradas as curvas da segunda derivada de $I_{DS} \times V_{GS}$ para os pHs variando de 1 a 10 com V_{DS} fixo em 0,1V para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M). As demais curvas do método da segunda derivada com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M), para diferentes valores de V_{DS} e para outros ISFETs estudados, podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.10 – Segunda derivada da curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

O gráfico acima mostra um deslocamento equidistante dos picos máximos entre as curvas com a variação do pH. Este fato implica em diferentes valores de tensão de limiar para cada pH.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de V_T extraídos pelo método da segunda derivada para todos os pHs com $V_{DS} = 0,1V$ e $V_{DS} = 0,2V$ (valores de V_{DS} pequenos) para todos os ISFETs com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

Tabela 4.2 – Valores de V_T obtidos pelo método da segunda derivada utilizando $V_{DS} = 0,1V$ e $0,2V$ nas amostras 131, 150 e 151.

ISFET	VDS (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
131	0,1V	-0,55	-0,49	-0,46	-0,41	-0,33	-0,28	-0,23	-0,19	-0,14	-0,09	51,11
	0,2V	-0,45	-0,37	-0,34	-0,29	-0,22	-0,16	-0,10	-0,07	-0,03	0,03	53,33

ISFET	VDS (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
150	0,1V	-0,60	-0,54	-0,50	-0,46	-0,41	-0,34	-0,30	-0,27	-0,22	-0,16	48,89
	0,2V	-0,50	-0,44	-0,40	-0,34	-0,28	-0,23	-0,18	-0,16	-0,11	-0,04	51,11

ISFET	VDS (V)	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
151	0,1V	-0,27	-0,23	-0,18	-0,14	-0,05	-0,02	0,03	0,06	0,08	0,18	50,00
	0,2V	-0,17	-0,13	-0,06	-0,02	0,06	0,09	0,13	0,19	0,21	0,29	51,11

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram os gráficos de $V_T \times \text{pH}$, respectivamente, para as amostras 131, 150 e 151 com as correspondentes sensibilidades extraídas para cada valor de V_{DS} sendo que os pontos experimentais foram traçados a partir da Tabela 4.2.

Figura 4.11 – Curva $V_T \times \text{pH}$ do ISFET 131.

Figura 4.12 – Curva V_T x pH do ISFET 150.

Figura 4.13 – Curva V_T x pH do ISFET 151.

Estes novos gráficos de sensibilidade confirmam a tendência de um comportamento linear da variação de V_T com o pH, como já observado pelo método da extrapolação linear. Os valores de V_T obtidos pelo método da segunda derivada

estão muito próximos daqueles obtidos pelo método da extrapolação linear com erro inferior a 5%. Assim como no caso anterior, os valores de V_T encontrados diferiram um pouco para cada condição de V_{DS} para uma mesma solução, porém a sensibilidade encontrada foi reproduzível. Os valores situaram-se na faixa de 48,9mV/pH até 53,3mV/pH para o método da segunda derivada, portanto, praticamente idênticos àqueles obtidos pelo método da extrapolação linear.

4.1.3 Método da Corrente de Sublimiar

O método da corrente de sublimiar consiste na extração da tensão de porta (V_{GS}) para um determinado nível de corrente na região de sublimiar. A sensibilidade dos ISFETs para este método, foi obtida através da variação de V_{GS} em função do pH (em mV/pH).

Para o gráfico da corrente de sublimiar, foi apenas alterada a escala do eixo I_{DS} de linear para escala logarítmica. A seguir são mostradas as curvas de $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$, para cada ISFET estudado (131, 150 e 151), (Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, respectivamente) para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura 4.14 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 131.

Figura 4.15 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 150.

Figura 4.16 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ do ISFET 151.

Na curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ foram considerados quatro diferentes níveis de corrente ($1E-4A$, $1E-5A$, $1E-6A$ e $1E-7A$). Por fim, para cada pH, um valor de V_{GS} foi extraído em cada um dos níveis de corrente adotados.

A Figura 4.17 ilustra a aplicação do método da corrente de sublimar, tomando como exemplo a curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ no ISFET 131 utilizando o eletrólito de $pH = 1$.

Figura 4.17 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ do ISFET 131, que ilustra a aplicação do método da corrente de sublimiar na solução de pH = 1.

Inicialmente, analisamos a curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M) (Figura 4.18). As demais curvas do método da corrente de sublimiar com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M), para diferentes valores de V_{DS} e para outros ISFETs estudados, podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.18 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ do ISFET 131.

Assim como demonstrado anteriormente, o deslocamento da curva com o pH é evidente pela Figura 4.18 também na região de sublimiar. Esse deslocamento, neste caso, implica numa mudança da tensão de porta (V_{GS}) extraída para diferentes pHs em um mesmo nível de corrente adotado na região de sublimiar.

Este método se diferencia dos anteriores não só pela extração da tensão de porta ao invés da tensão de limiar, como também pelo fato de ser válido para valores de V_{DS} substancialmente maiores.

A seguir, são mostrados na Tabela 4.3 os dados dos ISFETs referentes a este método, para diversas condições de V_{DS} e adotando os quatro níveis de corrente de sublimiar identificados anteriormente.

Tabela 4.3 – Valores de V_{GS} obtidos pelo método da corrente de sublimar utilizando $I_{DS} = 1E-7A$, $1E-6A$, $1E-5A$ e $1E-4A$ nas amostras 131, 150 e 151.

ISFET 131 VDS = 0,1V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,95	-0,89	-0,86	-0,80	-0,73	-0,67	-0,63	-0,58	-0,54	-0,48	52,22
	1E-06	-0,78	-0,72	-0,68	-0,63	-0,56	-0,50	-0,46	-0,41	-0,37	-0,31	52,22
	1E-05	-0,54	-0,47	-0,44	-0,39	-0,32	-0,26	-0,22	-0,17	-0,13	-0,07	52,22
	1E-04	0,14	0,20	0,24	0,29	0,36	0,42	0,46	0,51	0,55	0,61	52,22

ISFET 131 VDS = 0,2V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,96	-0,90	-0,86	-0,81	-0,73	-0,68	-0,63	-0,58	-0,54	-0,48	53,33
	1E-06	-0,79	-0,73	-0,69	-0,64	-0,56	-0,51	-0,46	-0,42	-0,37	-0,31	53,33
	1E-05	-0,56	-0,51	-0,47	-0,41	-0,34	-0,28	-0,24	-0,19	-0,15	-0,09	52,22
	1E-04	-0,10	-0,04	0,00	0,06	0,13	0,18	0,23	0,27	0,32	0,37	52,22

ISFET 131 VDS = 1,5V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,98	-0,92	-0,87	-0,83	-0,76	-0,71	-0,66	-0,62	-0,56	-0,52	51,11
	1E-06	-0,80	-0,74	-0,69	-0,65	-0,58	-0,53	-0,48	-0,44	-0,39	-0,34	51,11
	1E-05	-0,58	-0,52	-0,47	-0,43	-0,36	-0,31	-0,26	-0,22	-0,17	-0,12	51,11
	1E-04	-0,18	-0,12	-0,07	-0,03	0,04	0,09	0,14	0,18	0,23	0,28	51,11

ISFET 150 VDS = 0,1V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,91	-0,85	-0,81	-0,76	-0,70	-0,65	-0,60	-0,58	-0,53	-0,47	48,89
	1E-06	-0,77	-0,71	-0,66	-0,62	-0,55	-0,50	-0,46	-0,43	-0,38	-0,33	48,89
	1E-05	-0,57	-0,51	-0,46	-0,42	-0,35	-0,30	-0,26	-0,23	-0,18	-0,13	48,89
	1E-04	0,08	0,14	0,19	0,23	0,29	0,34	0,39	0,41	0,47	0,52	48,89

ISFET 150 VDS = 0,2V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,92	-0,86	-0,81	-0,77	-0,71	-0,66	-0,61	-0,58	-0,53	-0,47	50,00
	1E-06	-0,78	-0,71	-0,67	-0,62	-0,56	-0,51	-0,46	-0,43	-0,38	-0,33	50,00
	1E-05	-0,59	-0,52	-0,48	-0,43	-0,37	-0,32	-0,27	-0,24	-0,19	-0,14	50,00
	1E-04	-0,16	-0,10	-0,05	0,00	0,06	0,11	0,15	0,18	0,24	0,29	50,00

ISFET 150 VDS = 1,5V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,92	-0,87	-0,81	-0,77	-0,70	-0,66	-0,61	-0,59	-0,53	-0,49	47,78
	1E-06	-0,77	-0,72	-0,66	-0,63	-0,55	-0,51	-0,47	-0,44	-0,39	-0,34	47,78
	1E-05	-0,58	-0,53	-0,48	-0,44	-0,36	-0,32	-0,28	-0,25	-0,20	-0,16	46,67
	1E-04	-0,21	-0,16	-0,10	-0,07	0,01	0,05	0,09	0,12	0,18	0,22	47,78

ISFET 151 VDS = 0,1V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,60	-0,55	-0,51	-0,46	-0,38	-0,34	-0,29	-0,27	-0,25	-0,15	50,00
	1E-06	-0,44	-0,40	-0,35	-0,31	-0,23	-0,19	-0,14	-0,11	-0,09	0,00	48,89
	1E-05	-0,24	-0,19	-0,15	-0,10	-0,02	0,02	0,06	0,09	0,12	0,21	50,00
	1E-04	0,41	0,46	0,50	0,55	0,63	0,67	0,71	0,74	0,77	0,86	50,00

ISFET 151 VDS = 0,2V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,60	-0,55	-0,51	-0,46	-0,38	-0,34	-0,30	-0,26	-0,23	-0,15	50,00
	1E-06	-0,45	-0,40	-0,36	-0,31	-0,23	-0,19	-0,15	-0,11	-0,07	0,00	50,00
	1E-05	-0,26	-0,21	-0,16	-0,11	-0,04	0,00	0,05	0,08	0,12	0,19	50,00
	1E-04	0,18	0,22	0,27	0,32	0,40	0,44	0,48	0,52	0,56	0,63	50,00

ISFET 151 VDS = 1,5V	Nível de IDS	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	Sensibilidade (mV/pH)
	1E-07	-0,62	-0,56	-0,51	-0,47	-0,39	-0,35	-0,31	-0,29	-0,22	-0,17	50,00
	1E-06	-0,46	-0,41	-0,35	-0,31	-0,24	-0,20	-0,15	-0,14	-0,06	-0,01	50,00
	1E-05	-0,27	-0,22	-0,16	-0,12	-0,05	-0,01	0,04	0,05	0,13	0,18	50,00
	1E-04	0,11	0,16	0,21	0,26	0,33	0,37	0,41	0,43	0,51	0,55	48,89

A partir da Tabela 4.3, temos a seguir os gráficos de V_{GS} em função do pH em todas as condições de polarização de V_{DS} para todos os níveis de corrente adotados. Os gráficos a seguir também apresentam as faixas de sensibilidade obtidas dos ISFETs 131, 150 e 151 (Figuras 4.19, 4.20 e 4.21).

Figura 4.19 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 131.

Figura 4.20 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 150.

Figura 4.21 – Curva V_{GS} x pH para $V_{DS} = 0,1V$; $0,2V$ e $1,5V$ em todos os níveis de corrente de sublimar para ISFET 151.

Assim como foi verificado para os métodos anteriores, o método da corrente de sublimar confirma a tendência de um comportamento linear da variação do parâmetro de extração (V_{GS} , no caso) com o pH.

Além da diferença do parâmetro de extração (V_{GS} ao invés de V_T), este método mostrou-se independente da polarização entre fonte e dreno (V_{DS}). O método da corrente de sublimiar foi eficaz para todas as condições de V_{DS} analisadas incluindo o valor mais elevado de 1,5V. Como resultado, os valores de sensibilidade obtidos variaram desde 46,7mV/pH até 53,3mV/pH, faixa essa compatível com os valores típicos reportados na literatura.

Convém destacar que estes valores de sensibilidade foram obtidos para uma ampla faixa de corrente de sublimiar testada. Esta independência com o nível de corrente torna o método interessante perante as análises anteriores baseadas na extração da tensão de limiar.

Para os níveis de corrente 1E-5, 1E-6 e 1E-7, os valores de V_{GS} extraídos para um mesmo ISFET, em condições distintas de V_{DS} , apresentaram um comportamento com o pH semelhante ao da tensão de limiar. Por outro lado, ao contrário dos demais, os valores de V_{GS} para o nível de corrente 1E-4 correspondem aproximadamente aos valores de V_T do ISFET.

Através dos três métodos apresentados, obtivemos a sensibilidade dos ISFETs em função do pH de um eletrólito. Independentemente do parâmetro de análise extraído dos ISFETs (seja ele V_T ou V_{GS}), os valores de sensibilidade foram semelhantes entre si. Os valores obtidos muito próximos à 50,0mV/pH, obtida pelos métodos analisados, estão dentro do esperado para estes ISFETs com membrana sensível de SiO_2/Si_3N_4 (MATSO; ESASHI, 1981; BOUSSE; MOSTARSHED, 1994; BOUSSE; VAN DER VLEKKERT; DE ROOIJ, 1990).

A Figura 4.22 a seguir compara os valores de sensibilidade entre os três métodos para todos os ISFETs com $V_{DS} = 0,1V$ para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura 4.22 – Curva de comparação das sensibilidade V_T e V_{GS} x pH entre todos os métodos estudados para $V_{DS} = 0,1V$ em todos os ISFETs com eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

Através deste gráfico comparativo, observamos que a sensibilidade se mostrou repetitiva para todos os ISFETs estudados.

4.1.4 Análise Transitória do ISFET

Uma característica de grande importância em qualquer dispositivo é a confiabilidade de suas respostas. É interessante conhecer os fatores que causam variação ou influenciam no seu desempenho. Dentre destes fatores importantes, está o tempo de resposta.

É interessante saber se há alguma variação elétrica provocada pelo tempo de permanência do ISFET na solução altera esse comportamento.

Na Figura 4.23 é mostrada a curva I_{DS} x V_{GS} para quatro diferentes valores de pH (1, 4, 7 e 10) com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência de

Ag/AgCl em KCl (3M). Foram medidos três diferentes tempos de permanência do ISFET nas soluções de medição (30 segundos, 3 minutos e 10 minutos).

Figura 4.23 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

Independentemente da tensão V_{DS} aplicada e do ISFET analisado, as respostas resultaram repetitivas independentemente da solução de pH utilizada, o tempo de permanência do ISFET na solução de medição não variou a resposta elétrica do dispositivo para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M). As curvas para os diferentes tempos de permanência ficam praticamente sobrepostas, indicando independência com relação a esse parâmetro. A sobreposição das curvas indica também uma ótima estabilidade das medições proporcionada pelo eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

4.2 Resultados com pseudoeletrodos (fios de Pt, Ag e Au)

Através do equipamento HP 4156C, obtivemos as curvas $I_{DS} \times V_{GS}$ para cada V_{DS} fixo, de maneira similar ao realizado com o eletrodo de Ag/AgCl. A seguir, são mostradas as curvas e as análises referentes a cada um destes materiais.

4.2.1 Análise do pseudoeletrodo de Pt

Inicialmente, vamos analisar a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt conforme mostrado na Figura 4.24. As curvas para os demais valores de V_{DS} e para os ISFETs 150 e 151 podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.24 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Analisando o gráfico da Figura 4.24, observamos uma sensibilidade para as soluções de pH = 1, pH = 2 e pH = 3. A sensibilidade entre as soluções de pH = 3 e pH = 4 mostrou-se maior que as demais. E por fim, do pH = 4 em diante, não se observou sensibilidade entre as soluções, isto é, as curvas ficaram sobrepostas independentemente da solução medida, as curvas foram bem semelhantes apresentando pouquíssima variação entre elas.

Portanto, o pseudoeletrodo de Pt se mostrou sensível em região ácida (de pH = 1 até pH = 3) com uma maior sensibilidade do pH = 3 até o pH = 4.

Na Figura 4.25 a seguir, é apresentado o gráfico de sensibilidade dos ISFETs em região ácida com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Pt.

Figura 4.25 – Curva de sensibilidade em função do pH com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Pt em região ácida.

Na Figura 4.25 é visível que a sensibilidade se mantém quase que a mesma para os primeiros pHs (aproximadamente 40mV/pH em média considerando a faixa entre o pH = 1 e o pH = 2) e salta entre as soluções de pH = 3 e pH = 4 (para cerca de 84mV/pH), perdendo qualquer sensibilidade daí em diante. O gráfico de

sensibilidade para $V_{DS} = 0,2V$ para o pseudoeletrodo de Pt pode ser visto no Apêndice B e apresenta comportamento muito semelhante àquele apresentado na Figura 4.25.

A Tabela 4.4, mostra a média de sensibilidade em região ácida para todos os ISFETs com $V_{DS} = 0,1V$ e $V_{DS} = 0,2V$ para o pseudoeletrodo de Pt.

Tabela 4.4 – Sensibilidade em região ácida com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo de Pt.

Pseudoeletrodo de Pt			
ISFET	V_{DS} (V)	Sensibilidade (mV/pH)	
		pH1 - pH3	pH3 - pH4
131	0,1	41,40	84,26
	0,2	39,72	84,81
150	0,1	21,76	74,19
	0,2	20,55	77,19
151	0,1	34,83	69,35
	0,2	32,06	71,98

Da Tabela 4.4, podemos observar que a sensibilidade é razoavelmente estável para pH na faixa de 3 a 4 (< 14%).

Finalmente, uma análise transitória dos ISFETs para o pseudoeletrodo de Pt se mostra interessante para constatar a variação das respostas em uma condição fixa. Então, é apresentada na Figura 4.26 a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para quatro diferentes valores de pH (1, 4, 7 e 10) com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt. Assim como foi feito inicialmente, foram medidos três diferentes tempos de permanência do ISFET nas soluções de medição (30 segundos, 3 minutos e 10 minutos).

Figura 4.26 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Pt.

Nesta análise, pudemos verificar que as curvas de um mesmo pH para diferentes tempos de permanência resultaram praticamente sobrepostos.

A pequena faixa de variação das curvas para cada pH está dentro da faixa de erro da medida de V_T (1ª casa depois da vírgula).

4.2.2 Análise do pseudoeletrodo de Ag

Assim como para o caso da Pt, tomamos como base a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131, desta vez para o pseudoeletrodo de Ag, Figura 4.27. As curvas para os demais valores de V_{DS} e para os ISFETs 150 e 151 podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.27 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

De acordo com o gráfico da Figura 4.27, observamos uma boa sensibilidade para as três primeiras soluções de pH, maior do que a observada para o caso do pseudoeletrodo de Pt. A sensibilidade entre as soluções de pH = 3 e pH = 4 também se mostrou maior que as demais (pH = 1, pH = 2 e pH = 3). Para pH superior a 4, não se observou uma sensibilidade considerável, isto é, as curvas tendem a sobrepor-se.

Portanto, o pseudoeletrodo de Ag se mostrou muito sensível em região ácida (pH de 1 a 3) com uma maior sensibilidade para pH de 3 a 4.

Na Figura 4.28, é apresentado o gráfico de sensibilidade dos ISFETs em região ácida com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Ag.

Figura 4.28 – Curva de sensibilidade em função do pH com $V_{DS} = 0,1V$ para o pseudoeletrodo de Ag.

Neste caso (Figura 4.28), a sensibilidade se mantém quase que a mesma para os primeiros pHs (aproximadamente 87mV/pH em média considerando a faixa entre o pH = 1 e o pH = 3) e aumenta consideravelmente para soluções de pH = 3 e pH = 4 (cerca de 184mV/pH), sendo pouco sensível a partir deste ponto. O gráfico de sensibilidade com $V_{DS} = 0,2V$ para o pseudoeletrodo de Ag pode ser visto no Apêndice B.

A Tabela 4.5, mostra a média de sensibilidade em região ácida para todos os ISFETs com $V_{DS} = 0,1V$ e $V_{DS} = 0,2V$ para o pseudoeletrodo de Ag.

Tabela 4.5 – Sensibilidade em região ácida com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo Ag.

Pseudoeletrodo de Ag			
ISFET	V_{DS} (V)	Sensibilidade (mV/pH)	
		pH1 - pH3	pH3 - pH4
131	0,1	87,05	183,56
	0,2	86,87	184,68
150	0,1	82,79	180,69
	0,2	83,25	174,46
151	0,1	80,83	194,18
	0,2	83,20	186,25

Da Tabela 4.5, observa-se excelente estabilidade da sensibilidade ($\approx 83\text{mV/pH}$) para pH na faixa de 1 a 3 com erro menor do que 6%.

A análise transitória dos ISFETs para o pseudoeletrodo de Ag pode ser vista na Figura 4.29. Esta curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para quatro diferentes valores de pH (1, 4, 7 e 10) com $V_{DS} = 0,1\text{V}$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag seguiu as mesmas condições das análises anteriores.

Figura 4.29 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Ag.

Pudemos verificar novamente que as curvas de um mesmo pH para diferentes tempos de permanência resultaram praticamente sobrepostas sendo que o erro para V_T está na segunda casa depois da vírgula.

4.2.3 Análise do pseudoeletrodo de Au

A Figura 4.30 a seguir apresenta a curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au. As curvas para os demais valores de V_{DS} e para os ISFETs 150 e 151 podem ser vistas no Apêndice B.

Figura 4.30 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

De acordo com a curva mostrada, pudemos ver que o pseudoeletrodo de Au teve um comportamento semelhante ao eletrodo de Ag/AgCl em KCl (3M) porém

com menor sensibilidade. As curvas referentes a cada pH ficaram em ordem e razoavelmente eqüidistantes entre si.

Portanto, o pseudoeletrodo de Au se mostrou sensível ao longo de toda a região de análise ($\text{pH} = 1$ a $\text{pH} = 10$) com uma menor sensibilidade geral se comparado com o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M).

A seguir, é mostrado o gráfico de sensibilidade dos ISFETs com $V_{\text{DS}} = 0,1\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Au, Figura 4.31.

Figura 4.31 – Curva de sensibilidade $V_T \times \text{pH}$ com $V_{\text{DS}} = 0,1\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Au.

Através do gráfico, observamos que a variação da tensão de limiar se mantém linear com a variação de pH ao longo de toda a região de análise (com uma sensibilidade de aproximadamente 34mV/pH), sendo ligeiramente inferior àquela verificada para o eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl (3M). O gráfico de sensibilidade com $V_{\text{DS}} = 0,2\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Au com comportamento semelhante pode ser visto no Apêndice B.

A Tabela 4.6, mostra a média de sensibilidade para todos os ISFETs com $V_{\text{DS}} = 0,1\text{V}$ e $V_{\text{DS}} = 0,2\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Au.

Tabela 4.6 – Sensibilidade $V_T \times \text{pH}$ com todas as condições de V_{DS} para todos os ISFETs com pseudoeletrodo de Au.

Pseudoeletrodo de Au		
ISFET	V_{DS} (V)	Sensibilidade (mV/pH)
		pH1 - pH10
131	0,1	32,90
	0,2	32,39
150	0,1	34,35
	0,2	33,02
151	0,1	32,53
	0,2	32,77

Por fim, foi feita uma análise transitória dos ISFETs para o pseudoeletrodo de Au, Figura 4.32. Esta curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para quatro diferentes valores de pH (1, 4, 7 e 10) com $V_{DS} = 0,1\text{V}$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au seguiu as mesmas condições já apresentadas.

Figura 4.32 – Análise transitória do ISFET 131 com $V_{DS} = 0,1\text{V}$ para o pseudoeletrodo de Au.

Mais uma vez, verificamos que as curvas de um mesmo pH para diferentes tempos de permanência ficam ligeiramente distintas, concentrando-se em uma estreita faixa. Essa pequena diferença que pode ser atribuída à baixa estabilidade

proporcionada pelo fio de Au, pôde ser vista em todos os casos onde foram utilizados fios como pseudoelétrodos de referência.

A padronização dos tempos durante a medição é a melhor maneira de amenizar esta imprecisão apresentada nestes casos com fios fazendo o papel de pseudoelétrodos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Podemos concluir que a caracterização elétrica dos ISFETs com estrutura Si/SiO₂/Si₃N₄ fornecidos pelo Centro Nacional de Microeletrônica (CNM) para medições de pH foi realizada com êxito. Os três métodos apresentaram resultados semelhantes utilizando o eletrodo de referência padrão de Ag/AgCl, com resultados de sensibilidade entre 46,7mV/pH e 53,3mV/pH. Os ISFETs se mostraram confiáveis, com respostas rápidas e independentes do tempo de permanência em solução.

Com relação ao estudo de outros eletrodos de referência, os pseudoeletrodos de Pt e Ag se mostraram adequados se utilizados para pH na faixa de 1 a 3. A sensibilidade para o pseudoeletrodo de Pt em meio ácido variou entre 20,6mV/pH e 41,4mV/pH atingindo até 84,8mV/pH para pH próximo de 3. Já para o pseudoeletrodo de Ag, a sensibilidade em meio ácido variou entre 80,8mV/pH e 87,1mV/pH atingindo até 194,2mV/pH para pH próximo de 3. O pseudoeletrodo de Au manteve o mesmo comportamento linear, ao longo de toda a faixa de pH estudada (1 a 10), porém com uma sensibilidade inferior na faixa de 32,4mV/pH e 34,4mV/pH.

5.2 Trabalhos futuros

Visando uma futura integração num mesmo CI do ISFET e o pseudoeletrodo de referência, propomos o desenvolvimento de um encapsulamento para o ISFET e o pseudoeletrodo utilizando vitro-cerâmicas (LTCC) como mostrado no Apêndice C.

Futuramente, pretendemos estudar a construção num mesmo encapsulamento LTCC, de ISFET e pseudoeletrodo de referência num mesmo CI, com o intuito de simplificar o sistema de medição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIYAMA, T.; UJIHIRA, Y.; OKABE, Y.; SUGANO, T.; NIKI, E. **Ion-sensitive field-effect transistors with inorganic gate oxide for pH sensing.** IEEE Trans. Electron Devices, 1982. p. 1936-1941.

ARTIGAS, J.; BELTRAN, A.; JIMÉNEZ, C.; BALDI, A.; MAS, R.; DOMÍNGUEZ, C.; ALONSO, J. **Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis.** Computers and Electronics in Agriculture, 2001. p. 281-293.

BERGVELD, P. **Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements.** IEEE Trans. Biomed. Eng., 1970a. p. 70-71.

BERGVELD, P. IEEE Trans. Bio-Med. Eng., 1970b. 70 p.

BERGVELD, P. **The impact of MOSFET-based sensors.** Sensors and Actuators, 1985. p. 109-127.

BERGVELD, P. **Sensors for biomedical applications.** Sensors and Actuators, 1986. p. 165-179.

BERGVELD, P. **Thirty years of isfetology:** What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. Sensors and Actuators, 2003a. p. 1-20.

BERGVELD, P. **ISFET, theory and practice.** Toronto, Canada: IEEE Sensor Conference Toronto, 2003b.

BOUSSE, L.; VAN DER VLEKKERT, H. H.; DE ROOIJ, N. F. **Hysteresis in Al_2O_3 -gate ISFETs.** Sensors and Actuators, 1990. p. 103-110.

BOUSSE, L.; MOSTARSHED, S. **Comparison of the hysteresis of Ta_2O_5 and Si_3N_4 pH-sensing insulator.** Sensors and Actuators, 1994. p. 157-164.

BOYER, P. T.; BENYAHIA, A.; SANT, W.; GOUZY, M. L. P.; LAUNAY, J.; MARTINEZ, A. **Modelling of urea-EnFETs for haemodialysis applications.** Sensors and Actuators, 2008.

BRATOV, A.; ABRAMOVA, N.; DOMÍNGUEZ, C. **Investigation of chloride sensitive ISFETs with different membrane compositions suitable for medical applications.** Analytica Chimica Acta, 2004. p. 99-106.

CANÉ, C.; GRÀCIA, I.; MERLOS, E. A. **Microtechnologies for pH ISFET chemical sensors.** Microelectronics Journal, 1997. p. 389-405.

CASANS, S.; MUÑOZ, D. R.; NAVARRO, A. E.; SALAZAR, A. **ISFET drawbacks minimization using a novel electronic compensation.** Sensors and Actuators, 2004. p. 42-49.

CASTELLARNAU, M.; ZINE, N.; BAUSELLS, J.; MADRID, C.; JUÁREZ, A.; SAMITIER, J.; ERRACHID, A. **Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors.** Sensors and Actuators, 2007. p. 615-620.

CASTELLARNAU, M.; ZINE, N.; BAUSELLS, J.; MADRID, C.; JUÁREZ, A.; SAMITIER, J.; ERRACHID, A. **ISFET-based biosensor to monitor sugar metabolism in bacteria.** Materials Science and Engineering, 2008. p. 680-685.

CARDOSO, J. L. **Desenvolvimento de sistemas portáteis de monitoramento eletroquímico.** 2007. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CARR, W. N.; MIZE, J. P. **MOS/LSI design and application.** McGraw-Hill Book Co., 1972. p. 29-60.

CHANG, L. B.; KO, H. H.; LEE, Y. L.; LAI, C. S.; WANG, C. Y. **The electrical and pH-sensitive characteristics of thermal Gd₂O₃/SiO₂-stacked oxide capacitors.** Journal of Electrochemical Society, 2006. p. 330-332.

CHEN, Y.; JAN, S.; CHOU, J. **Temperature effects on the characteristics of hydrogen ion-sensitive field-effect transistors with sol-gel-derived lead titanate gates.** *Analytica Chimica Acta*, 2004. p. 43-48.

CHIANG, J.; JAN, S.; CHOU, J.; CHEN, Y. **Study on the temperature effect, hysteresis and drift of pH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide.** *Sensors and Actuators*, 2001. p. 624-628.

CHIN, Y.; CHOU, J.; SUN, T.; LIAO, H.; CHUNG, W.; HSIUNG, S. **A novel SnO₂/Al discrete gate ISFET pH sensor with CMOS standard process.** *Sensors and Actuators*, 2001a. p. 36-42.

CHIN, Y.; CHOU, J.; SUN, T.; CHUNG, W.; HSIUNG, S. **A novel pH sensitive ISFET with on chip temperature sensing using CMOS standard process.** *Sensors and Actuators*, 2001b. p. 582-593.

CHOU, J.; CHIANG, J. **Ion sensitive field effect transistor with amorphous tungsten trioxide gate for pH sensing.** *Sensors and Actuators*, 2000. p. 81-87.

CHOU, J. WANG, Y.; LIN, J. **Temperature effect of a-Si:H pH-ISFET.** *Sensors and Actuators*, 2000. p. 92-96.

CHOU, J.; WANG, Y. **Temperature Characteristics of a-Si:H Gate ISFET.** *Materials Chemistry and Physics*, 2001. p. 107-111.

CHOU, J.; WENG, C. **Sensitivity and hysteresis effect in Al₂O₃ gate pH-ISFET.** *Materials Chemistry and Physics*, 2001. p. 120-124.

CHOU, J.; WENG, C.; TSAI, H. **Study on the temperature effects of Al₂O₃ gate pH-ISFET.** *Sensors and Actuators*, 2002. p. 152-157.

CHOU, J.; LIAO, L. P. **Study on pH at the point of zero charge of TiO₂ pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method.** *Thin Solid Films*, 2005. p. 157-161.

CHUNG, W.; YANG, C.; WANG, Y.; CHAN, Y.; TORBICZ, W.; PIJANOWSKA, D. G.; **A signal processing ASIC for ISFET-based chemical sensors.** Microelectronics Journal, 2004. p. 667-675.

CHUNG, W.; LIN, Y.; PIJANOWSKA, D. G.; YANG, C.; WANG, M.; KRZYSKOW, A.; TORBICZ, W. **New ISFET interface circuit design with temperature compensation.** Microelectronics Journal, 2006. p. 1105-1114.

CHUNG, W.; YANG, C.; PIJANOWSKA, D. G.; GRABIEC, P. B.; TORBICZ, W. **ISFET performance enhancement by using the improved circuit techniques.** Sensors and Actuators, 2006. p. 555-562.

COHEN, R. M.; HUBER, R. J.; JANATA, J.; URE, R. W.; MOSS, S. D. **A study of insulator materials used in ISFET gates.** Thin solid Films, 1978. p. 169-173.

CONDE, A. O.; SÁNCHEZ, F. J. G.; LIOU, J. J.; CERDEIRA, A.; ESTRADA, M.; YUE, Y. **A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods.** Microelectronics Reliability, 2002. p. 583-596.

DENISENKO, A.; JAMOMMAM, G.; EL-HAJJ, H.; KOHN, E. **pH sensor on O-terminated diamond using boron-doped channel.** Diamond and Related Materials, 2007. p. 905-910.

DIPALO, M.; PIETZKA, C.; DENISENKO, A.; EL-HAJJ, H.; KOHN, E. **O-terminated nano-diamond ISFET for applications in harsh environment.** Diamond and Related Materials, 2008.

ERRACHID, A.; IVORRA, A.; AGUILÓ, J.; VILLA, R.; ZINE, N.; BAUSELLS, J. **New technology for multi-sensor silicon needles for biomedical applications.** Sensors and Actuators, 2001. p. 279-284.

GALSTER, H. **pH Measurements.** VCH, 1991.

GARDNER, J. W. **Microsensors – Principles and Applications**. Ed. John Wiley e Sons, 1994.

GRAVESEN, P. **Microfluidics**. Journal of Micromechanical Microengineers, 1993. p. 168-182.

GROVE, A. S. **Physics and technology of semiconductor devices**. New York, NY: John Wiley e Sons, 1967.

HAGENMULLER, P. **Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors**. Bordeaux, France: Universite Bordeaux, 1986.

HAJJI, B.; BOYER, P. T.; LAUNAY, J.; DO CONTO, T.; MARTINEZ, A. **pH, pK and pNa detection properties of SiO₂/Si₃N₄ ISFET chemical sensors**. Microelectronics Reliability, 2000. p. 783-786.

HAMMOND, P. A.; CUMMING, D. R. S. **Performance and system-on-chip integration of an unmodified CMOS ISFET**. Sensors and Actuators, 2005. p. 254-258.

HUANG, I. Y.; HUANG, R. S. **Fabrication and characterization of a new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors**. Thin Solid Films, 2002. p. 255-261.

ISHIJI, T.; TAKAHASHI, K. **Selective detection of acetylene gas extracted from isolation oil by an electrochemical sensor using a gold electrode**. Journal of Applied Electrochemistry, 1993. p. 771-774.

JAKOBSON, C. G.; FEINSOD, M.; NEMIROVSKY, Y. **Low frequency noise and drift in Ion Sensitive Field Effect Transistors**. Sensors and Actuators, 2000. p. 134-139.

JAN, S.; CHIANG, J.; CHEN, Y.; CHOU, J.; CHENG, C. **Characteristics of the hydrogen ion-sensitive field effect transistors with sol-gel-derived lead titanate gate**. Analytica Chimica Acta, 2002. p. 205-216.

JAN, S.; CHEN, Y.; CHOU, J. **Effect of Mg^{2+} -dopant on the characteristics of lead titanate sensing membrane for ion-sensitive field-effect transistors.** Sensors and Actuators, 2005. p. 883-887.

JANICKI, M.; DANIEL, M.; SZERMER, M.; NAPIERALSKI, A. **Ion sensitive field effect transistor modelling for multidomain simulation purposes.** Microelectronics Journal, 2004. p. 831-840.

JIMÉNEZ, C.; DOMÍNGUEZ, C.; FUENTES, O. A.; LASTRES, A.; VALDÉS, E. **Sensores y Microsistemas:** Microsensores de estado sólido tipo ISFET. Cyted, 2006. 2 v.

KATSUBE, T.; LAUKS, I.; ZEMEL, J. N. **pH-sensitive sputtered iridium oxide films.** Sensors and Actuators, 1982. p. 399-410.

KEELER, R. **Co-fired ceramic multilayers: when reliability counts.** 1987. 70 p.

LAI, C. S.; YANG, C. M.; LU, T. F. **pH sensitivity improvement on 8nm thick hafnium oxide by post deposition annealing.** Electrochemical Solid State Letters, 2006. p. 90-92.

LEE, C. H.; SEO, H.; LEE, Y. C.; CHO, B. W.; JEONG, H.; SOHN, B. K. **All solid type ISFET glucose sensor with fast response and high sensitivity characteristics.** Sensors and Actuators, 2000. p. 37-41.

LIAO, H.; CHOU, J.; CHUNG, W.; SUN, T.; HSIUNG, S. **Study of amorphous tin oxide thin films for ISFET applications.** Sensors and Actuators, 1998. p. 104-109.

LINDMAYER, J.; WRIGLEY, C. Y. **Fundamentals of semiconductor devices.** Princeton, NJ: D. Van Nostrand Company, 1966.

LUNDSTROM, I.; SHIVARAMAN, S.; SVENSSON, C.; LUNDKVIST, L. **Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor.** Appl. Phys. Lett., 1975. p. 55-57.

MADOU, M. J.; MORRISON, S. R. **Chemical sensing with solid state devices.** Academic Press Inc., 1989.

MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B. **Caracterização Elétrica de Tecnologia de Dispositivos MOS.** Ed. Thomson, 2003.

MARTINOIA, S.; LORENZELLI, L.; MASSOBRIO, G.; CONCI, P.; LUI, A. **Temperature effects on the ISFET behaviour: simulations and measurements.** Sensors and Actuators, 1998. p. 60-68.

MARTINOIA, S.; MASSOBRIO, G.; LORENZELLI, L. **Modeling ISFET microsensor and ISFET-based microsystems: a review.** Sensors and Actuators, 2005. p. 14-27.

MATSO, T.; ESASHI, M. **Method of ISFET fabrication.** Sensors and Actuators, 1981. p. 77-96.

MERLOS, A.; ESTEVE, J.; ACERO, M. C.; CANÉ, C.; BAUSELLS, J. **Application of nickel electroless plating to the fabrication of low-cost backside contact ISFETs.** Sensors and Actuators, 1995. p. 336-340.

MIDDELHAEK, S.; AUDET, S. A. **Silicon Sensors.** Academic Press, 1989.

MIYAHARA, Y.; TSUKADA, K.; MIYAGI, H. **Urea sensor base on an ammonium ion sensitive field effect transistor.** Sensors and Actuators, 1991. p. 287-293.

MORENO, L.; MERLOS, A.; ABRAMOVA, N.; JIMÉNEZ, C.; BRATOV, A. **Multi-sensor array used as an “electronic tongue” for mineral water analysis.** Sensors and Actuators, 2006. p. 130-134.

MULLER, R. S.; KAMINS, T. I. **Device electronics for integrated circuits.** New York, NY: John Wiley e Sons, 1986.

NICOLLIAN, E. N.; BREWS, J. R. **MOS physis and technology**. New York, NY: John Wiley e Sons, 1982.

NORTON, F. H. **Cerâmica fina, tecnologia e aplicações**. 1988.

OELSSNER, W.; ZOSEL, J.; GUTH, U.; PECHSTEIN, T.; BABEL, W.; CONNERY, J. G.; DEMUTH, C.; GANSEY, M. G.; VERBUG, J. B. **Encapsulation of ISFET sensor chips**. Sensors and Actuators, 2005. p. 104-117.

OLTHUIS, W. **Chemical and physical FET-based sensors or variations on an equation**. Sensors and Actuators, 2005. p. 96-103.

PALMER, E. G.; NEWTON, C. M. **3-D packaging using low-temperature cofired ceramic (LTCC)**. Journal of Microcircuits Electronic Packaging, 1993. p. 279-284.

PAN, T. M.; LIAO, K. M. **Structural properties and sensing characteristics of Y_2O_3 sensing membrane for pH-ISFET**. Sensors and Actuators, 2007. p. 480-485.

PAN, T. M.; LIAO, K. M. **Influence of oxygen content on the structural and sensing characteristics of Y_2O_3 sensing membrane for pH-ISFET**. Sensors and Actuators, 2007. p. 245-251.

PAN, T. M.; LIAO, K. M. **Comparision of structural and sensing characteristics of Pr_2O_3 and $PrTiO_3$ sensing membrane for pH-ISFET application**. Sensors and Actuators, 2008.

PENNEY, W. M.; LAU, L. **MOS integrated circuits**. Van Nostrand Reinhold Co., 1972. p. 53-55.

POGHOSSIAN, A.; LÜTH, H.; SCHULTZE, J. W.; SCHÖNING, M. J. **(Bio-)chemical and physical microsensor arrays using na identical transducer principle**. Electrochimica Acta, 2001a. p. 243-249.

POGHOSSIAN, A.; SCHÖNING, M. J.; SCHROTH, P.; SIMONIS, A.; LÜTH, H. **An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long life time.** Sensors and Actuators, 2001b. p. 519-526.

POGHOSSIAN, A.; SCHULTZE, J. W.; SCHÖNING, M. J. **Application of a (bio-)chemical sensor (ISFET) for the detection of physical parameters in liquids.** Electrochimica Acta, 2003. p. 3289-3297.

PREMANODE, B.; SILAWAN, N.; CHAN, W. P.; TOUMAZOU, C. **A composite ISFET readout circuit employing current feedback.** Sensors and Actuators, 2007. p. 486-490.

PREMANODE, B.; TOUMAZOU, C. **A novel, low power biosensor for real time monitoring of creatinine and urea in peritoneal dialysis.** Sensors and Actuators, 2007. p. 732-735.

REZEK, B.; SHIN, D.; WATANABE, H.; NEBEL, C. E. **Intrinsic hydrogen-terminated diamond as ion-sensitive field effect transistor.** Sensors and Actuators, 2007. p. 596-599.

RUBIO, M. R. G.; VALLEJOS, P. E.; LAGUNA, L. S.; AVILÉS, J. J. S. **Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST).** Sensor and Actuators, 2001. p. 222-241.

SANT, W.; POURCIEL, M.L.; LAUNAY, J.; DO CONTO, T.; MARTINEZ, A.; TEMPLE-BOYER, P. **Development of chemical field effect transistors for the detection of urea.** Sensors and Actuators, 2003. p. 309-314.

SAWADA, K.; SHIMADA, T.; OHSHINA, T.; TAKAO, H.; ISHIDA, M. **Highly sensitive ion sensors using charge transfer technique.** Sensors and Actuators, 2004.

SEIYAMA, T.; FUKI, K.; SHIOKAWA, J.; SUSUKI, S. **Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors.** Fukuoka, Japan: Kodansha Ltd.; Amsterdam: Tokyo and Elsevier, 1983.

SHEPHERD, L.; TOUMAZOU, C. **Weak Inversion ISFETs for ultra-low power biochemical sensing and real-time analysis.** Sensors and Actuators, 2005. p. 468-473.

SHINWARI, M. W.; DEEN, M. J.; LANDHEER, D. **Study of the electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor (ISFET) with applications in biosensor design.** Microelectronics Reliability, 2006.

SIM, S. H.; KANG, C. Y.; CHOI, J. W.; CHOI, H. W.; YOON, Y. J.; YOON, S. J.; KIM, H. J. **A compact lumped-element lowpass filter using low temperature cofired ceramic technology.** Journal of the European Ceramic Society, 2003. p. 2717-2720.

SMITH, R.; HUBER, R.J.; JANATA, J. **Electrostatically protected ion sensitive field effect transistors.** Sensors and Actuators, 1984. p. 127-136.

SOHN, B.; KIM, C. **A new pH-ISFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen.** Sensors and Actuators, 1996. p. 435-440.

SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, **Instrumental Methods in Electrochemistry.** University of Southampton: Ellis Horwood series in physical chemistry, 1985. p. 359-364.

STREETMAN, B. G. **Solid state electronic devices.** Englewood Cliffs, NJ: Prentice Halls, 1995.

SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices.** New York, NY: John Wiley e Sons, 1981.

TERAO, A.; FLANDRE, D.; TAMAYO, E. L.; WIELE, F. V. **Measurement of threshold voltages of Thin-Film Accumulation-Mode SOI MOSFETs.** New York, NY: IEEE Electron Device Letters, 1991. 682 p.

TSUKADA, K.; SEBATA, M.; MIYAHARA, Y.; MIYAGI, H. **Long-life multiple-ISFETs with polymeric gates.** Sensors and Actuators, 1989. p. 329-336.

TSUKADA, K.; MIYAHARA, Y.; SHIBATA, Y.; MIYAGI, H. **Proc. Transducers 91 Conf.** San Francisco, CA, 1991. p. 218-221.

VLASOV, Y.; BRATOV, A.; SIDOROVA, M.; TARANTOV, Y. **Investigation of pH-sensitive ISFETs with oxide and nitride membranes using colloid chemistry methods.** Sensors and Actuators, 1990. p. 357-360.

VLASOV, Y.; BRATOV, A. **Analytical applications of pH-ISFETs.** Sensors and Actuators, 1992. p. 1-6.

WAKIDA, S.; MOCHIZUKI, S.; MAKABE, R.; KAWAHARA, A.; YAMANE, M.; TAKASUKA, S.; HIGASHI, K. **pH-sensitive ISFETs based on titanium nitride and their application to battery monitor.** San Francisco, CA: Proc. Transducers 91, 1991. p. 222-224.

WAKIDA, S.; OIZAKI, T.; YAMANE, M.; HIGASHI, K. **A preliminary application of highly sensitive nitrate ISFETs to acid-rain monitoring.** Sensors and Actuators, 1995. p. 222-224.

WEGENG, S. R. **Chemical System Miniaturization.** American Institute of Chemical Engineers, 1996. p. 25-29.

WOHLTJEN, H. **Chemical microsensors and microinstrumentation.** Anal. Chem., 1984. p. 87A-103A.

WU, C.; CHOU, J.; CHUNG, W.; SUN, T.; HSIUNG, S. **Study on SnO₂/Al/SiO₂/Si ISFET with a metal light shield.** Materials Chemistry and Physics, 2000. p. 153-156.

YIN, L.; CHOU, J.; CHUNG, W.; SUN, T.; HSIUNG, S. **Separate structure extended gate H⁺ ion sensitive field effect transistor on a glass substrate.** Sensors and Actuators, 2000. p. 106-111.

YIN, L.; CHOU, J.; CHUNG, W.; SUN, T.; HSIUNG, S. **Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET.** Materials Chemistry and Physics, 2001. p. 12-16.

YOSHIDA, S.; HARA, N.; SUGIMOTO, K. **Development of a wide range pH sensor based on electrolyte-insulator-semiconductor structure with corrosion-resistant $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ double-oxide thin films.** Journal of Electrochemical Society, 2004. p. 53-58.

YOUNG, S. **Multilayer Ceramic Technologies.** 1986. 403 p.

ZUFFO, J. A. **Dispositivos e circuitos eletrônicos: física e modelamento.** Editora McGraw-Hill do Brasil, 1976.

ZUFFO, J. A. **Compêndio de Microeletrônica: Processos e Tecnologias.** Ed. Guanabara Dois, 1984.

APÊNDICE A – PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO ISFET (CNM)

O processo de fabricação realizado no CNM começa de uma lâmina de silício tipo P, com dopagem 10^{16} cm^{-3} , Figura A.1.

Figura A.1 – Lâmina no início do processo de fabricação.

Feita a limpeza química da lâmina de silício, faz-se à deposição de 800nm de óxido de silício (óxido de campo), Figura A.2.

Figura A.2 – Lâmina após a deposição de óxido de campo.

Após a litografia, o dispositivo se apresenta da seguinte maneira (Figura A.3):

Figura A.3 – Lâmina após a definição do óxido de campo.

É feita, em seguida, uma oxidação térmica de porta ($\text{SiO}_2 = 100\text{nm}$), Figura A.4.

Figura A.4 – Lâmina após a oxidação térmica de porta.

Uma deposição de nitreto de silício é feita na sequência com espessura de 78nm, Figura A.5.

Figura A.5 – Lâmina após a deposição de nitreto de silício.

Após a definição da região ativa, o dispositivo apresenta a estrutura mostrada na Figura A.6.

Figura A.6 – Lâmina após a definição do óxido de porta e do nitreto de silício.

Em seguida, é feita uma implantação iônica de fósforo para obtenção das regiões de fonte e dreno do dispositivo, Figura A.7.

Figura A.7 – Lâmina após a implantação iônica de fósforo para a formação das regiões de fonte e dreno.

Uma nova deposição de oxido é feita antes da deposição de alumínio para abertura dos contatos, Figura A.8.

Figura A.8 – Lâmina após nova oxidação para abertura dos contatos.

Após nova litografia para abertura de contatos, o dispositivo se apresenta da seguinte maneira (Figura A.9):

Figura A.9 – Lâmina após a definição da abertura dos contatos.

O processo segue com a deposição de alumínio para a formação do anel de guarda e dos contatos do ISFET, Figura A.10.

Figura A.10 – Lâmina após a deposição de alumínio para a formação do anel de guarda e dos contatos do ISFET.

Após mais uma litografia, o anel de guarda e os contatos são definidos, Figura A.11.

Figura A.11 – Lâmina após a formação dos contatos e do anel de guarda.

Por fim, uma resina de proteção deixa exposta à região ativa do dispositivo protegendo os contatos, Figura A.12.

Figura A.12 – Lâmina após a colocação da resina protetora.

Neste ponto, o ISFET já está pronto para receber o eletrólito juntamente com o eletrodo de referência para as futuras análises, Figura A.13.

Figura A.13 – ISFET com eletrólito e eletrodo de referência pronto para medição.

APÊNDICE B – CURVAS EXPERIMENTAIS DOS ISFETs

A seguir, são apresentadas as curvas características levantadas para três ISFETs fornecidos pelo CNM – Espanha.

Figura B.1 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.2 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.3 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.4 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.5 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.6 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.7 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.8 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.9 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.10 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.11 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.12 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5V$ para o ISFET 131 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.13 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.14 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2\text{V}$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.15 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5\text{V}$ para o ISFET 150 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.16 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.17 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.18 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 1,5V$ para o ISFET 151 e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl (3M).

Figura B.19 – Curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.20 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.21 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.22 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.23 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.24 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.25 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.26 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.27 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.28 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.29 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.30 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.31 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.32 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.33 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.34 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.35 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.36 – Curva de Sensibilidade x pH em região ácida com $V_{DS} = 0,2V$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Pt.

Figura B.37 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.38 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.39 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.40 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.41 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.42 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.43 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.44 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.45 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.46 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.47 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.48 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.49 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.50 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.51 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.52 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.53 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.54 – Curva de Sensibilidade x pH em região ácida com $V_{DS} = 0,2V$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Ag.

Figura B.55 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.56 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.57 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.58 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.59 – Curva I_{DS} x V_{GS} para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.60 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.61 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.62 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.63 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.64 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.65 – Segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.66 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,1V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.67 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0,2V$ para o ISFET 131 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.68 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.69 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 150 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.70 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.1V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.71 – Curva $\ln(I_{DS}) \times V_{GS}$ com $V_{DS} = 0.2V$ para o ISFET 151 e pseudoeletrodo de Au.

Figura B.72 – Curva de Sensibilidade $V_T \times \text{pH}$ com $V_{DS} = 0,2\text{V}$ para todos os ISFETs e pseudoeletrodo de Au.

APÊNDICE C – ENCAPSULAMENTO LTCC DOS ISFETs

C.1 Introdução

Um meso-sistema vitro-cerâmico (LTCC) pode ser definido como uma microfabricação em multicamadas com potencial capaz de emular a tecnologia de silício e conciliar simultaneamente eletricidade e fluído através de sensores, atuadores, interconexões, controle e processamento de sinais eletrônicos (WEGENG, 1996).

Historicamente, o primeiro aparecimento da tecnologia de cerâmicas foi na China antiga (NORTON, 1988). Muitos dos seus relevantes desenvolvimentos tiveram início nos anos sessenta, quando foi introduzida, na indústria microeletrônica, a tecnologia de filmes finos como método para implementação de pacotes híbridos e, recentemente LTCC e HTCC para multicamadas MCMs (KEELER, 1987).

A tecnologia MEMS conciliou a vantagem de todos os desenvolvimentos microeletrônicos anteriores com novos desafios de fabricação, interfaces de comunicação, dispositivos de interface em meso-escala e inclusive possibilita a fabricação de estruturas tridimensionais usando múltiplas camadas, fazendo com que as fitas de cerâmica LTCC se tornassem uma alternativa interessante para MEMS em meso-escala e microfluídica (GRAVESEN, 1993).

C.2 Tecnologia LTCC

As fitas LTCC são materiais de composição vitro-cerâmica, usualmente alumina (Al_2O_3). Sua composição usual também inclui uma película de vidro atada para processamento à baixa temperatura, além de um veículo orgânico para o controle de viscosidade e laminação das fitas antes da sinterização. Esse compósito de fitas planas apresentam várias espessuras, mais usualmente na faixa de 100 a 400 μm .

Uma das características desta tecnologia LTCC é a possibilidade da fabricação de estruturas tridimensionais usando múltiplas camadas de fitas verdes (PALMER; NEWTON, 1993). Cada camada é fabricada no estado verde com quaisquer características necessárias para as funções da estrutura tridimensional desejada, além de vias, cavidades canais e elementos elétricos internos como capacitores, resistores e interconexões.

A fita LTCC foi concebida como a tecnologia que possui as vantagens tanto do filme fino como da tecnologia HTCC (YOUNG, 1986), como é mostrado na Figura C.1.

Figura C.1 – Comparação das tecnologias de cerâmica híbrida (RUBIO et al., 2001).

A tecnologia de fitas verdes LTCC apresenta excelentes propriedades para fabricação e aplicações MCM, trazendo boa condução, baixas capacitâncias associadas, processos simplificados e alta contagem de camadas. Ela tem sido usada nos últimos 20 anos para aplicações de alta confiabilidade nos campos militar, automotivo, dentre outros. As principais razões para o uso das técnicas de fita LTCC se baseiam na simplicidade de manuseio das fitas LTCC no estado verde, pronta aplicação de métodos de produção em massa, as propriedades termo-físicas podem ser prontamente modificadas, circuitos eletrônicos podem ser integrados, alto número de camadas e técnicas de fabricação relativamente simples, com custo moderado e ambientalmente corretas.

No estado verde, as fitas são facilmente fabricadas, são moles, flexíveis e facilmente dissolvidas. Daí o nome de fitas de cerâmicas verdes. Apenas quando são laminadas e totalmente sinterizadas, tornam-se duras e fortemente rígidas.

C.3 Processo de fabricação do encapsulamento LTCC

Como mencionado nas perspectivas futuras (Capítulo 5.2), podemos propor um encapsulamento com o intuito de acomodar tanto o dispositivo ISFET estudado como também um eletrodo de referência de maneira integrada.

Um certo cuidado deve ser tomado com relação às vias de acesso ao ISFET e ao eletrodo de referência, às entradas e saídas dos fluídos no encapsulamento e à impressão dos contatos dos dois componentes ao meio externo.

Tanto a via de passagem pelo ISFET como a via de integração com o eletrodo de referência devem estar em contato antes da chegada ao dispositivo de medição para que se tenha uma interação das duas soluções (medição e referência) de modo a reproduzir o modelo estudado anteriormente.

Antes do encontro da via de acesso ao ISFET com a via do eletrodo de referência, esta primeira conta com outras duas entradas possibilitando uma possível mistura de soluções de análise dentro do próprio encapsulamento.

O esboço do encapsulamento pode ser visto na Figura C.2 abaixo.

Figura C.2 – Diagrama esquemático do encapsulamento proposto através da tecnologia LTCC.

A seguir, mostramos uma elaboração dos desenhos de cada uma das camadas do encapsulamento, uma vez que a tecnologia LTCC nos proporciona a construção tridimensional através de folhas de vitro-cerâmica com espessuras definidas.

O desenvolvimento dos desenhos de cada uma das camadas do encapsulamento foi feito no programa Autocad 2004, levando-se em consideração a espessura do ISFET (aproximadamente 650µm) e a dimensão interna desejada de cada nível das vias (500µm) para a correta escolha de espessura das folhas vitro-cerâmicas em cada etapa do processo.

Foram feitos três dispositivos por folha, seguindo a seguinte estrutura, figura C.3.

Figura C.3 – Estrutura final do encapsulamento.

Cada etapa, seja ela de construção de um perfil ou de corte na folha vitro-cerâmica, foi feita na CNC. A figura C.4 ilustra os desenhos e os cortes de cada uma das camadas que compõem a estrutura final do encapsulamento.

Figura C.4 – Desenhos no Autocad 2004 das estruturas e dos cortes de cada folha vitro-cerâmica. A) Base B) Encaixe do ISFET C) Canais inferiores D) Canais superiores E) Flanges F) Furos de Entrada e saída G) Corte do ISFET H) Corte do eletrodo de referência I) Corte final de contorno.

O encapsulamento completo é composto por dez folhas de vitro-cerâmica, sendo três folhas de 250 μ m de espessura para a base, uma folha de 150 μ m para o encaixe do ISFET, duas folhas de 250 μ m tanto para os canais inferiores quanto para os superiores, e uma folha de 250 μ m tanto para as flanges como para os furos de entrada e saída.

Definidas as espessuras, garantimos o perfeito encaixe do ISFET (de aproximadamente 650 μ m) através 500 μ m das duas folhas de canais inferiores e 150 μ m de uma folha de encaixe do ISFET, esta última, simplesmente um ajuste.

A espessura interna da via principal (via do ISFET) foi fixa em 1mm, com 500 μ m para cada conjunto de canais (superiores e inferiores) através de duas folhas.

Primeiramente, as dez folhas, que compõem a estrutura completa do encapsulamento, foram divididas em três grupos. Essa separação se deu em razão das etapas de laminação e corte da estrutura para a construção do eletrodo de referência e encaixe do ISFET no encapsulamento.

Foi laminado, então, o primeiro grupo, constituído pelas três folhas de base. Estas foram encaixadas na peça de alinhamento através dos furos localizados nas extremidades de cada uma das folhas.

As camadas individuais foram organizadas na ordem apropriada e alinhadas de forma a ter o rendimento desejado da estrutura (Figura C.5).

Figura C.5 – Peça de alinhamento das camadas de fitas de cerâmica verde (RUBIO et al., 2001)..

Na peça de alinhamento, cada conjunto a ser laminado recebeu uma proteção acima e abaixo das folhas para que não grudassem na peça com o aumento da temperatura. A seguir, o conjunto foi levado à prensa e submetido a uma força de 2 toneladas a uma temperatura de 80°C durante 10 minutos. Este procedimento se repetiu após o conjunto ser rotacionado em 90°C para compensação da textura (orientação preferencial) induzida pelo processo de fabricação (RUBIO et al., 2001).

O segundo grupo, constituído por três folhas, sendo uma do encaixe do ISFET e outras duas dos canais inferiores, respectivamente nessa ordem (de baixo para cima na peça de alinhamento) foi laminado para a construção da primeira parte do canal. Em cima desta estrutura foi impresso, através pasta *Du Pont 6142D*, uma linha de prata para a formação do eletrodo de referência Ag/AgCl da estrutura. Este conjunto passou, então, pelas mesmas condições de laminação descritas anteriormente.

A impressão da linha de prata entre as camadas de canais inferiores e superiores foi propícia para a construção do eletrodo de referência, já que apenas na estrutura de canais superiores temos a via do eletrodo de referência. Assim, após a construção do encapsulamento, uma cloretação através dessa via conclui a formação do eletrodo de referência de Ag/AgCl interno na estrutura.

O último grupo (de quatro folhas) formado por duas folhas de canais superiores e as folhas de flanges e furos de entradas e saídas, respectivamente nessa ordem (de baixo para cima na peça de alinhamento) foi laminado com as mesmas condições descritas para os dois grupos anteriores. Neste grupo de folhas, foi feito, após a laminação, o corte da região do eletrodo de referência para abertura de contato.

Posteriormente ao primeiro corte, este grupo foi laminado junto ao segundo grupo e foi feito o corte de acomodação do ISFET, que passa integralmente pelos dois grupos de folhas já unidos, promovendo, além dessa acomodação, uma abertura de contato para o ISFET, apoiado sobre a base da estrutura, juntamente com o primeiro grupo de folhas.

Após esse corte, a laminação dos últimos grupos com o primeiro é feita, concluindo a construção da estrutura desejada. Um último corte separa as estruturas, feitas em três unidades para cada folha vitro-cerâmica.

Em seguida, é feita a impressão dos contatos, tanto no eletrodo de referência, cobrindo a linha de prata, quanto no ISFET (Figura C.6), através da pasta de prata-paládio *Du Pont 6146*.

Figura C.6 – Estrutura após a impressão dos contatos.

Ao fim, a estrutura final foi levada ao forno onde ocorreu o processo de sinterização do encapsulamento.

Nessa sinterização, em particular, a região aberta onde o ISFET será posicionado ao fim do processo, foi preenchida com uma folha de um material que

resiste à temperatura de sinterização e se desprende facilmente do encapsulamento já sinterizado, garantindo uma perfeita acomodação do ISFET, pois as cerâmicas LTCC encolhem quando submetidas a um processo de sinterização ou aquecimento. Este material em questão, como grãos de areia numa folha de papel, utilizado neste procedimento foi o *Setter Powder Sheet* da *Harmonic's Inc.* Uma formulação nominal LTCC (alumina *Du Pont*) encolhe 12% no eixo x, 15% em z e y se mantém plano (RUBIO et al., 2001). Este encolhimento, uniforme e previsível, foi compensado durante a etapa de desenho do projeto.

Juntamente com a alta temperatura de fusão dos materiais envolvidos na fabricação das fitas LTCC, um processo de sinterização é necessário para converter a fita LTCC num material sólido e denso.

Assumindo grãos esféricos de vidro e alumina (RUBIO et al., 2001), um simples modelo de sinterização é mostrado na Figura C.7.

Figura C.7 – Modelo de sinterização para o sistema de vidro-cerâmica (RUBIO et al., 2001).

Grãos vítreos na temperatura de sinterização estão na fase líquida e os grãos de alumina em estado sólido tornam-se úmidos para compatibilizar tanto com as energias livres na superfície quanto com as forças capilares nos grãos de alumina. Com a queda de temperatura, inicia-se a vitrificação da vitro-cerâmica, tornando-se um material denso (RUBIO et al., 2001).

A Figura C.8 mostra o perfil de temperatura para a sinterização das fitas LTCC. Este perfil apresenta dois patamares. O primeiro é a 350°C onde são

queimados os componentes orgânicos e o segundo, a 850°C, é relacionado ao processo de sinterização viscoso (RUBIO et al., 2001).

Figura C.8 – Perfil de temperatura para sinterização de materiais LTCC (RUBIO et al., 2001).

Após a sinterização, as fitas LTCC tornam-se muito rudes e parcialmente resistentes à junção com o vidro, contudo é possível depositar filmes finos de modo a sinterizá-los juntos a baixa temperatura.

Foi feita, então, a interconexão do ISFET com o contato externo da estrutura do encapsulamento através do processo de wire-bonding. Já para o eletrodo de referência, não foi necessário o uso desta técnica, pois o contato com o meio externo foi feito de maneira direta através da impressão no encapsulamento pela pasta condutiva.

A Figura C.9 mostra as visões superior e lateral da técnica de wire-bonding utilizada na soldagem do ISFET com o encapsulamento de vitro-cerâmica.

Figura C.9 – Visões superior e lateral da técnica de wire-bonding.

Já a Figura C.10 ilustra, numa visão em corte lateral, o contato feito no eletrodo de referência através da pasta de prata coberta pela pasta de prata-paládio, que não precisou da técnica de wire-bonding.

Figura C.10 – Visão lateral do contato do eletrodo de referência.

A cloretação, pelas vias internas do encapsulamento, teve o intuito de finalizar a construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl da estrutura.