VALTEMAR FERNANDES CARDOSO

Integração de Microssensores a Microlaboratórios Autônomos através
de Técnicas de Montagem por Viragem (*Flip-Chip*)

São Paulo
2015

VALTEMAR FERNANDES CARDOSO

Integração de Microssensores a Microlaboratórios Autônomos através
de Técnicas de Montagem por Viragem (*Flip-Chip*)

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de mestre em
Ciências.

São Paulo
2015

VALTEMAR FERNANDES CARDOSO

Integração de Microssensores a Microlaboratórios Autônomos através
de Técnicas de Montagem por Viragem (Flip Chip)

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de mestre em
Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Seabra

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2015.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo na publicação

Cardoso, Valtemar Fernandes

Integração de microssensores a microlaboratórios autônomos através de técnicas de montagem por viragem (*Flip-Chip*) / V.F. Cardoso. -- São Paulo, 2015.

96 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Sensores químicos 2.Eletroquímica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antonio Carlos Seabra que me orientou e auxiliou durante a execução deste trabalho.

A Professora Ana Neilde Rodrigues da Silva que me auxiliou no desenvolvimento dos experimentos químicos e na escrita desta dissertação.

A Doutora Zaira Mendes da Rocha pelas dicas e ajudas com a preparação das estruturas em LTCC.

A Doutora Juliana Lopes Cardoso pela ajuda com a preparação das soluções E-less na etapa de metalização de ouro.

A técnica química, Aymeé Helena Oliveira, que me ajudou diretamente nas atividades práticas desse trabalho.

A Doutora Taeko Yonamine Fukuhara pela preparação das amostras através do FIB e das imagens obtidas no SEM.

Ao meu grande amigo Marcello Ricardo Ordonez que me auxiliou na confecção das estruturas eletrônicas para integração dos sensores.

A Doutora Mariana Pojar de Melo que me auxiliou com o uso dos polímeros testados como material de selagem na integração dos sensores químicos, assim como nas imagens SEM juntamente com o Doutor Adir José Moreira.

Ao meu amigo Jair Pereira de Souza, técnico do LME, que me esclareceu dúvidas sobre materiais para integração dos sensores.

Ao Doutor Mario Ricardo Gongora Rubio pelas aulas de encapsulamento e microssistemas durante a minha primeira graduação e pelas literaturas indicadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Doutor Alain André Quivy, Doutor Fernando Massa Fernandes e ao Doutor Marcel Santos Claro pela ajuda no uso do equipamento para realização do processo de *Stud Ball Bumping*.

A SABESP e FAPESP que deram o suporte financeiro para os materiais usados na execução deste trabalho.

Finalmente, ao Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, à Escola Politécnica e à Universidade de São Paulo pela utilização da infra-estrutura.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a análise de técnicas para a integração de ISFETs (*Ion Selective Field Effect Transistors*), através do método de montagem por viragem (*Flip-chip*) usando pasta de solda livre de chumbo e epóxi condutivo de prata, com o objetivo de permitir sua aplicação em Microssistemas de Análise Total (μ TAS). Para os testes de integração foram construídas estruturas em dois substratos, o FR-4, pelo método de ligação por fios (*wire bonding*), e o LTCC, que pode ser aplicado na construção de μ TAS. Como os terminais de contato do ISFET tem seu acabamento superficial em alumínio não é possível realizar a montagem por viragem utilizando equipamentos SMT, sendo necessários processos intermediários. Dois processos que permitem o uso de equipamentos SMT foram aplicados: a remetalização, onde camadas de níquel e ouro são depositadas sobre o alumínio do terminal de contato, através do banho químico eletrolítico sem eletrodo (*Electroless*), e protuberâncias de solda (*stud* ou *ball bumps*), que são ligadas ao alumínio do terminal de contato pelo processo conhecido como *Stud Ball Bumping* (SBB). Na integração do ISFET foi feita a selagem dos terminais de contato e a abertura de uma janela que permite o contato da área ativa (região de porta) do ISFET com as soluções a serem analisadas. A selagem dos terminais de contato foi feita com o fotoresiste SU-8, e a abertura da área ativa foi feita diretamente sobre os substratos de FR-4 e LTCC. Ambos processos apresentaram soldabilidade com a pasta de solda apresentando ponto de refusão em torno de 250°C, indicando que equipamentos SMT podem ser aplicados na montagem por viragem. Verificou-se que o epóxi condutivo de prata foi curado a 100°C por uma hora e também pode ser aplicado na integração do ISFET. Por fim o SU-8 usado na selagem apresentou uma boa adesão aos substratos de FR-4 e LTCC, sendo curado na mesma etapa térmica da pasta de solda e/ou epóxi condutivo de prata ou após estes processos a 150°C por trinta minutos.

Palavras Chave: ISFET. μ TAS. *Flip-chip*. LTCC. *Electroless*. SSB.

ABSTRACT

In this work is shown the analysis of integration techniques of ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor) through the *Flip-chip* method using lead-free solder paste and silver conductive epoxy, in order to allow its application in Micro Total Analysis System (μ TAS). For integration tests two substrates have been made, the FR-4, as already used in the integration of the ISFET, but assembled through *wire bonding* method, and the LTCC that can be applied in the construction of μ TAS. As the ISFET bonding pads has its surface finish in aluminum is not possible assembly through *flip-chip* method using SMT equipments, requiring intermediate processes. Two process that allow the use of SMT equipment were applied: the remetallization, where nickel and gold layers are deposited on the aluminum bonding pads, through the *Electroless* chemical baths, and stud or ball bumps, which are connected to bonding pads of aluminum by the process known as *Stud Ball Bumping* (SBB). In the ISFET integration should be made a seal in the bonding pads and a window that allows the contact of the active area (gate region) of ISFET with the solutions to be analyzed. The sealing of the bonding pads has been made with the photoresist SU-8 and the window of active area were made directly on the FR-4 and LTCC substrates. Both processes presented the solderability with the solder paste reflowed at 250°C, indicating that SMT equipments may be applied to the assembly through *flip-chip* method, the silver conductive epoxy was cured at 100°C for one hour and can also be applied in ISFET integration. Finally the SU-8 used to sealing have showed a good adherence to the FR-4 and LTCC substrates, being cured in the same thermal step of solder paste and/or silver conductive epoxy or after these processes at 150°C for thirty minutes.

Keywords: ISFET. μ TAS. *Flip-chip*. LTCC. *Electroless*. SSB.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemático do funcionamento de um sensor químico, adaptado de Andreas Hierlemann em Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology.....	7
Figura 2. Relação do potencial de Nernst com a escala de pH para uma temperatura de 20°C, adaptado de Erich K Springer em pH Measurement Guide.....	11
Figura 3. (a) Representação esquemática de um MOSFET e (b) de um ISFET e (c) o circuito básico para compreensão do seu funcionamento.....	13
Figura 4. Circuito amplificador de realimentação negativa usado para medida do valor de pH em função da tensão de saída Vout.....	15
Figura 5. Dispositivo semiconductor preparado com UBM e solder bump para montagem <i>flip-chip</i> , adaptado de Martin Tarr em <i>Flip-chip</i>	21
Figura 6. Técnica SBB para formação do solder bump, adaptado de Suawanna Jittinorasett em <i>UBM Formation on Single Die/Dice for Flip-chip Applications</i> ...	26
Figura 7. Perfil para sinterização do LTCC tipo 951, adaptado de DuPont™.....	28
Figura 8. Comparação entre sistema FIA e SIA, adaptado de Global FIA, Inc.....	30
Figura 9. Microssensor de pH ISFET fabricado pelo CNM. Em sua parte inferior podem ser vistos os terminais de contato para conexão com o sistema de aquisição de medidas, e na parte central está a porta (região ativa) que fica em contato com a solução a ser medida.....	33
Figura 10. Bastão comercial fabricado pelo CNM (a) com ampliação da região onde o ISFET é montado (b) e detalhe dos fios de ouro fazendo a conexão ao substrato de FR4 (c).....	34
Figura 11. Esquemático de como deve ser feita a caracterização do ISFET.....	35
Figura 12. Programa CircuitCAM PCB exibindo o projeto de fabricação de um painel com quinze bastões para a montagem do sensor de pH.....	44
Figura 13. Estêncil para transferência da pasta condutiva usada na impressão das pistas condutivas dos bastões à direita, e equipamento semi-automático ProtoPrint S da LPKF preparado para o processo de impressão.....	47
Figura 14. Estufa OF-02GW da JEIO TECH usada para secagem da pasta de prata aplicada no laminado antes do destaque dos bastões.....	48

Figura 15. Laminado cerâmico formado por três folhas de cerâmica verde 951-AX da DuPont™, após os processos de laminação serigrafia e secagem da pasta condutiva.....	49
Figura 16. Bastões separados do laminado cerâmico através do corte a laser, na parte superior da figura pode ser visto o circuito serigrafado e na parte inferior a abertura para acesso da área ativa do ISFET ao meio externo.....	49
Figura 17. Equipamento SMT modelo DT401-F da Panasonic Factory Solutions Co. Ltd.....	51
Figura 18. Placa de circuito impresso com quatro bastões em LTCC fixos pela fita de Kapton antiestática 5419 da 3M.....	52
Figura 19. Bastões fabricados em LTCC.preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a refusão da pasta de solda e cura do SU-8 simultaneamente, e à direita apenas com a pasta de solda.....	54
Figura 20. Bastões fabricados em FR-4 preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a refusão da pasta de solda e cura do SU-8 e do epóxi de prata simultaneamente, e à direita apenas com a pasta de solda e o epóxi condutivo.....	55
Figura 21. Bastões fabricados em FR-4 preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a cura do SU-8 e do epóxi de prata simultaneamente, e à direita apenas com o epóxi condutivo.....	56
Figura 22. ISFET adaptado no carretel de outro componente para ser usado no alimentador à esquerda e a tela do equipamento com o reconhecimento de imagem do ISFET à direita.....	57
Figura 23. Telas do programa Ersas IIRSoft, à esquerda mostrando a pega do componente e à direita o alinhamento entre o componente e o bastão.....	57
Figura 24. Inspeção elétrica do funcionamento dos ISFETs fabricados na lâmina de silício.....	59
Figura 25. Circuito elétrico aplicado na medição do valor de pH utilizando o ISFET como elemento sensor.....	60
Figura 26. (a) ISFET recoberto com fotorresiste AZ5214E e ampliação da região revelada usando filtro verde para melhorar a identificação dos detalhes, e (b) ISFET recoberto com PDMS não cobrindo a região dos terminais de contato..	62

Figura 27. Etapas da remetalização dos terminais de contato do ISFET, as imagens correspondem aproximadamente a uma área de 80x100µm.....	63
Figura 28. ISFET após processo de remetalização usando banho de deposição de zinco com NaOH 30% em peso à esquerda, terminal de contato correspondente a fonte à direita superior e terminal de contato correspondente ao substrato à direita inferior.....	64
Figura 29. (a) ISFET com a área ativa protegida por PDMS após os banhos de remetalização, (b) ISFET após as etapas de limpeza e (c) ampliação da região correspondente aos terminais de contato do substrato, fonte e dreno.....	65
Figura 30. Imagem terminal de contato do ISFET antes da limpeza com escova antiestática e álcool isopropílico (a), e após a limpeza (b).....	65
Figura 31. (a) Platina usada como material de referência para posição do corte através do feixe de íons no terminal de contato do ISFET remetalizado, (b) corte e polimento do terminal de contato.....	66
Figura 32. Imagem com 52º de inclinação para visualização das camadas depositas mostrando suas respectivas espessuras em nanômetros.....	67
Figura 33. Espectros feitos através de EDS de diferentes regiões: (a) região do silício; (b) região do alumínio; (c) região do níquel; e (d) região do ouro.....	68
Figura 34. Imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentando a região de interface do alumínio e do níquel-fósforo, onde podem ser vistos resíduos do zinco à esquerda, e a ampliação de um vazio formado entre a camada de zinco remanescente e o níquel.....	69
Figura 35. Imagem de microscopia óptica dos terminais de contato correspondentes a substrato, fonte e dreno após o processo SBB em que as esferas de ouro estão deformadas à esquerda, e à direita imagem feita por microscopia eletrônica de varredura de uma esfera de ouro deformada sobre um terminal de contato do ISFET.....	70
Figura 36. Imagem por microscopia óptica das esferas de ouro ligadas ao alumínio do terminal de contato do ISFET após mergulho em solução de HF à esquerda, e imagem por microscopia eletrônica de varredura da esfera de solda com um perfil adequado para a integração à direita.....	71

Figura 37. Imagem obtida através do equipamento Vision Master modelo VM 150 da ASC International, onde é indicada a média do volume sobre a área da região de medida determinada.....	71
Figura 38. Esfera de ouro ligada ao alumínio do terminal de contato do ISFET onde ocorreram microrrachaduras durante o processo à esquerda, e a ampliação da região onde ocorreram as rachaduras à direita.....	72
Figura 39. Imagem de microscopia óptica dos testes de soldabilidade da pasta SAC sobre os terminais de contato do ISFET, na parte superior são apresentados os testes com o terminal de contato em alumínio sem passar por nenhum processo, logo abaixo é apresentado o teste no terminal de contato remetalizado, e na parte inferior é apresentado o teste no terminal de contato onde a esfera de ouro está ligada sobre o alumínio do terminal de contato.....	73
Figura 40. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do terminal de contato do ISFET remetalizado à esquerda, e após o processo de refusão da pasta de solda à direita.....	75
Figura 41. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da esfera de ouro ligada ao terminal de contato do ISFET à esquerda, e após o processo de refusão da pasta de solda à direita.....	75
Figura 42. Bastão fabricado em FR-4 com espessura de 0,75mm e espessura de cobre de 1oz (25,4µm), neste pode ser observado as trilhas para interconexão com o ISFET e o furo que permite o acesso da área ativa do ISFET ao meio externo.....	76
Figura 43. Bastão fabricado em LTCC para avaliação da viabilidade dos processos aplicados para integração do ISFET.....	77
Figura 44. ISFET após o processo de refusão da pasta de solda com aplicação do SU-8 no substrato de FR-4 à esquerda, e sem SU-8 à direita.....	77
Figura 45. SU-8 misturado a pasta de solda após o processo de refusão no forno de convecção forçada.....	78
Figura 46. ISFET montado sobre bastão de FR-4 após processo de cura do epóxi condutivo de prata à esquerda sem aplicação do SU-8, e à direita com SU-8..	79
Figura 47. Face inferior do bastão de FR-4 após a montagem do ISFET à esquerda, e ampliação da abertura da área ativa à direita.....	79

Figura 48. Excesso de SU-8 aplicado durante o processo de integração do ISFET, onde toda a área ativa do sensor foi recoberta pelo SU-8.....	80
Figura 49. ISFET à esquerda após o processo de refusão da pasta de solda sem a aplicação do SU-8 e à direita com a aplicação do SU-8.....	81
Figura 50. SU-8 em contato com a pasta de solda durante o processo de refusão em forno de convecção forçada na montagem do ISFET no substrato de LTCC....	82
Figura 51. Face inferior do bastão fabricado em LTCC após montagem do ISFET à esquerda, e detalhe da área ativa à direita.....	82
Figura 52. ISFET montado sobre o substrato de LTCC onde houve excesso no SU-8 aplicado na selagem dos terminais de contato.....	83
Figura 53. Bastão de FR-4 revestido com SU-8 e com fios para testes elétricos à esquerda, e bastão de LTCC revestido de SU-8 e com fios para testes elétricos à direita.....	84
Figura 54. Bastões fabricados em FR-4 em que a integração do ISFET foi feita com epóxi condutivo de prata, revestido com SU-8 e utilizando barra de pino para realizar os testes elétricos.....	85
Figura 55. Teste elétrico do ISFET montado por <i>flip-chip</i> usando pasta de solda livre de chumbo realizado no Centro Nacional de Microeletrônica de Barcelona, Espanha.....	86
Figura 56. Teste elétrico do ISFET montado por <i>flip-chip</i> usando epóxi condutivo de prata à direita, e aproximação do bastão de FR-4 e eletrodo de referência na solução tampão.....	86
Figura 57. Telas de resposta da medida de dois ISFETs, à esquerda fabricado e integrado pelo método de <i>wire bonding</i> no CNM, e à direita fabricado no CNM e integrado neste trabalho pelo método de <i>flip-chip</i> , onde ocorreu saturação.....	87

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM.....	American Standard Test Method
COB.....	Chip on Board
CONAMA.....	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNM.....	Centro Nacional de Microelectrónica
EDA.....	Electronic Design Automation
EDS.....	Energy Dispersive Spectroscopy
EFO.....	Electrical Flame Off
ENIG.....	Electroless Nickel Immersion Gold
ESD.....	Electrostatic Discharge
EPA.....	Environmental Protection Agency
f.e.m.....	força eletromotriz
FIA.....	Flow Injection Analysis
FIB.....	Focused Ion Beam
FR-4.....	Folate Receptor 4
FSC-ISFET.....	Front Side Contact ISFET
HAZ.....	Heat-Affected Zone
HEPA.....	High Efficiency Particle Arresting
IBM-STL.....	International Business Machines – Solid Logic Technology
IMB.....	Instituto de Microelectrónica de Barcelona
IPT.....	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISFET.....	Ion Sensitive Field Effect Transistor
JEDEC.....	Joint Electronic Device Engineering Council
LoC.....	Lab-on-Chip
LTCC.....	Low Temperature Co-fired Ceramic
MLA.....	Micro Laboratórios Autônomos
MCM.....	Multi-Chip Module
MOSFET.....	Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor
PCB.....	Printed Circuit Board
PCI.....	Placa de Circuito Impresso
PH.....	Potencial Hidrogeniônico
RoHS.....	Restriction or Hazardous Substances
SAC.....	SnAgCu
SEM.....	Scanning Electron Microscopy
SBB.....	Stud Ball Bumping
SIA.....	Sequential Injection Analysis
SMT.....	Surface Mount Technology
UAB.....	Universitat Autònoma de Barcelona
UBM.....	Under Bump Metallurgy
WEEE.....	Waste Electrical and Electronic Equipment
WHO.....	World Health Organization
WL-CSP.....	Wafer Level – Chip Scale Package
μTAS.....	MicroTotal Analysis Systems

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura.....	6
2.1 Sensores químicos.....	6
2.2 Definição e Medida de pH.....	9
2.3 Funcionamento e aplicação do ISFET.....	12
2.4 Tecnologia de Encapsulamento.....	16
2.4.1 Método de soldagem por fios (<i>Wire bonding</i>).....	17
2.4.2 Método de soldagem por viragem (<i>Flip-chip</i>).....	18
2.4.2.1 Técnicas de deposição da Interface Metálica (UBM).....	21
2.4.2.2 Técnica E-less Ni/Au para EliteUBM™.....	22
2.4.2.3 Protuberância de solda (Solder bump).....	23
2.4.2.4 Processo de Montagem <i>Flip-chip</i>	26
2.5 Tecnologia LTCC.....	28
2.6 Integração de sensores químicos.....	30
3. Materiais e Métodos.....	33
3.1 Descrição do sensor de pH ISFET.....	33
3.2 Processos de preparação do ISFET para integração.....	36
3.2.1 Adaptação do Processo de remetalização.....	37

3.2.2 Adaptação do Processo <i>Stud Ball Bumping</i> (SBB).....	41
3.3 Fabricação das Estruturas para montagem do ISFET.....	43
3.3.1 Estrutura fabricada em FR-4.....	43
3.3.2 Estrutura fabricada em LTCC.....	45
3.4 Processo de montagem do sensor de pH.....	50
3.4.1 Equipamentos de Montagem.....	50
3.4.2 Processo de Montagem do ISFET.....	51
3.5 Descrição dos Procedimentos de Medida do ISFET.....	58
4. Resultados e Discussões.....	61
4.1 Caracterização do Processo de Remetalização.....	61
4.2 Caracterização do Processo de SBB.....	70
4.3 Teste de soldabilidade da pasta de solda sem chumbo tipo SAC.....	73
4.4 Estruturas para montagem do ISFET.....	76
4.4.1 Montagem do ISFET no substrato de FR-4.....	77
4.4.2 Montagem do ISFET no substrato de LTCC.....	81
4.5 Preparação do ISFET para os testes elétricos e químicos.....	83
4.5.1 Teste elétrico dos ISFETs montados por <i>flip-chip</i>	85
5. Conclusões.....	88
REFERÊNCIAS.....	89

1. Introdução

A água está presente em inúmeros processos bioquímicos, indispensáveis para a manutenção da vida. Na natureza, participa dos ciclos biológicos, geológicos e químicos estabelecendo o equilíbrio entre os ecossistemas. Na sociedade é essencial para garantir a qualidade de vida das populações. O Brasil possui aproximadamente 12% das reservas de água doce do mundo. Apesar dessa quantidade de água doce, o país enfrenta escassez de água potável em algumas regiões e prevê um racionamento de água em menos de cem anos, ocasionado, principalmente, pelo aumento do consumo e pela deterioração da qualidade das águas dos mananciais [1]. A deficiência nas políticas públicas de distribuição de água somada à poluição das fontes naturais, especialmente em locais de maior densidade populacional, contribui para a escassez progressiva desse recurso natural [2].

Os parâmetros do controle de potabilidade da água são estabelecidos pelo Ministério da Saúde através da Portaria N° 518, que determina os procedimentos e as responsabilidades relativas a produção, distribuição, controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano. Para a vigilância da qualidade da água são estabelecidas as quantidades mínimas e a frequência em que as amostras de água devem ser coletadas, bem como os parâmetros a serem analisados e seus limites de concentração permitidos [3].

Uma das principais fontes de contaminação nos corpos de água são os lançamentos de efluentes doméstico e industrial, sendo que a Resolução N° 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores [4].

O monitoramento da qualidade da água desempenha um importante papel na gestão ambiental propiciando uma percepção sistemática e integrada da realidade ambiental, permitindo uma melhor compreensão dos fenômenos bioquímicos de maneira que ações preventivas possam ser tomadas, evitando casos graves de

contaminações. Muitos países que convivem com problemas de qualidade de água tem introduzido o monitoramento de forma contínua ou em tempo real para seus rios, lagos ou reservatórios [5]. Esse tipo de monitoramento aumenta significativamente a eficiência dos sistemas de supervisão reduzindo os riscos sanitários.

Essa demanda por um monitoramento ambiental contínuo e em tempo real tem promovido o desenvolvimento de instrumentações analíticas capazes de realizar medições *on-line* de diversas espécies químicas presentes na água [6]. Exemplos de equipamentos desenvolvidos para o monitoramento da qualidade da água em tempo real são: Aqualab Analyzer (Stevens), Aztec 600 (ABB), AMI Monitor (Swan), CA-6 Analyzer (ECD), TNPSC-4110 (Shimadzu) e Tytronics Sentinel (Galvanic) [7,8,9,10,11,12]. Esses equipamentos são capazes de fazer uma grande variedade de análises da água em sistemas em fluxo, porém apresentam custo elevado de instalação e manutenção, além de apresentarem consumo elevado de reagentes. Portanto, desenvolver equipamentos miniaturizados que realizem as mesmas funções destes equipamentos pode proporcionar melhorias operacionais significativas; incluindo tempos reduzidos de análise, consumo minimizado de amostras e reagentes, além de menores custos de fabricação e manutenção.

Atualmente, a miniaturização destes instrumentos analíticos tem avançado graças à tecnologia de microfabricação, permitindo diversas aplicações de interesse da química analítica. O conceito de Microssistemas de Análise Total (*MicroTotal Analysis Systems* (μ -TAS)), que engloba várias outras denominações como Laboratório em um *Chip* (*Lab-on-Chip* (*LoC*)), Laboratório em Encapsulamento (*Lab-on-Package*), entre outros, visa o desenvolvimento de microssistemas analíticos integrados [13,14,15].

Dentre os diversos parâmetros de qualidade da água que podem ser analisados, o fósforo é considerado um elemento essencial à estabilidade do ecossistema (plantas e animais), sendo em geral um nutriente (fosfato) limitante em ecossistemas aquáticos, controlando portanto o crescimento de organismos nesse meio. Altas concentrações podem acelerar a eutrofização, que entre outros efeitos

pode levar à redução de oxigênio dissolvido em corpos de água, afetando a biodiversidade do sistema [16].

Apesar de não existir uma lei em caráter nacional que determine a concentração máxima aceitável de fósforo em reservatórios e mananciais, segundo a EPA (Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*)) é muito importante que o monitoramento do fósforo seja capaz de detectar concentrações na ordem de 10µg/l (microgramas por litro). Assim o monitoramento contínuo da concentração de fósforo em águas é extremamente relevante dado o grande impacto deste parâmetro para o sistema. Nas águas naturais e em efluentes, o fósforo total apresenta-se na forma de fosfatos, basicamente ortofosfatos, fosfatos condensados (polifosfatos) e fosfato orgânico [17].

Em particular, o fósforo total determina a concentração de fósforo em todas as suas formas presentes na água, e para isso é necessário um processo químico de conversão (ou digestão), em geral uma digestão ácida oxidativa, onde ocorre a geração de radicais hidroxilas que serão os agentes oxidantes. O fósforo pode estar como particulado (em suspensão) ou dissolvido e, portanto tanto o fósforo em suspensão como o fósforo dissolvido são provenientes do fósforo reativo, dos fosfatos ácidos hidrolisáveis e dos fosfatos orgânicos [18]. O desafio das análises contínuas de fósforo em águas e efluentes é a quantificação através de alíquotas da amostra total. As amostras ainda devem ser previamente filtradas para remoção dos sólidos em suspensão e os contaminantes. Esse procedimento não deve alterar as concentrações de fósforo a serem determinadas, da mesma forma que é feita em laboratório.

O método mais utilizado para determinação da concentração de fósforo em águas baseia-se na análise colorimétrica onde a amostra, ao reagir com soluções químicas adequadas, gera produtos de reação que podem ser identificados por meio dessa análise [19]. As reações para a formação do complexo colorido na medição do fósforo são realizadas em meio ligeiramente ácido, e isto caracteriza a necessidade de medir e corrigir o valor do pH (potencial hidrogeniônico), pois soluções alcalinas ou com cloro residual, que atuam como interferentes, podem continuar na água após a análise, especialmente após um processo de descontaminação por longos

períodos, falseando as medidas. Nos sistemas de monitoramento contínuo mencionados acima, o pH é medido e corrigido usando eletrodos de vidro associados a eletrodos de referência, ou através de um eletrodo combinado de acordo com as recomendações da EPA baseada nas normas da ASTM (*American Standard Test Method*), e de acordo com a WHO (*World Health Organization*) [20, 21].

Além da miniaturização dos sistemas analíticos para o seu uso em campo é necessário que haja um certo grau de autonomia do sistema. Essa autonomia varia de aplicação para aplicação, no caso deste trabalho considera-se um sistema autônomo aquele que possa efetuar medidas ininterruptamente, sem intervenção humana, por períodos superiores a uma semana. Tanto a miniaturização quanto a autonomia trazem desafios adicionais para a utilização de sensores de pH em tais sistemas. Nesses casos uma solução adequada é a utilização de microsensores de pH do tipo ISFET (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*), fabricados utilizando-se a mesma tecnologia de silício empregada para o desenvolvimento de circuitos eletrônicos.

A aplicação do microsensor de pH ISFET em diferentes áreas da química analítica tem contribuído para a implementação de sistemas automatizados miniaturizados, o principal exemplo é na aplicação em sistemas FIA (*Flow Injection Analysis*) e SIA. (*Sequential Injection Analysis*) possibilitando a miniaturização para a aplicação em μ TAS e LoC [22]. O uso do ISFET nestes sistemas contribui também para a redução do consumo de reagentes e aumento das respostas durante as análises, características essenciais para o controle e monitoramento ambiental.

Os principais fabricantes mundiais de microsensores de pH ISFET são: ThermoORION (USA), Sentron (NL), Microsens S.A. (CH), Honeywell (USA), D + T Microelectronica (SP). Os microsensores da D + T Microelectrónica (*Spain*) são fabricados no IMB - CNM (Instituto de Microelectrónica de Barcelona - Centro Nacional de Microelectrónica) da UAB (Universitat Autònoma de Barcelona) com quem os pesquisadores do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da EPUSP (PSI-EPUSP) mantêm colaboração. Os microsensores de pH ISFET podem ser eficientemente estabilizados quanto a flutuações na tensão de deriva e

na temperatura, que favorecem sua aplicação em sistemas robustos de monitoramento ambiental [23].

Trabalhos desenvolvidos no PSI-EPUSP mostram grande experiência na fabricação de analisadores químicos miniaturizados, especialmente utilizando como material para prototipagem a cerâmica de baixa temperatura de sinterização (*Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC)*) [2, 24, 25].

A prototipagem em material LTCC é interessante pois permite a rápida criação de protótipos de complexos microssistemas tridimensionais que envolvem eletrônica, microfluídica, óptica e mecânica, e vem sendo aplicada no desenvolvimento de sistemas de detecção, controle e aquisição de dados em um mesmo substrato. Estes dispositivos autônomos tem o potencial de detectar diferentes analitos, determinar sua concentração e armazenar informações relevantes, além de realizar o acionamento de diversos componentes, como bombas e válvulas [26,27].

No grupo de pesquisas do PSI-EPUSP a maioria das aplicações é direcionada ao monitoramento ambiental e estão baseadas em sistemas de análise eletroquímica empregando técnicas de detecção óptica. Estas microestruturas seguem o princípio dos μ TAS e LoC, e aqui são conhecidos como Micro Laboratórios Autônomos (MLA).

2. Revisão da Literatura

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura sobre o funcionamento dos sensores químicos com ênfase nas medidas de pH, considerando especialmente o microsensor de pH ISFET. Também apresenta os métodos de ligação por fios (*wire bonding*) e viragem da pastilha (*flip-chip*) usados na integração de dispositivos eletrônicos não encapsulados, e os processos para fabricação de microssistemas de análise total (μ -TAS) em substratos cerâmicos do tipo LTCC baseados em sistemas de medição em fluxo.

2.1 Sensores químicos

Um sensor químico é um dispositivo que transforma informação química, desde a concentração de um componente específico até a análise total da composição de uma amostra, em um sinal útil, de fácil manipulação, e em geral na forma de uma grandeza elétrica. A informação química pode ser originada de uma reação química do analito ou de uma propriedade específica do sistema investigado. A grande maioria das medidas realizadas por sensores químicos necessita de uma preparação da amostra para a análise. Assim, para gerar o sinal que o sensor químico necessita, os dispositivos devem executar funções como transporte da amostra, processamento do sinal, armazenamento dos dados, entre outras funções que tornem o sistema autônomo [28, 29].

Sensores químicos são costumeiramente constituídos por dois componentes básicos conectados em série: o sistema de reconhecimento químico (molecular) conhecido como receptor e o transdutor químico-físico, conforme visto na Figura 1. Alguns sensores podem ter estes componentes separados como no caso das membranas e eletrodos de detecção. O receptor emite a informação química na forma de um sinal não elétrico com sensibilidade definida e o transdutor transforma este em um sinal elétrico. Esse sistema de reconhecimento é escolhido de acordo com seu nível seletividade para o analito a ser medido podendo se basear em fenômenos físicos, químicos ou bioquímicos. O transdutor, também conhecido como

sensor, transforma o domínio da saída do sistema de reconhecimento para o domínio elétrico e o seu princípio de operação pode ser óptico, eletroquímico, elétrico, de massa, magnético, termométrico ou por emissão de radiação [30, 31].

Figura 1. Esquemático do funcionamento de um sensor químico, adaptado de Andreas Hierlemann em Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology.

Fonte: [32].

Os sensores eletroquímicos constituem o maior e mais desenvolvido grupo entre os sensores químicos, tendo posição de liderança na comercialização para aplicação em diversos campos como clínico, industrial, ambiental, agricultura e militar. A detecção nesse tipo de sensor envolve o reconhecimento de espécies eletroativas e usa a transferência de carga de uma amostra sólida ou líquida para um eletrodo e/ou vice-versa. O método de detecção eletroquímica essencialmente necessita de um circuito elétrico fechado, o qual habilita o fluxo de corrente contínua ou alternada para fazer as medidas, sendo que para existir fluxo de corrente são necessários no mínimo dois eletrodos. A combinação eletrólito, eletrodos, circuito externo e dispositivo sensor é conhecida como célula eletroquímica, e pode ser configurada para extração de sinais elétricos como corrente, potencial, condutância ou capacitância [32,33].

As principais características de um sensor eletroquímico para sistemas comerciais de análise estão listadas abaixo [34]:

- Alta sensibilidade e baixo limite de detecção (Low Limit of Detection - LOD);
- Alta seletividade ao analito alvo;
- Recuperação rápida e baixos tempos de resposta;
- Reversibilidade;
- Exatidão, precisão e reprodutibilidade do sinal;
- Estabilidade e confiabilidade;
- Baixo desvio;
- Baixa dependência com a temperatura ou mecanismos de compensação de temperatura;
- Robustez;
- Baixo custo (fabricação em lote) e baixa manutenção;
- Facilidade de uso.

A mensuração do pH é uma das principais aplicações dos sensores eletroquímicos, e as definições de pH e suas formas de mensuração são mostradas a seguir.

2.2 Definição e Medida de pH

Dentre os vários parâmetros químicos que podem ser medidos em águas, o pH é um dos mais importantes do ponto de vista tecnológico pois seu princípio de funcionamento e instrumentação permitem medir outras grandezas químicas.

A definição mais aceita para pH considera-o como abreviação de pondus hydrogenii, que significa o peso do hidrogênio. Esse termo foi introduzido em 1909 pelo bioquímico dinamarquês Søren Peder Lauritz Sørensen (1868 - 1939). A escala de pH cobre a concentração de íons ativos H^+ e OH^- , e como na prática essa concentração varia exponencialmente, o valor do pH é definido como o logaritmo decimal negativo da concentração de íons de hidrogênio na solução aquosa.

A medida do pH determina somente a concentração de íons de hidrogênio ativos na solução, e não a concentração total de íons de hidrogênio. Por este motivo, pode ser observada a mudança no pH da água pura em função da variação da temperatura. Quando ocorre um aumento na temperatura, a dissociação de íons de hidrogênio e de hidroxilas aumenta. Portanto é muito importante conhecer a relação entre a constante de dissociação e a temperatura, caso contrário, o pH da água para diferentes temperaturas torna-se impreciso. Existem três métodos mais utilizados para a determinação do pH em soluções aquosas:

Método por indicador: uma comparação de cor usando um indicador de papel sensível ao pH, como por exemplo litmus, que muda gradualmente de azul para vermelho quando em contato com soluções cada vez mais ácidas e de vermelho para azul em soluções cada vez mais alcalinas.

Método fotométrico: que realiza a medida através de um fotômetro da absorbância em um determinado comprimento de onda de um feixe de luz monocromática que atravessa uma solução de pH desconhecido.

Método potenciométrico: que realiza a medida através de um método eletroquímico, onde se mede a força eletromotriz (f.e.m.) gerada por uma reação química, tal como a que ocorre entre metais e sais dissolvidos, este método é o mais aplicado em medidores de pH portáteis.

O método potenciométrico é o mais adequado para ser usado no controle contínuo de processos como o monitoramento de qualidade da água em mananciais. Esse método é baseado na equação de Nernst, que relaciona o potencial galvânico de um conjunto de eletrodos e a atividade química da concentração de íons a ser medida [35]. A equação de Nernst é mostrada abaixo:

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \log \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

onde:

E = diferença de potencial (mV)

R = constante dos gases ($8,31439 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

F = constante de Faraday ($96495,7 \text{ C.mol}^{-1}$)

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

n = número de carga do íon medido (no caso $n_H = 1$)

C_1 = concentração de íons H ativos na solução C_1

C_2 = concentração de íons H ativos na solução C_2

Por exemplo, considerando a relação da concentração entre C_1 e C_2 como 10:1, a equação 1 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$E_c = 2,303585 \frac{R \times T}{n \times F} \quad (2)$$

E_C é conhecido como potencial de Nernst, representado pelo símbolo U_N , que corresponde à mudança de dez vezes no potencial ativo.

Como os valores de R e F são constantes, e os valores da carga n para o íon de Hidrogênio e a temperatura T são conhecidos, U_N pode ser estabelecido para uma determinada temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Por exemplo assumindo uma temperatura de 20°C , o valor do potencial de Nernst é:

$$U_N = 58,16 \text{ mV}$$

A Figura 2 mostra a relação entre a variação do pH e a diferença de potencial de Nernst, U_N , para uma temperatura de 20°C .

Figura 2. Relação do potencial de Nernst com a escala de pH para uma temperatura de 20°C , adaptado de Erich K Springer em pH Measurement Guide.

Fonte: [35].

Como a medida do pH está relacionada com a temperatura como mostrado na equação 1, o potencial de Nernst pode ser relacionado com a variação da temperatura seguindo a Tabela 1.

Tabela I- Correlação Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e potencial de Nernst (mV).

Temp ($^{\circ}\text{C}$)	U_N (mV)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	U_N (mV)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	U_N (mV)
0	54.20	35	61.14	70	68.08
5	55.19	40	62.13	75	69.08
10	56.18	45	63.12	80	70.07
15	57.17	50	64.12	85	71.06
20	58.16	55	65.11	90	72.05
25	59.16	60	66.10	95	73.04
30	60.15	65	67.09	100	74.04

Fonte: [35].

Tradicionalmente o pH em processos contínuos é medido utilizando-se sondas tubulares em vidro ou metais. Essas sondas, em geral com dimensões aproximadas de 10cm de comprimento por 1cm de diâmetro, não são adequadas para aplicações miniaturizadas, razão pela qual opta-se pela utilização de sondas planares, fabricadas a partir da tecnologia de silício, conhecidas como Transistores de Efeito de Campo Sensíveis a Íons (ISFET) [36] cujas dimensões são da ordem de 0,5cm x 0,5cm x 0,1cm.

Assim, o ISFET atende às características necessárias para o emprego em sistemas miniaturizados de análise contínua e por este motivo foi por nós escolhido para realizar a mensuração do pH neste trabalho, a teoria do funcionamento do ISFET e suas aplicações são descritas a seguir.

2.3 Funcionamento e aplicação do ISFET

O ISFET é um transistor de efeito de campo do tipo MOSFET (*Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor*) sensível à concentração de íons em uma solução. O princípio de operação do FET baseia-se no fato que cargas acumuladas no terminal de porta (*gate* – G) podem controlar a resistência elétrica do canal entre terminais de fonte (*source* – S) e dreno (*drain* – D). Assim, a corrente entre dreno e fonte (I_D) é função do potencial aplicado na porta (em relação à fonte, V_{GS}) e do potencial de dreno (em relação à fonte, V_{DS}).

No ISFET a solução contendo íons substitui o terminal de porta, e portanto gera as cargas que controlam a resistência elétrica do canal entre fonte e dreno. Para isso, adicionalmente, estabelece-se um potencial de referência da solução na forma de um eletrodo de referência, que fica imerso na solução e em contato com a estrutura do ISFET. O princípio de funcionamento do ISFET segue a mesma descrição teórica do MOSFET, onde a relação entre I_D , V_{GS} e V_{DS} , na chamada região triodo, obedece a equação 3 [37].

$$I_D = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_t) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (3)$$

onde: C_{ox} é a capacitância do óxido de porta por unidade de área, W e L são a largura e comprimento de porta, respectivamente, μ é a mobilidade das cargas (geralmente elétrons) no canal, I_D é a corrente de dreno, V_{GS} é tensão entre porta e fonte, V_t é a tensão de limiar para formar o canal e V_{DS} é a tensão entre dreno e fonte.

A representação esquemática de um MOSFET e de um ISFET é apresentada na Figura 3, assim como um circuito básico para compreensão do seu funcionamento.

Figura 3. (a) Representação esquemática de um MOSFET e (b) de um ISFET e (c) o circuito básico para compreensão do seu funcionamento.

Fonte: [36].

No circuito elétrico da Figura 3, considerando-se a equação 3, I_D depende unicamente de V_t caso V_{DS} e V_{GS} sejam constantes, pois os outros parâmetros estão relacionados apenas às características geométricas e propriedades intrínsecas ao material (silício) em que o ISFET foi fabricado, apresentado na equação 4 como β :

$$\beta = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \quad (4)$$

No caso do MOSFET tradicional, V_t pode ser expresso através das grandezas da equação 5:

$$V_t = \frac{\Phi_M - \Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{SS} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (5)$$

onde: Φ_M é a função trabalho do material de porta, Φ_{Si} é a função trabalho do silício, Q_{ox} é a concentração de cargas no óxido por unidade de área, Q_{SS} é a concentração de cargas na interface do óxido-silício, Q_B é a concentração de cargas na região de depleção no silício e ϕ_f é o potencial de Fermi.

No caso do ISFET não existe o material de porta que é substituído pela solução e pelo eletrodo de referência, dando origem a duas contribuições: o potencial do eletrodo de referência na solução, E_{REF} , e o potencial de interface solução/óxido de porta, $\Psi_0 + \chi_{SOL}$, onde Ψ_0 é o potencial de superfície, resultado da reação química dada pela dissociação de grupos de óxido de superfície, e χ_{SOL} é o potencial dipolo da superfície da solução, que tem valor constante, conforme descrito na equação 6 [38].

$$V_t = E_{ref} - \Psi_0 + \chi_{SOL} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{SS} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (6)$$

A tensão de limiar (V_t) na região triodo pode ser expressa pela equação 7:

$$V_t = V_{FB} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (7)$$

Onde V_{FB} é a tensão de banda plana, e assim a equação 6 pode ser reescrita na forma da equação 8:

$$V_{FB} = E_{ref} - \Psi_0 + \chi_{SOL} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (8)$$

Na equação 8 todos os termos são constantes exceto Ψ_0 , sendo este o termo que torna o ISFET sensível ao pH do eletrólito, controlando a dissociação dos grupos de superfície do óxido.

Então considerando os parâmetros de fabricação constantes, a tensão de banda plana é fixa, e se ocorrer uma mudança na atividade dos íons da solução, isso acarretará uma mudança na corrente de dreno I_D . Neste caso se a corrente de dreno for controlada para ficar constante, por exemplo, através de um circuito amplificador de realimentação negativa como mostrado na Figura 4, a saída V_{out} do circuito de realimentação é a diferença de potencial que varia de acordo com a sensibilidade aos íons da solução, obedecendo a equação de Nernst [35, 39, 40].

Figura 4. Circuito amplificador de realimentação negativa usado para medida do valor de pH em função da tensão de saída V_{out} .

Fonte: [40].

A aplicação do ISFET em diferentes áreas da química analítica ocorre devido ao seu formato planar, pequeno tamanho, fabricação em estado sólido, produção em massa, rápido tempo de resposta e baixa impedância de saída. Alguns aparelhos portáteis já utilizam esse sensor na medição do pH, por exemplo, o H135 da Hach Company [41]. Essas especificações permitem avanços tecnológicos com sua implementação em sistemas autônomos miniaturizados. O principal exemplo de suas aplicações é em sistemas de fluxo contínuo tais como FIA e SIA, permitindo a miniaturização da célula de fluxo, e resultando em baixo consumo de reagentes e respostas rápidas com alto rendimento. A integração do ISFET em microssistemas para análises químicas, como μ TAS e LoC, permitem sua aplicação no monitoramento e controle ambiental [42].

Um desafio tecnológico na integração de ISFETs em microssistemas, assim como outros sensores baseados na tecnologia do silício, é como interconectá-lo eletricamente quando se deseja medir as propriedades de um meio líquido que pode interferir com essa interconexão elétrica. Estudar a tecnologia de interconexão e encapsulamento através dos métodos de ligação por fios (*wire bonding*) e viragem da pastilha (*flip-chip*) é fundamental para o processo de integração do ISFET. A seguir descrevem-se esses dois métodos.

2.4 Tecnologia de Encapsulamento

Para permitir a conexão dos dispositivos fabricados em materiais semicondutores como o silício ao meio externo e ao mesmo tempo protegê-los, utiliza-se uma tecnologia de encapsulamento. Especificamente no caso deste trabalho, as principais funções do encapsulamento são servir de suporte mecânico ao microssensor, protegê-lo de ambientes nocivos e ao mesmo tempo possibilitar o contato com o meio de interesse sem degradar as interconexões elétricas.

Os terminais do dispositivo são conectados a uma estrutura de contato ou conectados diretamente em placas de circuito eletrônico em qualquer tipo de encapsulamento. Como mencionado anteriormente, para conectar os dispositivos

frequentemente utilizam-se dois diferentes métodos, a ligação por fio (*wire bonding*) ou a montagem da pastilha por viragem (*flip-chip*).

2.4.1 Método de soldagem por fios (*Wire bonding*)

O *wire bonding* é um método utilizado para conectar dispositivos em silício ou outro material semicondutor a uma estrutura através de fios metálicos muito finos. Os Laboratórios Bell realizaram a primeira publicação de resultados com *wire bonding* em 1957, e a técnica começou a ser largamente aplicada na fabricação de dispositivos em 1980, até que os parâmetros do filme fino metálico depositado sobre o substrato e o *wire bonding* fossem totalmente dominados.

No processo de *wire bonding* [43] o fio é geralmente composto de ouro ou alumínio, e para ser compatível com a área do terminal de contato do semicondutor deve ser muito fino, numa faixa de 15µm a 40µm de diâmetro, sendo que os maiores são usados para dispositivos de potência. No *wire bonding* existem duas formas principais de ligação: ligação por esfera (*ball bonding*) e ligação por cunha (*wedge bonding*), sendo que no *ball bonding* uma descarga elétrica derrete a ponta do fio, formando uma esfera, que é pressionada contra o terminal de contato do dispositivo, sendo que na outra ponta pode ser feita uma nova esfera ou pode ser feito uma ligação em cunha (*wedge*), onde o fio não é derretido mas sim pressionado horizontalmente contra o terminal de contato do dispositivo (pressão com aquecimento e/ou ultrassom).

Apesar da grande maioria dos processos industriais usar a técnica de *ball bonding*, a técnica de *wedge bonding* tem ampliado suas aplicações com a miniaturização e aumento de densidade dos terminais de contato dos dispositivos. Por exemplo, os dispositivos de microondas e ondas milimétricas têm menores áreas para a conexão, em geral 40x50µm, além de necessitarem de baixa impedância, e nestes casos o *wedge bonding* apresenta clara vantagem sobre o *ball bonding*.

Para o processo de *wire bonding* é necessário que o fio fique metalurgicamente ligado ao terminal de contato do dispositivo (ligação intermetálica),

possibilitando a formação de uma região de alguns milhares de átomos de espessura, conhecida como intermetálico [44]. A energia necessária para realizar a ligação intermetálica nessa região pode ser obtida por temperatura, pressão, ultrassom, vibração ou combinação dessas técnicas. Os métodos mais comuns são:

Termocompressão: foi a primeira técnica apresentada pelos Laboratórios Bell. Esse método consiste em aplicar uma força na bola formada na extremidade do fio sobre o dispositivo pré-aquecido. A temperatura utilizada é de 250°C a 500°C, e a força aplicada em torno de 0,49 N (50 grama-força). Os fios utilizados são de ouro ou alumínio, sendo esta técnica extensivamente utilizada até o aparecimento da tecnologia de ultrassom.

Ultrassom: nesta técnica a força aplicada é menor e mantém-se a amostra a temperatura ambiente, sendo que energia vibracional é aplicada na forma de ultrassom, sendo atrativa para dispositivos digitais e analógicos convencionais e de potência, mas não para microondas ou ondas milimétricas por apresentar impedância relativamente alta.

Termossônica: é a técnica mais comum, que resulta na combinação das duas técnicas anteriores, sendo realizada numa faixa de temperatura de 100°C a 200°C, formando o intermetálico da combinação da energia ultrassônica com a pressão aplicada no terminal de contato do dispositivo. Nessa técnica, além do ouro e alumínio, o cobre tem sido utilizado como material para o fio. Esse método é o mais interessante para aplicações em microondas e ondas milimétricas.

2.4.2 Método de soldagem por viragem (*Flip-chip*)

O método de soldagem da pastilha (*die*) por viragem (*flip-chip*) foi inicialmente desenvolvido pela IBM-SLT (*International Business Machines – Solid Logic Technology*) para ampliar a miniaturização dos dispositivos, com a primeira publicação em 1964 [45]. Nessa técnica é criada uma protuberância (*bump*) de uma liga metálica sobre o terminal de contato do dispositivo que é soldado diretamente

ao substrato através da técnica de montagem em superfície (*Surface Mount Technology* - SMT).

Do trabalho de diversos especialistas surgiu a norma IPC-7094 (*Design and Assembly Process Implementation for Flip-chip and Die Size Components*) que foi estabelecida para a aplicação da tecnologia *flip-chip* na indústria de semicondutores. Devido à rápida miniaturização dos encapsulamentos, uma sequência adicional de normas foram estabelecidas pela JEDEC (*Joint Electronic Device Engineering Council*) para garantir um grau de uniformidade na configuração final dos dispositivos semicondutores [46].

O método de soldagem por viragem apresenta grandes vantagens no processo de encapsulamento quando comparado com o método de *wire bonding*. As principais vantagens e desvantagens do método *flip-chip* estão listadas a seguir:

Vantagens

- Proporciona uma alta densidade de encapsulamento;
- Permite áreas matriciais para as interconexões;
- Toda a área, inclusive central do dispositivo, pode ser usada como terminais de entrada e saída, o que propicia maiores distâncias entre os terminais;
- A interconexão em matriz torna a propagação do sinal e a distribuição da alimentação e terra mais eficazes reduzindo atrasos e falhas no sinal;
- Melhor desempenho elétrico e térmico;
- Menores indutância, capacitância e resistência parasitárias;
- Menor número de componentes parasitários resultando em menor atraso na propagação do sinal e altas frequências de operação dos circuitos integrados;

- Baixo custo de montagem, técnica com menor custo para altos volumes com alta densidade de entradas e saídas.

Desvantagens

- Necessidade de processo adicional sobre os terminais de contato elétrico para a interconexão com o substrato desejado;
- Dificuldade para inspeção, neste método os dispositivos tem sua face voltada para baixo;
- Alto custo para baixos volumes e baixo número de entradas e saídas.

O processo adicional ocorre devido a impossibilidade de realizar o processo de solda diretamente sobre o alumínio, que é o metal mais empregado na indústria para metalização dos terminais de contato dos dispositivos eletrônicos. Neste caso, para permitir a integração dos dispositivos por meio do método de *flip-chip*, deve ser formada uma interface metálica entre o terminal de alumínio e a estrutura de solda. Essa interface metálica é conhecida como metalurgia por baixo da protuberância (*Under Bump Metallurgy* - UBM), que é composta na maioria dos casos por quatro camadas: a de adesão, a de barreira de difusão, a de molhabilidade e a de barreira de oxidação [47].

A interface metálica (UBM) é uma estrutura necessária para obter uma interconexão confiável com o material de solda. A protuberância de solda (*solder bump*), que muitas vezes tem o formato de uma bola de solda, é uma pequena quantidade de metal depositada sobre o terminal de contato do dispositivo semicondutor que propicia a interconexão com um circuito eletrônico, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5. Dispositivo semiconductor preparado com interface metálica e protuberância de solda para montagem *flip-chip*, adaptado de Martin Tarr em *Flip-chip*.

Fonte: [49].

As camadas que formam o UBM devem ter as seguintes características: adesão à metalização do terminal de contato e à camada de passivação do dispositivo, baixa resistência ôhmica, boa molhabilidade e proteção contra oxidação [48]. As técnicas para deposição do UBM são descritas a seguir.

2.4.2.1 Técnicas de deposição da Interface Metálica (UBM)

O UBM pode ser depositado pelo processo de pulverização catódica (*sputtering*), evaporação ou deposição eletrolítica sem eletrodos (*electroless* ou E-less).

No processo de *sputtering*, camadas de filme fino são sequencialmente pulverizadas sobre toda a lâmina de silício, e os traçados para corrosão são definidos por fotolitografia mantendo os metais depositados apenas na região dos terminais de contato.

O processo de evaporação consiste em camadas de filme fino sucessivamente evaporadas sobre toda a lamina de silício. Diferente do processo de

sputtering, a lâmina tem os traçados definidos antes da evaporação; para isto pode ser usada uma máscara sobreposta à lamina ou gerar esses traçados diretamente na lamina usando fotolitografia. A evaporação é feita em câmaras de vácuo, onde o metal a ser depositado é colocado sobre um filamento, geralmente de tungstênio, que ao passar altas correntes ocorre a sublimação do metal fazendo sua deposição sobre o substrato desejado.

A deposição eletrolítica sem eletrodos é usada para deposição dos metais que constituem o UBM através de processos químicos, onde os metais são depositados seletivamente sobre o alumínio. A deposição eletrolítica sem eletrodos apresenta o menor custo entre as técnicas aplicadas à formação do UBM, pois requer menos etapas de processo, além de não necessitar de máscaras ou instalações de sistemas de vácuo [49].

A necessidade de reduzir o custo na montagem de dispositivos semicondutores pelo método de *flip-chip* levou a um maior desenvolvimento do processo de deposição eletrolítica sem eletrodos para essa aplicação. Como exemplo, a *FlipChip International LLC* desenvolveu para este processo três configurações: EliteUBM™, EliteFC™ e EliteCSP™ [50]. O EliteUBM™ foi desenvolvido para aplicações de baixo custo como RFID *tags*, a EliteFC™ como alternativa de baixo custo ao *flip-chip* tradicional e o EliteCSP™ para encapsulamentos WL-CSP (*Wafer Level Chip Scale Package*) aplicado a dispositivos de alta potência que operam em temperaturas elevadas.

Os microssensores ISFET usados neste trabalho são do tipo FSC-ISFET (*Front Side Contact ISFET*), em que o dispositivo apresenta sua área de sensoriamento na mesma face dos terminais de contato, assim para sua integração foi escolhida a configuração EliteUBM™, que é melhor descrita a seguir.

2.4.2.2 Técnica E-less Ni/Au para EliteUBM™

Nesta configuração o dispositivo já com os terminais de contato metalizados recebe uma passivação (cobertura) com nitreto de silício (Si_3N_4) ou óxido de silício

(SiO₂), e as regiões de contato são abertas sobre os terminais, onde é feita uma limpeza dos terminais (de alumínio ou cobre) com solvente orgânico para eliminar possíveis resíduos da corrosão do óxido. Com os terminais de contato livres de resíduos orgânicos é feita a deposição de uma fina camada de zinco que propicia a base necessária para o início da próxima etapa onde o zinco é substituído por uma camada de níquel-fósforo (NiP), e para finalizar o processo a camada de NiP é recoberta por uma camada de ouro.

O método proposto por Dagenais et. Al. [51] estabeleceu soluções químicas necessárias para fazer a remetalização do terminal de contato em alumínio para permitir sua soldagem pelo método de *flip-chip*. Este processo de remetalização foi patenteado e diversas vertentes desse método tem sido aplicadas na soldagem por *flip-chip* industrialmente [52].

Cada uma das camadas depositadas melhora a aderência e a eletroafinidade entre as camadas metálicas vizinhas, garantindo uma baixa resistência de contato e espessura suficiente para que no processo de soldagem seja formado o intermetálico entre o metal do material de solda e o terminal de contato. O processo de deposição eletrolítica sem eletrodos, também conhecido como auto-catalítico, proposto por Cardoso et. Al. [53], permite atingir camadas de ouro com espessuras superiores a 1µm em soluções livres de cianeto que é altamente agressivo ao processo de remetalização. A sequência desenvolvida neste trabalho para o teste de remetalização é descrita no item Materiais e Métodos.

Da mesma forma que o UBM apresenta diversas técnicas para sua formação, a protuberância de solda (*solder bump*) também apresenta diversas técnicas de formação, assim sua definição e técnicas são apresentadas a seguir.

2.4.2.3 Protuberância de solda (Solder bump)

A protuberância de solda depositada sobre a interface metálica permite a refusão da pasta de solda usada na integração do dispositivo semicondutor com o restante do circuito eletrônico. O processo empregando protuberância de solda é

frequentemente utilizado em montagens de circuitos eletrônicos conhecida com “chip sobre placa” (*Chip on Board* - COB), onde após a solda da pastilha diretamente na placa é feito o encapsulamento, dando origem ao chip sobre a placa de circuito impresso (*Printed Circuit Board* - PCB), na maioria dos casos fabricada em laminados do tipo receptor de ácido fólico 4 (*folate receptor 4* – FR-4) [54]. Neste caso o material de solda mais usado é a liga estanho chumbo (Pb/Sn), que durante a refusão faz o autoalinhamento da pastilha aos terminais de contato e posterior coalescência. A liga Pb/Sn garante a precisão de posicionamento necessária do processo de inserção da pastilha não encapsulada (*bare die*) no substrato devido a sua propriedade de auto alinhamento, o que reduz o custo com os equipamentos para montagem. A propriedade de coalescência, processo pelo qual duas ou mais massas distintas de substâncias miscíveis parece "puxar" um ao outro, auxilia na montagem reduzindo problemas com a não planaridade antes da refusão.

As ligas de solda com altas concentrações de chumbo como as 95Pb/5Sn e 97Pb/3Sn tem uma alta temperatura de refusão (aproximadamente 330-350°C), e não são ideais para aplicações que necessitam operar em baixas temperaturas como no caso da montagem *flip-chip* em substratos orgânicos. Nestes casos, são usadas ligas com alta concentração de estanho, sendo que a liga eutética (37Pb/63Sn) apresenta a menor temperatura de refusão (aproximadamente 200°C). Os sistemas eutéticos binários são aqueles em que uma mistura em proporções específicas de dois elementos é produzida uma liga que possui menor ponto de fusão do que qualquer um dos elementos em separado, onde o termo eutético significa facilmente fundido [55].

Entretanto, o chumbo é um metal altamente tóxico e as diretrizes WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) não permitem o uso do chumbo nos produtos eletrônicos, por esse motivo novas ligas livres de chumbo (*lead-free*) foram desenvolvidas. Atualmente as ligas *lead-free* mais usadas são do tipo SAC (estanho-prata-cobre - SnAgCu) e ligas a base de índio (In), que permitem temperaturas de refusão abaixo de 100°C, para aplicações com polímeros [56].

As técnicas para a formação da protuberância de solda podem ser as mesmas empregadas para a deposição do UBM, ou seja, pulverização catódica (*sputtering*), evaporação ou deposição eletrolítica sem eletrodos. Para formação da protuberância de solda ainda podem ser aplicadas as seguintes técnicas: transferência de pasta de solda (*solder transfer*), usando telas de impressão em sistemas de alta precisão, que posteriormente é refundida; posicionamento de esferas (*ball placement*), onde esferas com dimensões controladas são posicionadas sobre cada terminal de contato e posteriormente refundidas; e rebites de solda (*stud* ou *ball bumping*), que usa o processo *Stud Ball Bumping* (SBB), para ligar esferas diretamente sobre o metal de acabamento do terminal de contato do dispositivo, geralmente alumínio ou cobre, sendo necessário o uso de um adesivo condutor ou uma pasta de solda adicional para integrar o dispositivo semicondutor ao circuito eletrônico [57]. A técnica de rebites de solda empregando esferas é muito utilizada, motivo pelo qual os termos “ball bump”, SBB e “solder bump” tornam-se praticamente sinônimos.

Quando a técnica SBB é aplicada sobre o UBM são observadas sensíveis melhoras no processo, além da maior facilidade na ligação da esfera sobre o terminal, a resistência de cisalhamento é aumentada. Nesta técnica após a ligação da esfera com o UBM não há a formação da cauda para conexão com outro ponto, sendo cortada logo após a formação da esfera, no ponto conhecido como HAZ (*Heat-Affected Zone*), onde o fio apresenta a menor resistência [58], como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6. Técnica SBB para formação do solder bump, adaptado de Suawanna Jittinorasett em UBM Formation on Single Die/Dice for Flip-chip Applications.

Fonte: [49].

Neste trabalho a técnica de SBB foi aplicada diretamente sobre a superfície de alumínio do terminal de contato do dispositivo. O processo é descrito no item Materiais e Métodos. O processo para montagem dos dispositivos semicondutores através do método de *flip-chip* é descrito a seguir.

2.4.2.4 Processo de Montagem *Flip-chip*

No processo de montagem *flip-chip* devem ser usados equipamentos especiais. Os passos que constituem o processo são o carregamento do componente (*feeding*), seleção do componente (*pick-up*), deposição do material fundente (*fluxing* ou *solder dipping*), alinhamento (*alignment*), inserção (*placement*), refusão (*solder reflow*) e preenchimento de sustentação mecânica (*underfilling*), respectivamente [59, 60]. Todo o processo pode ser feito por um único equipamento próprio para montagem *flip-chip*, podendo ser totalmente automático ou semi-automático, sendo de grande importância a precisão do equipamento.

De acordo com as dimensões do dispositivo e do passo de espaçamento (*pitch*) entre os terminais de contato, podem ser usados equipamentos para montagem em superfície, neste caso os controles contra descargas eletrostáticas (*electrostatic discharge* - ESD), luminosidade e limpeza do ambiente devem atender a rigorosas exigências. O dispositivo a ser montado é carregado em bandejas (*trays*) ou em rolos (*tape on reel*), e o substrato passa sequencialmente pelas etapas: de impressão para deposição do fluxo ou pasta de solda sobre os terminais de contato do dispositivo; de inserção onde o componente é posicionado sobre o substrato; de aquecimento (forno) onde é feita a refusão da pasta de solda ou cura do fluxo; e injetor automático (*dispenser*) para deposição da resina de sustentação (*underfill*) [61, 62].

A etapa de refusão da pasta de solda é a mais crítica e pode ser feita de duas formas, pelo sistema de convecção forçada ou por placa quente (*hot plate*). Nos equipamentos próprios para *flip-chip* a refusão é feita por uma placa quente acoplada, na montagem SMT a refusão é feita em um forno com sistema de convecção forçada. A mesma situação ocorre no processo de *underfilling*, onde na montagem SMT usa-se um *dispenser* após o processo de refusão. Esses processos e os materiais aplicados estão em contínuo aprimoramento de modo a conseguir reduzir problemas no pós-processo [63].

Um dos aspectos mais importantes no processo de montagem *flip-chip* é o tipo do substrato onde o dispositivo semicondutor será integrado. Na maioria dos casos a integração é feita primeiramente em um encapsulamento próprio, dando origem em geral a um circuito integrado (CI), e posteriormente montado ao restante do circuito eletrônico. Existem porém aplicações, como no caso do COB (pág. 24), que, com a evolução da tecnologia de montagem, permite a integração de dispositivos semicondutores diretamente sobre microestruturas funcionais, como microlaboratórios e microssistemas sensores. Um dos materiais aplicado como substrato funcional é a cerâmica verde, conhecida como cerâmica de baixa temperatura de sinterização (LTCC) [64].

A definição e as etapas para utilização de substratos funcionais com a tecnologia LTCC são descritas a seguir.

2.5 Tecnologia LTCC

O desenvolvimento da tecnologia LTCC se iniciou na década de 80, quando a DuPont™ apresentou a tecnologia de substratos cerâmicos de baixo custo, a qual se tornou também conhecida como cerâmica verde (*Green Tape*), pois a cerâmica se encontra em estado maleável antes da sinterização [65]. Inicialmente, foi utilizada para aplicações no encapsulamento de circuitos eletrônicos híbridos como os módulos com múltiplas pastilhas (*Multi-Chip Module* - MCM), nos quais dispositivos semicondutores são empilhados e encapsulados no mesmo substrato e a interconexão é feita através de ligações por fios de ouro ou vias. Componentes passivos (resistores, capacitores e indutores) podem ser depositados diretamente no substrato por meio da serigrafia de filmes espessos formando um dispositivo indissociável.

A cerâmica verde é uma vitro-cerâmica com estruturas microgranulares muito uniformes compostas essencialmente de alumina (Al_2O_3) e óxido de silício (SiO_2). Solventes, plastificantes e aglutinantes compõem a parte orgânica deste material, conferindo maleabilidade e flexibilidade, sendo facilmente trabalhável. A temperatura necessária para sinterização é 850°C , que é baixa comparada às temperaturas de sinterização dos demais materiais cerâmicos, aproximadamente 1400°C , e o perfil para sinterização do LTCC pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. Perfil para sinterização do LTCC tipo 951, adaptado de DuPont™.

Fonte: [65].

A tecnologia LTCC permite a geração de estruturas mecânicas (orifícios, vigas, pontes, canais, cavidades), facilmente fabricadas antes da sinterização. Cada parte da estrutura tridimensional é definida nas folhas de cerâmica verde, como se a estrutura estivesse dividida em diversas camadas, de modo que ao empilhar e laminar todas as folhas obtemos um bloco multicamada indissociável. Quando este laminado é sinterizado, gera um bloco rígido com a funcionalidade desejada (canais, sensores, válvulas, etc.).

As principais vantagens da tecnologia LTCC são simplicidade na usinagem e produção em larga escala. Através do processo de serigrafia podem ser incorporados componentes passivos enterrados (*buried*) como resistores, capacitores e indutores construídos a partir de pastas adequadas, assim como as conexões elétricas entre as camadas. A camada superior (*top*) dos circuitos eletrônicos é feita na própria superfície da cerâmica. Além disso, quando são desejadas propriedades físicas específicas, como alta condutividade térmica ou maior permeabilidade magnética é possível alterar ou incluir outros elementos na cerâmica verde [66].

Outra vantagem do substrato LTCC é a integração de sistemas de detecção, podendo ser ópticos, potenciométricos, amperométricos, mecânicos ou eletromagnéticos [67,68]. Esta tecnologia tem sido aplicada como material base na construção de dispositivos analíticos miniaturizados, unindo funcionalidades para a preparação e controle das amostras como microaquecedores, sensores de fluxo, sensores de pressão entre outros, sendo uma alternativa à construção de microdispositivos em vidro, silício e/ou polímeros.

Os dispositivos fluídicos construídos com a tecnologia LTCC, podem combinar fluídica e eletrônica em um único substrato, assim estes microanalisadores químicos integram a microfluídica, o sistema de detecção, a aquisição de dados e o processamento digital do sinal eletrônico em um mesmo substrato cerâmico de forma indissociável [69, 70]. Estes dispositivos utilizam especialmente técnicas de análise em fluxo e injeção sequencial (FIA e SIA), onde a informação desejada do analito é coletada em uma zona bem definida do fluido injetado, com grande controle de dispersão.

Figura 8. Comparação entre sistema FIA e SIA, adaptado de Global FIA, Inc.

Fonte: [71].

Dispositivos como estes são desenvolvidos pelo Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP (LSI-PSI/EPUSP), denominados de MicroLaboratórios Autônomos (MLA) para a determinação de parâmetros de qualidade da água [71]. Um dos principais fatores para aprimorar esses dispositivos é a integração de dispositivos semicondutores não encapsulados, neste caso sensores químicos, que é melhor descrito a seguir.

2.6 Integração de sensores químicos

Dentre todas as funcionalidades dos microdispositivos em desenvolvimento, as análises químicas, que exigem a integração de sensores químicos estão entre as mais difíceis e ao mesmo tempo entre as mais importantes. A necessidade dessa funcionalidade nos microssistemas, em especial, para aplicações em monitoramentos ambientais e biológicos *in situ* torna esse desafio o alvo de muitos centros de pesquisa [72].

Este trabalho investiga a aplicação do método *flip-chip* na integração de sensores químicos em microambientes com meios líquidos. Escolheu-se realizar esse estudo tomando como base sensores de pH fabricados em silício (ISFETs). O principal objetivo deste trabalho é permitir que o microssensor esteja ao mesmo tempo em contato com o meio líquido e seus contatos elétricos estejam protegidos por um encapsulamento apropriado. O encapsulamento adequado de microssistemas químicos é um passo fundamental para a realização de um microssistema químico adequado para aplicações industriais [73].

Os aspectos mais importantes que o encapsulamento de sensores químicos devem incluir são [74]:

- Acesso livre ao analito, o analito deve ter acesso direto a área sensível do sensor químico na estrutura, onde o circuito eletrônico e as conexões elétricas do sensor devem estar protegidas do ambiente (temperatura, radiação, umidade, químicos);

- Encapsulamento quimicamente inerte, o material do encapsulamento deve ser quimicamente inerte a meios agressivos e analitos, e não pode liberar gases ou resíduos químicos que possam interferir com a detecção do analito;

- Projeto conjunto do encapsulamento e microssistema, o encapsulamento do sensor deve ser definido durante a fase inicial de concepção do microssistema, desde o leiaute da parte eletrônica e de transdução do microssistema, o arranjo dos componentes no dispositivo são fortemente inter-relacionados com a solução de encapsulamento selecionada.

O encapsulamento usado em dispositivos eletroquímicos montados pelo método de *flip-chip* necessitam de maiores estudos para sua aplicabilidade comercial, sendo atrativo pois permite volumes mínimos de amostras (sistemas de fluxo gasoso ou em fase líquida) e fornece um selo hermético do circuito eletrônico com o volume de amostra analisada, o que aumenta a confiabilidade do sensor.

De acordo com os modelos apresentados nesta revisão da literatura, foram propostas variações no processo para a integração de sensores químicos, que

avaliam a possibilidade de usar sensores do tipo FSC-ISFET para detecção de pH em substratos cerâmicos. Em Materiais e Métodos são mostradas as etapas de desenvolvimento efetuadas neste trabalho e a viabilidade da mensuração do pH usando o FSC-ISFET nos MLAs desenvolvidos pelo LSI-PSI/EPUSP.

3. Materiais e Métodos

3.1 Descrição do sensor de pH ISFET

O sensor de pH escolhido foi o ISFET do tipo FSC-ISFET, fabricado pelo Centro Nacional de Microeletrônica de Barcelona (CNM-Barcelona). A escolha desse micros sensor é devido a sua capacidade de monitorar o pH na faixa de 2 a 12, com a precisão aceitável para a maioria das aplicações no monitoramento ambiental. Além disso este dispositivo é robusto, apresentando uma dimensão externa de 3x3mm com 0,5mm de espessura, parâmetros que o tornam adequado para a integração com microssistemas.

Na Figura 9 pode ser visto o microssensor fabricado pelo CNM. Seus terminais de contato (*pads*) estão na região inferior da mesma superfície do elemento sensor, o mais a esquerda é o contato com substrato, a seguir estão os contatos de fonte e dreno do ISFET e os outros três contatos são usados para diferentes finalidades. A porta do ISFET indicada na Figura 9 na parte central, é a sua região ativa (sensora), e está a uma distância aproximada de 1mm dos contatos. Após o encapsulamento do microssensor sua região ativa deve estar livre possibilitando o contato com as soluções a serem medidas.

Figura 9. Microssensor de pH ISFET fabricado pelo CNM. Em sua parte inferior podem ser vistos os terminais de contato para conexão com o sistema de aquisição de medidas, e na parte central está a porta (região ativa) que fica em contato com a solução a ser medida.

Fonte: Autor

O encapsulamento do FSC-ISFET, que tem os contatos na mesma face da área ativa, é mais fácil de ser fabricado porém mais difícil de ser integrado, do que os ISFETs fabricados com os contatos nas costas do dispositivo (*BSC-ISFET Back Side Contact Ion Selective Field Effect Transistor*). Como o custo de fabricação do FSC-ISFET é menor, o desenvolvimento de novas técnicas para seu encapsulamento é muito importante.

Atualmente os ISFETs fabricados no CNM são encapsulados através da técnica de wedge wire bonding sobre uma estrutura tipo bastão fabricada em FR4. O conjunto é recoberto com resina epóxi, onde posteriormente é feita uma abertura sobre a área ativa do sensor (região de porta) permitindo seu contato com o ambiente externo para medida do pH em soluções. O bastão comercializado pelo CNM e os detalhes do wire bonding podem ser vistos na Figura 10.

Figura 10. Bastão comercial fabricado pelo CNM (a) com ampliação da região onde o ISFET é montado (b) e detalhe dos fios de ouro fazendo a conexão ao substrato de FR4 (c).

Fonte: Autor

Na caracterização desses sensores os principais parâmetros que devem ser avaliados no caráter elétrico e químico são:

Características elétricas:

Tensão de Limiar

Curvas I_D/V_{DS}

Curvas I_D/V_G

Características químicas:

Sensibilidade [mV/pH]

Faixa de resposta linear

Tempo de resposta

Deriva [mV/h]

Interferências (pK) K e Na

I_D isotérmica [μA]

Um esquemático de como deve ser feita a caracterização do ISFET, de forma a obter os parâmetros listados acima, é apresentado na Figura 11, que mostra as fontes de tensão, fontes de corrente e o eletrodo de referência no meio aquoso em contato com a região ativa do sensor.

Figura 11. Esquemático de como deve ser feita a caracterização do ISFET.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

Na aplicação em circuitos para monitoramento do valor de pH, os ISFETs estão geralmente associados a circuitos eletrônicos envolvendo amplificadores operacionais, fontes de corrente e MOSFETs, combinados em várias configurações

de realimentação [75]. As diferentes configurações que o circuito para medição do pH pode ter, influenciam principalmente no desempenho do sensor, em especial na sua sensibilidade e nos ruídos do sinal.

3.2 Processos de preparação do ISFET para integração

Como descrito no capítulo Revisão da Literatura, para permitir que dispositivos não encapsulados, que têm seus terminais de contato finalizados em alumínio sejam integrados a uma estrutura e/ou substrato é necessário à remoção do óxido de alumínio nativo formado na superfície. Na integração feita através do método de *wire bonding* a pressão e o ultra-som aplicados rompe a camada de óxido e promove o contato ôhmico entre o fio de ouro e o alumínio dos terminais de contato.

Porém o objetivo deste trabalho é realizar a integração do ISFET através do método de *flip-chip*, onde os *pads* do dispositivo devem ser soldados, por exemplo, usando os métodos de montagem eletrônica SMT. Neste caso, se faz necessário o uso de processos adicionais na preparação do terminal de contato do dispositivo para permitir a sua conexão ôhmica com o substrato desejado.

Após os primeiros desenvolvimentos da IBM para integração de dispositivos semicondutores não encapsulados através do método de *flip-chip* surgiram diversos processos que permitem o uso deste método. Assim, foram usados dois processos que já são aplicados na integração de dispositivos semicondutores pelo método de *flip-chip*. No primeiro processo foi desenvolvida uma variação da proposta EliteUBM™ estabelecida pela *FlipChip International LLC* associado à proposta patenteada pelo Professor Mario Dagenais. No segundo, foi aplicada a técnica de *Stud Ball Bumping* estabelecida pela Matsushita Electric Industrial Co., Ltd [76]. Os dois processos usados foram descritos no capítulo Revisão da Literatura. A seguir estão descritas as adaptações aplicadas nestes dois processos para a integração do sensor de pH ISFET.

3.2.1 Adaptação do Processo de remetalização

O processo de remetalização consiste de uma sequência de banhos químicos que tem por objetivo criar camadas metálicas que permitem o uso do *solder bump* para realizar a interconexão do dispositivo semicondutor e o substrato. Neste processo são utilizadas diversas soluções químicas que podem danificar o material da área ativa do ISFET reduzindo ou impedindo sua sensibilidade ao pH das soluções que devem ser analisadas. Portanto, antes de realizar o processo de remetalização foram estudados métodos para proteger a área ativa do ISFET, tendo em vista o custo e sua forma de remoção para que as propriedades sensitivas sejam mantidas. Assim foram escolhidos dois métodos para proteção da área ativa, um usando o fotorresiste AZ5214E da Clariant e o outro usando PDMS (Polidimetilsiloxano) Sylgard 184 da Dow Corning.

A deposição do fotorresiste AZ5214E foi feita de acordo com as instruções da sua ficha técnica. Nesse processo, o fotorresiste foi depositado sobre a face do ISFET fazendo uma cobertura por espalhamento (*spin-coating*) a uma rotação fixa de 3000RPM por um tempo de trinta segundos e levado ao prato quente para uma secagem (*bake*) a 110°C por cinquenta minutos, para obtenção de uma espessura de filme de 1,6µm. O equipamento usado é de fabricação própria do laboratório. Em seguida os terminais de contato foram expostos por uma fonte de luz UV de 60W com espectro amplo por um tempo de quinze segundos, obedecendo a energia necessária para revelação do AZ5214E que é de 200mJ/cm². O tempo foi calculado considerando a área da menor dimensão de abertura do equipamento, que é de 0,2mm de diâmetro. Após a ativação da região, para o processo de revelação foi usado o revelador AZ351B da Clariant preparado de acordo com sua ficha técnica para revelação em sessenta segundos. Para finalizar o processo é feito uma pós-aquecimento (*postbake*), ou cura, a 120°C por cinquenta segundos e uma limpeza com água deionizada para remover resíduos. Assim os terminais de contato estão livres e a área ativa protegida para os testes nas soluções de remetalização.

Na proteção da área ativa (sensora) do ISFET foi aplicado o PDMS. A preparação do PDMS foi feita em um béquer, conforme os procedimentos indicados

em sua ficha técnica, sua deposição sobre a área ativa do ISFET foi feita usando um pipetador ajustável, de modo que o PDMS recobrisse apenas a região da área ativa, deixando os terminais de contato livres. Nessa etapa é preciso um cuidado especial para evitar que durante a cura o PDMS escoe atingindo os terminais de contato. A cura foi feita a 120°C por sessenta minutos, e após a cura o ISFET está pronto para o teste das soluções de remetalização.

A etapa inicial do processo de remetalização é a limpeza do terminal de contato por um solvente orgânico, em geral acetona PA. Observe-se que nos testes com o fotorresiste AZ5214E a limpeza com acetona PA dos terminais de contato é feita antes do recobrimento, pois os solventes orgânicos são usados na remoção da maioria dos fotorresistes. As etapas seguintes do processo de remetalização são a aplicação de uma fina camada de zinco que deve ser substituída por uma camada de NiP (níquel fósforo), em seguida o NiP é recoberto com uma camada final de ouro para proteger o terminal de contato da oxidação. Como se pretende usar o ISFET em meios agressivos é necessário que sua integração seja robusta, e um dos métodos para aumentar a confiabilidade da conexão entre o dispositivo e o substrato é depositar uma camada de ouro com maior espessura, obedecendo a condição de que o banho de ouro seja sem eletrodo e livre de cianeto para não degradar o dispositivo.

De acordo com esta necessidade a solução escolhida para ser usada na deposição auto-catalítica de ouro, na sequência de remetalização, foi desenvolvida pela Dra Juliana Cardoso em parceria com Prof. Sebastião Gomes Santos em seus estudos sobre eletrodeposição [53, 77, 78, 79]. Todas as soluções usadas foram adaptadas para permitir o uso de reagentes disponíveis comercialmente.

A sequência das soluções usadas na remetalização dos terminais de contato do ISFET são descrita a seguir, é importante salientar que entre cada etapa é feito um enxágue com água deionizada para eliminar resíduos das soluções anteriores:

1. Na etapa inicial é feita a limpeza do terminal de contato com solvente orgânico, neste caso foi usada acetona PA à temperatura ambiente por cinco segundos. Esta etapa tem por objetivo eliminar partículas de poeira e resíduos orgânicos remanescentes do processamento e transporte do sensor. A limpeza foi feita apenas sobre os terminais de contato usando cotonetes antiestáticos. Observa-se que esta etapa foi feita antes da proteção da área ativa nos ISFETs com a área ativa recoberta pelo fotorresiste AZ5214E.

2. Na segunda etapa é feita a corrosão do óxido de alumínio formado sobre a superfície dos terminais de contato, usando uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 8% em peso), fluoreto de amônia (NH_4F , 0,8% em peso), ácido fluorídrico (HF , 1,2% em peso) e éter butílico de dietileno glicol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$, 3% em peso) à temperatura ambiente por dez segundos. Esta etapa permite que a deposição do zinco forme núcleos menores garantindo uma maior uniformidade na deposição.

3. Na terceira etapa é feita uma dupla deposição de zinco alcalino. Foi usado inicialmente ZnO (óxido de zinco 5% em peso) e NaOH (hidróxido de sódio 30% em peso). Porém observou-se que a imersão nesta solução alcalina ataca o alumínio podendo corroer todo alumínio do terminal de contato. Assim a concentração do NaOH foi reduzida para 15% em peso. Para auxiliar na dissolução do óxido de zinco, a solução é agitada e aquecida a 40°C , o que melhora a uniformidade da deposição. A primeira imersão é feita por vinte segundos, e após esse processo o ISFET é levado a outra solução que age como uma abrasão química da camada de zinco depositada, usando ácido nítrico (HNO_3 , 20% em peso), por dez segundos em temperatura ambiente. Essa abrasão química reduz o tamanho dos núcleos de zinco formados na primeira deposição, e permite a formação de uma camada mais uniforme na segunda deposição. A segunda deposição de zinco usa os mesmo parâmetros da primeira deposição.

4. A deposição do níquel auto-catalítico (*electroless*) cria uma barreira de difusão para a superfície do alumínio proporcionando dureza, resistência mecânica e a soldabilidade com o alumínio do terminal de contato. Existem dois sistemas para o revestimento de níquel auto-catalítico, um baseado em NiB (níquel boro) e outro em NiP (níquel fósforo). Nesta etapa foi escolhido o sistema de NiP e as soluções

usadas foram sulfato de níquel (NiSO_4 , 5% em peso), cloreto de níquel (NiCl_2 , 1% em peso) e hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$, 30% em peso) aquecida a 90°C sendo que o sensor fica imerso por dez minutos. A deposição acontece inicialmente por uma reação de dupla troca com o zinco auxiliada pelo agente redutor. Depois de iniciado o processo a deposição se torna auto-catalítica, ou seja, o metal continua sendo depositado segundo uma taxa aproximadamente linear que depende da temperatura e do pH da solução.

5. Na primeira etapa de deposição de ouro a solução usada é composta por potássio tetracloroaurato (KAuCl_4 , 5% em peso) e sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 60% em peso). O processo de deposição é realizado por dez minutos a uma temperatura de 70°C . A deposição do ouro por imersão é uma reação de dupla troca com o NiP e promove uma fina camada de ouro que age como proteção contra oxidação e aumenta a soldabilidade do terminal de contato. O ouro depositado nesta etapa também serve como uma camada semente para a deposição auto-catalítica do ouro na deposição final.

6. Na deposição auto-catalítica final do ouro, a solução é composta por KAuCl_4 (potássio tetracloroaurato 5% em peso), Na_2SO_3 (sulfito de sódio 60% em peso) e HCHO (formaldeído 0,005% em peso). O tempo de deposição foi de uma hora e a temperatura de 70°C . Uma das grandes vantagens em usar a solução proposta é o fato desta ser livre de cianeto, composto que é muito agressivo ao processo de remetalização podendo remover o metal das paredes do terminal de contato.

As análises da deposição de cada metal após os banhos químicos foram feitas através de microscópios ópticos, e por não apresentarem uma ampliação adequada para visualização da qualidade superficial da deposição foi feita uma análise em corte das camadas no terminal de contato utilizando-se a técnica de feixe de íons focados (*Focused Ion Beam* – FIB), que permite o corte e polimento para análise. Basicamente o FIB trata-se de um microscópio eletrônico de varredura (MEV – *Scanning Electron Microscopy* (SEM)), onde acrescenta-se uma coluna de íons (em geral gálio). Foram utilizados dois equipamentos para este trabalho, um FIB localizado no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (Instituto de Pesquisas

Tecnológicas), que conta ainda com um sistema de detecção de raio-X (*X-ray*) e um FEG-MEV disponível no próprio PSI-EPUSP.

Os resultados obtidos nos processos aplicados na proteção da área ativa do ISFET, nas etapas do processo de remetalização, nas análises de microscopia óptica e eletrônica, e a efetividade do processo nos testes de soldabilidade são apresentados e discutidos no capítulo Resultados e Discussões.

3.2.2 Adaptação do Processo *Stud Ball Bumping* (SBB)

No processo de inserção da esfera de ouro sobre o terminal de contato do dispositivo, também conhecido como *gold-stud bumping*, é formada uma esfera na ponta do fio de ouro através de uma descarga eletrostática (EFO – *Electrical Flame Off*), sendo em seguida ligada ao terminal de contato do dispositivo através da aplicação de pressão e de ultrassom. O dispositivo deve estar aquecido, e para isto o prato de fixação tem sua temperatura ajustável.

O uso desse processo na integração de dispositivos pelo método *flip-chip* é empregado por diversas empresas, que desenvolveram equipamentos automáticos para aplicação em altos volumes, pois quando se tem parâmetros fixos é possível atingir um alto nível de confiabilidade e produtividade através deste processo. Porém, no caso deste trabalho temos uma pequena quantidade de amostras, e mesmo tendo dimensões fixas é conveniente o uso de um equipamento de *wire bonding* semiautomático.

Para executar esse processo os equipamentos devem ter uma opção de corte após a ligação da esfera de ouro sobre o metal do terminal de contato, como no caso do *wire bonding* semiautomático da Kulicke & Soffa modelo K&S 4700AD, localizado no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP.

O processo realizado neste trabalho foi a aplicação da esfera de ouro diretamente sobre o alumínio do terminal de contato do ISFET, ou seja, sem recobrir

a superfície do alumínio por outros metais formando o UBM. Apesar do processo SBB poder ser aplicado desta forma, a ligação da esfera de ouro com o alumínio do terminal de contato se torna mais difícil. Durante a aplicação desta técnica foram encontradas muitas dificuldades na ligação da esfera de ouro com o alumínio do terminal de contato, principalmente devido ao óxido formado na superfície do alumínio, sendo necessário executar uma etapa adicional de corrosão do óxido de alumínio, realizando um mergulho (*dipping*) do sensor em uma solução diluída de HF, o que melhorou os resultados obtidos nos testes.

O fio de ouro usado para formação da esfera tem uma espessura de 1mil (25,4 μ m), e os parâmetros ajustados no equipamento para o processo de ligação da esfera de ouro após o *dipping* em HF foram: potência do ultrassom 2,0 Watts, tempo de ligação 100ms, força de ligação 50g (gramas), temperatura do substrato 120 C e opção de grampo (*clamp*) após a formação da esfera de ouro.

As esferas de solda ligadas ao alumínio da superfície dos terminais de contato do ISFET foram analisadas através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, os microscópios utilizados foram os mesmos utilizados na análise do processo de remetalização. Para verificar o volume das esferas de ouro foi utilizado o equipamento Vision Master modelo VM 150 da ASC International, que apesar de ser um equipamento para medidas de volume para pastas de solda, possibilitou as análises dentro de uma área específica e a determinação do volume da esfera com relação ao alumínio de base do terminal de contato.

Os resultados obtidos no processo SBB, nas análises de microscopia óptica e eletrônica, e a efetividade do processo nos testes de soldabilidade são apresentados e discutidos no capítulo Resultados e Discussões.

3.3 Fabricação das Estruturas para montagem do ISFET

Antes do processo de integração do microssensor ISFET a uma estrutura onde podem ser feitas medidas do valor de pH em fluxo, foram criadas estruturas simples de teste em substratos de FR-4 e LTCC, estruturas nomeadas neste trabalho como bastões, com a finalidade de avaliar a qualidade dos processos desenvolvidos e sua reprodutibilidade.

3.3.1 Estrutura fabricada em FR-4

O encapsulamento empregado pelo Centro Nacional de Microeletrônica de Barcelona, Espanha, (CNM) que nos fornece os ISFETs utiliza o FR-4 como material de estrutura para suporte mecânico do ISFET, o mesmo tem um acabamento ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*) nas pistas condutivas que realizam a interface ôhmica do dispositivo com o meio externo através da ligação por fios de ouro usando a técnica de wedge bonding. Com base nesta estrutura foram fabricados protótipos em placas de circuito impresso, também do tipo FR-4, com espessura de 0,75mm e laminado de cobre com espessura de 1oz (35 μ m), especificações que permitem o suporte mecânico do ISFET e possibilitam a interconexão dos terminais de contato do ISFET com o circuito de aquisição de dados.

O projeto das pistas condutivas para conexão do sensor de pH com o circuito de medida foi feito através de um programa EDA (*Electronic Design Automation*) da Mentor Graphics, o PADS 9.4.1, que permitiu definir as dimensões do dispositivo, no caso o ISFET, de acordo com suas dimensões externas, tamanho dos terminais de contato, distância entre os terminais de contato, e o posicionamento da sua área ativa. Os terminais de contato tem um perfil retangular com largura e comprimento de 120 μ m e 240 μ m, respectivamente, a distância entre os extremos de cada terminal é de 270 μ m, a mesma distância usada entre as pistas condutivas do circuito impresso. Para o dispositivo adotou-se uma dimensão externa da estrutura que possibilitasse um fácil manuseio, assim os valores de largura e comprimento do bastão são de 5mm e 70mm respectivamente.

Para a confecção do circuito impresso foram gerados os arquivos de máquina, conhecidos como arquivos *gerber*, que permitem a aplicação das diversas técnicas para a fabricação de placas de circuito impresso (PCI). As dimensões micrométricas do ISFET necessitam de uma resolução de alta qualidade para garantir a confiabilidade do circuito. Para estes protótipos foi usado um sistema de desbaste laser de alta resolução, sendo a preparação do arquivo de máquina para este equipamento feita através do programa CircuitCAM PCB, desenvolvido pela LPKF Laser & Electronics AG, onde através de uma função chamada *Rubout* é possível determinar a área de desbaste e a sequência de tarefas executadas pelo laser. A Figura 12 mostra o programa CircuitCAM PCB com o arquivo preparado para o desbaste laser, foram projetados quinze circuitos para a montagem do sensor de pH.

Figura 12. Programa CircuitCAM PCB exibindo o projeto de fabricação de um painel com quinze bastões para a montagem do sensor de pH.

Fonte: Autor.

O equipamento laser usado para a fabricação dos bastões é o modelo ProtoLaser U3 da LPKF. Este equipamento tem seu diodo laser sintonizado no comprimento de onda de 355nm, com menor diâmetro ajustável para a largura do feixe de 15µm e uma potência máxima de 5W, chegando a atingir 30mW/µm², o que possibilita seu uso em diversos materiais. Diferente da maioria dos sistemas laser este equipamento tem seu sistema de exaustão interno composto por um sistema de sucção e dois filtros, um filtro HEPA (*High Efficiency Particle Arresting*) para eliminação de partículas e um filtro de carvão ativo para eliminação de odores.

Os procedimentos desenvolvidos para a montagem do sensor de pH sobre o bastão fabricado em FR-4 estão descritos neste capítulo juntamente com os procedimentos aplicados na montagem usando os bastões fabricados em LTCC.

3.3.2 Estrutura fabricada em LTCC

O projeto da estrutura em LTCC usado para os testes de montagem do ISFET foi o mesmo desenvolvido para o substrato de FR-4, tendo como referência as dimensões do ISFET e de seus terminais de contato, e a posição da sua área ativa. As folhas de LTCC usadas foram as 951-AX da DuPont™, nas quais deve ser considerado um encolhimento (*shrinkage*) do material de 12,7±0,3% nas dimensões x e y, e 15±0,5% em z.

Antes do processo de serigrafia foram feitas as aberturas nas folhas de LTCC na posição da área ativa do ISFET, permitindo o seu contato com o ambiente externo. Na confecção dos bastões em LTCC foram usadas três folhas de cerâmica, cada uma com espessura de 0,254mm, em duas delas foi feita uma abertura retangular com largura e comprimento de 3x2mm, respectivamente, e uma abertura circular com diâmetro de 1,2mm para a folha superior. O desenvolvimento destes padrões foi feito através do programa para desenhos em 2D e 3D, AutoCad 2010 da Autodesk. A definição das estruturas no LTCC foi feita através de corte a laser usando o equipamento ProtoLaser U3 da LPKF, o mesmo aplicado na fabricação dos bastões em FR-4.

Após a definição dos padrões nas folhas de cerâmica, estas foram alinhadas e levadas a um sistema de laminação isostático. O equipamento usado foi o ILS-66S da Keko Equipment, onde as folhas de cerâmica sofrem uma pressão isostática que une permanentemente as folhas, mesmo não tendo sido sinterizadas ainda. Como este processo ocorre dentro de uma câmara com água deionizada é necessário que as folhas estejam protegidas por plásticos com barreira de umidade (*moisture barrier bags*). O material a ser laminado deve ser colocado nestes plásticos e em seguida deve ser feito o vácuo e a sua selagem. Para empacotar as estruturas foi utilizado o equipamento Jumbo Plus da Henkelman Vacuum Systems, que mantém a estrutura a ser laminada planar entre duas placas de metal.

A laminadora isostática ILS-66S permite o controle da pressão em forma de rampas, onde podem ser aplicados diferentes valores de pressão ao longo do tempo. Também é possível fazer o controle da temperatura dentro da câmara, o que melhora a qualidade da laminação. No processo de laminação aplicado para confecção dos bastões, foi ajustada uma pressão de 10MPa por um tempo de trinta segundos, e a temperatura ajustada na câmara foi de 50°C, antes de ser aplicada a pressão as folhas de cerâmica verde permaneceram na câmara por cinco minutos de forma a equilibrar a temperatura do processo.

Após o processo de laminação as folhas de cerâmica verde formam uma estrutura única, monolítica, na qual as aberturas para o contato da área ativa do ISFET com o meio externo estão definidas. O passo seguinte para confecção dos bastões em LTCC é o processo de serigrafia, que cria pistas condutivas que realizam o contato ôhmico entre o sensor e o circuito de medida na face superior do laminado cerâmico.

Para realizar o processo de serigrafia foi confeccionado um quadro de alumínio com uma tela de poliéster 150 fios, onde a imagem do circuito foi transferida através de um fotolito. Esta estrutura é denominada estêncil. A correção na redução de tamanho da cerâmica verde considerada foi de 13%, ou seja, as dimensões em x e y do fotolito foram aumentadas em 13%, de forma que após a sinterização as dimensões do circuito projetado estejam dentro de uma tolerância aceitável para o processo de montagem.

O equipamento usado para a fixação do quadro foi uma impressora semi-automática, modelo ProtoPrint S da LPKF, a pasta usada para a impressão foi a DuPont™ 6146 (Ag/Pd), própria para a confecção de pistas condutivas. Neste equipamento a impressão é feita de forma manual utilizando um rodo de borracha com suporte metálico da LPKF. Os materiais usados no processo de impressão da pasta condutiva podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13. Estêncil para transferência da pasta condutiva usada na impressão das pistas condutivas dos bastões à direita, e equipamento semi-automático ProtoPrint S da LPKF preparado para o processo de impressão.

Fonte: Autor.

No processo de impressão uma das etapas mais importantes é o alinhamento do laminado cerâmico com o estêncil, isto garante que na montagem a abertura da estrutura e as pistas condutivas estejam alinhadas com os terminais de contato do ISFET e sua área ativa, respectivamente. Após a impressão da pasta condutiva, antes da sinterização, é feita uma etapa de secagem do solvente da pasta condutiva. O equipamento utilizado para este procedimento foi a estufa OF-02GW da JEIO TECH, onde o laminado foi mantido por trinta minutos a uma temperatura de 100°C, o equipamento pode ser visto na Figura 14.

Figura 14. Estufa OF-02GW da JEIO TECH usada para secagem da pasta de prata aplicada no laminado antes do destaque dos bastões.

Fonte: Autor.

No projeto do estêncil foram distribuídos trinta circuitos dentro da imagem a ser transferida para o laminado cerâmico, com o objetivo de obter um bom aproveitamento da área total da folha de cerâmica LTCC 951-AX, que tem dimensão de 154x154mm. Assim com as três folhas cerâmicas é possível fabricar trinta bastões. A imagem do laminado cerâmico após a secagem da pasta condutiva pode ser vista na Figura 15, também podem ser vistos os furos feitos no equipamento laser para permitir o acesso da área ativa do ISFET ao meio externo.

Figura 15. Laminado cerâmico formado por três folhas de cerâmica verde 951-AX da DuPont™, após os processos de laminação serigrafia e secagem da pasta condutiva.

Fonte: Autor.

Com as estruturas já definidas sobre o laminado cerâmico cada uma das estruturas formadas foi separada para obter os bastões. No processo de serigrafia para garantir uma melhor resistência mecânica do laminado não foram feitos vincos na estrutura, que possibilitariam a separação dos bastões. Por esta razão, para separar os bastões, foi executada uma nova etapa de corte laser, usando o equipamento ProtoLaser U3 da LPKF, onde o laminado cerâmico foi alinhado e cortado tendo os bastões prontos para o processo de sinterização. Os bastões separados podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16. Bastões separados do laminado cerâmico através do corte a laser, na parte superior da figura pode ser visto o circuito serigrafado e na parte inferior a abertura para acesso da área ativa do ISFET ao meio externo.

Fonte: Autor.

A sinterização dos bastões foi realizada no forno elétrico LindBerg/Blue modelo BF51866C da Moldatherm. Os bastões foram sinterizados em dois passos distintos, no primeiro passo a temperatura é elevada até um patamar de 350°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. No segundo passo a temperatura é elevada de 350°C até um patamar de 850°C, também com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Em ambos os passos a temperatura de patamar é mantida por trinta minutos, e após o segundo passo o resfriamento ocorre a uma taxa de 10°C por minuto.

Os procedimentos desenvolvidos para a montagem do sensor de pH sobre o bastão fabricado em LTCC são descritos a seguir, juntamente com os procedimentos aplicados na montagem dos bastões fabricados em FR-4.

3.4 Processo de montagem do sensor de pH

A montagem dos sensores de pH foi feita utilizando equipamentos de montagem de superfície (SMT) localizados no PSI-EPUSP. Este laboratório, onde foram executadas as montagens, está equipado com equipamentos SMT automáticos e um equipamento semi-automático. A seguir a descrição dos equipamentos usados e das etapas executadas na montagem dos sensores de pH.

3.4.1 Equipamentos de Montagem

Os equipamentos automáticos do laboratório são da Panasonic Factory Solutions Co. Ltd., o modelo usado para a montagem do sensor de pH foi o DT401-F. Este equipamento utiliza um braço mecânico que realiza os movimentos nos eixos x e y através de um sistema de fusos, o braço mecânico é equipado com três cabeças (*nozzle head*) que realizam os movimentos no eixo z e nos ângulos de 0 a 360°, a pega (*pick up*) e o posicionamento (*place*), é feita através de bocais (*nozzles*) equipados nas cabeças de acordo com a dimensão do componente a ser montado, o equipamento pode ser visto na Figura 17.

Figura 17. Equipamento SMT modelo DT401-F da Panasonic Factory Solutions Co. Ltd.

Fonte: Autor.

O equipamento semi-automático utilizado no processo de montagem do sensor de pH foi a estação de retrabalho modelo IR/PL/RPC 550A da Kurtz Ersä Corporation. Neste equipamento o braço é fixo, e a cabeça realiza o movimento em z e ajustes de 0 a 360° no ângulo de pega (*pick up*), seu duplo sistema de câmeras permite a visualização da parte inferior do dispositivo e da área correspondente a sua posição de montagem no circuito, assim é possível alinhar as duas imagens obtidas e executar o posicionamento.

Os procedimentos realizados na preparação dos bastões para o processo de montagem dos sensores de pH estão descritos a seguir.

3.4.2 Processo de Montagem do ISFET

A montagem do ISFET sobre os bastões fabricados em FR-4 e em LTCC foi executada em dois equipamentos, um automático e outro semi-automático. Em

ambos os equipamentos a dimensão do bastão não permite sua montagem direta. Isto ocorre pois a dimensão do bastão é inferior à dimensão mínima para fixação das placas de circuito impresso nestes equipamentos. Assim foi necessário distribuir os bastões a serem montados sobre uma outra placa de FR-4, com dimensão apropriada para a fixação.

Os bastões foram fixados com a fita de Kapton antiestática 5419 da 3M Company sobre a placa de circuito impresso para garantir o seu correto posicionamento. Esta fita é própria para processos de alta temperatura, ideal para este caso onde os bastões serão aquecidos até a temperatura de refusão da pasta de solda. Na Figura 18 podem ser vistos quatro bastões em LTCC fixados com a fita de Kapton antiestática 5419 sobre uma placa de circuito impresso, o mesmo foi feito para os bastões em FR-4, e todos os processos seguintes foram realizados com os bastões fixos desta maneira sobre a placa de circuito impresso.

Figura 18. Placa de circuito impresso (empregada apenas como fixação) com quatro bastões em LTCC fixos pela fita de Kapton antiestática 5419 da 3M.

Fonte: Autor.

Com os bastões fixos sobre a placa de circuito impresso, os próximos passos realizados foram a deposição da pasta de solda nos terminais de contato do ISFET, o posicionamento do sensor de pH sobre as pistas condutivas do bastão, a refusão da pasta de solda no forno de convecção forçada e a proteção dos sensores

de pH contra danos mecânicos. Ressalta-se que na montagem do sensor de pH é importante que seus terminais de contato estejam isolados da área ativa, isso para impedir que durante as análises das soluções desejadas não ocorra um curto-circuito entre os terminais de contato devido ao meio eletrolítico formado pela solução.

Para gerar essa selagem entre os terminais de contato do ISFET e sua área ativa foi utilizado o fotorresiste negativo SU-8 2150 da MicroChem Corp., desenvolvido primeiramente pela IBM, que tem aderência sobre uma grande variedade de materiais, e pode ser utilizado na selagem de líquidos em dispositivos MEMS. Além disso, o SU-8 é conhecido por ser resistente a soluções altamente agressivas [80, 81]. O processo de selagem foi implementado de duas formas, na primeira o fotorresiste foi depositado manualmente antes da refusão da pasta de solda e na segunda foi depositado manualmente após a refusão da pasta de solda.

Na primeira forma, em uma única etapa térmica, é feita a soldagem do ISFET e a selagem da área ativa, impedindo que as soluções a serem analisadas causem um curto-circuito. Na segunda é depositada apenas a pasta de solda e depois do processo de refusão é feita a deposição do SU-8 em uma nova etapa térmica para a selagem da área ativa do ISFET. A pasta de solda usada neste trabalho foi a Indium 8.9E *no clean* da Indium Corporation of América. Esta foi depositada manualmente sobre as pistas condutivas dos bastões, correspondentes a fonte, dreno e substrato do ISFET.

Como o terminal de contato, correspondente ao substrato do ISFET, teve o metal de seu acabamento totalmente corroído nos testes de remetalização, o procedimento descrito foi utilizado apenas nos sensores de pH que foram preparados para integração através do processo SBB, onde as esferas de ouro foram ligadas aos terminais de contato do ISFET sem a deposição do metal de interface. Na Figura 19 podem ser vistos dois bastões em LTCC, no primeiro com o SU-8 e a pasta de solda e no segundo apenas a pasta de solda.

Figura 19. Bastões fabricados em LTCC, preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a refusão da pasta de solda e cura do SU-8 simultaneamente, e à direita apenas com a pasta de solda.

Fonte: Autor.

No caso dos sensores de pH preparados para integração através do processo adaptado de remetalização, que tiveram o metal do terminal de contato correspondente ao substrato totalmente corroído, foi realizada uma etapa adicional para permitir o contato ôhmico do substrato com os bastões em LTCC ou FR-4. Essa etapa adicional foi a deposição manual do epóxi condutivo de prata 8331 da M.G. Chemicals, que também foi curado na mesma etapa térmica de refusão da pasta de solda. Na Figura 20 podem ser vistos dois bastões em FR-4, no primeiro com o SU-8, pasta de solda e epóxi condutivo e no segundo apenas a pasta de solda e o epóxi condutivo.

Figura 20. Bastões fabricados em FR-4 preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a refusão da pasta de solda e cura do SU-8 e do epóxi de prata simultaneamente, e à direita apenas com a pasta de solda e o epóxi condutivo.

Fonte: Autor.

Além dos testes de integração usando a pasta de solda foram preparadas amostras onde apenas o epóxi condutivo de prata foi usado na interconexão entre o sensor de pH e os bastões fabricados em FR-4. Apesar de não ser aplicado em processos automatizados, por não poder ser depositado pela técnica de impressão, o epóxi condutivo representa uma forma simples de integração, em especial para o nosso caso em que as deposições foram manuais. A cura do epóxi condutivo de prata foi realizada na estufa OF-02GW da JEIO TECH a 100°C por duas horas e tanto os processos de montagem como os testes com SU-8 foram feitos da mesma forma que nos bastões em FR-4 já descritos. Na Figura 21 podem ser vistos dois bastões em FR-4, no primeiro com o SU-8 e epóxi condutivo de prata e no segundo apenas com o epóxi condutivo.

Figura 21. Bastões fabricados em FR-4 preparados para a montagem do sensor de pH, à esquerda com SU-8 depositado de modo a realizar a cura do SU-8 e do epóxi de prata simultaneamente, e à direita apenas com o epóxi condutivo.

Fonte: Autor.

No processo de montagem a pega (*pick up*) do sensor no equipamento automático necessita que o dispositivo a ser montado esteja em um carretel. Como neste caso não há um carretel com os sensores de pH, foi utilizado o carretel de outro componente que tinha a mesma largura e comprimento. Assim foi possível fazer com que o equipamento fizesse a pega do sensor para sua montagem apenas adaptando as configurações da altura do componente. No equipamento automático a posição onde o componente deve ser montado é determinada através de um programa específico da Panasonic, onde são inseridas as coordenadas x, y e o ângulo de montagem. Na Figura 22 podem ser vistos o ISFET adaptado no carretel de outro componente para ser usado no alimentador e a tela do equipamento com seu reconhecimento de imagem.

Figura 22. ISFET adaptado no carretel de outro componente para ser usado no alimentador à esquerda e a tela do equipamento com o reconhecimento de imagem do ISFET à direita.

Fonte: Autor.

A montagem no equipamento semi-automático é feita posicionando-se o dispositivo a ser montado numa base fixa do equipamento e a pega é feita através de um bocal. O programa utilizado para executar os comandos do equipamento possibilita fazer um duplo reconhecimento de imagem, observando a parte inferior do componente e a região correspondente a sua posição de montagem. As telas do programa mostrando a imagem da pega do componente e seu alinhamento com as pistas condutivas do bastão podem ser vistas na Figura 23.

Figura 23. Telas do programa Ersá IRSof, à esquerda mostrando a pega do componente e à direita o alinhamento entre o componente e o bastão.

Fonte: Autor.

Após o posicionamento do sensor de pH sobre os bastões através dos equipamentos de inserção foi realizado o processo de refusão da pasta de solda. No posicionamento feito pelo equipamento automático o forno usado foi o XPM2 da Vitronics Soltec, e para o posicionamento no equipamento semi-automático o forno usado foi o ProtoFlow S da LPKF, em ambos os fornos o aquecimento é realizado por resistências e contam com um sistema de circulação de ar comprimido para gerar a convecção forçada.

Os resultados obtidos nos testes de montagem dos sensores de pH sobre os bastões fabricados em LTCC e FR-4 são mostrados e discutidos no capítulo Resultados e Discussões.

3.5 Descrição dos Procedimentos de Medida do ISFET

Após a etapa final de fabricação do ISFET, onde os terminais de contato são metalizados com alumínio, é feita uma inspeção elétrica do funcionamento do dispositivo. Nesta inspeção são usadas pontas especiais, controladas por parafusos micrométricos para o posicionamento em x e y, e em z para realizar o contato ôhmico com os terminais de contato. Além do contato ôhmico com fonte, dreno e substrato, é feito um contato com a região de porta (área ativa), onde a ponta executa a função de eletrodo de referência. Para realizar a medida do pH são pipetadas soluções tampão, que tem o pH com valores fixos, sobre a área ativa de alguns dos ISFETs da lâmina de silício. O funcionamento correto dos ISFETs analisados valida o funcionamento dos demais ISFETs da lâmina de silício. Esta etapa de inspeção pode ser vista na Figura 24.

Figura 24. Inspeção elétrica do funcionamento dos ISFETs fabricados na lâmina de silício.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

A validação do funcionamento dos ISFETs na lâmina não garante que os dispositivos mantenham seu funcionamento após as etapas de integração, sendo necessário uma nova rodada de testes. Nos laboratórios comerciais estes testes são preparados para realizar uma sequência de medidas que se repetem ao longo do tempo de modo a validar o funcionamento do dispositivo garantindo uma longa vida útil.

Como já mencionado neste capítulo, podem ser utilizados diversos circuitos associando amplificadores operacionais, fontes de corrente e MOSFETs, combinados em várias configurações de realimentação para o monitoramento do valor de pH utilizando o ISFET. Neste trabalho o circuito empregado utiliza um amplificador de realimentação negativa associado a um amplificador de instrumentação, que amplifica o sinal do ISFET melhorando o desempenho do sensor. A Figura 25 mostra o circuito utilizado nos testes com os ISFETs integrados pelo método de *flip-chip*. A resposta obtida relaciona o valor de pH da solução com a tensão V_{out} dando a resposta em mV de acordo com a equação de Nernst.

Figura 25. Circuito elétrico aplicado na medição do valor de pH utilizando o ISFET como elemento sensor.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

Os ISFETs integrados aos bastões, fabricados com FR-4 e LTCC, foram testados pelo CNM usando o circuito descrito na Figura 25, e os resultados dos testes são apresentados e discutidos no capítulo Resultados e Discussão.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização do Processo de Remetalização

O processo de remetalização para efeito de estudo é considerado como a técnica 1 aplicada nos testes para integração do ISFET. Esta foi estudada por meio de testes de proteção da área ativa do ISFET e de testes de deposição dos metais nos banhos químicos para formação das camadas que compõem o UBM. As caracterizações destas etapas foram feitas através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Também são apresentados os resultados das análises da composição dos materiais de cada camada do terminal de contato após o processo de remetalização, através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia.

A proteção da área ativa foi feita de duas maneiras: na primeira o ISFET foi recoberto com o fotorresiste AZ5214E e na segunda foi recoberto com PDMS Sylgard 184, conforme descrito no capítulo 3, Materiais e Métodos.

A Figura 26 (a) mostra o resultado da proteção da área ativa com o fotorresiste. Na ampliação da região após a revelação do fotorresiste, os terminais de contato referentes a substrato, fonte e dreno estão com o alumínio exposto para as etapas de remetalização. A imagem foi feita com filtro verde para melhorar a visualização. A Figura 26 (b) mostra o resultado obtido da deposição do PDMS. Como sua viscosidade é alta comparada com a do fotorresiste usado, foi possível controlar a deposição apenas sobre a área ativa do ISFET. Ambos os processos foram feitos seguindo as instruções de suas fichas técnicas.

Figura 26. (a) ISFET recoberto com fotorresiste AZ5214E e ampliação da região revelada usando filtro verde para melhorar a identificação dos detalhes, e (b) ISFET recoberto com PDMS não cobrindo a região dos terminais de contato.

Fonte: Autor.

Nas amostras em que a proteção da área ativa do ISFET foi feita com fotorresiste, a limpeza com solvente orgânico, como mencionado anteriormente, não foi realizada a posteriori pois a acetona é solvente para a maioria dos fotorresistes. Mesmo não passando pela etapa de limpeza com solvente orgânico o fotorresiste AZ5214E foi removido durante a etapa de deposição do zinco, deixando a área ativa desprotegida. O principal motivo desta remoção do fotorresiste é a concentração de hidróxido de sódio elevada, 30% em peso, no banho químico para deposição do zinco. O hidróxido de sódio é usado para manter o valor de pH da solução elevado, superior a 9, e assim estabilizar o íon Zn^{2+} na solução. Isto torna a solução muito agressiva à maioria dos fotorresistes devido a sua alcalinidade. Assim, para a proteção da região ativa do ISFET, novos testes empregando outros fotorresistes devem ser feitos.

A proteção da área ativa com o PDMS se mostrou resistente a todos os banhos químicos usados no processo de remetalização, tornando possível obter uma proteção efetiva da área ativa do ISFET. O efeito de cada etapa no processo de remetalização pode ser visto na sequência de imagens mostrada na Figura 27. As imagens foram feitas por microscopia óptica com aumento de 160 vezes, com isso as imagens correspondem aproximadamente a uma área de $80\mu m \times 100\mu m$, sendo que a dimensão total do terminal de contato do ISFET é de $120\mu m \times 240\mu m$. Apesar das imagens obtidas não apresentarem uma ampliação adequada para o detalhamento do processo é possível observar a mudança na superfície do alumínio após cada etapa do processo de remetalização.

Figura 27. Etapas da remetalização dos terminais de contato do ISFET, as imagens correspondem aproximadamente a uma área de 80x100µm.

Fonte: Autor.

A formulação inicial usada no banho químico para deposição do zinco foi preparada com uma concentração de NaOH de 30% em peso, assim a solução resultante se tornou altamente corrosiva, e nos primeiros testes de remetalização a camada de alumínio dos terminais de contato não apresentou aderência suficiente ao dispositivo, inclusive nesta etapa a camada de alumínio do terminal de contato referente ao substrato foi totalmente removida. Assim o processo de remetalização não teve um resultado adequado conforme pode ser visto na Figura 28, que mostra o ISFET após o processo de remetalização. Por este motivo foi feita a redução na

concentração de NaOH para 15% em peso, dentro do limite inferior para que ocorra a deposição do zinco conforme descrito na literatura [82].

Figura 28. ISFET após processo de remetalização usando banho de deposição de zinco com NaOH 30% em peso à esquerda, terminal de contato correspondente a fonte à direita superior e terminal de contato correspondente ao substrato à direita inferior.

Fonte: Autor.

Após a redução na concentração de NaOH do banho químico usado na deposição do zinco, o processo de remetalização apresentou um resultado melhor e foi possível verificar a camada de ouro recobrendo todos os terminais de contato do sensor de pH, que aparentemente estava bem aderida e sem defeitos visuais. Entretanto, ao final do processo quando o PDMS usado para proteger o ISFET foi removido com o auxílio de uma pinça antiestática e uma limpeza final com escova antiestática e álcool isopropílico foi feita, os metais depositados sobre o terminal de contato referente ao substrato foram removidos, indicando que o terminal de contato referente ao substrato não apresentou a mesma aderência dos outros terminais de contato. Na Figura 29 (a) pode ser visto o ISFET após as etapas de remetalização com a correção na concentração de NaOH, a Figura 29 (b) mostra o ISFET após a etapa final de limpeza, onde o metal do terminal de contato referente ao substrato foi removido e a Figura 29 (c) é a ampliação da região dos terminais de contato correspondentes ao substrato, fonte e dreno.

Figura 29. (a) ISFET com a área ativa protegida por PDMS após os banhos de remetalização, (b) ISFET após as etapas de limpeza e (c) ampliação da região correspondente aos terminais de contato do substrato, fonte e dreno.

Fonte: Autor.

A etapa final de limpeza, além de servir como um teste agressivo de adesão dos metais com a superfície do terminal de contato, também elimina partículas residuais das deposições que ficam presas ao corpo do sensor. Na Figura 30 (a) pode ser vista a imagem de um dos terminais de contato do ISFET antes da etapa final de limpeza com escova antiestática e álcool isopropílico, obtida através do microscópio eletrônico de varredura. Na Figura 30 (a) podem ser vistos diversos resíduos dos metais das deposições, que podem ocasionar curtos-circuitos danificando ou impedindo o funcionamento do dispositivo. O resultado da limpeza pode ser observado na Figura 30 (b).

Figura 30. Imagem terminal de contato do ISFET antes da limpeza com escova antiestática e álcool isopropílico (a), e após a limpeza (b).

Fonte: Autor.

Para realizar a análise da espessura e composição das camadas metálicas depositadas pelo processo de remetalização foi feito um corte seccional no terminal de contato através de um feixe de íons focalizado (FIB). Antes de iniciar o corte é depositada uma faixa de platina sobre uma região do terminal de contato, que serve como referência para o corte. A preparação da amostra para análise teve uma duração de quatro horas. Nesta etapa é feito o corte e o polimento da estrutura através do feixe de íons, até permitir a visualização das camadas depositadas. As etapas de preparação para as análises das deposições podem ser vistas na Figura 31.

Figura 31. (a) Platina usada como material de referência para posição do corte através do feixe de íons no terminal de contato do ISFET remetalizado, (b) corte e polimento do terminal de contato.

Fonte: Autor.

Após o corte e polimento da amostra é possível medir a espessura de cada camada metálica depositada no terminal de contato do ISFET, conforme pode ser visto na Figura 32. Os valores de espessura medidos para o alumínio, o níquel-fósforo e o ouro foram 480nm, 425nm e 720nm, respectivamente.

Figura 32. Imagem com 52° de inclinação para visualização das camadas depositas mostrando suas respectivas espessuras em nanômetros.

Fonte: Autor.

Apenas uma amostra foi avaliada usando essa técnica, pois o custo da técnica do feixe de íons focalizado é muito elevado. A amostra analisada fazia parte dos primeiros testes de remetalização onde os tempos e composição dos banhos químicos empregados no processo ainda não estavam bem estabelecidos. Por este motivo pode-se inferir que nos últimos processos de remetalização, em que os banhos químicos estavam ajustados, os terminais de contato devem ter espessuras maiores que as apresentadas na Figura 32. Principalmente a camada de alumínio que sofre menor corrosão com a redução na concentração de NaOH da solução de deposição do zinco. A melhora na deposição do zinco também resulta em uma camada mais uniforme em decorrência da menor agressão à camada de alumínio. Como o zinco ativa a superfície do alumínio para a adesão do níquel, uma uniformidade maior nesta camada auxilia a reação de dupla troca ocorrendo a eliminação completa do zinco, e evitando o surgimento de vazios ou lacunas entre as camadas depositadas, o mesmo ocorre com a camada de ouro. Na análise da composição das camadas do terminal de contato podem ser vistos os elementos que estão em cada camada.

A composição de cada camada foi analisada através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS).

Na Figura 33 são apresentados os espectros de raios-X para quatro regiões de análise no corte seccional do terminal de contato. Estas regiões estão indicadas com uma cruz vermelha na imagem do corte seccional do terminal de contato. As quatro regiões correspondem ao material de fabricação do ISFET, no caso silício, o alumínio utilizado no processo de metalização do terminal de contato, e o níquel-fósforo e o ouro depositados através do processo de remetalização, respectivamente. As tabelas indicando a composição dos elementos na região de análise estão juntas aos espectros.

Figura 33. Espectros feitos através de EDS de diferentes regiões: (a) região do silício; (b) região do alumínio; (c) região do níquel; e (d) região do ouro.

Fonte: Autor.

A intensidade dos picos nos espectros de raios-X indica a quantidade do elemento em cada camada analisada. Na Figura 33 em (a) a análise é feita na região de base para construção do ISFET, observa-se que o pico de silício referente ao substrato é bastante intenso e observa-se também um pico pouco intenso do alumínio usado na metalização do terminal de contato. Na Figura 33 (b) pode ser

observado os resultados da análise na interface Si-Al, onde os picos referentes aos dois elementos são intensos e ainda são observados picos menores referentes a alguns resíduos remanescentes da deposição do Zn. A Figura 33 (c) mostra a região da deposição do NiP, onde podem ser vistos dois picos intensos referentes ao níquel e ao fósforo, e um pico também intenso referente ao silício, provavelmente do substrato, e picos menores referentes a presença de contaminantes. A Figura 33 (d) mostra o pico intenso referente ao Au da última camada e pequenos picos referentes ao silício e ao níquel.

Um ponto importante a ser observado é a presença do oxigênio em todos os espectros de raios-X, o que ocorre devido a vazios em regiões em que o zinco estava muito espesso e que não permitiram uma adesão adequada do NiP [83]. Na Figura 34 esta característica pode ser bem observada, onde resíduos de zinco na interface do alumínio com o níquel-fósforo resultaram em vazios acentuados.

Figura 34. Imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentando a região de interface do alumínio e do níquel-fósforo, onde podem ser vistos resíduos do zinco à esquerda, e a ampliação de um vazio formado entre a camada de zinco remanescente e o níquel.

Fonte: Autor.

Após essas análises concluiu-se que o processo desenvolvido neste trabalho para a remetalização do alumínio do terminal de contato em dispositivos semicondutores está adequado às aplicações de integração, e os testes de soldabilidade deste processo são apresentados a seguir juntamente com os testes do processo SBB.

4.2 Caracterização do Processo de SBB

De forma a facilitar o estudo esta etapa é considerada como a técnica 2 usada nos testes de integração por *flip-chip* do ISFET. Para executar o processo SBB foi utilizado o equipamento semiautomático da Kulicke & Soffa modelo K&S 4700AD que conta com a opção de realizar um corte no fio após a ligação da esfera de ouro sobre o alumínio do terminal de contato. Nos primeiros ajustes dos parâmetros do equipamento a ligação da esfera de ouro sobre o alumínio do terminal de contato não apresentava adesão, sendo necessária a aplicação de uma força de ligação excessiva para permitir a adesão. Como consequência essa força excessiva, as esferas de ouro ficaram deformadas e inadequadas para os processos de integração. Na Figura 35 são apresentadas as imagens por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura destas esferas de ouro deformadas devido ao excesso de força de ligação aplicada.

Figura 35. Imagem de microscopia óptica dos terminais de contato correspondentes a substrato, fonte e dreno após o processo SBB em que as esferas de ouro estão deformadas à esquerda, e à direita imagem feita por microscopia eletrônica de varredura de uma esfera de ouro deformada sobre um terminal de contato do ISFET.

Fonte: Autor.

Com o objetivo de melhorar a adesão da esfera de ouro sobre o alumínio do terminal de contato, mantendo seu perfil esférico, as amostras foram imersas em solução de ácido fluorídrico (5%) antes do processo SBB. Esse procedimento permitiu a aplicação de uma força de ligação menor, deixando a esfera de ouro com um perfil adequado à integração do sensor de pH ao substrato desejado. A Figura

36 mostra a esfera de ouro ligada ao alumínio do terminal de contato do ISFET após a imersão (*dipping*) na solução de HF.

Figura 36. Imagem por microscopia óptica das esferas de ouro ligadas ao alumínio do terminal de contato do ISFET após mergulho em solução de HF à esquerda, e imagem por microscopia eletrônica de varredura da esfera de solda com um perfil adequado para a integração à direita.

Fonte: Autor.

Para verificar o volume apresentado pelas esferas de ouro ligadas ao alumínio do terminal de contato do ISFET, foi utilizado o equipamento Vision Master modelo VM 150 da ASC International, no qual foi possível obter a média do volume de cada esfera de ouro. Para realizar a medida é necessário determinar a região onde a esfera de ouro foi ligada ao terminal e determinar a superfície do alumínio como referência para a medida. Na Figura 37 pode ser vista a medida obtida para os terminais de contato referentes ao substrato, fonte e dreno, respectivamente. Os valores obtidos foram 19,65µm, 30,94µm e 29,46µm.

Figura 37. Imagem obtida através do equipamento Vision Master modelo VM 150 da ASC International, onde é indicada a média do volume sobre a área da região de medida determinada.

Fonte: Autor.

A esfera de ouro ligada ao alumínio do terminal de contato, após o *dipping* em HF, apresentou um perfil adequado para a integração pelo método *flip-chip*. Porém, em alguns casos ocorreram microrrachaduras, que podem comprometer sua adesão ao terminal de contato. Mesmo ocorrendo o contato ôhmico entre a esfera de ouro e o alumínio do terminal de contato, durante o processo de montagem o dispositivo semiconductor fica muito sensível aos choques mecânicos, podendo ocorrer o descolamento da esfera de ouro impedindo o funcionamento do dispositivo após o processo de montagem. Na Figura 38 pode ser visto uma esfera de ouro em que ocorreram microrrachaduras durante sua ligação ao alumínio do terminal de contato do ISFET.

Figura 38. Esfera de ouro ligada ao alumínio do terminal de contato do ISFET onde ocorreram microrrachaduras durante o processo à esquerda, e a ampliação da região onde ocorreram as rachaduras à direita.

Fonte: Autor.

O processo SBB desenvolvido neste trabalho para a ligação das esferas de ouro sobre o alumínio do terminal de contato em dispositivos semicondutores, mostrou-se adequado às aplicações de integração, e os testes de soldabilidade são apresentados a seguir juntamente com os testes do processo de remetalização.

4.3 Teste de soldabilidade da pasta de solda sem chumbo tipo SAC

Antes de realizar a montagem dos sensores de pH sobre os substratos de FR-4 e LTCC, foram executados testes de soldabilidade do terminal de contato do ISFET. Adotando-se as normativas RoHS e WEEE [56], a pasta de solda usada neste trabalho é livre de chumbo (*lead-free*) do tipo SAC (SnAgCu), no caso a Indium 8.9E *no clean* da Indium Corporation of America. Neste teste a deposição da pasta de solda sobre o terminal de contato foi feita de maneira manual, onde as microesferas de solda foram ajustadas dentro da área do terminal de contato. Desta forma foi possível realizar o teste do processo de refusão da pasta de solda sobre uma placa quente, onde o ISFET é aquecido a uma temperatura de 250°C por três minutos. Os testes realizados podem ser vistos na Figura 39.

Figura 39. Imagem de microscopia óptica dos testes de soldabilidade da pasta SAC sobre os terminais de contato do ISFET, (a) teste com o terminal de contato em alumínio sem passar por nenhum processo, (b) teste no terminal de contato remetalizado, e (c) teste no terminal de contato onde a esfera de ouro está ligada sobre o alumínio do terminal de contato, as setas indicam o início e fim do teste.

Fonte: Autor.

Os testes da refusão da pasta de solda foram feitos em três condições: na primeira o teste de soldabilidade foi feito diretamente sobre o alumínio do terminal de contato, na segunda o teste foi feito sobre o terminal de contato remetalizado, e na terceira foi feito o teste onde a esfera de ouro está ligada ao alumínio do terminal de contato. Na comparação de soldabilidade entre os materiais do terminal de contato podemos observar diferentes comportamentos da pasta de solda após a sua refusão. No caso da pasta de solda diretamente sobre o alumínio as microesferas de solda se unem e formam uma esfera única da liga de estanho, sem adesão ao alumínio do terminal de contato, ficando aderida apenas pelo fluxo da composição da pasta de solda, que não é condutivo. No caso dos terminais de contato onde estes foram remetalizados, toda a pasta de solda refundida fica espalhada sobre o metal da superfície garantindo uma boa aderência e contato ôhmico. No terminal de contato em que a esfera de ouro foi ligada ao alumínio do terminal de contato, a pasta de solda após a refusão aderiu apenas à esfera de ouro, porém isto garante o contato ôhmico entre o ISFET e o substrato.

Para obter mais detalhes da soldabilidade dos terminais de contato foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura em terminais de contato do ISFET que passaram pelos processos de remetalização e SBB. Na Figura 40 pode ser visto a imagem do teste de soldabilidade sobre o terminal de contato remetalizado, e na Figura 41 a imagem do teste de soldabilidade da esfera de ouro ligada ao terminal de contato do ISFET.

Figura 40. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do terminal de contato do ISFET remetalizado à esquerda, e após o processo de refusão da pasta de solda à direita.

Fonte: Autor.

Figura 41. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da esfera de ouro ligada ao terminal de contato do ISFET à esquerda, e após o processo de refusão da pasta de solda à direita.

Fonte: Autor.

As imagens indicam uma boa adesão da pasta de solda após o processo de refusão sobre a superfície remetalizada do terminal de contato e sobre a esfera de ouro, desta forma pode ser considerado que os processos aplicados estão adequados para os testes de integração do ISFET aos substratos de FR-4 e LTCC fabricados, que são mostrados a seguir.

4.4 Estruturas para montagem do ISFET

Nos testes de integração do ISFET foram fabricadas estruturas no formato de bastões, nos substratos FR-4 e LTCC, de acordo com as técnicas de fabricação apresentadas no capítulo Materiais e Métodos.

O bastão fabricado em FR-4 mostrando as trilhas para a interconexão com o sensor de pH, e a abertura para o acesso da área ativa ao meio externo podem ser vistos na Figura 42. O bastão foi usado para integração do sensor de pH sem sofrer nenhum tratamento adicional. Caso necessário, poderiam ser empregados processos de metalização do cobre para obter superfícies mais adequadas à montagem *flip-chip*, como por exemplo, acabamentos em níquel-ouro (ENIG), porém para os primeiros testes esta etapa não foi aplicada.

Figura 42. Bastão fabricado em FR-4 com espessura de 0,75mm e espessura de cobre de 1oz (25,4 μ m), neste pode ser observado as trilhas para interconexão com o ISFET e o furo que permite o acesso da área ativa do ISFET ao meio externo.

Fonte: Autor.

O bastão fabricado em LTCC após o processo de sinterização se torna rígido e ocorre uma mudança em sua cor de azul clara para azul escura, como pode ser visto na Figura 43. Da mesma forma que nos bastões fabricados em FR-4, não foram aplicados processos adicionais nos bastões fabricados em LTCC para a integração do sensor de pH. Para testes futuros é recomendável serem aplicados processos de metalização para obtenção de acabamentos mais adequados à montagem *flip-chip*.

Figura 43. Bastão fabricado em LTCC para avaliação da viabilidade dos processos aplicados para integração do ISFET.

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos com os testes da montagem *flip-chip* do ISFET com os bastões fabricados em FR-4 e LTCC são apresentados a seguir.

4.4.1 Montagem do ISFET no substrato de FR-4

O custo de fabricação dos bastões em FR-4 é bem menor que o dos bastões fabricados em LTCC, embora o FR-4 não seja adequado à utilização em microlaboratórios autônomos. Por esse motivo os testes de montagem foram feitos em FR-4, utilizando a pasta de solda livre de chumbo e o epóxi condutivo de prata. Na Figura 44 pode ser visto o teste em que o ISFET é soldado com pasta de solda livre de chumbo, com e sem aplicação do SU-8.

Figura 44. ISFET após o processo de refusão da pasta de solda com aplicação do SU-8 no substrato de FR-4 à esquerda, e sem SU-8 à direita.

Fonte: Autor.

Como pode ser visto na Figura 44 o SU-8 aplicado antes do processo de refusão da pasta de solda durante a etapa térmica escoa em direção à pasta de solda e isto cria um revestimento nas microesferas de solda que são impedidas de refundir e criar o contato ôhmico entre o terminal de contato do ISFET e o substrato, no caso FR-4. A Figura 45 mostra o SU-8 misturado à pasta de solda após o processo de refusão no forno de convecção forçada.

Figura 45. SU-8 misturado a pasta de solda após o processo de refusão no forno de convecção forçada.

Fonte: Autor.

A montagem do ISFET com e sem SU-8 usando epóxi condutivo de prata após o processo de cura pode ser visto na Figura 46. Em ambos os casos a inspeção visual indica que o processo está adequado para a aplicação na integração do sensor.

Figura 46. ISFET montado sobre bastão de FR-4 após processo de cura do epóxi condutivo de prata à esquerda sem aplicação do SU-8, e à direita com SU-8.

Fonte: Autor.

O alinhamento dos ISFETs montados pode ser verificado após o processo de refusão da pasta de solda livre de chumbo ou após a cura do epóxi condutivo de prata através da abertura no bastão de FR-4, que permite o contato da área ativa do sensor com as soluções a serem analisadas, como pode ser visto na Figura 47.

Figura 47. Face inferior do bastão de FR-4 após a montagem do ISFET à esquerda, e ampliação da abertura da área ativa à direita.

Fonte: Autor.

O excesso de SU-8 usado em qualquer um dos testes aplicados na integração do ISFET pode preencher a região de abertura da área ativa e impedir que o sensor seja aplicado aos testes de medida do valor de pH. A Figura 48 mostra um caso em que houve excesso de aplicação do SU-8 sobre o substrato de FR-4.

Figura 48. Excesso de SU-8 aplicado durante o processo de integração do ISFET, onde toda a área ativa do sensor foi recoberta pelo SU-8.

Fonte: Autor.

O resultado do teste da medição do valor de pH com os ISFETs que tiveram suas montagens adequadas no substrato de FR-4, usando SU-8 antes e depois dos processos térmicos, são mostrados e discutidos após os resultados das montagens realizadas nos substratos de LTCC.

4.4.2 Montagem do ISFET no substrato de LTCC

A montagem dos ISFETs sobre o substrato de LTCC foi realizada apenas com a pasta de solda livre de chumbo. Da mesma forma que nos bastões fabricados em FR-4, foram feitas amostras em que o SU-8 foi aplicado antes da refusão da pasta de solda, sendo curado na mesma etapa térmica e após a refusão da pasta de solda seguindo o processo de cura descrito em sua ficha técnica. Na Figura 49 pode ser visto o ISFET após a refusão da pasta de solda com e sem a aplicação do SU-8.

Figura 49. ISFET à esquerda após o processo de refusão da pasta de solda sem a aplicação do SU-8 e à direita com a aplicação do SU-8.

Fonte: Autor.

O contato do SU-8 quando aplicado para cura na mesma etapa de refusão da pasta de solda também ocorreu nas amostras testadas com substrato fabricado em LTCC, e da mesma forma que nos substratos fabricados em FR-4 essa mistura impediu a formação do contato ôhmico entre o terminal de contato do ISFET com o substrato, conforme pode ser observado na Figura 50.

Figura 50. SU-8 em contato com a pasta de solda durante o processo de refusão em forno de convecção forçada na montagem do ISFET no substrato de LTCC.

Fonte: Autor.

A contaminação do SU-8 com a pasta de solda ocorreu na maioria das amostras tanto nos substrato de FR-4 quanto nos de LTCC, indicando que sua viscosidade é reduzida quando aquecido, provocando seu escoando sobre a pasta de solda e impedido a realização da solda eletrônica entre o ISFET e o substrato.

A face inferior do bastão fabricado em LTCC após a montagem do ISFET pode ser vista na Figura 51. O alinhamento da abertura fabricada no bastão de LTCC e a área ativa do ISFET indicam um bom resultado no posicionamento realizado pelos equipamentos SMT aplicados neste processo.

Figura 51. Face inferior do bastão fabricado em LTCC após montagem do ISFET à esquerda, e detalhe da área ativa à direita.

Fonte: Autor.

Da mesma forma que nos bastões fabricados em FR-4 o excesso de SU-8 aplicado nos testes de integração do ISFET pode recobrir a área ativa do sensor impedindo que sejam feitas as medidas do valor de pH das soluções. A Figura 52 mostra um dos casos em que o SU-8 recobriu a área ativa do ISFET impedindo seu uso.

Figura 52. ISFET montado sobre o substrato de LTCC onde houve excesso no SU-8 aplicado na selagem dos terminais de contato.

Fonte: Autor.

Como observado nos testes com os substratos de FR-4 e LTCC a aplicação do SU-8 necessita de um controle maior, e novas técnicas para sua aplicação devem ser estudadas, assim como a aplicação de outros materiais neste processo de selagem dos terminais de contato.

4.5 Preparação do ISFET para os testes elétricos e químicos

Após a integração dos ISFETs aos substratos de FR-4 e LTCC pelo método de montagem por viragem, deve ser feita a proteção das pistas condutivas dos materiais para sua imersão nas soluções a serem analisadas. O material usado para isto também foi o fotorresiste SU-8 2150. Nessa etapa o SU-8 também tem o papel de preenchimento por baixo (*underfilling*), pois além da proteção das pistas condutivas dos substratos, este deve garantir uma sustentação mecânica para a solda evitando que ocorra a quebra da solda por choques ou variações térmicas extremas. A deposição do SU-8 foi feita manualmente. A Figura 53 mostra os bastões fabricados em FR-4 e LTCC com os ISFETs montados por *flip-chip* usando

o SU-8 como encapsulante, usando fios para a conexão com os equipamentos de medida, que foram soldados manualmente.

Figura 53. Bastão de FR-4 revestido com SU-8 e com fios para testes elétricos à esquerda, e bastão de LTCC revestido de SU-8 e com fios para testes elétricos à direita.

Fonte: Autor.

Os ISFETs mostrados na Figura 53 foram integrados ao bastão de FR-4 e LTCC usando pasta de solda livre de chumbo e tiveram a aplicação do SU-8 após o processo de refusão. Os bastões apresentados na Figura 54 tiveram os ISFETs integrados usando-se o epóxi condutivo de prata, e mesmo tendo usado o SU-8 na mesma etapa de cura, foi necessário realizar uma nova deposição e cura do SU-8 para proteger as pistas condutivas. Por fim, barras de pinos foram soldadas para permitir a conexão do ISFET com o circuito de medida.

Figura 54. Bastões fabricados em FR-4 em que a integração do ISFET foi feita com epóxi condutivo de prata, revestido com SU-8 e utilizando barra de pino para realizar os testes elétricos.

Fonte: Autor.

Os ISFETs preparados foram enviados ao CNM para a realização dos testes elétricos e químicos, com o objetivo de validar o método desenvolvido neste trabalho para a integração do sensor aos substratos de LTCC e FR-4 pela montagem *flip-chip* usando equipamentos SMT, com o objetivo da redução do custo de integração do sensor, e em especial sua aplicação em microlaboratórios autônomos.

4.5.1 Teste elétrico dos ISFETs montados por *flip-chip*

Os testes elétricos foram realizados pelo CNM, assim os bastões mostrados acima foram enviados devidamente protegidos para os testes. Os primeiros testes foram realizados com os ISFETs que utilizaram a pasta de solda livre de chumbo na integração, conforme pode ser visto na Figura 55.

Figura 55. Teste elétrico do ISFET montado por *flip-chip* usando pasta de solda livre de chumbo realizado no Centro Nacional de Microeletrônica de Barcelona, Espanha.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

Os testes foram realizados conectando o ISFET com o circuito mostrado em Materiais e Métodos. O sensor foi colocado dentro de uma solução tampão, onde o valor de pH é fixo, junto com um eletrodo de referência. O mesmo procedimento foi feito para os ISFETs montados por *flip-chip* usando o epóxi condutivo de prata conforme pode ser visto na Figura 56.

Figura 56. Teste elétrico do ISFET montado por *flip-chip* usando epóxi condutivo de prata à direita, e aproximação do bastão de FR-4 e eletrodo de referência na solução tampão.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

Os resultados dos testes mostraram que os ISFETs apresentaram contato ôhmico, que era o objetivo deste trabalho, porém não estavam operacionais, apresentando saturação, o que provavelmente ocorreu por problemas de manuseio durante os processos de remetalização ou SBB, durante a montagem nos equipamentos SMT ou no transporte. Os ISFETs tem sensibilidade a descarga eletrostática (ESD), e mais cuidados para evitar esse tipo de problema devem ser tomados para a preparação de novas amostras.

Os outros ISFETs que não foram mostrados não apresentaram contato ôhmico durante os testes elétricos. Supõem-se que a causa mais provável para essa falha tenha sido a ocorrência de trincas na solda, não resistindo a choques mecânicos ou variações de temperatura. A Figura 57 mostra as telas de resposta da medida de dois ISFETs, à esquerda as curvas de um ISFET fabricado e integrado pelo método de *wire bonding* no CNM, e à direita de um ISFET fabricado no CNM e integrado neste trabalho pelo método de *flip-chip*, onde a saturação pode ser observada na curva da corrente de dreno pela tensão de porta e na curva de transcondutância pela tensão de porta.

Figura 57. Telas de resposta da medida de dois ISFETs, à esquerda fabricado e integrado pelo método de *wire bonding* no CNM, e à direita fabricado no CNM e integrado neste trabalho pelo método de *flip-chip*, onde ocorreu saturação.

Fonte: <http://www.imb-cnm.csic.es>.

Os testes químicos não foram possíveis pois os dispositivos preparados para os testes apresentaram saturação do sinal em algumas amostras, e outras não aparentaram contato ôhmico.

5. Conclusões

As adaptações aplicadas nos processos de remetralização e *Stud Ball Bumping* desenvolvidas neste trabalho apresentaram bons resultados, garantindo a soldabilidade dos terminais de contato do ISFET após a refusão da pasta de solda livre de chumbo na etapa térmica de refusão, executada em fornos de convecção forçada. Sendo assim, é possível o uso de equipamentos SMT para a montagem por viragem de microssensores em silício não encapsulados a diferentes substratos que tenham pistas condutivas soldáveis. Os testes com o epóxi condutivo de prata também se mostraram promissores porém este material não permite seu emprego em linhas de equipamentos SMT devido a sua cura em curto espaço de tempo.

Outra característica abordada neste trabalho foi a selagem dos terminais de contato do ISFET, que deve impedir interferências ou curtos-circuitos durante a medição do pH das soluções. O fotorresiste SU-8 aplicado para esta função apresentou uma boa aderência aos substratos de FR-4 e LTCC usados nos testes de integração sendo curado no processo de refusão da pasta de solda em fornos de convecção forçada e após essa etapa em uma estufa. Entretanto, a aderência do SU-8 sobre os substratos de FR-4 e LTCC ainda precisa ser melhor estudada, assim como novas alternativas de selagem.

Por fim concluímos que os processos desenvolvidos neste trabalho pode permitir a integração do ISFET, ou mesmo outros dispositivos semicondutores, através do método de montagem por viragem usando pasta de solda livre de chumbo e/ou epóxi condutivo de prata para a aplicação em Microssistemas de Análise Total (μ TAS).

REFERÊNCIAS

1 GRASSI, M. **Qualidade da água consumida por brasileiros**. In: Oficina do Eixo Meio Ambiente, Clima e Vulnerabilidades – Universidade Federal do Paraná, 2013.

2 ROCHA, Z. M. **Microlaboratórios autônomos para monitoramento de parâmetros de qualidade da água**. 2009, xxxp. Tese (Doutorado) - Engenharia Elétrica Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP. 2009.

3 MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA N.º 518, de 25/03/2004**. Disponível em: <http://www.aeap.org.br/doc/portaria_518_de_25_de_marco_2004.pdf> Acesso em: 02/06/2014.

4 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2011. **Resolução Conama N° 430, de 13/05/2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 02/06/2014.

5 YANG, W.; NAN, J.; SUN, D. An online water quality monitoring and management system developed for the Liming River basin in Daqing. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 318-325, 2008.

6 GLASGOW, H. B.; BURKHOLDER, J. M.; REED, R. E.; LEWITYS A. J.; et al. Real-time remote monitoring of water quality: a review of current applications, and advancements in sensor, telemetry, and computing technologies. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**. v. 300, n.1-2, p. 409-448, 2004.

7 **CATÁLOGO** do equipamento Aqualab Analyzer da Stevens Water Monitoring Systems, Inc. Disponível em: <http://www.stevenswater.com/catalog/products/water_quality_sensors/datasheet/aqualab.pdf> Acesso em: 02/06/2014.

8 **CATÁLOGO** do equipamento Aztec 600 colorimetric analyzer da ABB. Disponível em: <[http://www05.abb.com/global/scot/scot203.nsf/veritydisplay/2bb5d8ca532e131ec125766a003cb57a/\\$file/pb_aztec600_whitepaper-en_1.pdf](http://www05.abb.com/global/scot/scot203.nsf/veritydisplay/2bb5d8ca532e131ec125766a003cb57a/$file/pb_aztec600_whitepaper-en_1.pdf)> Acesso em: 02/06/2014.

-
- 9 **CATÁLOGO** do equipamento Monitor AMI Phosphate-II SWAN Analytische Instrumente AG. Disponível em: <<http://www.swan.ch/GetAttachment.axd?attaName=a8c477dc-bb3f-4f40-a24c-6dc14af8b26a>> Acesso em: 02/06/2014.
- 10 CA-6 Analyzer da Electro-Chemical Devices, Inc. Disponível em: <http://www.ecdi.com/latest_news/releases_2011-ca-6-analyzer-phosphate-measurement.html> Acesso em: 02/06/2014.
- 11 TNPSC-4110 da Shimadzu Corporation. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/an/industry/environment/e8o1ci0000000bls.htm>> Acesso em: 02/06/2014.
- 12 **CATÁLOGO** do equipamento Tytronics Sentinel da Galvanic Applied Sciences Inc. Disponível em: <<http://www.galvanic.com/Sentinel.pdf>> Acesso em 02/06/2014.
- 13 MANZ, A.; GRABER, N.; WIDMER, H. M. Miniaturized total chemical analysis system: a novel concept for chemical sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 1, p. 244–248, 1990.
- 14 REYES, D. R.; IOSSIFIDIS, D.; AUROX, P. A., et al. Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory and technology. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 2623–2636, 2002.
- 15 AUROX, P. A.; IOSSIFIDIS, D.; MANZ, A. Micro total analysis systems. 2. Analytical standard operations and applications, **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 2637–2652, 2002.
- 16 FAY, ELISABETH F., SILVA, CÉLIA MARIA M. S. Índice do uso sustentável da água (ISA-ÁGUA) – Região do submédio São Francisco. Embrapa Meio Ambiente Jaguariúna, SP, 2006. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/download/li002.pdf>> Acesso em: 13/09/2014.
- 17 EPA. Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América. Disponível em: <<http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms56.cfm>> Acesso em: 14/09/2014.
- 18 BENSON, R. L., I. D. MCKELVIE, B. T. HART, Y. B. TRUONG AND I. C. HAMILTON. Determination of total phosphorus in waters and wastewaters by on-line UV/thermal induced digestion and flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 326, n.1-3, p. 29-39, 1996.
- 19 CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D.; **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed. 1999.
- 20 EPA. **Method 9040C pH electrometric measurement**. [s.l.]: Environmental Protection Agency (EPA), November 2004.

-
- 21 GUIDELINES for Drinking-water Quality, First Addendum to 3rd ed. v. 1 World Health Organization (WHO), 2006.
- 22 NIKOLELIS, D. P.; KRULL, U. J.; WANG, J.; MASCINI, M. Biosensors for direct monitoring of environmental pollutants in field. In: **Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Smolenice**, Slovakia, May 4-8, 1997.
- 23 JIMENEZ-JORQUERA, CECILIA; OROZCO, JAHIR; BALDI, ANTONI. ISFET based microsensors for environmental monitoring. **Sensors** 10, 61-83, 2010.
- 24 CUNHA, MARCIO RODRIGUES DA. **Desenvolvimento de Microreatores em tecnologia LTCC para produção de Biodiesel**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- 25 YAMAMOTO, ROBERTO KATSUHIRO. **Desenvolvimento de um Gerador de Microplasma utilizando a tecnologia LTCC**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- 26 DERENOVSEK, A.; NAEINI, G.; PREU, W. et al. LTCC glass-ceramic composites for microwave application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10 - 11, p. 1693-1697, 2001.
- 27 WANG, Y.; ZHANG, G.; MA, J. Research of LTCC/Cu, Ag multilayer substrate in microelectronic packaging. **Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology** v.94, p. 48–53, 2002.
- 28 HULANICKI, ADAM; GLAB, STANISLAW; INGMAN, FOLKE. Chemical Sensors Definitions and Classification. **Pure & Appl. Chem.**, Vol. 63, No 9, pp 1247-1250, 1991.
- 29 STETTER, JOSEPH; PENROSE, WILLIAM R.; YAO, SHENG. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors and ECS. **Journal of the Electrochemical Society**, v.150, n. 2, S11-S16, 2003.
- 30 THÉVENOT, DANIEL R.; TOTH, KLARA; DURST, RICHARD A.; WILSON, GEORGE S.; Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification. **Pure & Appl. Chem.**, v. 71, n. 12, p 2333-2348, 1999.
- 31 DOMÍNGUEZ-RENEDO, O.; ALONSO-LOMILLO, M.A.; ARCOS-MARTÍNEZ, M.J.; Disposable Electrochemical Biosensors in Microbiology. Applied Microbiology and Microbial Biotechnology Formatex 2010.
- 32 ATASHBAR, M. Z.; RISHNAMURTHY, S.; KOROTCENKOV, G. Chapter 1: Basic Principles of Chemical Sensor Operation. **Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing Materials**: v. 1, 2010.

-
- 33 GRIESHABER, D.; MACKENZIE, R.; VOROS, J.; REIMHULT, E. Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures. **Sensors**, n. 8, p. 1400-1458, 2008. ISSN 1424-8220.
- 34 HIERLEMANN, A. Chapter 1: Introduction. **Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- 35 SPRINGER, E. K.; pH Measurement Guide. Hamilton The Measurement of Excellence 10/2006.
- 36 BERGVELD, P.; Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v. BME-19, n. 5, September 1972.
- 37 SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. Microeletrônica. 4a ed., Makron Books, 2000.
- 38 BERGVELD, P. ISFET, Theory and Practice. **IEEE Sensor Conference** Toronto, 2003.
- 39 PETHIG, R. R., SMITH, S. CHAPTER 7: Basic Sensor Instrumentation and Electrochemical Sensor Interfaces. **Introductory Bioelectronics: For Engineers and Physical Scientists**, John Wiley & Sons, 2013.
- 40 COMPENDIUM OF ANALYTICAL NOMENCLATURE, DEFINE RULES. 8.3.2.4 Ion Selective Field Effect Transistor (ISFET) Devices, Edition, 1997.
- 41 **CATÁLOGO** de medidores de pH da Hach Company. Disponível em: <<http://www.hach.com/h-series-h135-professional-minilab-isfet-ph-meter-with-calibration-buffer-set/product-details?id=7640516426>> Acesso em 15/10/2014.
- 42 ALEGRET S.; BARTROLÍ J.; JIMENEZ-JORQUERA, C.; DEL VALLE M.; DOMINGUEZ C.; CABRUJA E.; MELLOS A. Flow-through pH-ISFET as detector in automated determinations. **Electroanalysis**, v.3, p. 349-354, 1991.
- 43 CUPIDO, LUIS; Wire bonding (For Microwave and Millimeter-Wave, on a low budget). CT1DMK Lisboa, Portugal.
- 44 TUMMALA, RAO R.; Chapter 9: Fundamentals of IC Assembly. **Fundamentals of Microsystems Packaging**, The McGraw-Hill Companies, Inc, 2001.
- 45 TOTTA, P. A.; SOPHER, R. P. SLT Device Metallurgy and Its Monolithic Extension. **IBM Journal of Research and Development**, p. 226-238, 1969.

46 SOLBERG, V. Design for flip-chip and chip-size package technology. In: IPC APEX EXPO **Proceedings**.

47 ISLAM, MD SYFUL. **Peripheral Soldering of Flip Chip Joints on Passive RFID Tags**. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering Department of Mechanical Engineering Howard R. Hughes College of Engineering, 2011.

48 TARR, MARTIN. Flip-chip. Topics Library of The University of Bolton. Disponível em: <http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0260_fc/> Acesso em 23/08/2014.

49 JITTINORASETT, S. **UBM Formation on Single Die/Dice for Flip Chip**. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.

50 Bumping Design Guide. FlipChip International LLC, 2009.

51 DATTA, MA.; MERRITT, S. A.; DAGENAIS, M.; Electroless Remetallization of Aluminum Bond Padson CMOS Driver Chip for Flip-Chip Attachment to Vertical Cavity Surface Emitting Lasers (VCSEL's). **IEEE Transactions on Components and Packaging Technology**, v. 22, n. 2, JUNE 1999.

52 DAGENAIS, M.; MERRITT, S. A.; DATTA, M.; Remetallized aluminum bond pad, and method for making the same. **Patent Number: 6506672**, 14 January 2003.

53 CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G.; Electrodeposition of gold from formaldehyde-sulfite baths: bath stability and deposits characterization. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 641-645, 2011.

54 HARPER, CHARLES A.; Chapter 7: Printed Circuit Board Fabrication. **Electronic Materials and Process Handbook**, Third Edition The McGraw-Hill Companies, Inc. 2004.

55 BAYER, PAULO S.; Ciência dos Materiais - CM2. Curso técnico de Mecânica integrado ao ensino médio, Joinville – SC, 2013.

56 Conformance Ltd. The RoHS and WEEE Directives. Registered in England, Company No. 3478646 VAT No. GB 741 1166 65. <<http://www.conformance.co.uk/adirectives/doku.php?id=wEEE>> Acesso em 26/08/2014.

57 HARMAN, GEORGE; Appendix 9A: Wire Bonder Looping. **Wire Bonding in Microelectronics**, Third Edition The McGraw-Hill Companies, Inc. 2010.

58 ROTH, S. LAURIE; MCTAGGART, VINCE. Flip Chip Enabling Technology Step 2: Stud Bump Bonding. Disponível em: <<http://electroiq.com/blog/2005/02/step-2-stud-bump-bonding/>> Acesso 26/08/2014.

59 Application Report SNOA431A. AN-1281 Bumped Die (Flip Chip) Packages. Texas Instruments Incorporated, 2004. Disponível em : <<http://www.ti.com/lit/an/snoa431a/snoa431a.pdf>> Acesso 27/08/2014.

60 R. WAYNE JOHNSON, Chapter 19: Flip Chip Assembly and Underfilling. Auburn University. Disponível em: <http://www.eng.auburn.edu/apl/files/Introduction_to_Flip_Chip.pdf> Acesso 27/08/2014.

61 VON HESSEN, WILHELM PRINZ. Flip Chip - Integrated In A Standard SMT Process. Universal Instruments Corporation, Binghamton, NY. Disponível em: <<http://www.smtinline.com/html-en/uicflipchip.pdf>> Acesso 27/08/2014.

62 Design Changes. Flip chip Mounting Tutorial. ProTek Devices, Analog Products Division, 2013. Disponível em: <http://www.protekdevices.com/Assets/Documents/Technical_Articles/ta1056.pdf> Acesso 27/08/2014.

63 KONDOS, P. A.; BORGESSEN, P. Flip Chip with No Flow Underfills. **Universal Instruments Corporation Binghamton**, NY. Disponível em: <[http://www3.uic.com/wcms/images2.nsf/\(GraphicLib\)/ReflowEncapsulates.pdf/\\$File/ReflowEncapsulates.pdf](http://www3.uic.com/wcms/images2.nsf/(GraphicLib)/ReflowEncapsulates.pdf/$File/ReflowEncapsulates.pdf)> Acesso 27/08/2014.

64 Du Pont Microcircuit Materials Du Pont Green Tape™. Material System Design and Layout Guidelines. E.I. du Pont de Nemours & Company (Inc.), 2003. Disponível em: <http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/GreenTape_Design_Layout_Guidelines.pdf> Acesso 27/08/2014.

65 DT MICROCIRCUITS. LTCC Design Guidelines Chapter 2 – Technologies. DT Microcircuits, 2003. Disponível em: <http://www.dtmicrocircuits.com/design_guide/download/chap2_all.pdf> Acesso 28/08/2014.

66 PETERSON, K. A.; KNUDSON, R. T.; GARCIA, E. J., et al. LTCC in microelectronics, microsystems, and sensors.In: **Proceedings of the 15th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems**, p. 23-37, 2008.

67 GOLONKA, L. J.; ROGUSZCZAK, H.; ZAWADA, T. LTCC based microfluidic system with optical detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 111, p. 396-402, 2005.

68 IBANEZ-GARCIA, N.; GONÇALVES, R. D. M.; DA ROCHA, Z. M.; et al. LTCC meso-analytical system for chloride ion determination in drinking waters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, n.1-2, p. 67-72, 2006.

69 MARTINEZ-CISNEROS, C. S.; IBANEZ-GARCIA, N.; VALDES, F., et al. Miniaturized total analysis systems: Integration of electronics and fluidics using low temperature co-fired ceramics. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 8376-8380, 2007.

70 GONGORA-RUBIO, M. R.; FONTES, M. B. A.; DA ROCHA, Z. M., et al. LTCC manifold for heavy metal detection system in biomedical and environmental fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Volume: 103, Issue: 1-2, Pages: 468-473, 2004.

71 IBANEZ-GARCIA, N.; MERCADER, M. B.; ROCHA, Z. M.; SEABRA, A. C.; GONGORA-RUBIO, M. R.; CHAMARRO, J. A. Continuous Flow Analytical Microsystems Based on Low-Temperature Co-Fired Ceramic Technology. Integrated Potentiometric Detection Based on Solvent Polymeric Ion-Selective Electrodes. **Anal. Chem.** v.78, p. 2985-2992, 2006.

72 NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Appendix C Chemical Sensing Using MEMS Devices. **Opportunities in biotechnology for future army applications**. Washington, DC. The National Academies Press, 2001.

73 KOL, A.; KAWAHITO, S.; MAYER, F.; HAGLEITNER, C.; SCHEIWILER, D.; BRAND, O.; BALTES, H. A Flip-Chip Packaged CMOS Chemical Microsystem for Detection of Volatile Organic Compounds. In: **SPIE Conference on Smart Electronics and MEMS** p. 223-232, 1998.

74 HIERLEMANN, A. Chapter 5: CMOS Chemical Microsensor and System Packaging. **Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

75 MORGENSHTEIN, A. **Design and Methodology of ISFET (ION SENSITIVE FIELD EFFECT TRANSISTOR) Microsystems for Bio-Telemetry**. Thesis submitted to the Senate of the Technion – Israel Institute of Technology, April 2003.

76 PUTTLITZ, K., TOTTA, PAUL A. Chapter 2: Wafer Bumping – 2.7.6 Stud Ball Bumping (SBB) Process. **Area Array Interconnection Handbook**, Kluwer Academic Publishers, 2001.

77 CARDOSO, J. L., and dos Santos Filho, Sebastião G. Potentiostatic Electrodeposition of Au-Sn Alloys from a Non-Cyanide Bath for Soldering:

Influence of Reagents Concentrations. *JICS. Journal of Integrated Circuits and Systems (Ed. Português)*, vol. 5, p. 95-102, 2010.

78 CARDOSO, J. L., and SANTOS FILHO, S. G. Characterization of Gold-Formaldehyde Baths for Electrochemical Deposition [doi:10.1149/1.3183703]. In 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, Natal, 2009. **ECS Transactions: SBMicro**, 2009.

79 CARDOSO, J. L., and SANTOS FILHO, S. G. Electrodeposition of Au-Sn Alloys from a Modified Non-Cyanide Bath [doi:10.1149/1.3183705]. In 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, Natal, 2009. **ECS Transactions: SBMicro**, 2009.

80 LI, LIN; LIU, XIAOWEN; QURESHI, WAQAR A.; MASON, ANDREW J. CMOS Amperometric Instrumentation and Packaging for Biosensor Array Applications. **IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems**, Vol. 5, No. 5, October 2011.

81 SERRA, S. G.; SCHNEIDER, A.; MALECKI, K.; HUQ, S. E.; BRENNER, W. A simple bonding process of SU-8 to glass seal a microfluidic device. **Multi-Material Micro Manufacture - 4M Network of Excellence**, Borovets, Bulgaria, 2007.

82 ANDRICACOS, P. C.; SEARSON, P. C.; REIDSEM-SIMPSON, C.; ALLONGUE, P.; STICKNEY, J. L.; OLESZEK, G. M. Zincation treatments for Electroless Nickel Under-Bump Metallurgy in the Flip Chip Packaging. **Electrochemical Processing in ULSI Fabrication and Semiconductor/Metal Deposition II**, The Electrochemical Society, Inc, 1999.

83 MURAKAMI, KOJI; HINO, MAKOTO; HIRAMATSU, MINORU; OSAMURA, KOZO; KANADANI, TERUTO. Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Nickel-Phosphorus Coating for Commercial Pure Aluminum. **Materials Transactions, The Japan Institute of Light Metals**, v. 47, n. 10, 2006.