

ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Kaique Figueiredo Sanches

DESENVOLVIMENTO DE MICROSENSORES MEMS, VISANDO IMPLANTAÇÃO *IN VIVO* PARA O  
ESTUDO DA FADIGA MUSCULAR

São Paulo

2022

KAIQUE FIGUEIREDO SANCHES

Desenvolvimento de microsensores MEMS, visando implantação *in vivo* para o estudo da fadiga muscular

Versão Revisada

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:

Microeletrônica

Orientador:

Profº Drº Marcelo N.P. Carreño

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

São Paulo, 28 de março de 2022

---

Kaique Figueiredo Sanches

---

Profº Drº Marcelo N.P. Carreño

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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 \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na-publicação

Sanches, Kaique Figueiredo  
DESENVOLVIMENTO DE MICROSENSORES MEMS, VISANDO  
IMPLANTAÇÃO IN VIVO PARA O ESTUDO DA FADIGA MUSCULAR / K. F.  
Sanches -- versão corr. -- São Paulo, 2022.  
115 p.

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

1.MEMS 2.Sensores 3.Microsensores 4.Microagulhas 5.Microsensores Eletroquímicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Nome: Kaique Figueiredo Sanches

Título: Desenvolvimento de microssensores MEMS, visando implantação in vivo para o estudo da fadiga muscular

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 28/01/2022

#### Banca Examinadora

Prof. Dr.: Marcelo Nelson Páez Carreño

Instituição: POLI-USP

Julgamento:

Prof. Dr.: Julio Roberto Bartoli

Instituição: UNICAMP

Julgamento:

Prof. Dr.: Marcelo Bariatto Andrade Fontes

Instituição: FATEC-SP

Julgamento:

São Paulo

2022

Dedico este trabalho às famílias que perderam parentes e entes queridos durante a pandemia do Covid-19 e à sociedade científica, em especial a brasileira, que atua com pesquisa, mesmo diante de todas as dificuldades e falta de incentivo.

## Resumo

Na presente pesquisa, foram projetadas e fabricadas matrizes de microeletrodos através das técnicas da microeletrônica e MEMS. Sobre o silício microusinado, com formato de microagulhas (espessura de 100  $\mu\text{m}$ ), há 3 pares de eletrodos, sendo um eletrodo de referência (Ag) e um eletrodo de trabalho (Au), que podem ser utilizadas para estudos *in vivo*. Os eletrodos de ouro foram testados, através da voltametria cíclica, em solução de ferricianeto de potássio e apresentaram: (i) ocorrência do processo faradico nas características  $E_{1/2} \sim 0,25 \text{ V}$  da redução de ferricianeto; (ii) baixa histerese; e (iii) estabilização da corrente limite. Os microelétrodos, também apresentaram boa resposta em solução de ácido sulfúrico, exibindo os picos de característica de oxidação ( $E_p = 1,5 \text{ V}$ ) e redução ( $E_p = 0,9 \text{ V}$ ) das superfícies de ouro. Foi realizado o processo amperométrico aplicando um potencial  $E = -0,8 \text{ V}$  por 600 s, em seguida inicia-se 50 ciclos na voltametria cíclica variando a tensão com passo de 100 mV/s em solução  $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  pH (10,5), para a deposição do filme de IrOx, que deixa o microelétrodo de Au sensível ao pH. Utilizando solução 0,1 mol/L de PBS (pH 7.0) e variação  $v = 100 \text{ mV/s}$ , antes e depois da deposição do filme de IrOx, foi possível verificar que os dispositivos são sensíveis a variação de pH. Foram realizadas medições de OCP em 0,1 mol/L de PBS com diferentes valores de pH, com base nos valores de tensão foi possível traçar uma reta que pode ter inclinações variando de -59 a -90 mV por unidade de pH a temperatura ambiente.

## Abstract

In the present study, microelectrode arrays were designed and manufactured using microelectronics and MEMS techniques. On the micromachined silicon, with microneedle format (thickness of 100  $\mu\text{m}$ ), there are 3 pairs of electrodes, being a reference electrode (Ag) and a working electrode (Au), which can be used for in vivo studies. The gold electrodes were tested, through cyclic voltammetry, in potassium ferricyanide solution and showed: (i) occurrence of the faradic process in the characteristics  $E_{1/2} \sim 0.25 \text{ V}$  of the ferricyanide reduction; (ii) low hysteresis; and (iii) stabilization of the limit current. The microelectrodes also showed good response in sulfuric acid solution, showing the characteristic oxidation ( $E_p = 1.5 \text{ V}$ ) and reduction ( $E_p = 0.9 \text{ V}$ ) peaks of the gold surfaces. The amperometric process was carried out by applying a potential  $E = -0.8 \text{ V}$  for 600 s, then 50 cycles of cyclic voltammetry were started, varying the voltage with a step of 100 mV/s in solution  $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  pH (10.5), for the deposition of the IrOx film, complaining about the pH-sensitive Au microelectrode. Using 0.1 mol/L PBS solution (pH 7.0) and variation  $v = 100 \text{ mV/s}$ , before and after deposition of the IrOx film, it was possible to verify that the devices are sensitive to pH variation. OCP measurements were performed in 0.1 mol/L of PBS with different pH values, based on the voltage values it was possible to draw a straight line that can have slopes ranging from -59 to -90 mV per pH unit at room temperature.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de fabricação de microeletrodos de disco utilizando o equipamento <i>Micropipette Puller</i> (Fonte [34], adaptado de [35]) .....	17
Figura 2 - Microeletrodos montados em uma microagulha MEMS implantável de Si [37].....	18
Figura 3 - Matriz de sensores eletroquímicos. (a) matriz de eletrodos (ECoG) para mapeamento de áreas do cérebro. (b) microagulhas de silício com eletrodos para o mapeamento dentro do cérebro. (c) microagulhas com eletrodos e microLEDs para estudos dentro do cérebro. ....	19
Figura 4 - Representação esquemática dos equipamentos e dispositivos utilizados na técnica de <i>SECM</i> (adaptado de [48]).....	22
Figura 5 – Esquema que apresenta a distribuição dos eletrodos na microagulha de silício.....	23
Figura 6 - Sequência durante o processo de fotolitografia. ....	28
Figura 7 - Sequência esquemática do processo Lift-Off .....	29
Figura 8 - Imagem esquemática do sistema de sputtering. ....	30
Figura 9 – Imagem esquemática do sistema de e-beam.....	31
Figura 10 – Imagem esquemática do processo de eletrodeposição.....	32
Figura 11 - Versão 1 - layout da máscara que define o material condutor os contatos, trilhas e eletrodos da microagulha. ....	35
Figura 12 - Layout das máscaras que são utilizadas nos processos de fotolitografia. .....	35
Figura 13 – Versão 1 - Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas.....	37
Figura 14 – Versão 1 – Microagulha de silício após o processo de corrosão.....	38
Figura 15 - Imagens de MEV da microagulha de silício fabricada, sendo: (a, b e c) terminais para contato elétrico e (d, e e f) ponta dos microeletrodos, onde: 1) $\mu\text{E\_Ag}$ e 2) $\mu\text{E\_Au}$ .....	39
Figura 16 - Máscaras para simulação das etapas e processos de fabricação das microagulhas, V2. ....	41
Figura 17 – Versão 2 – Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas.....	43



Figura 18 - Máscaras para os processos de fotolitografia, V2.....	45
Figura 19 - Dispositivos fabricados. (a) Lâmina antes da corrosão; (b) Lâmina após a corrosão em KOH; (c) imagem de microscópio óptico da amostra após da corrosão em KOH.....	50
Figura 20 - <i>Ped</i> de contato com SiOxNy depositado sobre Au.....	51
Figura 21 - Teste do filme de ouro na solução de KOH.....	52
Figura 22 - Teste do filme de SiOxNy sobre o ouro na solução de KOH.....	53
Figura 23 – Dispositivos encapsulados sem corrosão do silício.....	54
Figura 24 - Voltametria cíclica nos microeletrodos de ouro.....	56
Figura 25 - Caracterização do filme de Au no eletrodo (a). Deposição do filme de IrOx (b) e (c). .....	58
Figura 26 - Eletrodos com filme de IrOx depositado.....	59
Figura 27 - Voltametria cíclica antes (—) de depois (—) da deposição do IrOx.....	59
Figura 28 - (a) Teste do sensor com diferentes valores de pH. (b) Calibração do microssensor. ....	60
Figura 29 - Versão 2 – Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas.....	62
Figura 30 - Distribuição de eletrodos após a deposição de Au e Ag. ....	66
Figura 31 – Imagens de MEV para comparação entre receita 1 e 2 de SiOxNy. ....	68
Figura 32 - Microagulhas após a corrosão. ....	69
Figura 33 - Microagulhas fixadas na PCI.....	70
Figura 34 - Microsoldas entre a PCI e a microagulha.....	70
Figura 35 - Microagulhas encapsuladas na PCI.....	71
Figura 36 - Conector para caracterização das microagulhas. ....	72
Figura 37 - Eletrodeposição de ouro no microelétrodo.....	72
Figura 38 - Imagem de MEV. Eletrodeposição de Au e IrOx.....	73
Figura 39 - Imagem de MEV da trilha antes da corrosão.....	74
Figura 40 - Imagem de MEV da trilha depois da corrosão.....	74
Figura 41 - Versão 4 - Layouts desenvolvidos para o processo de fotolitografia dos dispositivos da versão 4 .....	76
Figura 42 - Versão 4 – Dispositivos fabricados na versão 4. Sendo (b) e (c) a ampliação de (a).....	79
Figura 43 – Versão 5 – Dispositivo após a deposição de SiN .....	81
Figura 44 – Versão 5 – Dispositivos após a corrosão por Plasma. ....	81

Figura 45 - Versão 5 – Máscaras utilizadas na versão 5 .....	83
Figura 46 - Versão 5 - Dispositivos após a corrosão por plasma. ....	84
Figura 47 - Versão 5 - Dispositivos após a corrosão em KOH .....	85
Figura 48 - Versão 5 - (a) Dispositivos protegidos com fotoresiste para a corrosão por plasma. (b) dispositivos durante o processo de corrosão por plasma. ....	86
Figura 49 - Versão 5 – Amostra após o processo de corrosão.....	86
Figura 50 - Versão 5 - (a) dispositivo destacado da amostra; (b) comunicação elétrica entre os pads e a placa de circuito impresso. ....	87
Figura 51 - Versão 5 - Microagulha fixada na placa de circuitos e protegida com resina epóxi. ....	88
Figura 52 - Versão 5 - Eletrodeposição de ouro nos microeletrodos.....	88
Figura 53 - Versão 5 - (a) imagem dos eletrodos após o processo de eletrodeposição de ouro; (b) imagem de microscopia dos eletrodos.....	89
Figura 54 - Versão 6 - Máscaras dos dispositivos M1 .....	92
Figura 55 - Dispositivos após a eletrodeposição de ouro. (a) Amostra após tratamento térmico a 200°C por 10 minutos. (b) Amostra sem tratamento térmico. ....	93
Figura 56 - Dispositivos com silício exposto e protegidos, com fotoresiste AZ 9260, para a corrosão por plasma. (a) Dispositivo com tratamento térmico. (b) Dispositivos sem tratamento térmico. ....	94
Figura 57 – Dispositivos durante o processo de corrosão por plasma. (a) Corrosão da frente da amostra após 100 minutos de processo. (b) Corrosão das costas da amostra, após 100 minutos de processo. (c) Corrosão das costas da amostra, após 280 minutos de processo de corrosão, (faltando aproximadamente 10 $\mu\text{m}$ de silício para finalização). (d) Dispositivo após o processo total de corrosão das costas, 300 minutos.....	95
Figura 58 – Dispositivos após o processo de corrosão por plasma. (a) dispositivo com tratamento térmico. (b) dispositivo sem tratamento térmico. ....	96
Figura 59 – Imagem de microscopia do dispositivo com tratamento térmico. (b) ampliação de (a).....	97
Figura 60 - Processo de fixação dos dispositivos na PCI e microssoldagem para comunicação elétrica.....	98
Figura 61 – Imagem de microscopia das trilhas e do eletrodo de ouro. (b) é a ampliação de (a).....	99

Figura 62 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro, que não passaram pelo tratamento térmico, presentes em solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 40 mmol L <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	101
Figura 63 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro, que passaram pelo tratamento térmico, presentes em solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 40 mmol L <sup>-1</sup> em .....	102
Figura 64 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro presentes na microagulha, sem tratamento térmico, em solução aquosa de $H_2SO_4$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	103
Figura 65 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro presentes na microagulha, com tratamento térmico, em solução aquosa de $H_2SO_4$ 0,5 mol L <sup>-1</sup> , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	104
Figura 66 - Imagem de MEV de um microelétrodo que passou pelo tratamento térmico. Na imagem há a indicação dos pontos utilizados para fazer EDS, desconsiderando o ponto 3. ....	105
Figura 67 - Gráfico com os picos de energia obtido por espectroscopia de raio X por dispersão de energia, no ponto 1. ....	105
Figura 68 – Gráfico com os picos de energia obtido por espectroscopia de raio X por dispersão de energia, no ponto 2. ....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição de SiOxNy.....	46
Tabela 2 - Parâmetros de deposição de SiOxNy, V3. ....	63
Tabela 3 - Parâmetros de deposição de cromo.....	64
Tabela 4 - Comparação de receitas para deposição de SiOxNy .....	67
Tabela 5 - Resumo dos resultados obtidos nas 6 versões dos dispositivos .....	109

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Sensores implantáveis .....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais e processos de fabricação .....</b>	<b>24</b>
4.1.1	Silício.....	24
4.1.2	Filme fino de Oxinitreto de Silício (SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> ) e Nitreto de Silício (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) 24	
4.1.3	Limpeza das Lâminas.....	26
4.1.4	Fotolitografia.....	27
4.1.5	Deposição de materiais .....	29
4.1.6	Corrosão.....	33
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIENTAL.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos versão</b>	
<b>1</b>	<b>34</b>	
<b>5.2</b>	<b>Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão</b>	
<b>2</b>	<b>40</b>	
5.2.1	Fabricação de dispositivos – Versão 2.....	40
5.2.1.1	Desenvolvimento das máscaras para fotolitografia .....	44
5.2.1.2	Clivagem e limpeza da lâmina de silício .....	45
5.2.1.3	Oxidação e deposição de SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	45
5.2.1.4	Deposição de titânio e ouro .....	47
5.2.1.5	Deposição de prata;.....	47
5.2.1.6	Deposição da camada isolante;.....	47
5.2.1.7	Corrosão do silício, para definir a microagulha.....	48
5.2.1.8	Conexão com a Placa de Circuito Impresso (PCI).....	49
5.2.1.9	Modificação da superfície dos microelétrodos .....	49
5.2.2	Resultados da fabricação dos dispositivos.....	50
5.2.3	Resultado da caracterização eletroquímica dos eletrodos .....	53
<b>5.3</b>	<b>Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão</b>	
<b>3</b>	<b>61</b>	

5.3.1	Fabricação dos dispositivos – Versão 3 .....	63
5.3.2	Caracterização da fabricação dos dispositivos da versão 3 .....	66
5.3.3	Caracterização elétrica dos dispositivos.....	72
<b>5.4</b>	<b>Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão</b>	
<b>4</b>	<b>75</b>	
5.4.1	Fabricação dos dispositivos – Versão 4 .....	77
<b>5.5</b>	<b>Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão</b>	
<b>5</b>	<b>80</b>	
5.5.1	Fabricação dos dispositivos – Versão 5 .....	83
<b>5.6</b>	<b>Dispositivos finais – versão 6.....</b>	<b>90</b>
5.6.1	Fabricação dos dispositivos Finais (versão 6).....	92
<b>6</b>	<b>RESULTADOS: COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS</b>	
	<b>MICROAGULHAS .....</b>	<b>100</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>112</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A fadiga muscular é compreendida como a incapacidade do músculo ou grupo muscular manterem seu rendimento durante um exercício físico prolongado. O estudo das possíveis causas da fadiga muscular vem atraindo a atenção de pesquisadores a mais de um século. Existem hipóteses para explicar suas causas, apesar disso, ainda há lacunas para expor com exatidão os motivos desse fenômeno. A fadiga muscular depende do tipo, duração e intensidade do exercício, e sua causa pode estar ligada a diversos fatores como, alteração de pH, da temperatura sanguínea, perda da homeostasia do íon  $\text{Ca}^{2+}$ , dentre outros. A dificuldade surge na quantificação e análise de alguns desses parâmetros durante a prática de exercícios prolongados, em razão disso, existe o interesse no desenvolvimento de dispositivos que possam ser implantados, que detectem a variação dos fatores citados de modo seletivo e apresentem resposta em tempo real [1] [2] [3].

As células musculares são altamente especializadas em transformar energia química em energia mecânica, principalmente as que utilizam a energia do trifosfato de adenosina (ATP) e, este fato pode estar diretamente interligado com a variação do pH. Existem evidências indiretas apoiando a hipótese da acidose intramuscular como causa da fadiga muscular, no entanto, alguns estudos experimentais falaram em desmontar tal efeito. Para tal estudo é necessário a construção de um modelo experimental que seja capaz de imitar a contração muscular e sensores capazes de detectar a variação do analito, neste caso, os íons  $\text{H}^+$  [4] [5]. Com base na problemática supracitada, o desenvolvimento de sensores capazes de detectar variações *in vivo* e em tempo real se mostra necessária [6] [7].

Sensores eletroquímicos são ferramentas promissoras para análise de substâncias químicas em geral, seja em amostras líquidas em ambiente laboratorial ou industrial, ou ambientes mais complexos, como o interior de um organismo vivo (análises *in vivo*). Em qualquer caso, no entanto, existe a necessidade de reduzir o tamanho dos eletrodos nos sensores, seja para obter dados a partir de quantidades mínimas de amostras ou para permitir análises espacialmente localizadas (Microscopia Eletroquímica de Varredura). Neste sentido, e embora os dispositivos miniaturizados, ainda não tenham atingido os níveis de precisão, sensibilidade e seletividade dos métodos instrumentais de grande porte, as suas dimensões reduzidas lhes conferem grande importância tecnológica e implicam nas seguintes

vantagens: (i) portabilidade e obtenção de informações *in-situ*; (ii) análises não destrutivas e com resposta rápida (medidas em tempo real); (iii) resolução espacial de alguns micrômetros (ou menos); e, (iv) custo relativamente baixo [8] [9] [10].

Os sensores eletroquímicos podem ser classificados em 4 categorias: (i) potenciométricos; (ii) amperométricos; (iii) voltamétricos; e. (iv) condutométricos. Neste projeto, focaremos nas três primeiras categorias. De modo geral, para as três categorias citadas, o sinal transmitido para o detector deve ser maximizado, para reduzir o efeito de interferências externas, ruídos eletrônicos ou erros experimentais, o que contribui para melhorar aspectos relacionados à reprodutibilidade, confiabilidade, estabilidade e robustez. Além disso, um aspecto extrema importância é a capacidade de discriminar as moléculas alvo presentes no analito, ou seja, reconhecer as espécies de interesse de maneira seletiva. Assim, visando aumentar a seletividade, é de interesse geral o desenvolvimento de sensores eletroquímicos com eletrodos quimicamente modificados [11] [12] [13], que contenham um material condutor capaz de atuar como transdutor e um modificador apropriado para interagir seletivamente com o analito alvo.

No âmbito da sua aplicação, além da química analítica, os sensores eletroquímicos têm sido utilizados no estudo de amostras de natureza ambiental [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] na detecção de biomoléculas [21] [22] [23], neurotransmissores [24] [25] e óxido nítrico (NO) [26] [27]. Além disso, eletrodos descartáveis também são de grande interesse, por esse motivo, trabalhos recentes abordam diversos exemplos de aplicações [28] [29]. Ainda, vale destacar a existência de sensores adaptados ao corpo humano, os chamados *wearable electrochemical sensors* [30] [31].

No âmbito dos sensores implantáveis e tendo em vista a necessidade de minimizar os danos no tecido, pode-se adotar o uso de microagulhas contendo microeletrodos. Note que a obtenção de microeletrodos é um aspecto imprescindível nestas aplicações, uma vez que os eletrodos miniaturizados apresentam melhor performance para detecção de sinais em locais espacialmente localizados e em tempo real.

A técnica mais comum para obtenção de microeletrodos é a técnica de *laser-puller* [32] [33]. Nessa técnica, um fio metálico (normalmente, uma microfibras de Au) é introduzido no interior de um capilar de vidro ou quartzo, que passa por um processo



controlado de fusão localizada e tração mecânica. Dessa forma, a técnica é apropriada para fabricar microeletrodos individuais com dimensões mínimas, na faixa de 5 a 25  $\mu\text{m}$ , embora, em certos casos seja possível atingir dimensões sub-micrométricas. A Figura 1 mostra esquematicamente as principais etapas de fabricação dos microeletrodos através da técnica *laser-puller* [6].

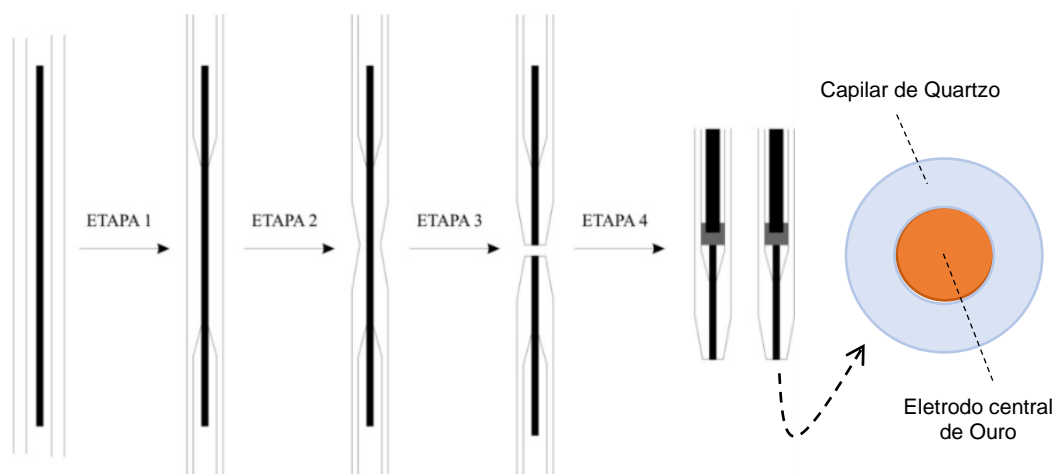


Figura 1 - Representação esquemática do processo de fabricação de microeletrodos de disco utilizando o equipamento *Micropipette Puller* (adaptado de [6])

Apesar de a técnica mencionada ser apropriada para fabricar microeletrodos individuais, ela não permite a fabricação de conjuntos com vários sensores e/ou a transição de dimensões micrométricas a sub-micrométricas de forma reprodutível. Daí o interesse e motivação para fabricar estes dispositivos utilizando a tecnologia dos MEMS (Sistemas Micro Eletro Mecânicos).

A tecnologia dos MEMS, envolve uma grande variedade de técnicas e processos de microfabricação, através dos quais podem ser fabricados dispositivos, sensores e atuadores extremamente complexos, que tem como atrativo adicional da maior importância, a possibilidade de ser integrados com relativa facilidade a circuitos eletrônicos para coleta, condicionamento, armazenamento e/ou análises dos sinais detectados.

Materiais como o silício, vidros, metais e polímeros são utilizados para fabricar diversos MEMS que têm em comum a estruturação 3D e, em diversos casos, a capacidade de realizar movimentos mecânicos. Os MEMS são fabricados utilizando técnicas herdadas da microeletrônica, tais como, fotolitografia, oxidação térmica do Si, dopagem e deposição e corrosão de filmes finos. Porém, existem diversas outras

técnicas desenvolvidas especificamente para MEMS, como as microusinagens em substrato (“bulk micromachining”) e em superfície (surface micromachining) [34] [35].

Neste ponto, vale destacar a utilização da tecnologia dos MEMS para implementar pares de microeletrodos em microagulhas implantáveis de silício (ver Figura 2). Note que isto, que é o foco central deste trabalho, permite o monitoramento *in vivo* e com resposta em tempo real da atividade eletroquímica em fluidos biológicos. A Figura 2 apresenta um exemplo de uma agulha implantável com pares de microeletrodos integrados para estudos de atividade cerebral [36].

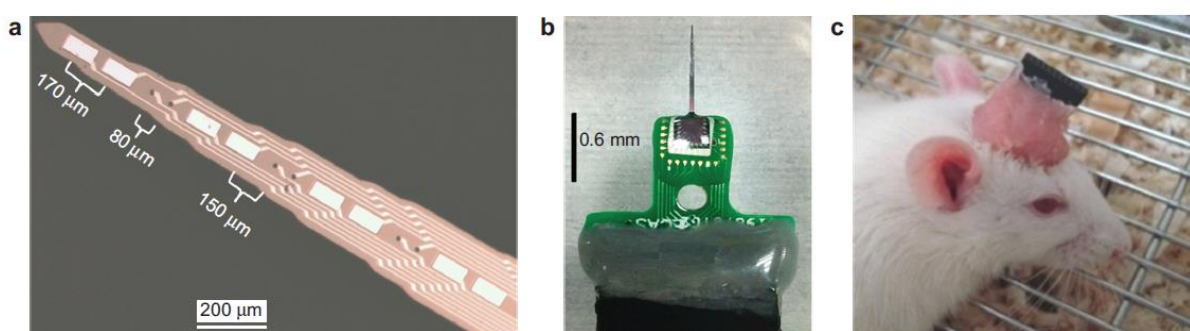


Figura 2 - Microeletrodos montados em uma microagulha MEMS implantável de Si [36].

Nesse contexto, o presente visa a fabricação e caracterização de microagulhas implantáveis de Si através da tecnologia MEMS (similares à apresentada na Figura 2). Como o pH é um importante indicador biológico, os microeletrodos serão modificados quimicamente para serem sensíveis a variação de pH. Em particular, este indicador é importante também em processos de fadiga muscular, aplicação que representa uma demanda da química aplicada e de nossos colaboradores nesta área de pesquisa. Daí nosso interesse em testar os dispositivos aqui desenvolvidos nesse tipo de aplicação específica. Os métodos e técnicas adotados para fabricação destes dispositivos serão abordados na metodologia.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Sensores implantáveis

Como descrito na introdução é de grande interesse deste trabalho o desenvolvimento de microagulhas com eletrodos que possam ser implantadas. Com relação aos sensores implantáveis, é possível encontrar na literatura uma grande variedade de dispositivos que foram desenvolvidos atualmente. Estes dispositivos podem ser fabricados com diferentes tipos de materiais base, como poliamida e silício e com diversas geometrias, que são definidas de acordo com a sua aplicação.

Na Figura 3 são apresentados alguns tipos de eletrodos que podem ser implantados. Em (a) é apresentada uma matriz com 252 eletrodos fabricados em um substrato de poliamida, que são implantados entre o cérebro e o crânio para realização do mapeamento neural, através do processo de eletrocorticoencefalografia [37].

Em (b) é apresentada uma microagulha que foi fabricada sobre uma base de silício com densidade de até 1000 microeletrodos. Este dispositivo serve para fazer medidas eletroquímicas dentro do cérebro, ou seja, ele precisa possuir uma resistência mecânica e geometria adequada para que possa ser implantado sem quebrar e sem gerar muito dano ao tecido [38].

Já em (c) é apresentada a integração de diferentes tipos de dispositivos em uma única microagulha. Este dispositivo serve tanto para monitoramento através dos sensores (sensor eletroquímico e de temperatura), quanto para estímulo dos neurônios através da iluminação com microLEDs. Neste caso as camadas são fabricadas com diferentes materiais, sendo alguns flexíveis e outros rígidos, visando também a aplicação no estudo neural [39].

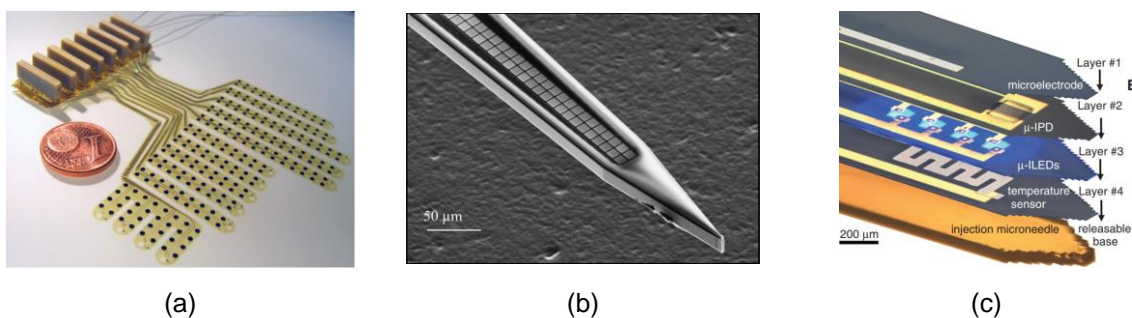


Figura 3 - Matriz de sensores eletroquímicos. (a) matriz de eletrodos (ECoG) para mapeamento de áreas do cérebro [37]. (b) microagulhas de silício com eletrodos para o mapeamento dentro do cérebro [38]. (c) microagulhas com eletrodos e microLEDs para estudos dentro do cérebro [39].

Como citado anteriormente existem diversos tipos de dispositivos para sensoriamento e estimulação *in vivo* [40] [41] [42] [43]. Através do artigo “*State-of-the-art MEMS and microsystem tools for brain research*” é possível ver a evolução e os diferentes tipos de dispositivos utilizados para estudos *in vivo* [36]. Este artigo é relativamente atual, publicado em 2017 e grande parte dos dispositivos apresentados foram desenvolvidos entre 2013 e 2015.

No Brasil existem poucos laboratórios e grupos de pesquisa que desenvolvem microagulhas com matrizes de microssensores eletroquímicos e essa quantidade se restringe ainda mais quando se trata de dispositivos implantáveis, dando assim grande importância para o estudo de tais dispositivos [44] [45].

Para tornar o eletrodo sensível a variação de pH do musculo é feita uma modificação na superfície do dispositivo. Este processo é feito através da deposição do filme de óxido de irídio e é apresentado com maior detalhe da dissertação de doutorado da aluna Jéssica Soares da Silva estudante do Instituto de química da Universidade de São Paulo [5] [46] [47] [48] [49].

### 3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estabelecer os processos de fabricação para desenvolvimento e a caracterização de sensores eletroquímicos MEMS com eletrodos miniaturizados, visando dispositivos implantáveis para aplicações nas áreas médica, química e bioquímica. Os dispositivos foram fabricados em Si utilizando técnicas de microfabricação em substrato (*bulk micromachining*) e processos de fabricação oriundos da microeletrônica, para obter microagulhas implantáveis, que possam ser utilizadas em estudos *in vivo* em geral.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Microeletrônica (LME) do PSI-EPUSP em parceria com pesquisadores do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEM) do IQ-USP, onde foram realizadas as medidas eletroquímicas (caracterização *in vitro*) e os processos de modificação da superfície dos eletrodos, para torná-los sensíveis ao pH. É também através dessa parceria que, num futuro próximo, os dispositivos serão testados e caracterizados em estudos *in vivo* de fadiga muscular.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Microscopia Eletroquímica de Varredura (*Scanning Electrochemical Microscopy – SECM*), é um método muito utilizado para obtenção de informações topográficas e de reatividade de espécies eletroativas. O processo de detecção no *SECM* depende da utilização de dois dispositivos inseridos na solução eletroquímica, o eletrodo de referência e o sensor eletroquímico, conforme apresentado na Figura 4.

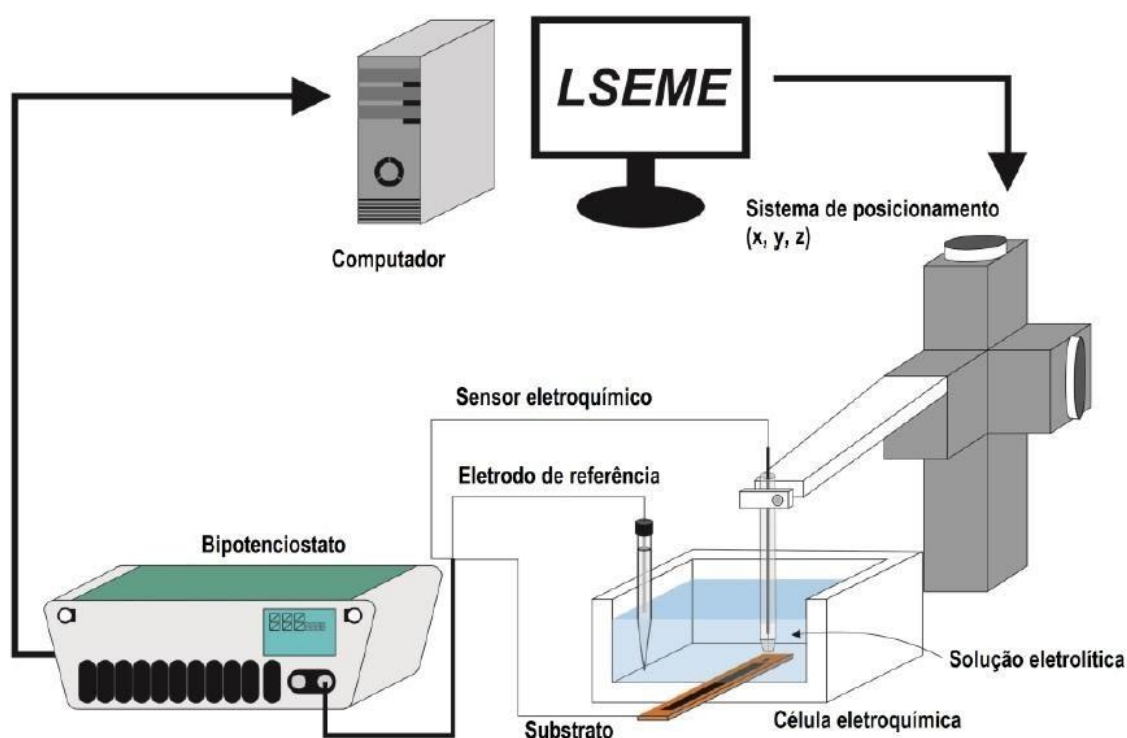


Figura 4 - Representação esquemática dos equipamentos e dispositivos utilizados na técnica de *SECM* (adaptado de [48])

No método comum de caracterização de amostrar na técnica de *SECM*, os sensores eletroquímicos (com eletrodos de pequenas dimensões) e eletrodos de referência são dois dispositivos distintos e sem integração. Neste trabalho pretendemos fabricar dispositivos integrados que contenham pares de sensores eletroquímicos e eletrodos de referência em uma única agulha implantável. Esse dispositivo pode ser fabricado com a utilização de trilhas e eletrodos metálicos, de modo que, o eletrodo de referência deve ser fabricado com prata e o sensor eletroquímico deve ser fabricado em ouro, pois o ouro serve como base para modificação de superfície que torna o sensor sensível a variação de pH.

Para otimizar a coleta de dados foi optado pela utilização de três pares de eletrodos, de modo que, cada par é constituído por um eletrodo de referência de prata e um eletrodo de ouro que servirá de sensor eletroquímico. Os eletrodos são montados sobre uma lâmina de silício que posteriormente será corroída obtendo assim a espessura e o formato de agulha para a implantação. A Figura 5 expõe as partes que constituem a microagulha.

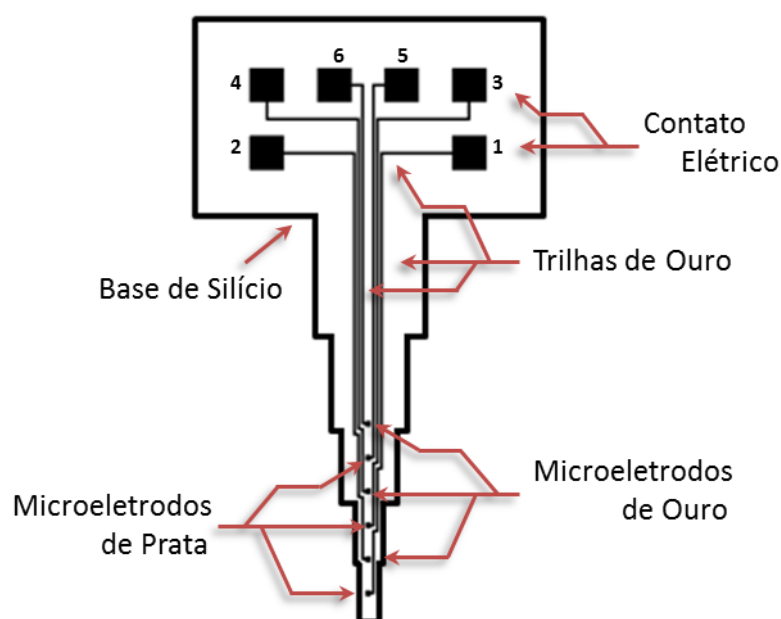


Figura 5 – Esquema que apresenta a distribuição dos eletrodos na microagulha de silício.

Os eletrodos de ouro podem ser modificados com a utilização do bipotenciostato, que possui diversos modos de operação, com: modo feedback, modo gerador/coletor, modo competidor redox, entre outros [63] [64] [65]. O bipotenciostato pode ser utilizado também para a caracterização elétrica dos microeletrodos.

Para fabricação dos dispositivos a utilização de técnicas, etapas e processos de fabricação da microeletrônica se fazem necessários. Através das técnicas de fabricação da microeletrônica, dispositivos com diversos tamanhos e geometrias podem ser impressos sobre um substrato, geralmente silício, e a partir do uso dos métodos de caracterização podemos definir informações como espessura, composição, morfologia, dentre outros.

Utilizando a tecnologia MEMS é possível o desenvolvimento de diferentes estruturas que podem apresentar comportamentos eletromecânicos e/ou resistência mecânica, no caso de estruturas autossustentadas.

Neste capítulo, as etapas de fabricação serão apresentadas de modo geral, sendo que, as sequências descritas podem não seguir a sequência real de fabricação dos dispositivos. No capítulo Metodologia a sequência de fabricação e a caracterização dos dispositivos é descrita para cada versão desenvolvida.

## **4.1 Materiais e processos de fabricação**

### **4.1.1 Silício**

O silício é um dos materiais mais utilizado em circuitos integrados na indústria de semicondutores. Sobre este material, geralmente são feitas deposições de filmes finos, essas deposições podem incluir materiais isolantes, semicondutores, condutores e até mesmo polímeros. No quesito mecânico, o silício apresenta elasticidade e grande resistência, características estas que já foram amplamente estudadas e documentadas. Características elétrica, térmica, mecânica, ótica, também são estudadas para a aplicação do silício.

Por todas as qualidades supracitadas a utilização do silício se mostra uma boa opção na aplicação de dispositivos MEMS. Para fabricação de estruturas MEMS, também é levado em conta a dopagem do silício, orientação cristalográfica e espessura da lâmina, estas informações são essenciais, por exemplo, na definição de estruturas através de corrosão anisotrópica [34] [50].

### **4.1.2 Filme fino de Oxinitreto de Silício (SiOxNy) e Nitreto de Silício (SixNy)**

O filme de SiOxNy vem despertando grande interesse por suas qualidades e versatilidade de aplicação. Tais qualidades surgem devido as características como, constante dielétrica maior que a do SiO<sub>2</sub>, transparência na região do visível e índice de refração variado de acordo com a composição química, excelente estabilidade química, resistência à irradiação de nêutrons e à elevadas temperaturas, alta



resistividade elétrica, boa resistência à oxidação e dureza superior à do quartzo [51] [52] [53].

Pelas características supracitadas, este filme pode ser utilizado como: (i) material dielétrico para dispositivos MOS; (ii) camada antirrefletora em guias de onda em dispositivos ópticos; e, (iii) material para aumentar a resistência de ferramentas utilizadas em dispositivos mecânicos.

Estudos em torno das técnicas de obtenção e aplicações deste filme, vem sendo realizados desde 1992 pelo grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Através destes estudos foi possível a obtenção de filmes espessos de SiOxNy com baixíssimo stress e resistentes a corrosão em solução de KOH. Estas características são muito importantes para fabricação de estruturas MEMS alto sustentadas, o que faz parte do objetivo deste trabalho.

Neste trabalho o filme de SiOxNy foi utilizado como máscara de proteção durante os processos de corrosão anisotrópica do silício em KOH. No entanto, com os mesmos parâmetros, não foi possível replicar os mesmos resultados da literatura. Isso pode ter ocorrido pelo desgaste natural do equipamento de deposição, PECVD, ao decorrer dos anos. Sendo importante um novo estudo para definir novos parâmetros para a deposição de filme de SiOxNy com resultados similares com o da literatura.

No processo de fabricação deste trabalho o filme de SiOxNy deveria suportar o processo de corrosão em KOH, o que não estava ocorrendo para os dispositivos com formato de microagulha. Nesta etapa se tornou necessário a utilização de outro material para suportar o processo de corrosão.

O filme de nitreto de silício, de acordo com a literatura, é uma das melhores alternativas para suportar o processo de corrosão em solução de KOH. Este filme não foi utilizado, desde o início do projeto, em virtude de algumas dificuldades, tais como: (i) para obtenção deste filme seria necessário estudos para definição dos parâmetros de deposição; (ii) os equipamentos de deposição, PECVD, que o grupo está acostumado a utilizar para esses tipos de deposições, não estava mantendo os parâmetros de deposição fixos, o que impossibilitaria a reprodutibilidade da deposição; (iii) o filme de SixNy possui grande *stress*, o que poderia ser danoso para a fabricação de uma estrutura alto sustentada.

Por conta da necessidade de utilizar um substituto para o SiOxNy, conforme descrito em metodologia, foram realizados testes de deposição de SixNy por *sputtering*. Através destes testes, que até então não foram explorados dentro do grupo, foi possível a obtenção de uma receita para deposição de SixNy.

#### 4.1.3 Limpeza das Lâminas

Antes de iniciar qualquer processo de fabricação, é necessário a limpeza das lâminas de silício. A limpeza tem a finalidade de remover contaminantes e impurezas que podem estar presentes na lâmina, evitando, assim, defeitos e/ou problemas nas etapas de fabricação de dispositivos. Utiliza-se quatro soluções químicas de ácidos e bases altamente concentradas e com pureza elevada (grau eletrônico).

Abaixo a sequência de limpeza é apresentada.

Primeira etapa: Colocar as lâminas em um fluxo contínuo de água deionizada (DI) por 5 minutos. A água DI é a água mais pura que existe, possuindo resistividade de 18,2 MΩ.cm a uma temperatura de 20°C. Essa etapa é importante para a remoção de partículas e é utilizada entre as outras etapas de limpeza.

Segunda etapa: A solução piranha, composta por  $4\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2$ , é utilizada para remoção de contaminantes orgânicos. Nessa solução as lâminas ficam submersas por 10 minutos.

Terceira etapa: Em virtude da água oxigenada, presente na solução piranha, uma camada de óxido de silício cresce na lâmina, para remover esse óxido é utilizada a solução de  $1\text{HF} + 100\text{H}_2\text{O}$ . Nessa solução as lâminas são submersas até saírem “secas”, pois o silício é hidrofóbico. A solução de HF é sempre utilizada para remoção de óxidos, inclusive após as etapas de limpeza com soluções que possuem água oxigenada.

Quarta etapa: Os contaminantes orgânicos, metálicos e particulados, são removidos com a solução RCA-1, composta por  $4\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Nessa solução as lâminas ficam submersas por 10 minutos com um aquecimento entre 60 e 70°C.

Quinta etapa: Os contaminantes metálicos não removidos na etapa anterior RCA-1, são removidos com a solução RCA-2, composta por  $4\text{HCl} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Nessa solução as lâminas ficam submersas por 10 minutos com um aquecimento entre 65 e 70°C.

Sexta etapa: Por fim as lâminas são secas com jato de nitrogênio. Após essa limpeza completa as lâminas são levadas para a próxima etapa de fabricação.

#### 4.1.4 Fotolitografia

Através do processo de fotolitografia é possível definir estruturas e geometrias sobre filmes finos de diferentes materiais. O processo fotolitográfico é feito geralmente em três etapas sequenciais:

1ª - Aplicação do fotorresiste;

2ª - Exposição a luz ultravioleta (UV), com comprimento de onda de ( $<400\text{nm}$ ), para transferência das estruturas da máscara para o fotorresiste;

3ª - Revelação do fotorresiste e do material.

O fotorresiste pode ser do tipo positivo ou negativo, geralmente é utilizado na forma líquida e pode ser aplicado através do processo *spin-coated*. Durante a aplicação do resiste, sua espessura pode ser definida através do tempo e velocidade de rotação do spinner, sendo que a espessura típica do resiste é de  $0,5\ \mu\text{m}$  a  $10\ \mu\text{m}$ , podendo ser obtidas também, espessuras maiores.

A máscara consiste em uma placa de vidro ou quartzo com um filme fino de cromo depositado. As geometrias podem ser transferidas diretamente sobre o cromo através da escrita direta por laser ou por meio de um processo fotolitográfico a partir de um fotolito. Quando as estruturas necessitam de mais de um processo de fotolitografia com máscaras diferentes, é importante a elaboração de marcas de alinhamento, para que as estruturas das diferentes máscaras possam ser alinhadas.

Após a sensibilização do fotorresiste é utilizado um revelador específico, que remove as partes não desejadas do resiste, deixando apenas as estruturas que são importantes para o processo. As estruturas que sobram são utilizadas como máscara, servindo de proteção para remoção de outros materiais, como: filmes finos de óxido de silício, metais, dentre outros. Para a remoção destes materiais é necessário a utilização do *etching* adequado.

Inicialmente neste trabalho foi utilizado o processo convencional de fotolitografia. A Figura 6 apresenta um fluxograma do processo convencional de fotolitografia, vale ressaltar que neste processo é necessário a presença da fotomáscara.

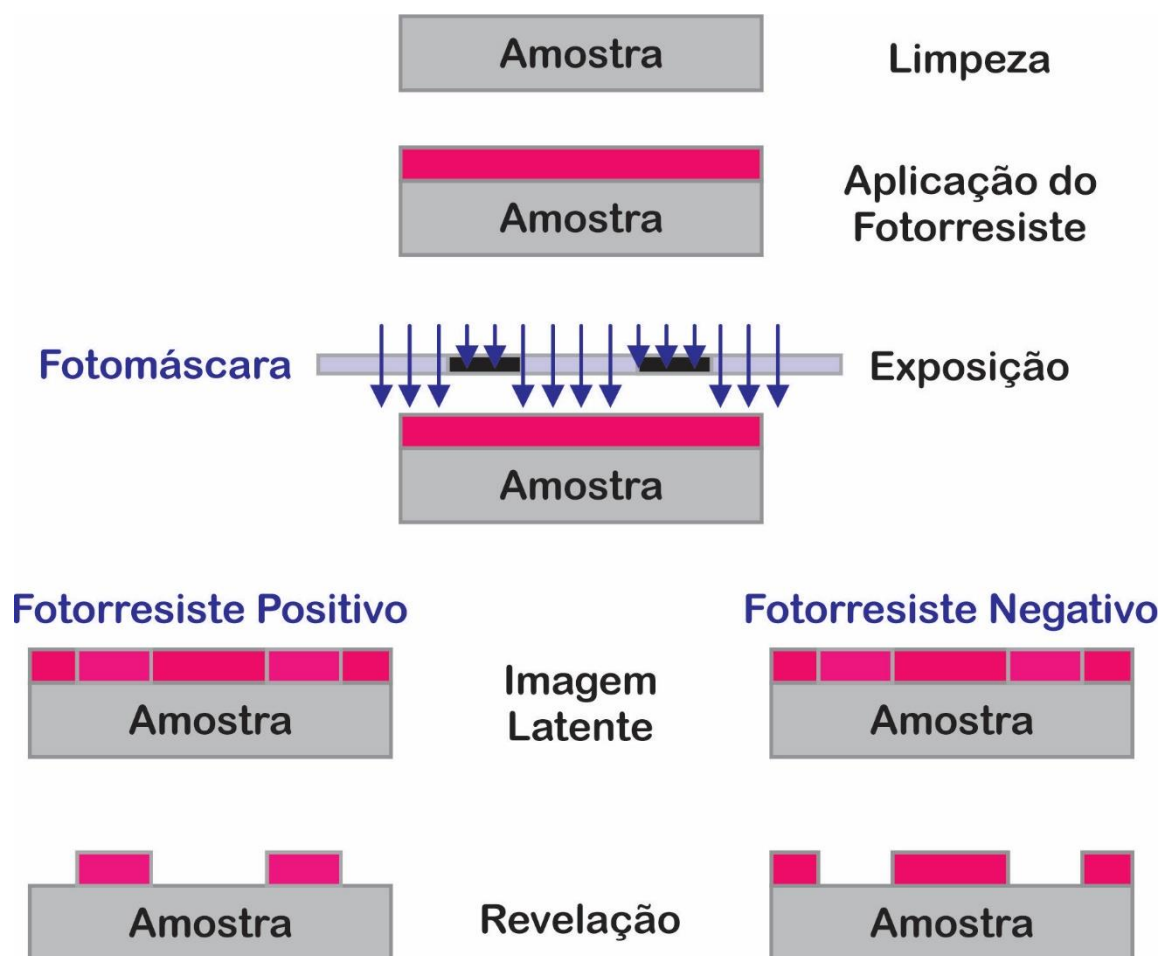


Figura 6 - Sequência durante o processo de fotolitografia.

Outra técnica que está atrelada ao processo de litografia é o processo *lift-off*. Nesta técnica o filme, o qual se deseja manter na amostra, é depositado sobre o resiste já fotolitografado e com a remoção do resiste as partes indesejadas também são removidas. É importante se atentar que as máscaras utilizadas neste processo, são o inverso das máscaras utilizadas no processo que é realizado com o *etch*.

Essa técnica foi utilizada no trabalho para a definição de estruturas em prata, pois no laboratório não havia disponibilidade do *etch* de prata.

A Figura 7 apresenta a sequência esquemática do processo *Lift-Off*.

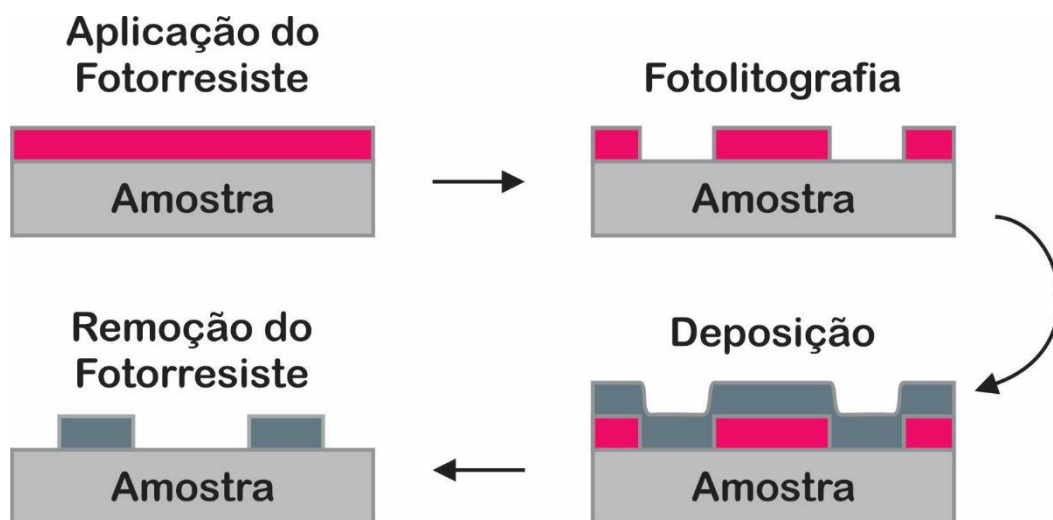


Figura 7 - Sequência esquemática do processo Lift-Off

Durante o desenvolvimento deste trabalho, a faculdade recebeu o equipamento de escrita direta, *MicroWriter*, que foi adquirido através do projeto temático a qual este trabalho está vinculado.

Este equipamento gerou grandes contribuições para o grupo. Através dele é possível realizar o processo de alinhamento e exposição, sem a necessidade de máscaras, ou seja, o equipamento grava as geometrias diretamente no fotorresiste. Também é possível a modificação dos *layouts*, de modo fácil e rápido, o que permite a exploração de diferentes geometrias para os dispositivos sem a necessidade de fabricação de uma máscara para cada modificação de *layout*.

#### 4.1.5 Deposição de materiais

Neste trabalho foram utilizadas principalmente as técnicas de *sputtering*, *e-Beam*, PECVD e eletrodeposição, para a deposição de filmes finos nos dispositivos.

O processo de *sputtering* consiste no bombardeamento de um alvo através de um gás ionizado, este bombardeamento ocorre dentro de uma câmara de vácuo e parte do material que é bombardeado é depositado sobre um substrato (amostra). A Figura 8 apresenta de forma esquemática o sistema de deposição de filmes finos pela técnica de *sputtering*.

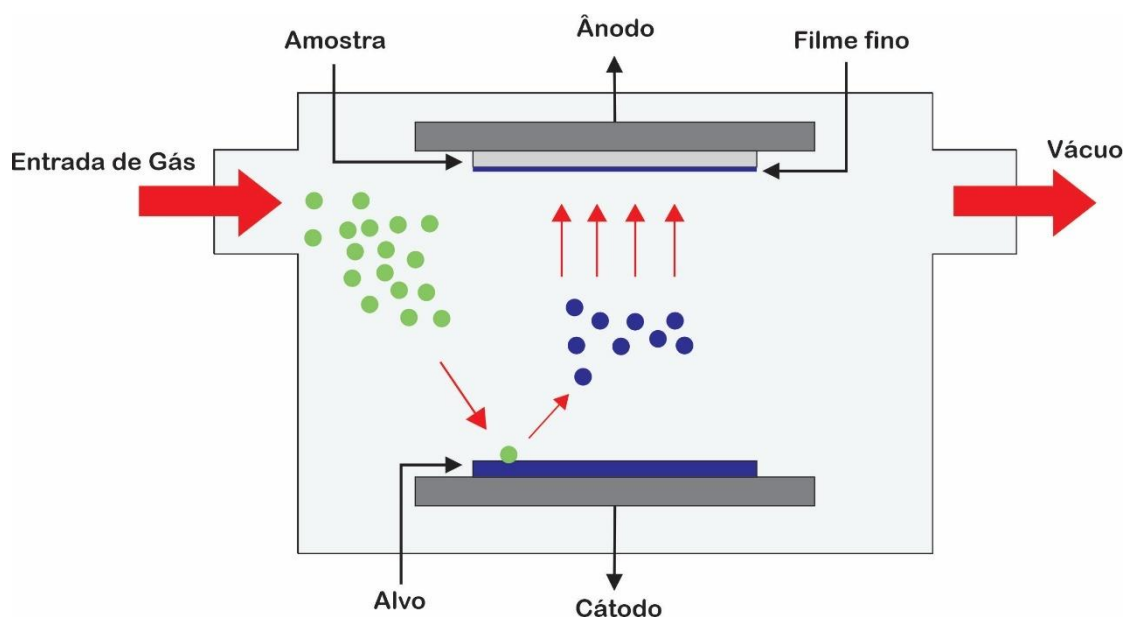


Figura 8 - Imagem esquemática do sistema de sputtering.

O filme fino depositado é definido através da inserção de gases que bombardeiam e causam a evaporação do material que é utilizado como alvo. Neste trabalho foi utilizado com alvo cromo e silício. O cromo para a definição de trilhas e o silício para a obtenção da camada que isola a trilha metálica e protege os dispositivos da corrosão. Com o alvo de silício foi depositado o filme de SiOx, utilizando os gases argônio e oxigênio, e o filme de SixNy, utilizando os gases argônio e nitrogênio.

No processo de evaporação de metais por feixe de elétron (e-beam) é direcionado um feixe de elétron em um material que fique em um cadinho refrigerado. O feixe faz com que o material evapore dentro de uma câmara de vácuo, fazendo com que o material do cadinho se deposite em uma amostra que fica suspensa, de frente para o alvo. Nesta técnica geralmente são realizadas deposições de materiais metálicos. Neste trabalho esta técnica foi utilizada para a deposição de Ti e Au. A vantagem de realizar a deposição de metais com esta técnica é que o sistema fica em vácuo o que ajuda a manter a pureza do material depositado.

A Figura 9 apresenta as partes principais de um sistema de e-beam.

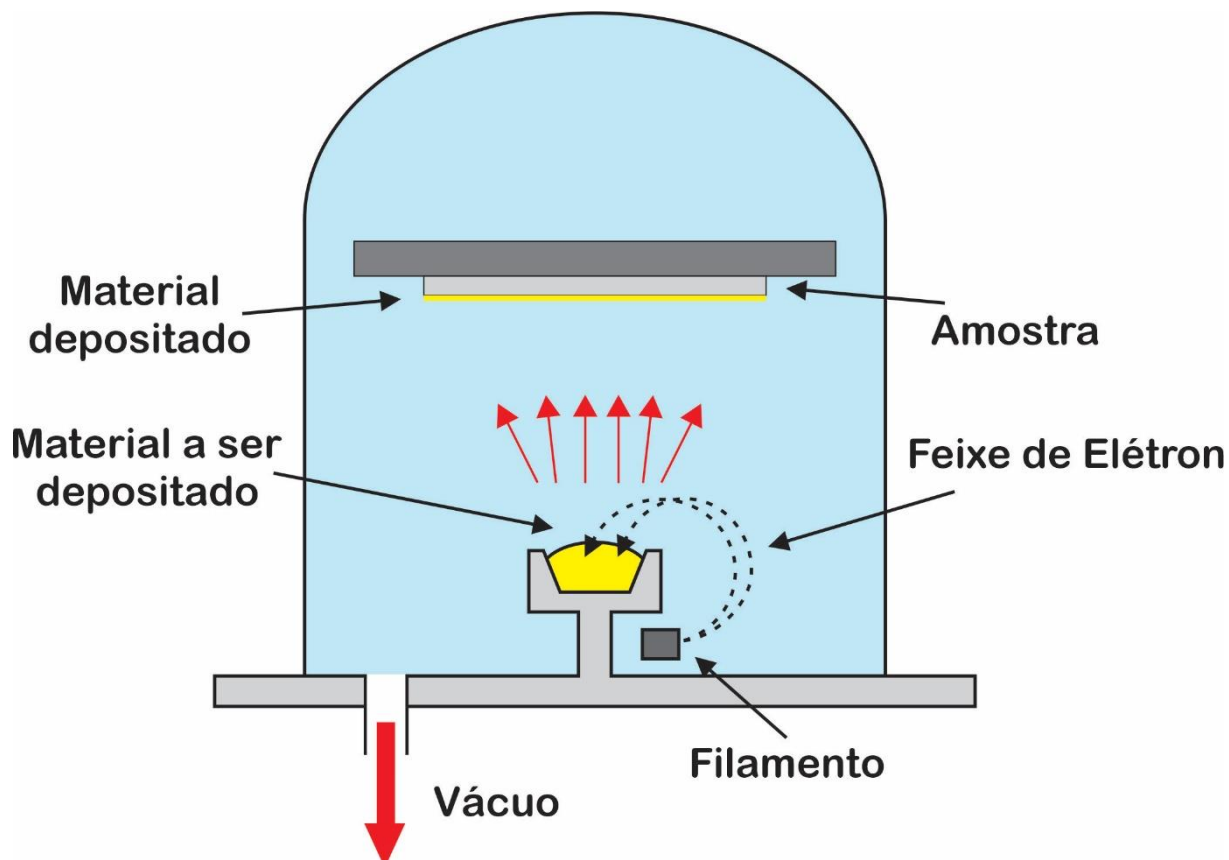


Figura 9 – Imagem esquemática do sistema de e-beam.

O *Plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) é uma deposição química a vapor (CVD). Este processo é utilizado para a deposição de filmes finos através da reação química de gases dentro de uma câmara de vácuo. A deposição de materiais isolantes, neste processo, ocorre em baixa temperatura ( $320^{\circ}\text{C}$ ), quando comparados com a oxidação ( $1150^{\circ}\text{C}$ ), por exemplo. Esta técnica foi utilizada para a deposição do filme de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , neste trabalho. A deposição do  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  se dá através da reação dos gases óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e Silana ( $\text{SiH}_4$ ). Este filme serve como máscara e proteção de trilhas metálicas durante o processo de corrosão em  $\text{KOH}$ .

A eletrodeposição é utilizada amplamente na indústria para o tratamento de superfícies, com o objetivo de melhorar aspectos ou aumentar a resistência dos materiais. Na tecnologia MEMS, podemos utilizar estas técnicas para depositar metais de forma localizada em amostras, utilizando resiste como máscara, por exemplo.

Na eletrodeposição a amostra é colocada em uma solução aquosa que contém os íons de interesse, a amostra a qual se deseja a deposição é conectada ao polo

negativo de uma fonte (catodo), para que a deposição seja feita. Geralmente, utiliza-se um ânodo (conectado ao polo positivo) da mesma composição do metal a ser depositado, para manter a concentração de íons na solução eletrolítica. Ânodos de grafite também podem ser utilizados por serem inertes, mas, nesse caso, a solução de eletrólito deverá ser continuamente reabastecida para manter a concentração de íons constante.

Para que a eletrodeposição ocorra é necessário a aplicação de uma corrente elétrica e, a densidade dessa corrente influencia na taxa de deposição, na aparência do material depositado e, ainda, na aderência do depósito [38].

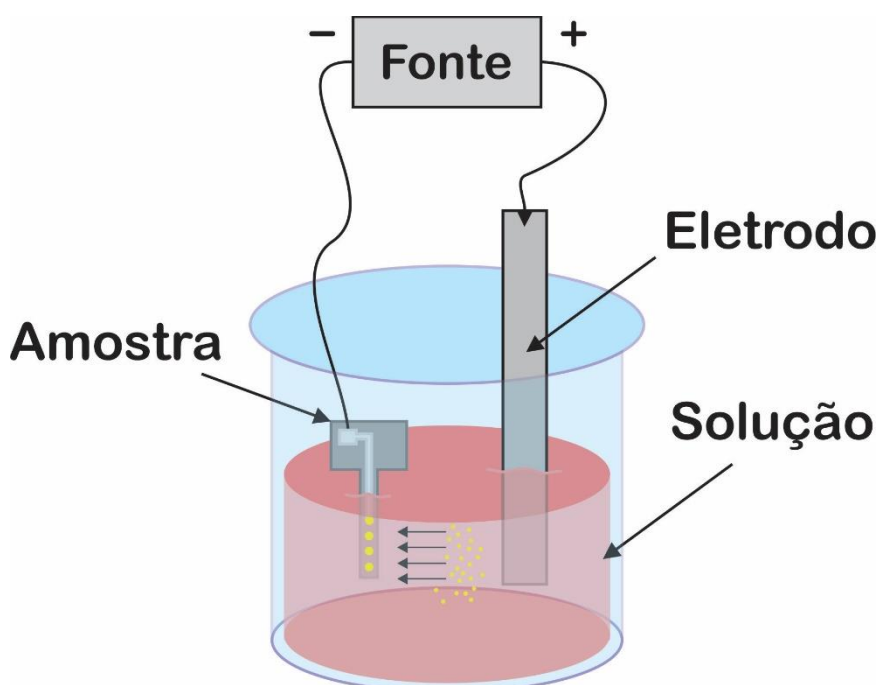


Figura 10 – Imagem esquemática do processo de eletrodeposição.

Neste trabalho foi utilizado o processo de eletrodeposição para a deposição de ouro e de IrOx, sobre os eletrodos. Optamos por essa técnica, pois através dela é possível realizar a deposição de materiais de maneira seletiva, ou seja, é possível depositar o filme de IrOx em apenas um eletrodo, sem que haja a deposição em outras estruturas expostas. Outra característica que viabiliza sua utilização, é que comparado com outras técnicas de deposição, como sputtering, esta não necessita de vários equipamentos, pois ela se resume basicamente da utilização de fonte, eletrodo e solução com íons, no caso deste trabalho, íons de ouro e de IrOx, Figura 10.



#### 4.1.6 Corrosão

O processo de corrosão ou, simplesmente, *Etching*, tem como objetivo remover algum material indesejado de amostras, utilizando uma máscara como proteção. Existem diferentes tipos de máscaras e a escolha da adequada para o processo de corrosão, depende da seletividade entre o material da máscara e o material a ser corroído. A seletividade pode ser definida a partir da taxa de corrosão entre a máscara e o substrato.

A corrosão pode ser isotrópica ou anisotrópica, a depender do método de corrosão, material e solução a ser utilizada. Para as estruturas MEMS, geralmente, é utilizada a corrosão anisotrópica, que pode ser obtida através de soluções aquosas (corrosão úmida) ou por meio de plasma (corrosão seca). Comumente, utiliza-se a solução de KOH para a corrosão anisotrópica do silício, nesta, a anisotropia é definida através dos planos cristalográficos e sua taxa de corrosão e seletividade podem variar de acordo com a concentração de KOH na solução e a temperatura de processo [34] [50].

Vale destacar que neste trabalho foram utilizados tanto o método de corrosão úmida, quanto o método de corrosão seca, ambas para corrosão do silício. No processo de corrosão em solução de KOH, foi possível a obtenção de uma taxa de corrosão do silício de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  por minuto, a uma temperatura de 80°C com concentração de 30% de KOH. Neste processo é necessário a utilização de um suporte que isola uma das faces da amostra, para que a corrosão da frente e das costas da amostra sejam realizados com tempos diferentes.

No processo de corrosão com plasma, foi possível a obtenção de uma taxa de corrosão do silício, similar a com solução de KOH (1  $\mu\text{m}$  por minuto). Esta taxa foi obtida com fluxo de SF<sub>6</sub> de 100 sccm, pressão de 68 mTorr, potência de 100 W. O processo de corrosão por plasma apresenta vantagens como: (i) maior controle do processo de corrosão; (ii) a utilização de fotorresiste como máscara de proteção; (iii) menos risco de perder amostra, pois no processo em KOH a solução pode danificar partes dos dispositivos.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIENTAL

Neste capítulo serão apresentados os métodos e sequências de fabricação utilizadas nas diferentes versões dos dispositivos fabricados. Em cada versão serão descritos os métodos, técnicas de fabricação e resultados preliminares.

### 5.1 Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos versão 1

No processo de fotolitografia tradicional (que foi utilizado para a fabricação dos dispositivos preliminares até a versão 3), devem ser utilizadas máscaras que por sua vez servem para bloquear ou deixar passar raios U.V., sensibilizando assim, o filme fotossensível de fotorresiste que está depositado sobre a amostra que se quer fotografar.

O desenho dos fotolitos, que são as transparências que precedem a fabricação das máscaras, foi feito no programa AutoCAD. Para o desenvolvimento dessas máscaras foram consideradas, as dimensões desejadas para os dispositivos, quantidade de eletrodos e a tecnologia que define a dimensão mínimas que pode ser fabricada, visando os processos de fabricação disponíveis na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica (LME - USP).

Nos estudos preliminares foi definido que o dispositivo deveria ter um formato pontiagudo com aproximadamente 10 mm de comprimento, largura de 5 mm na base e 0,5 mm na ponta. Em sua estrutura, foram configurados 3 pares de microeletrodos quadrados, cada um com 50  $\mu\text{m}$  de largura (ver Figura 11). Com esse layout, visamos medir simultaneamente o pH em três pontos diferentes com uma única microagulha. Além disso, cada par será composto por um microeletrodo de ouro, sobre o qual será depositado o filme de  $\text{IrO}_x$  (sensores  $\text{AuIrO}_x$ ), que serve como material sensível a variação de pH, e um microeletrodo de prata que funciona como eletrodo de referência.

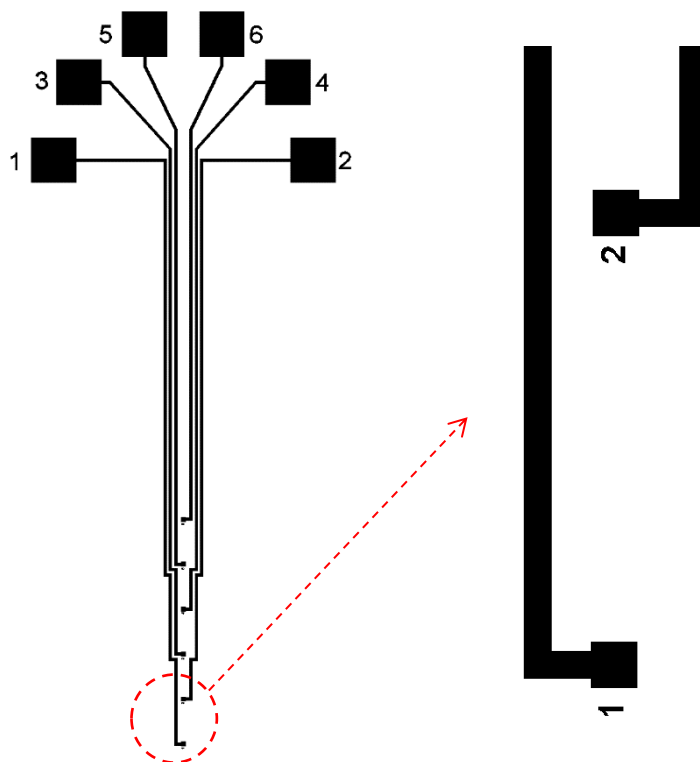


Figura 11 - Versão 1 - layout da máscara que define o material condutor os contatos, trilhas e eletrodos da microagulha.

Os layouts foram projetados visando a fabricação dos dispositivos em lâminas quadradas de silício, com largura de 25 mm. Nesse quadrado, três microagulhas foram posicionadas, marcas de alinhamento e clivagem foram feitas para posicionar e destacar as agulhas no silício. A Figura 12 apresenta as três máscaras utilizadas nos dispositivos da versão 1, sendo: (a) Máscara para abertura do óxido da parte de trás da lâmina, (b) Máscara para abertura do óxido da parte da frente da lâmina e (c) Máscara para definir o material condutor do dispositivo.

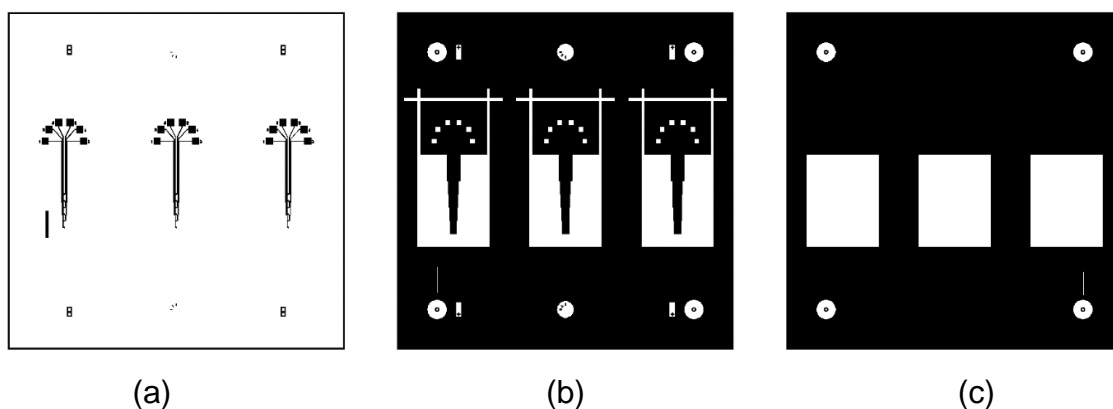
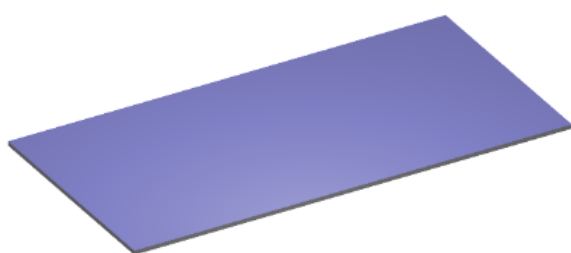


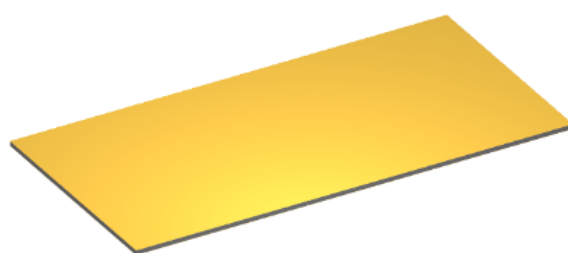
Figura 12 - Layout das máscaras que são utilizadas nos processos de fotolitografia.

Para a fabricação dos dispositivos, houve a necessidade de adaptar a fotomáscara (b), para possibilitar o processo de *lift-off* da prata. A máscara (b) foi pintada, de modo que, apenas 3 aberturas, que são as dos eletrodos localizados na ponta dos dispositivos, ficassem abertas permitindo a passagem da luz UV. A máscara utilizada neste processo é similar a Máscara 5 da Figura 18 que foi desenvolvida na próxima versão.

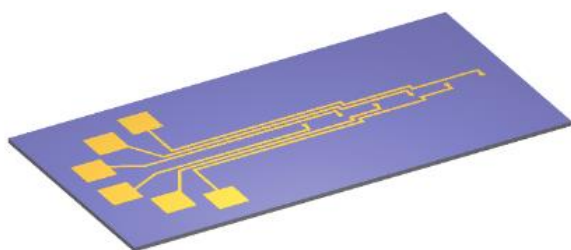
Inicialmente foi definida a seguinte sequência para fabricação dos dispositivos preliminares:



1 - Clivagem, limpeza e Oxidação



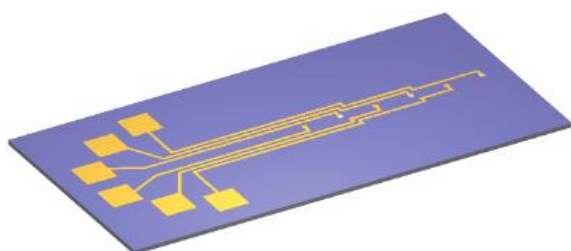
2 - Deposição de Ti + Au



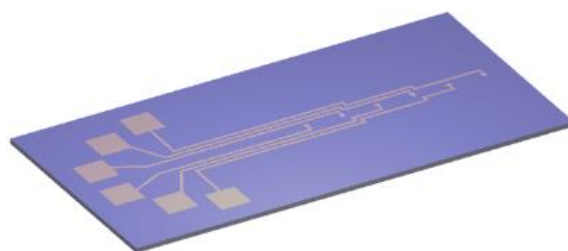
3 - Litografia de Ti + Au



4 – Deposição de Ag



5 – *Lift-Off*



6 – Deposição de SiOxNy

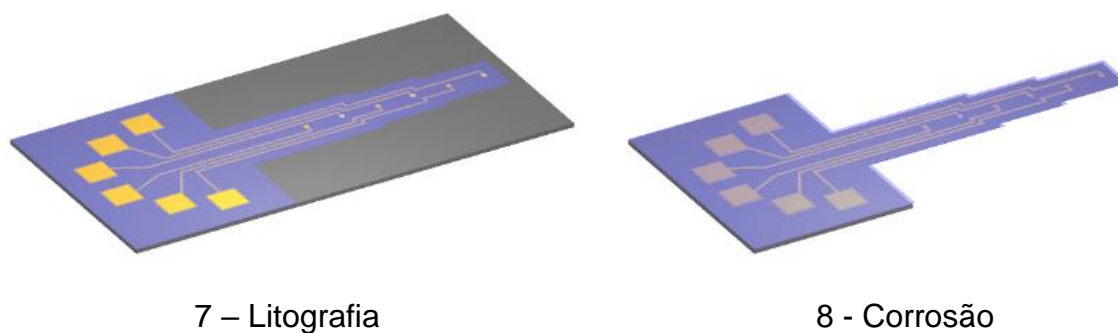


Figura 13 – Versão 1 - Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas

Conforme mostrado na Figura 13, a sequência de fabricação envolve as seguintes etapas:

1. Clivagem, limpeza completa das lâminas, oxidação térmica (1  $\mu\text{m}$ ) e deposição de SiOxNy (4  $\mu\text{m}$ );
2. Deposição de titânio e ouro, 50 e 200 nm respectivamente;
3. Litografia do titânio e ouro, utilizando a máscara (a);
4. Deposição de prata;
5. *Lift-off* da prata. Adaptação da máscara (b);
6. Deposição da camada isolante de SiOxNy (4  $\mu\text{m}$ );
7. Litografia do oxinitreto de silício para abertura dos contatos e eletrodos, litografia do óxido térmico (máscara b) e litografia do oxinitreto e do óxido térmico de silício nas costas da lâmina (máscara (c));
8. Corrosão do silício para definir a microagulha (KOH 30% - 80°C);

Os parâmetros utilizados na fabricação dos dispositivos serão detalhados mais adiante, na descrição da versão 2. Com base na sequência de fabricação definida acima, foram fabricados os dispositivos apresentados na Figura 14.

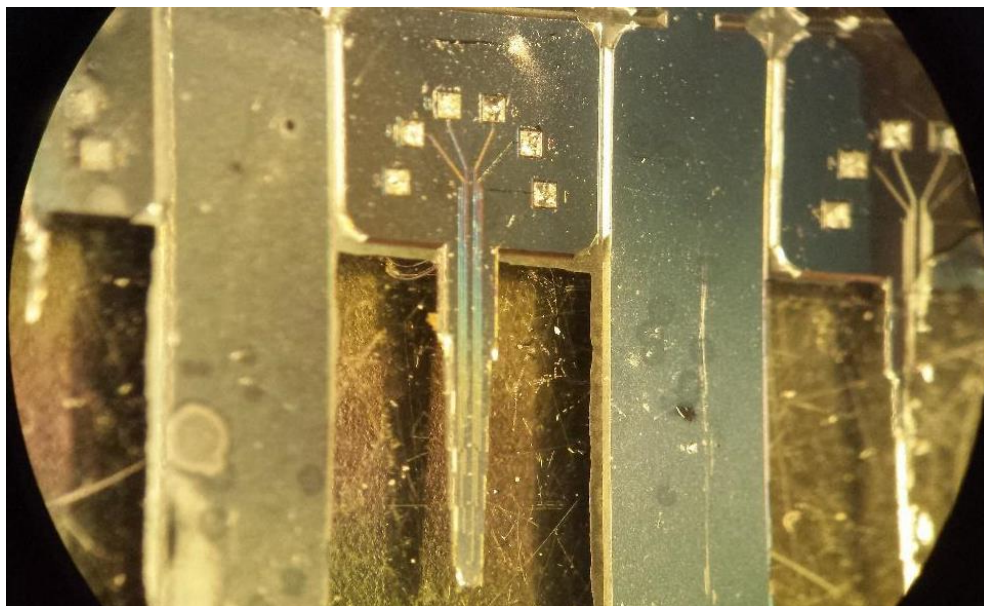


Figura 14 – Versão 1 – Microagulha de silício após o processo de corrosão.

Para uma avaliação mais apurada destes primeiros dispositivos, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrados na Figura 15. A análise minuciosa dessas imagens revela que, apesar de termos conseguido fabricar o dispositivo, ele ainda apresentou pequenos defeitos estruturais. Isso pode ser visto nas Figura 15 a, b e c, em que se verifica a exposição de algumas trilhas de ouro próximas aos terminais, o que é causada pelo descolamento da camada de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  final. Este descolamento parece ocorrer durante a etapa de corrosão da lâmina de Si em KOH, que extremamente agressiva e de longa duração (2h na frente da amostra e 4h nas costas).

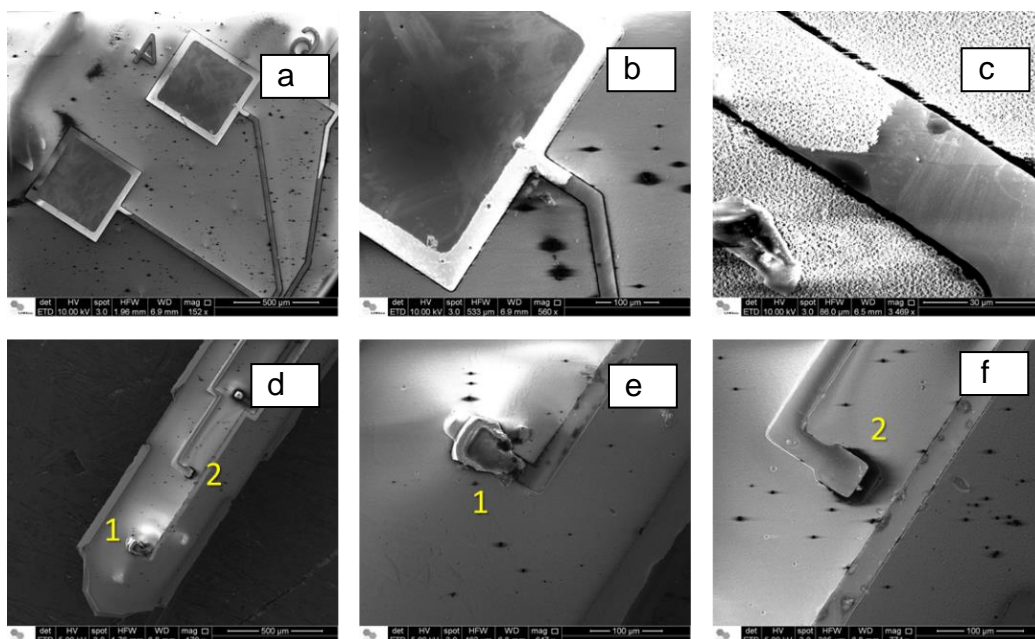


Figura 15 - Imagens de MEV da microagulha de silício fabricada, sendo: (a, b e c) terminais para contato elétrico e (d, e e f) ponta dos microeletrodos, onde: 1)  $\mu\text{E}_{\text{Ag}}$  e 2)  $\mu\text{E}_{\text{Au}}$ .

Em (e) e (f) é possível observar *overetch* no óxido na região dos eletrodos, isso pode ter ocorrido em virtude do tempo excessivo no processo de revelação. Visualmente é possível verificar que o filme de ouro não apresentou rugosidade. Vale ressaltar a importância da obtenção de uma superfície homogênea no caso dos microeletrodos de ouro, já que eles terão filmes de  $\text{IrO}_x$  eletrodepositados em sua superfície.

Nesta versão não houve deposição do filme de  $\text{IrO}_x$ , pois as trilhas estavam expostas e para o dispositivo funcionar corretamente é necessário que as trilhas estejam cobertas pela camada isolante, deixando exposto apenas o metal dos eletrodos.

Com a fabricação dos dispositivos preliminares da versão 1 foi possível avaliar a processo de fabricação e detectar as etapas que apresentam maior dificuldade. Assim, foi possível identificar as seguintes melhorias a serem implementadas nas novas versões para tornar os dispositivos fabricados, realmente funcionais:

1<sup>a</sup> - modificar os eletrodos de quadrados para redondos, facilitando o cálculo da área eletroativa do dispositivo.

2<sup>a</sup> - modificar as marcas de clivagem dos dispositivos, pois as estruturas se quebravam facilmente durante o destacamento.

3ª - criar uma máscara para o processo de *lift-off*, para definição dos eletrodos de prata (abordado na simulação da Versão 2).

4ª - criar uma máscara para remoção do óxido térmico de silício na parte da frente da lâmina, para evitar *overetch* na região dos eletrodos.

5ª - posicionar as estruturas mais próximas do centro da lâmina, pois as estruturas das extremidades estavam sendo danificadas durante o processo de corrosão, conforme observado na Figura 14.

## 5.2 Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão 2

### 5.2.1 Fabricação de dispositivos – Versão 2

A fabricação da 2ª versão dos dispositivos apresentados exigiu modificar e/ou incluir diversas etapas e processos, o que implicou no aumento do número de máscaras fotolitográficas.

A Figura 16 mostra as novas máscaras utilizadas nos processos de litografia:

Máscara I - para a definição do metal no substrato;

Máscara II - para abertura dos contatos e eletrodos no isolante;

Máscara III - para a remoção do óxido;

Máscara IV - para remoção do isolante nas costas da lâmina de silício;

Máscara V - para fazer processo *lift-off*.

Os desenhos das máscaras foram feitos fora de escala para obter-se uma visualização mais detalhada do dispositivo na simulação. O desenvolvimento da máscara utilizada no processo real de fabricação é abordado mais para frente.



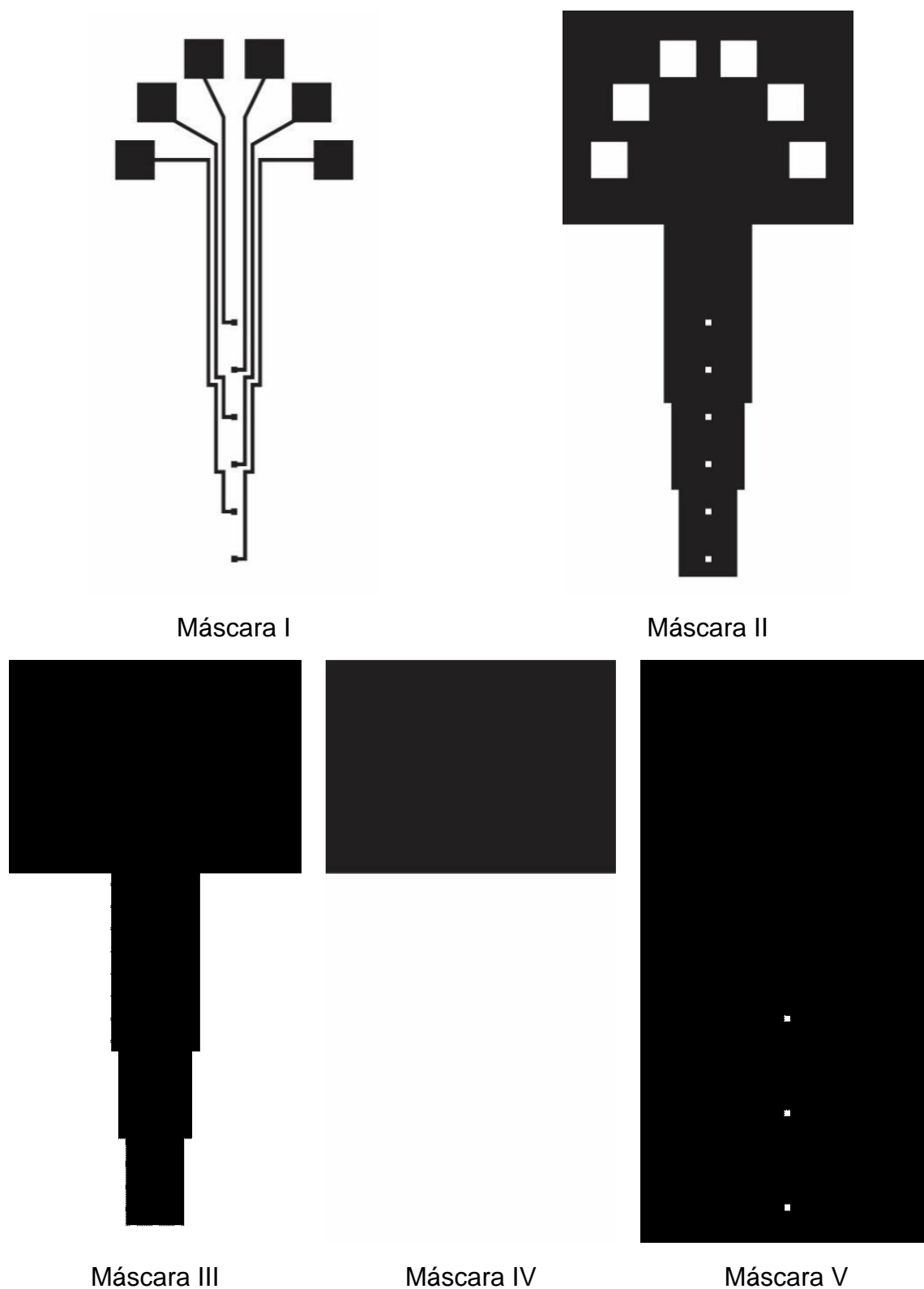
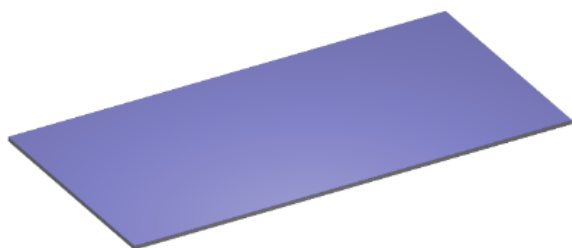


Figura 16 - Máscaras para simulação das etapas e processos de fabricação das microagulhas, V2.

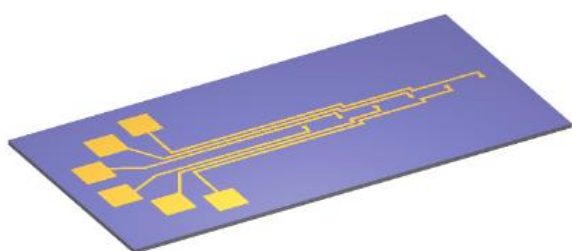
A Figura 17 apresenta a sequência de fabricação dos dispositivos na versão 2. Cada tópico e processo será contextualizado com os dados da fabricação dos dispositivos.



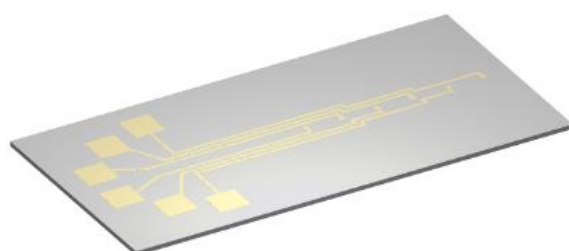
1 – Clivagem, Limpeza e Oxidação



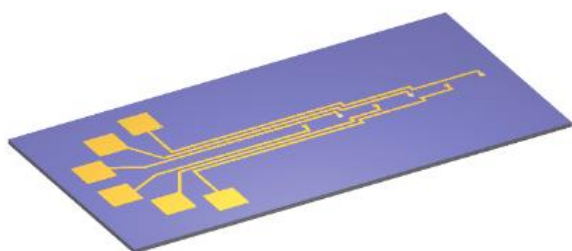
2 – Deposição de Ti + Au



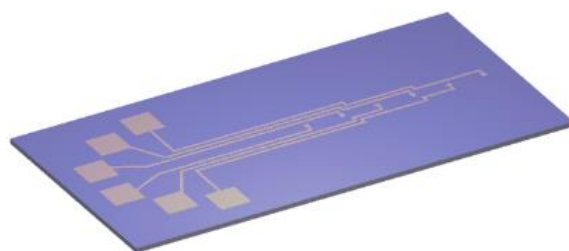
3 – Litografia do Au



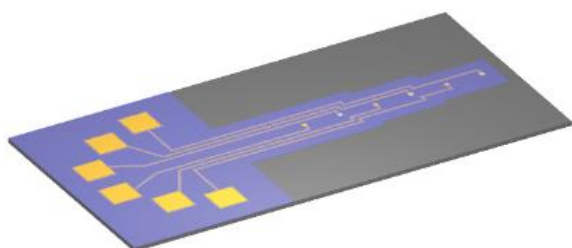
4 – Deposição de Ag



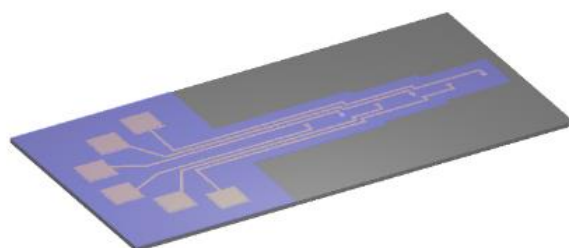
5 – Lift-Off



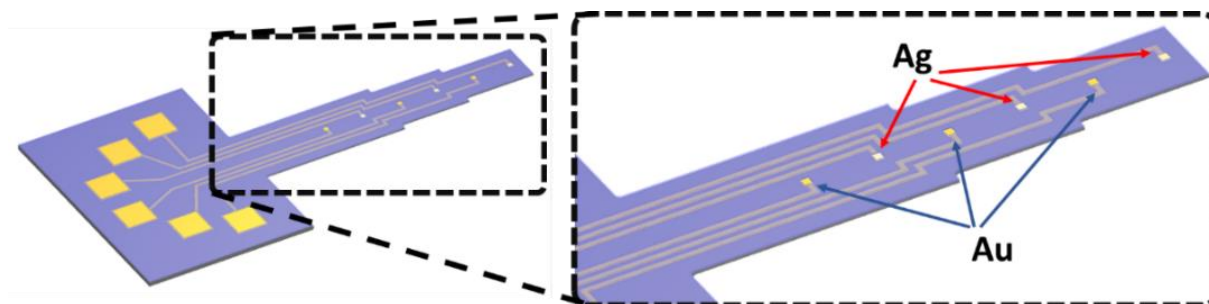
6 – Deposição SiOxNy



7 – Fotolitografia



8 – Deposição de SiOx



9 - Corrosão do Silício e remoção do material isolante.

Figura 17 – Versão 2 – Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas.

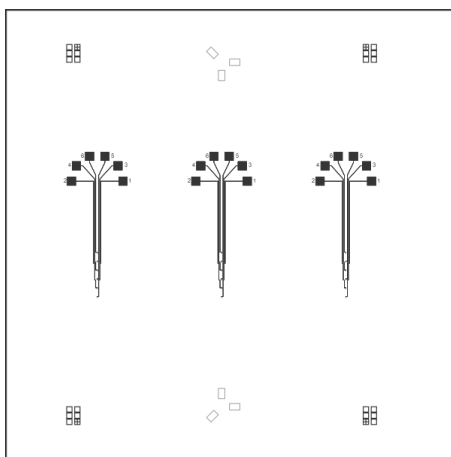
Conforme mostrado na Figura 17, a sequência de fabricação envolve as seguintes etapas:

1. Clivagem, limpeza das lâminas, oxidação térmica e deposição de SiOxNy;
2. Deposição de titânio e ouro;
3. Litografia do titânio e ouro;
4. Deposição de prata;
5. *Lift-off* da prata;
6. Deposição da camada isolante;
7. Litografia do oxinitreto de silício para abertura dos contatos e eletrodos, litografia do óxido térmico e litografia do oxinitreto e do óxido térmico de silício nas costas da lâmina;
8. Deposição do filme isolante, abertura do filme de SiOxNy;
9. Corrosão do silício para definir a microagulha;
10. Remoção do material isolante sobre os contatos e eletrodos.

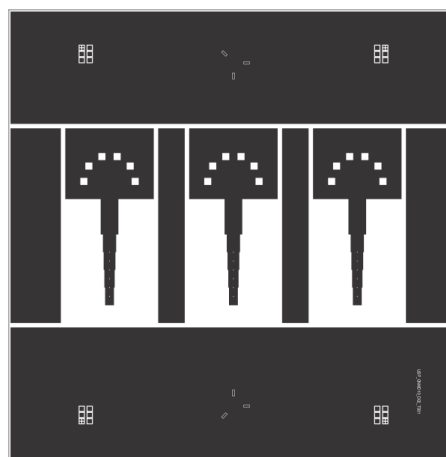
Uma vez fabricados (após a etapa 10 acima), os dispositivos são clivados, ou seja, destacados da lâmina de silício e colados em uma placa de circuito impresso (PCI). Com os dispositivos colados é feita a modificação da superfície do ouro nos eletrodos, tornando-os sensíveis ao pH. A descrição completa de cada etapa de fabricação, com a modificação dos eletrodos, é feita a seguir.

### 5.2.1.1 Desenvolvimento das máscaras para fotolitografia

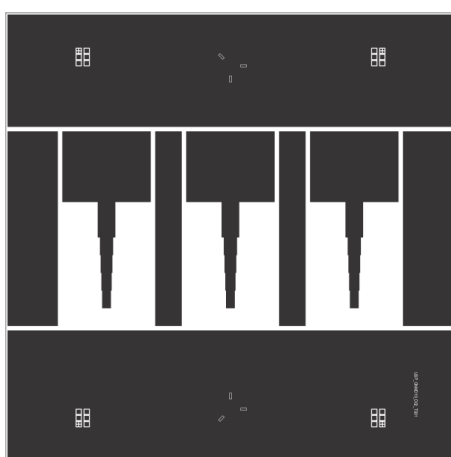
As máscaras foram projetadas para processar lâminas quadradas com uma polegada de largura. Cada substrato quadrado contém três agulhas e cada agulha possui três pares de microssensores. Os microssensores são quadrados com lado de  $45\ \mu\text{m}$ . Para fazer o contato elétrico, foram desenvolvidos “pads” quadrados com lado de  $400\ \mu\text{m}$ . O dispositivo tem comprimento total de 10 mm, sendo que da base até a ponta, a agulha tem 6 mm. Na Figura 18 é apresentado o projeto das máscaras que são utilizadas nos processos fotolitográficos. Em todas as máscaras foram colocadas marcas de alinhamento e identificações. Além disso, todas as máscaras foram fabricadas tanto no campo claro quanto no campo escuro. As dimensões dos dispositivos são destacadas na Figura 18 - Dimensões.



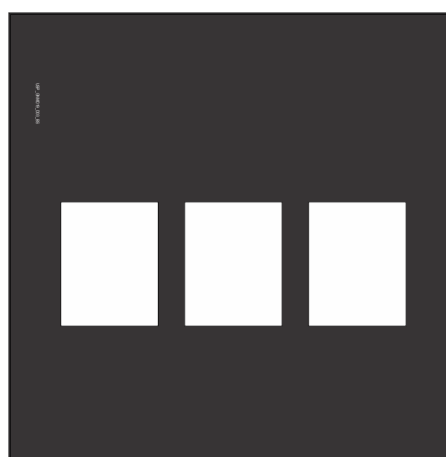
Máscara 1



Máscara 2



Máscara 3



Máscara 4

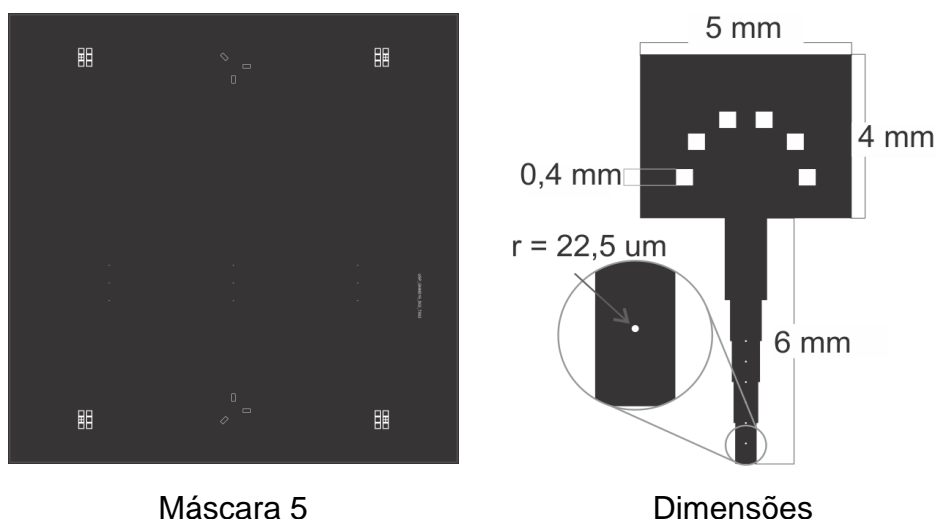


Figura 18 - Máscaras para os processos de fotolitografia, V2.

As 1<sup>as</sup> pré-máscaras foram confeccionadas em fotolitos e a partir delas suas geometrias foram transferidas, por um processo de fotolitografia, as máscaras finais de cromo sobre substrato de vidro.

#### 5.2.1.2 Clivagem e limpeza da lâmina de silício

Para o processo de fabricação dos dispositivos, foram utilizadas lâminas de silício de três polegadas, com espessura de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  e orientação (100). As lâminas foram clivadas dando origem a quatro pedaços quadrados de 2,5 x 2,5 cm. Finalizada a clivagem, dá-se início ao processo de limpeza, conforme descrito na metodologia.

#### 5.2.1.3 Oxidação e deposição de $\text{SiO}_x\text{N}_y$

A oxidação das lâminas de Si serve para promover a aderência entre o substrato de silício e o filme de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . A camada de óxido térmico é de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , obtida por oxidação úmida durante 30 minutos. A oxidação térmica foi utilizada, o filme de óxido cresce a partir do silício, suavizando a superfície rugosa e provendo uma melhora geral da aderência do  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sobre o Si. Note que esta aderência é particularmente importante durante o processo de corrosão em KOH, pois mesmo suportando a corrosão, o filme de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  pode vir a descolar da lâmina de Si,

É importante destacar que o oxinitreto de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) obtido por PECVD foi exaustivamente estudado no grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) da EPSUP (junto ao qual este trabalho foi realizado) tendo se mostrando um ótimo

material para diversas aplicações na área dos MEMS pelo fato de apresentar baixo estresse mecânico e ser altamente resistente à corrosão em KOH [35] [36] [39].

No processo de deposição por PECVD, os substratos são colocados em uma câmara e a pressão é reduzida até alto vácuo. Em alto vácuo as amostras são aquecidas até a temperatura de deposição. Para obter o filme de SiOxNy são necessários três gases: silana (SiH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Os gases são introduzidos na câmara e um plasma frio é gerado por um sinal de RF de 13,56 MHz, que promove o crescimento do filme de SiOxNy a partir da mistura gasosa de (SiH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>). Assim, variando o fluxo dos gases na mistura pode-se modificar as características físico-químicas do filme obtido [34] [35] [36] [39].

Com base nos trabalhos prévios do grupo e em testes experimentais preliminares, definimos os fluxos dos gases e outros parâmetros utilizados no processo de deposição do SiOxNy utilizado neste trabalho. Os parâmetros utilizados são listados na Tabela 1 abaixo:

<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Pressão (mTorr)</b>
N <sub>2</sub> O	27,2	14
N <sub>2</sub>	47,8	28
SiH <sub>4</sub>	30	31
<b>Potência do Plasma</b>	<b>200 W</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>320 °C</b>	
<b>Tempo de Processo</b>	<b>4 h</b>	

Tabela 1 - Parâmetros de deposição de SiOxNy.

A espessura dos filmes de SiOxNy foram normalmente medidas por perfilometria, resultando em aproximadamente 3,5 µm. Essa camada é depositada em ambas as faces da lâmina de silício, sendo que a da frente serve para isolar o silício da camada metálica e a das costas como material de mascaramento para a corrosão do substrato de silício em KOH.

#### 5.2.1.4 Deposição de titânio e ouro

Antes da deposição do ouro é feita uma camada de titânio, pois esta serve como camada de aderência para o ouro. A deposição de titânio é feita por evaporação por feixe de elétrons (ou simplesmente, *E-beam*) e o ouro é depositado na sequência sem que haja a quebra do alto vácuo.

Para fabricação dos eletrodos de trabalho, que são sensíveis a variação de pH, o ouro deve ser coberto com um filme de filme de IrOx, que é o elemento sensor, e que é obtido por pelo processo de eletrodeposição. No processo de evaporação *E-beam*, as amostras são posicionadas em uma câmara de vácuo, onde a pressão é reduzida até alto vácuo. Com feixes de elétrons o alvo de ouro é bombardeado fazendo com que este evapore e se deposite da superfície da amostra.

Através de um sensor no equipamento de deposição acompanhamos as espessuras de deposição do titânio e do ouro, sendo elas de 50 nm e 100 nm, respectivamente. As espessuras foram confirmadas por perfilometria.

Com os filmes depositados, as amostras são levadas ao processo de litografia, responsável por definir a geometria dos eletrodos de Au e Ti com uso da máscara 1, representada na Figura 18.

#### 5.2.1.5 Deposição de prata;

A camada de prata para produção dos eletrodos de referência é feita por e-Beam. Já a geometria dos eletrodos é obtida pela técnica de *lift-off*. Assim, a deposição do filme de prata é feita sobre uma camada pré-depositada de fotoresiste. A exposição do filme de resiste é realizada com a máscara 4, que é representada na Figura 18. Após a revelação do resiste, deposita-se uma camada de aproximadamente 100 nm de prata por *e-beam*. Para definir as geometrias é feita a remoção do resiste, deixando a prata apenas nas janelas que foram abertas no resiste pelo processo litográfico. Optou-se pela técnica de *lift-off*, pois no laboratório não havia revelador de prata.

#### 5.2.1.6 Deposição da camada isolante;

Uma cama isolante de SiOxNy é depositada para isolar eletricamente as trilhas do dispositivo. A deposição é realizada conforme os parâmetros descritos na Tabela

1. Utilizando a máscara 2 no processo de litografia, os contatos e eletrodos são expostos.

Com a finalidade de gerar uma proteção adicional aos eletrodos e *peds* de contatos, durante o processo de corrosão do silício, uma camada de SiOxNy de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  é depositado. Após a deposição do filme de SiOxNy, a máscara 3 é utilizada no processo litográfico para revelar o filme de SiOxNy e o óxido térmico, deixando exposto o silício na parte da frente da amostra.

O filme de SiOxNy é depositado também na face de trás da amostra, essa camada tem como objetivo proteger o dispositivo durante a corrosão das costas da lâmina. Essa camada respeita os parâmetros descritos na Tabela 1 e utiliza-se a máscara 4 no processo de litografia para revelar o SiOxNy e óxido térmico, deixando o silício parcialmente exposto nas costas da lâmina.

#### **5.2.1.7 Corrosão do silício, para definir a microagulha**

O processo de corrosão em KOH do Si serve para definir a microagulha com a geometria e espessura desejada (de, aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ). Esse processo é feito em duas etapas: a primeira consiste na corrosão das costas da lâmina de silício até chegar na espessura desejada da microagulha (100  $\mu\text{m}$ ) e a segunda consiste na corrosão da frente da lâmina para definir a geometria da microagulha e criar trincheiras para facilitar a clivagem.

Um suporte de politetrafluoretileno (PTFE) é utilizado para isolar e proteger a face da frente da lâmina durante a corrosão das costas e o mesmo é feito para corrosão da frente da lâmina. Nesse suporte a lâmina é isolada usando dois anéis de borracha que são prensados por duas peças de PTFE presas por quatro parafusos. Em uma das faces do suporte de PTFE há uma janela quadrada, a qual permite a entrada da solução que corrói o silício.

Para a corrosão do silício utiliza-se a solução de KOH, em uma concentração de 30% a uma temperatura de 80 °C. Com essa solução obtém-se uma taxa de corrosão de aproximadamente 68  $\mu\text{m}$  por hora. O tempo de corrosão das costas é de aproximadamente 4 horas e da frente 90 minutos, esse tempo varia de acordo com a espessura da lâmina de silício.



A camada de proteção que está sobre os eletrodos e *peds* de contatos é removida a partir de uma solução de HF, na qual os dispositivos ficam submersos por aproximadamente 5 minutos.

#### **5.2.1.8 Conexão com a Placa de Circuito Impresso (PCI)**

A conexão com a PCI tem a finalidade de proteger os dispositivos e realizar os contatos elétricos entre as microagulhas e o equipamento de caracterização. Para isso fixam-se as microagulhas com cola epóxi em uma placa de circuito impresso, e, a comunicação elétrica entre a microagulha e a PCI é feita com microssoldas.

#### **5.2.1.9 Modificação da superfície dos microelétrodos**

A modificação do eletrodo serve para deixá-lo sensível à variação do pH. Essa modificação é feita através da deposição do filme de óxido de irídio (IrOx) sobre um filme de ouro, após essa modificação chama-se esses eletrodos de “eletrodos de trabalho”.

A variação de pH é medida com relação a um eletrodo de referência, para isso, entre cada eletrodo de trabalho é colocado um eletrodo de referência, que foram obtidos pela deposição de prata. Através dessas deposições é possível formar três pares de eletrodos, Au-IrOx e Ag, em cada agulha.

Existem diversas formas de obtenção do filme de óxido de irídio citadas na literatura [6] [40] [41], nesse trabalho a deposição do filme de IrOx sobre o filme de Au é feita por dois métodos, amperometria e voltametria cíclica. Para o processo de deposição do filme de oxido de irídio é feita a solução aquosa de  $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  com pH (10,5). No processo de amperometria o eletrodo polarizado é colocado na solução e um potencial de -0,8V é aplicado durante 600 segundos. Após a amperometria é feita a voltametria cíclica onde são feitos cinquenta ciclos com um passo de 100 mV/s.

### 5.2.2 Resultados da fabricação dos dispositivos

Os dispositivos da versão 2, fabricados de acordo com as etapas de fabricação descritas anteriormente, não apresentaram defeitos até a etapa de corrosão do Si. Após essa etapa observou-se o descolamento do ouro da superfície dos dispositivos. A imagem dos dispositivos antes e depois da corrosão em KOH são apresentadas na Figura 19.

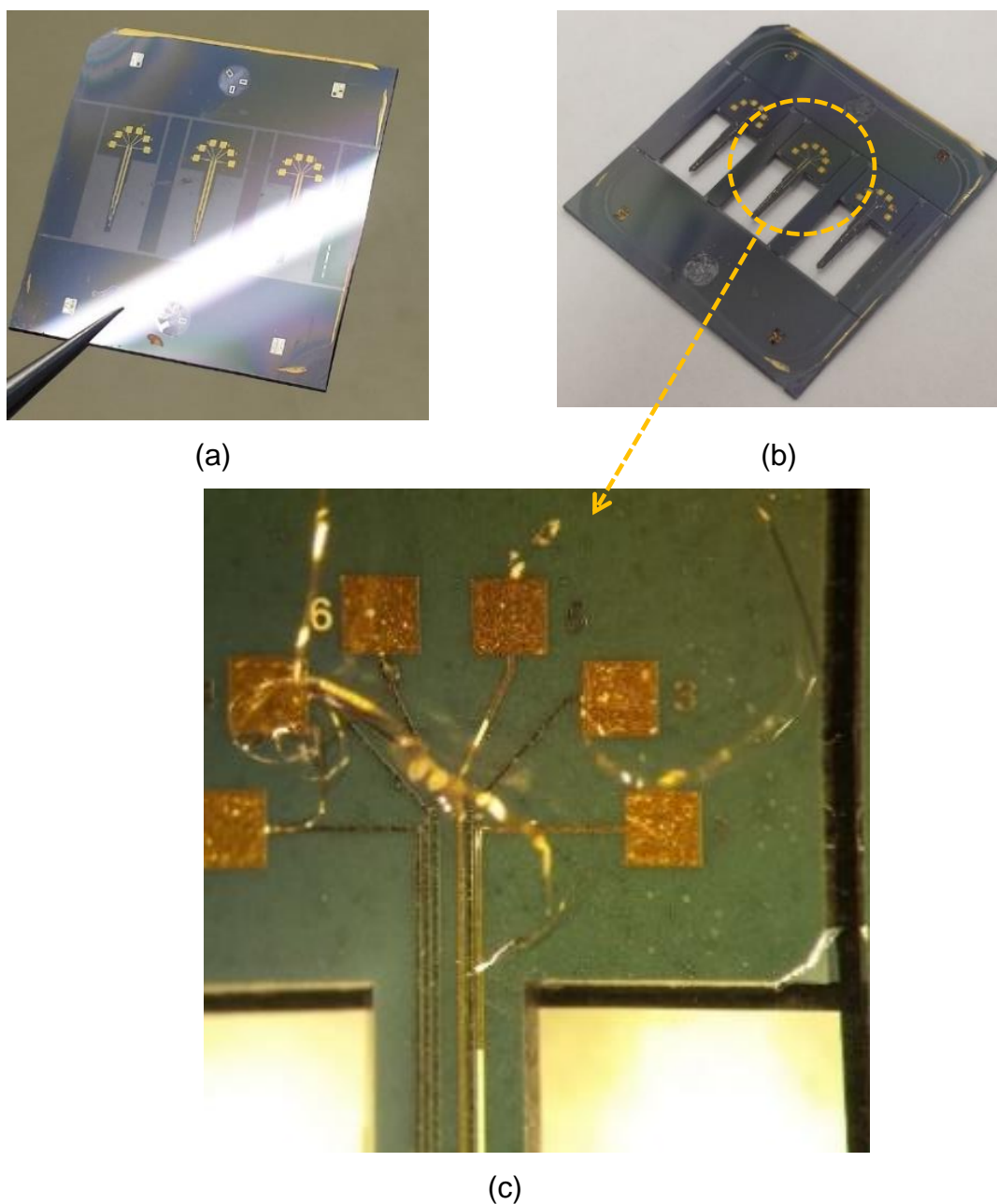


Figura 19 - Dispositivos fabricados. (a) Lâmina antes da corrosão; (b) Lâmina após a corrosão em KOH; (c) imagem de microscópio óptico da amostra após da corrosão em KOH

Analisando os dispositivos, observou-se que o filme de SiOxNy, que serve para isolar as trilhas, se soltou somente da superfície do ouro, o que pode ter sido ocasionado pela falta de aderência que o filme de SiOxNy tem sobre o Au.

Outro fenômeno observado é que o filme de SiOxNy fica cheio de “furos” quando depositado sobre o ouro, conforme mostrado na Figura 20. Para entender melhor esses fenômenos ainda são necessários mais estudos.

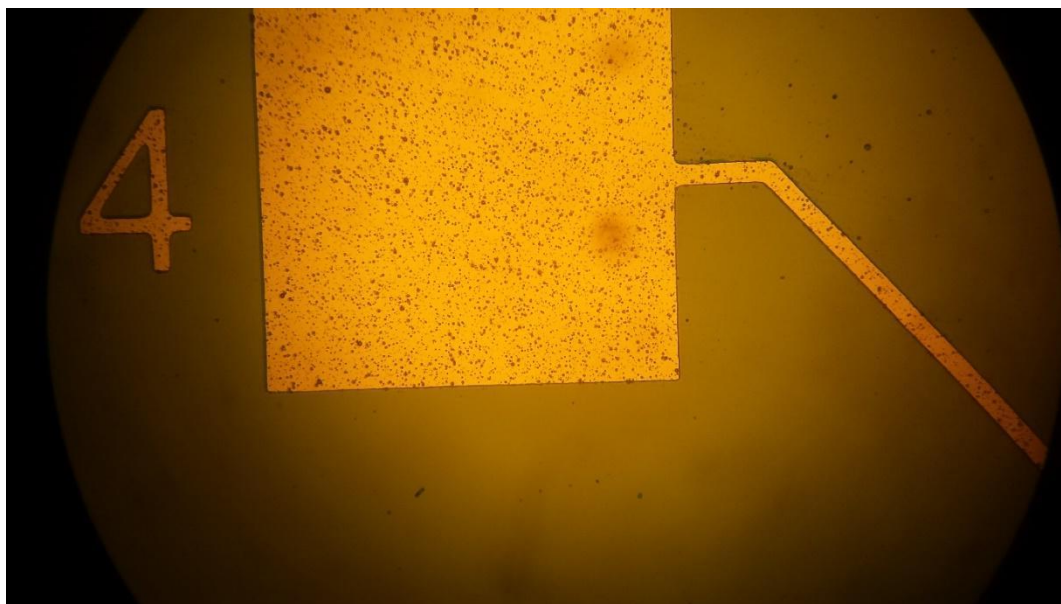
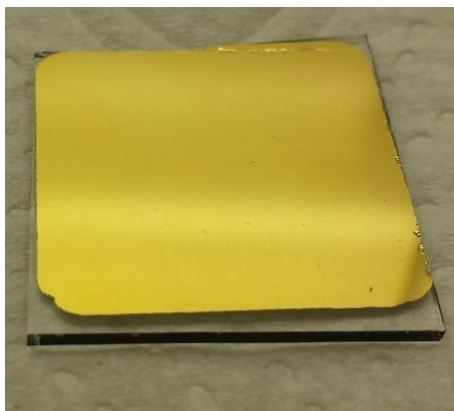


Figura 20 - *Pad* de contato com SiOxNy depositado sobre Au.

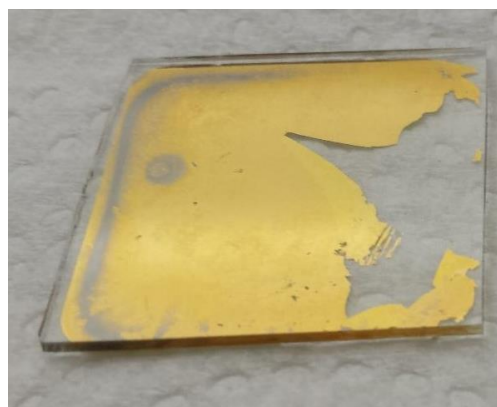
Buscando compreender o motivo da remoção dos metais durante o processo de corrosão, foi estudado o comportamento de cada material separadamente na solução de KOH.

Nesse processo de caracterização foram utilizadas lâminas de vidro. O filme de ouro, depositado sobre o Ti (utilizado como promotor de aderência) foi submetido à corrosão em KOH durante 2h, que é aproximadamente o tempo de corrosão pela frente da lâmina de silício. Durante a corrosão não foi possível observar modificações na camada de ouro, mas após a remoção e enxague da amostra fica evidente que o filme não apresenta boa aderência e descola da superfície do vidro espontaneamente.

Por inspeção visual, verificou-se que a camada de ouro não havia sofrido corrosão, conforme o esperado, no entanto, o titânio que servia como promotor de aderência, foi corroído sob a camada de ouro. A Figura 21 mostra o filme de ouro antes e depois da corrosão em KOH.

**Ouro antes da corrosão****Ouro depois da corrosão**

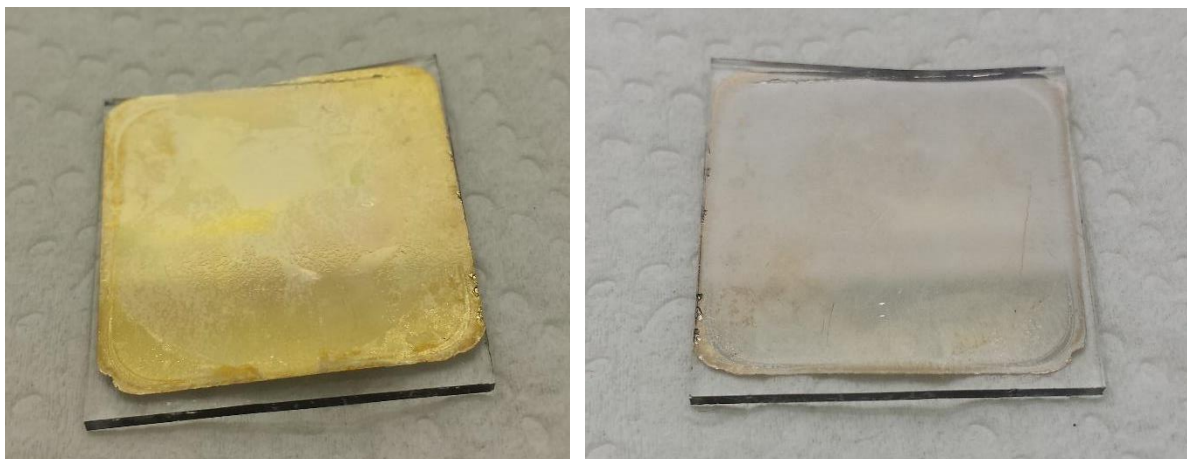
Vista pela Frente



Vista pelo verso (através do substrato de vidro)

Figura 21 - Teste do filme de ouro na solução de KOH.

Verificou-se que o filme de titânio é corroído pelo KOH, mesmo com a camada de ouro sobre ele e as laterais do substrato isoladas por um anel de borracha. No entanto, no dispositivo real a camada de titânio e ouro recebem um filme de SiOxNy, o que deveria servir de proteção para os metais e evitar a corrosão do Ti. Assim, o filme de SiOxNy sobre Ti/Au também foi testado na corrosão em KOH. Em menos de 30 minutos, em solução, o filme de SiOxNy começou a apresentar rachaduras e partes do filme se descolou da lâmina. Na Figura 22 pode-se observar o filme de SiOxNy.



Frente

Costas

Figura 22 - Teste do filme de SiOxNy sobre o ouro na solução de KOH.

Apesar de o filme de SiOxNy sobre o ouro ter se descolado do Au durante o processo de corrosão, este mesmo filme, depositado sobre o óxido térmico, suportou o processo de corrosão nas costas da lâmina de silício durante 4h, nos levando a concluir que o filme de SiOxNy suporta o processo de corrosão, porém sobre o ouro ele não se mantém aderente.

### 5.2.3 Resultado da caracterização eletroquímica dos eletrodos

Apesar de não termos conseguido dispositivos funcionais após a pós a liberação das microagulhas, o funcionamento eletroquímico dos eletrodos em agulhas onde o Si não foi removido, sim pôde ser verificado. Para isso foram feitas medidas de voltametria cíclica em uma solução aquosa que contenha espécies eletroativas de comportamento eletroquímico conhecido. A espécie eletroativa mais utilizada para esse tipo de caracterização é o ferricianeto de potássio, que foi utilizado para registrar voltamogramas cíclicos dos eletrodos, sem que o substrato passasse pelo processo de corrosão. Para essa caracterização os dispositivos fabricados, conforme a versão 2, foram cortados a laser e fixados em uma PCI, feitas micro soldas com fio de alumínio e toda essa região coberta com uma camada de resina protetora, conforme mostrado na Figura 23.



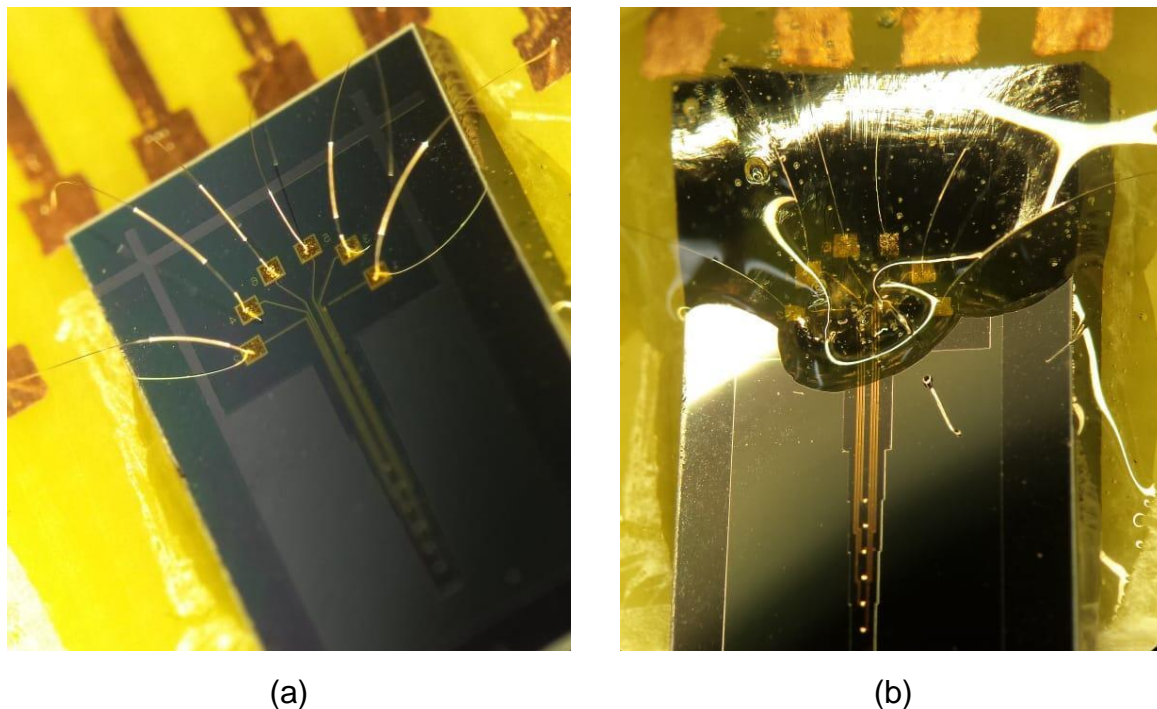
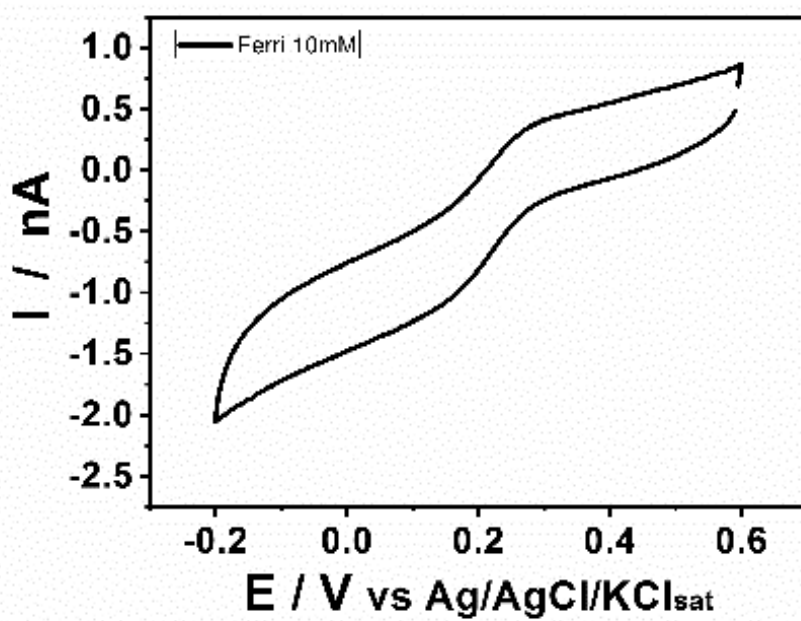
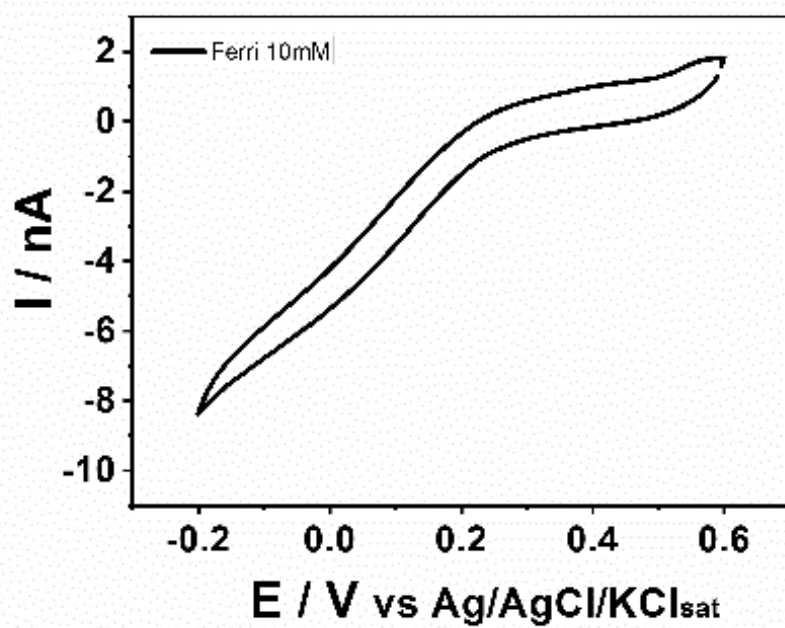


Figura 23 – Dispositivos encapsulados sem corrosão do silício.

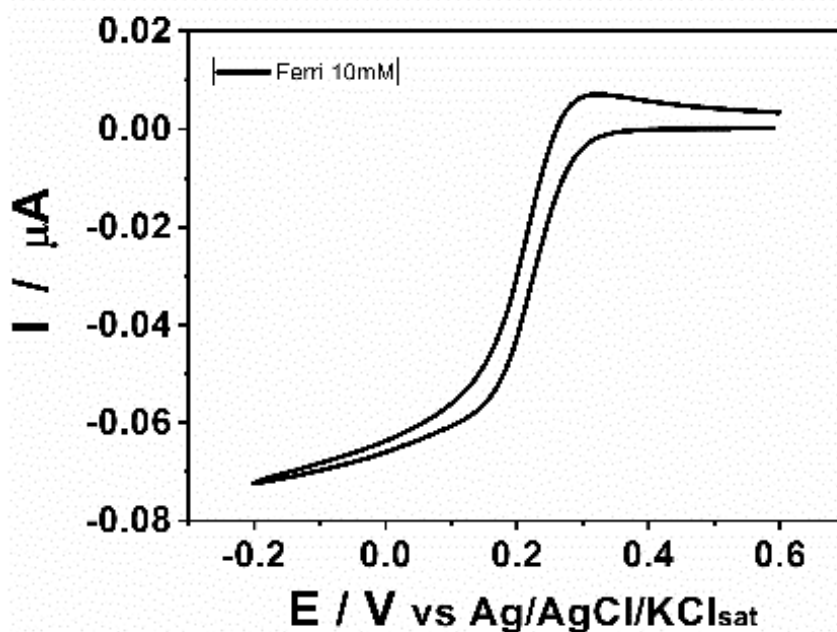
A voltametria cíclica foi feita nos três eletrodos que continham ouro na sua superfície, utilizando a solução de 10 mmol/L de  $K_3[Fe(CN)_6]$  em 0,1 mol/L de solução de KCl e variando a tensão em  $v = 50$  mV/s. Os perfis voltamétricos apresentados na Figura 24 são referentes aos: eletrodo próximo a ponta da microagulha (a); eletrodo do meio (b); eletrodo mais próximo a base (c).



(a)



(b)

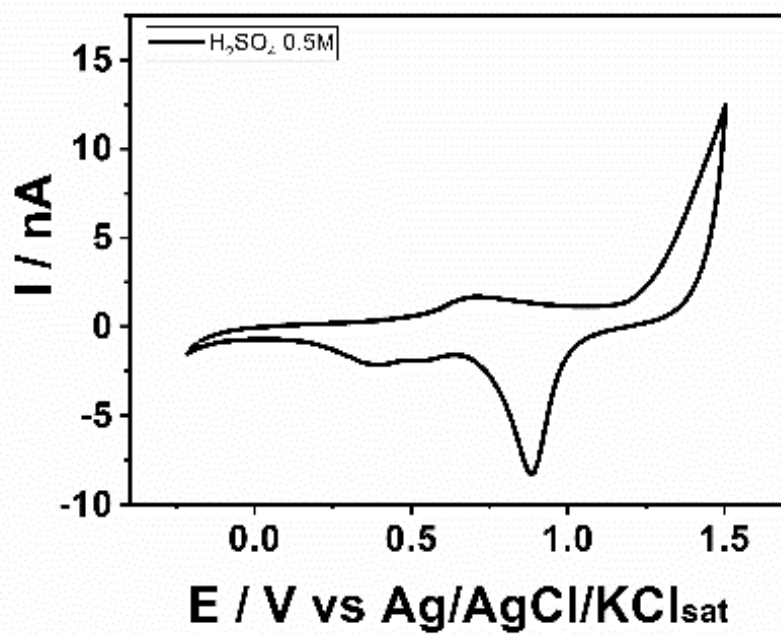


(c)

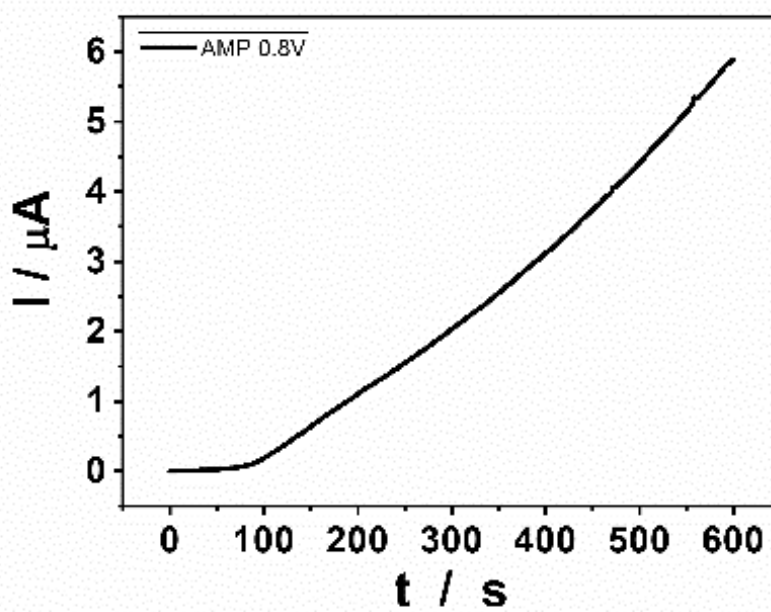
Figura 24 - Voltametria cíclica nos microeletrodos de ouro.

A partir da Figura 24, fica claro que todos os microeletrodos mostram a ocorrência do processo faradico nas características  $E_{1/2} \sim 0,25$  V da redução de ferricianeto. Entretanto, o eletrodo (c) apresentou o melhor perfil voltamétrico: baixa histerese e estabilização da corrente limite (70nA). Este microelétrodo, também apresentou boa resposta em solução de ácido sulfúrico, exibindo os picos de característica de oxidação ( $E_p = 1,5$  V) e redução ( $E_p = 0,9$  V) das superfícies de ouro. Assim, (c) foi utilizado para o teste de deposição dos filmes IrOx. A Figura 25 apresenta os resultados da caracterização e da deposição do filme de IrOx.

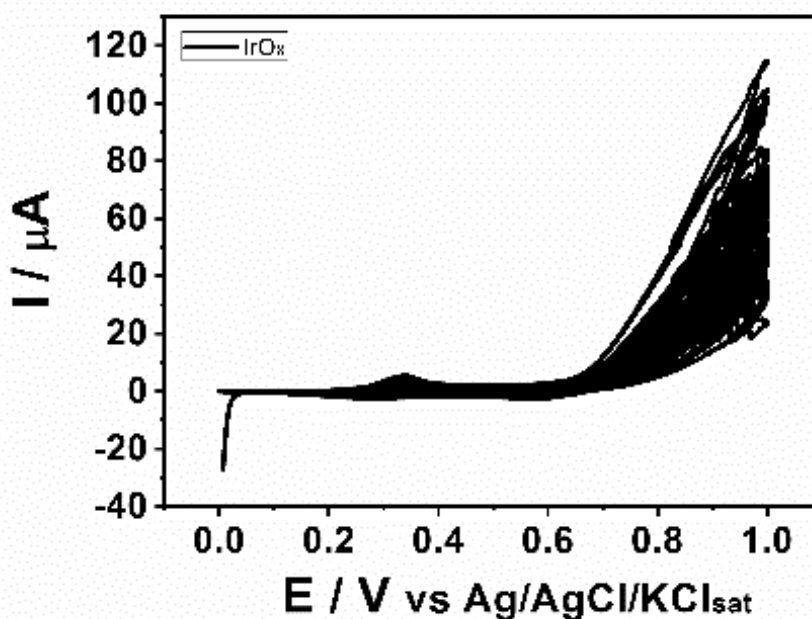




(a)



(b)



(c)

Figura 25 - Caracterização do filme de Au no eletrodo (a). Deposição do filme de IrOx (b) e (c).

Os picos característicos de oxidação e redução, 1,5 e 0,9 V, respectivamente, em solução de ácido sulfúrico, caracterizam que há uma camada de ouro na superfície do microeletrodo, Figura 25 (a). Os processos (b) e (c) da Figura 25 apresentam a amperometria e a voltametria cíclica, para a deposição do filme de IrOx sobre o filme de ouro, em ambos processos é utilizada a solução aquosa  $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  pH (10.5).

Inicialmente é feito o processo amperométrico aplicando um potencial  $E = -0.8\text{V}$  por 600 s, em seguida inicia-se 50 ciclos na voltametria cíclica variando a tensão com passo de 100 mV/s. O dispositivo com filme de IrOx é apresentado na Figura 26.

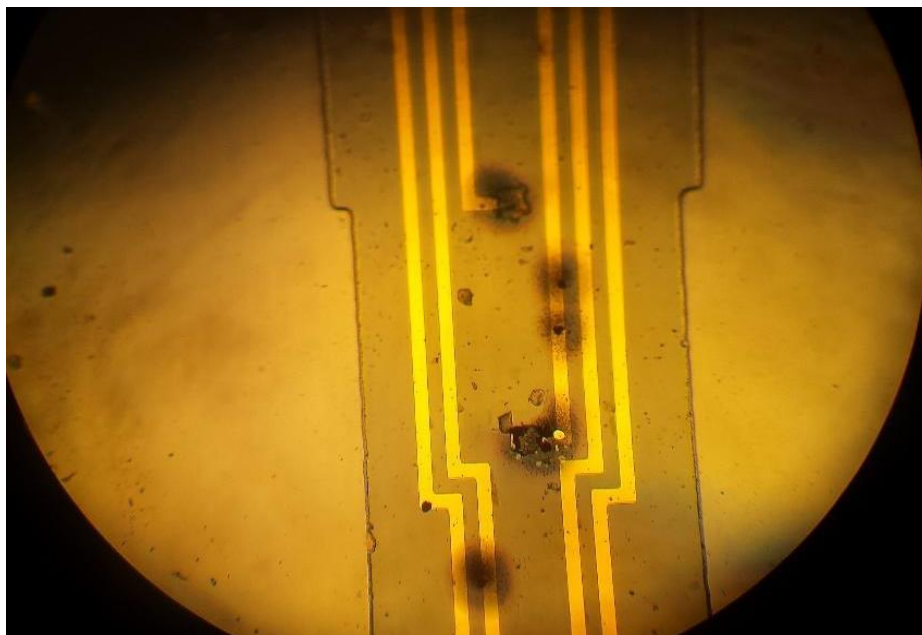


Figura 26 - Eletrodos com filme de IrOx depositado.

Para verificar a eficiência da deposição do filme de óxido de irídio foram feitos voltamogramas, utilizando solução 0,1 mol/L de PBS (pH 7.0) e variação  $v = 100 \text{ mV/s}$ , antes e depois da deposição do filme. O resultado é apresentado na Figura 27.

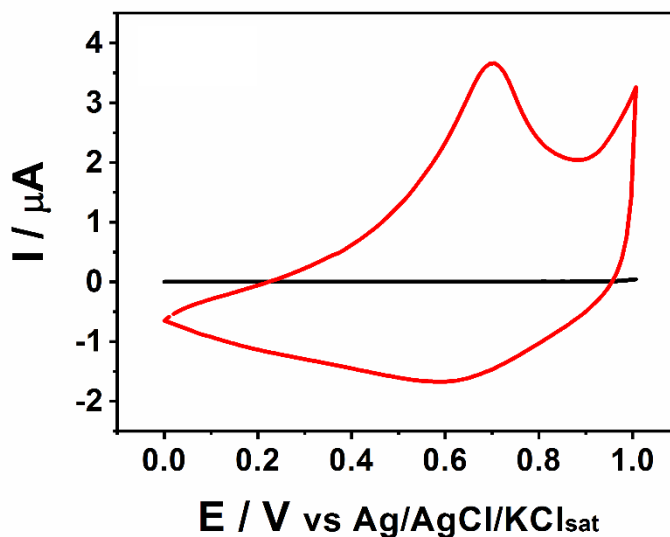
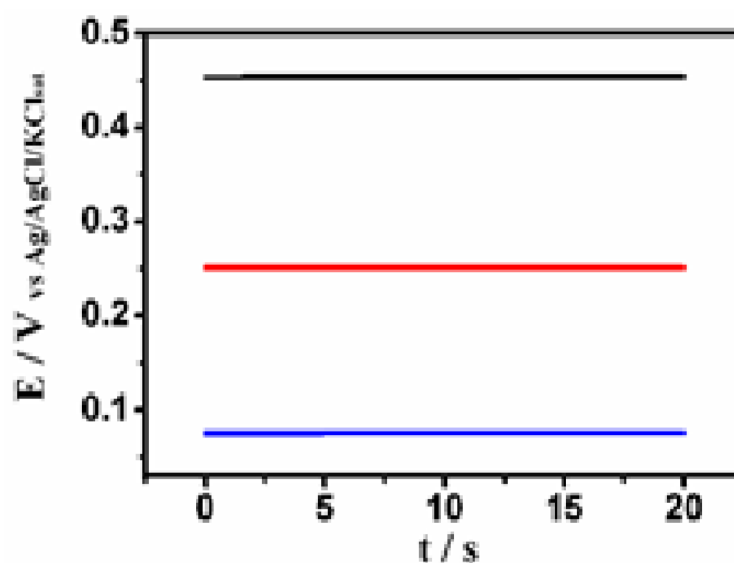


Figura 27 - Voltametria cíclica antes (—) de depois (—) da deposição do IrOx.

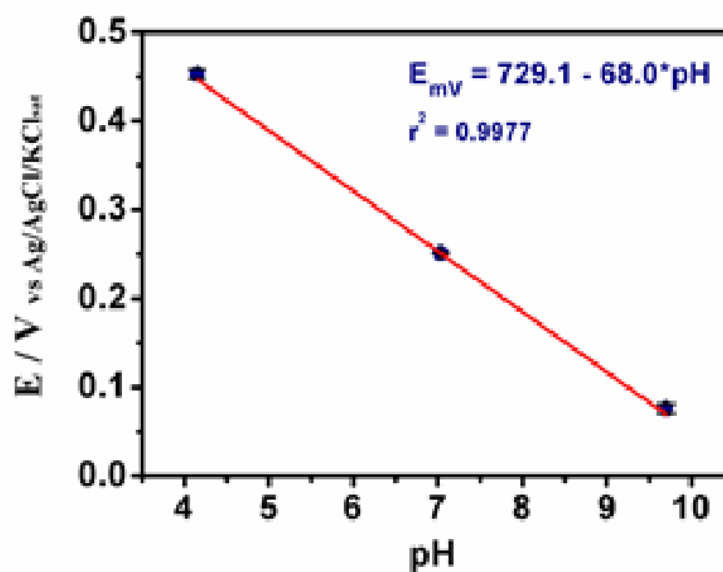
A partir da Figura 27, observamos a grande diferença na intensidade dos valores obtidos nos dois registros. Além disso, no voltamograma registrado após a modificação, verifica-se a presença de um pico anódico devido à oxidação de Ir (III) a

Ir (IV), além de um pico catódico referente ao processo inverso. Ambos os fatos mostram o sucesso obtido com o procedimento de eletrodeposição.

Para verificar se o dispositivo desenvolvido é de fato sensível ao pH, foram realizadas medições de OCP em 0,1 mol/L de PBS com diferentes valores de pH. A Figura 28 (a) mostra os resultados. A partir da figura, pode-se verificar que diferentes valores de pH resultam em diferentes valores potenciais, de modo que, quanto menor o pH do meio, maior o potencial observado.



(a)



(b)

Figura 28 - (a) Teste do sensor com diferentes valores de pH. (b) Calibração do microsensor.

Ao traçar um gráfico dos valores obtidos para o potencial em relação ao pH, é possível avaliar essa relação com maiores critérios. A Figura 28 (b) mostra uma curva potenciométrica obtida a partir dos dados da Figura 28 (a). O sensor mostrou uma resposta linear com o pH da solução em toda a faixa de pH estudada. Como visto, o sensor AulrOx exibe uma resposta super-nernstiana ao pH que, de acordo com a literatura, pode ter inclinações variando de -59 a -90 mV por unidade de pH à temperatura ambiente [9].

### **5.3 Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão 3**

Do ponto de vista dos processos de fabricação dos dispositivos, a versão 2 permitiu verificar que o filme de SiOxNy, que deveria proteger as trilhas dos dispositivos, não está exercendo esse papel, tendo em vista que em todos os dispositivos fabricados anteriormente ele foi removido, parcialmente ou totalmente, após o processo de corrosão em KOH. Foi observado também, através da deposição de IrOx, que mesmo sem dispositivo passar pelo processo de corrosão em KOH, o filme de SiOxNy apresentou pequenos furos em sua estrutura, o que leva à deposição de IrOx em alguns pontos da trilha.

Assim sendo, a versão 3 foi elaborada para contornar as situações apresentadas acima, de modo que, nesta versão o metal condutor utilizado foi o cromo, que apresenta uma melhor aderência com relação ao filme de SiOxNy e foi testada uma receita diferente para deposição do filme de SiOxNy com base na literatura.

A versão aqui apresentada possui um benefício adicional, com relação as demais apresentadas, pois com a sequência de fabricação proposta, os dispositivos podem ser fabricados na metade do tempo que os dispositivos anteriores.

As etapas e processos de fabricação dos dispositivos, conforme a versão 3, são representadas na Figura 29.

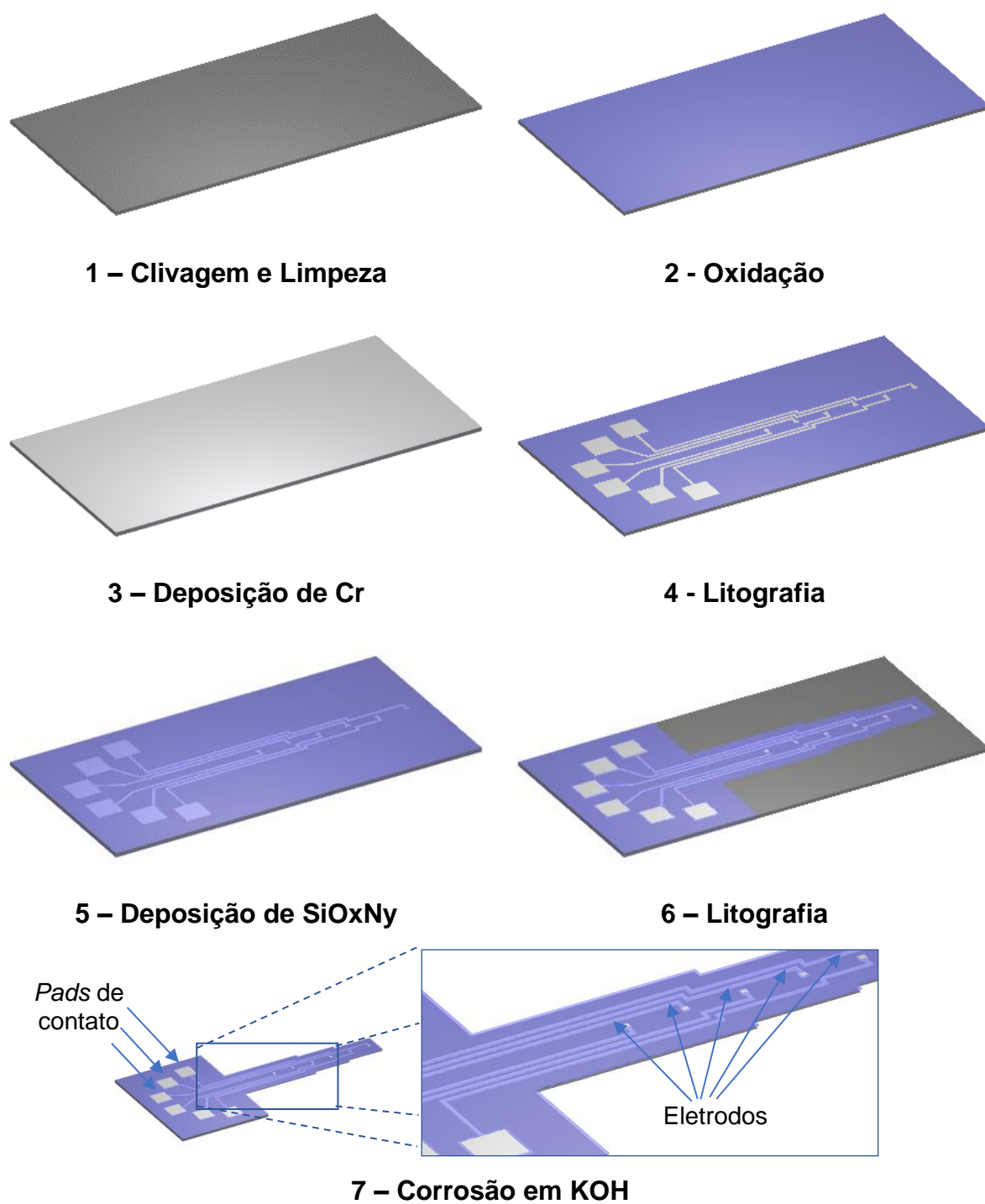


Figura 29 - Versão 2 – Simulação que apresenta de forma cronológica as etapas e processos de fabricação das microagulhas.

A sequência de fabricação é descrita abaixo:

1. Clivagem e limpeza da lâmina de silício;
2. Oxidação térmica e deposição de oxinitreto de silício;
3. Deposição de Cromo;
4. Litografia do cromo;
5. Deposição da camada isolante de oxinitreto de silício;
6. Litografia do oxinitreto de silício para abertura dos contatos e eletrodos, litografia do óxido térmico e litografia do oxinitreto e do óxido térmico de silício nas costas da lâmina;
7. Corrosão do silício, para definir a microagulha.

Após a etapa de corrosão dos dispositivos, eles são clivados, ou seja, destacados da lâmina de silício e encapsulados em uma placa de circuito impresso.

### 5.3.1 Fabricação dos dispositivos – Versão 3

Nas etapas de fabricação, a clivagem, limpeza das lâminas e oxidação, seguem os mesmos parâmetros da V2. No entanto, uma nova receita foi testada em alguns dispositivos para deposição de SiOxNy. Os parâmetros de deposição nas duas faces da lâmina de silício são descritos na

Tabela 2.

<b>Gás</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Pressão (mTorr)</b>
N <sub>2</sub> O	45	13
N <sub>2</sub>	30	29
SiH <sub>4</sub>	30	33
<b>Potência do Plasma</b>	<b>200 W</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>320 °C</b>	
<b>Tempo de Processo</b>	<b>4 h</b>	

Tabela 2 - Parâmetros de deposição de SiOxNy, V3.

Sobre o filme de SiOxNy foi depositado o cromo. A camada de cromo serve como trilhas, contatos e base para os eletrodos dos dispositivos. O filme de cromo foi depositado pela técnica de *sputtering*, que consiste na evaporação de cromo através de um bombardeamento de um alvo de cromo com cátions acelerados por plasma de RF. Parte do filme que é evaporado se deposita na superfície da amostra. Os parâmetros de deposição de cromo são expostos na Tabela 3.

<b>Fluxo de Argônio</b>	10 sccm
<b>Pressão de alto vácuo</b>	$8,00 \cdot 10^{-7}$ Torr
<b>Potência do plasma</b>	70 W
<b>Pré-sputtering do alvo</b>	5 min
<b>Tempo de processo</b>	25 min
<b>Pressão de processo</b>	$2,00 \cdot 10^{-3}$ Torr

Tabela 3 - Parâmetros de deposição de cromo.

Utilizando esses parâmetros, foi depositada uma camada de aproximadamente 400 nm de espessura, valor obtido por perfilometria. Para definir a geometria da camada de cromo foi feito o processo de litografia utilizando a Máscara 1.

Sobre o cromo foi depositada uma camada de SiOxNy. A deposição da camada de SiOxNy serve como isolante entre as trilhas dos dispositivos e como proteção para o dispositivo durante o processo de corrosão do silício. Os parâmetros de deposição do filme são os mesmos descritos na Tabela 2.

Utilizando a máscara 2 no processo de fotolitografia, os contatos e eletrodos dos dispositivos foram abertos, no entanto, com essa máscara não é possível remover totalmente o óxido térmico. Sendo assim, se utiliza a máscara 3 para remover o óxido térmico, deixando o silício da parte da frente exposto para corrosão.

O processo de litografia nas costas da lâmina é feito utilizando a máscara 4, através desse processo é possível abrir uma janela na parte de trás da lâmina, deixando o silício exposto para corrosão. Os parâmetros de corrosão são os mesmos da V2.



Para comunicação elétrica da microagulha com o ambiente externo foi utilizada uma placa de circuito impresso (PCI) usinada em uma fresa CNC. O layout da PCI foi feito para que ela comportasse a microagulha e pudesse ser conectada a um suporte de comunicação, que conecta os dispositivos ao equipamento de caracterização. As microagulhas foram fixadas com cola epóxi na superfície da PCI e as comunicações entre os *peds* e o cobre da PCI foram feitas pela técnica de microssoldagem (*wire bonding*). Por fim, sobre as microssoldas foi colocada uma camada de cola epóxi para isolar e proteger o contato elétrico do dispositivo. Nesse processo, os cabos não são soldados na PCI para a comunicação com o equipamento de caracterização. Na versão 3 a PCI se conecta a um suporte que faz o contato elétrico, como se fosse um conector USB.

Como nas etapas de fabricação não foram depositados ouro e prata, optou-se por fazer essa deposição por eletrodeposição. Já que, através desta técnica, pode-se depositar seletivamente ouro e prata em cada eletrodo, ou seja, somente no eletrodo que estiver polarizado ocorrerá a deposição.

Para a deposição do ouro foi utilizada uma solução aquosa com teor de ouro de 2,0 g/l. Nessa solução foram colocados o eletrodo da microagulha e o anodo de titânio platinado. O processo de deposição foi feito em temperatura ambiente, com uma tensão de 3V por 5 minutos. O ouro foi depositado individualmente em cada eletrodo da microagulha, para garantir a uniformidade.

Para a deposição da prata foi utilizada uma solução aquosa de teor de prata de 1,6 g/l. Nesse processo a tensão de deposição foi de 3,5 V e o tempo de deposição foi de 20 segundos a uma temperatura de 25°C. A Figura 30 retrata a distribuição dos eletrodos de Au e Ag sobre a microagulha.

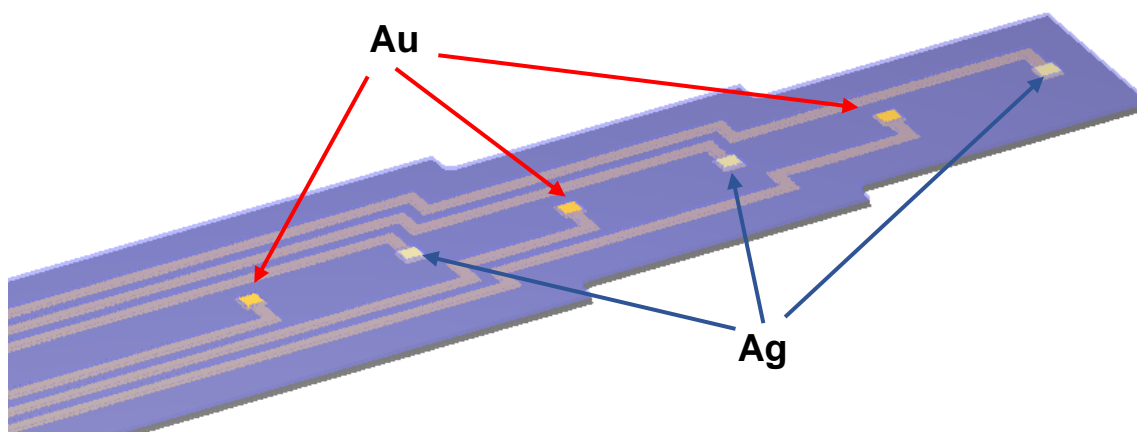


Figura 30 - Distribuição de eletrodos após a deposição de Au e Ag.

### 5.3.2 Caracterização da fabricação dos dispositivos da versão 3

A versão 3 dos dispositivos foi desenvolvida visando a otimização da versão 2, de modo que, as etapas de fabricação são mais simples com a finalidade de diminuir o tempo de fabricação dos dispositivos.

Na versão 2, observa-se que parte do filme de IrOx se depositou sobre as trilhas do dispositivo, ou seja, o filme de SiOxNy não estava cobrindo completamente as trilhas, deixando partes do metal exposto, fazendo com que o filme se depositasse também naquelas aberturas. Essas aberturas fazem com que o dispositivo perca seu objetivo principal, que é trabalhar como microeletrodo e detectar a variação de pH em um ponto específico.

Com essa adversidade, dentro da versão 2, foi proposta a melhoria da receita do filme de SiOxNy, que é utilizado para a isolação. Nesse processo duas receitas principais, para a obtenção do filme de SiOxNy, foram testadas e comparadas, essas receitas são apresentadas na Tabela 4.

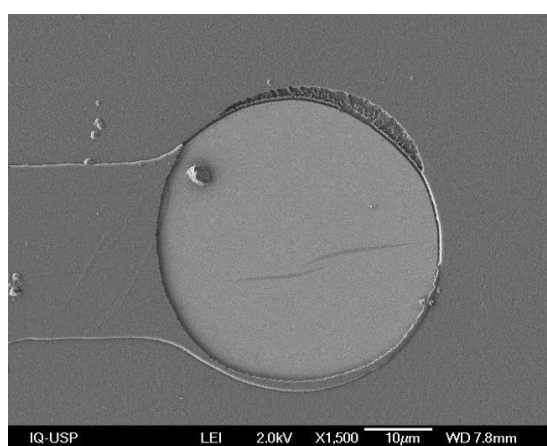
Receita 1		Receita 2	
Gás	Fluxo (sccm)	Gás	Fluxo (sccm)
N <sub>2</sub> O	27,2	N <sub>2</sub> O	45,0
N <sub>2</sub>	47,8	N <sub>2</sub>	30,0

SiH <sub>4</sub>	30,0	SiH <sub>4</sub>	30,0
<b>Potência do Plasma</b>		<b>200 W</b>	
<b>Temperatura</b>		<b>320 °C</b>	
<b>Tempo de Processo</b>		<b>2 h</b>	

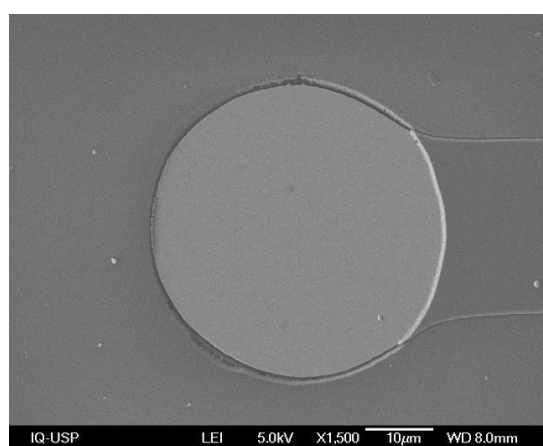
Tabela 4 - Comparação de receitas para deposição de SiOxNy

Ambas as receitas foram estudadas e desenvolvidas no Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo [34] [35] [36] [39]. A receita 1 foi desenvolvida visando a diminuição do estresse mecânico no filme de SiOxNy, no entanto, esta apresenta grande porosidade após o tempo de corrosão em KOH, removendo a isolamento entre as trilhas do dispositivo. Desse modo foi necessário o teste de diferentes receitas.

A receita 2 apresenta menor porosidade do que a anterior, mas possui maior estresse mecânico, conforme a literatura [34] [35] [36] [39]. A comparação dos filmes obtidos através das receitas, antes e depois da corrosão, são apresentadas na Figura 31.



(a)



(b)

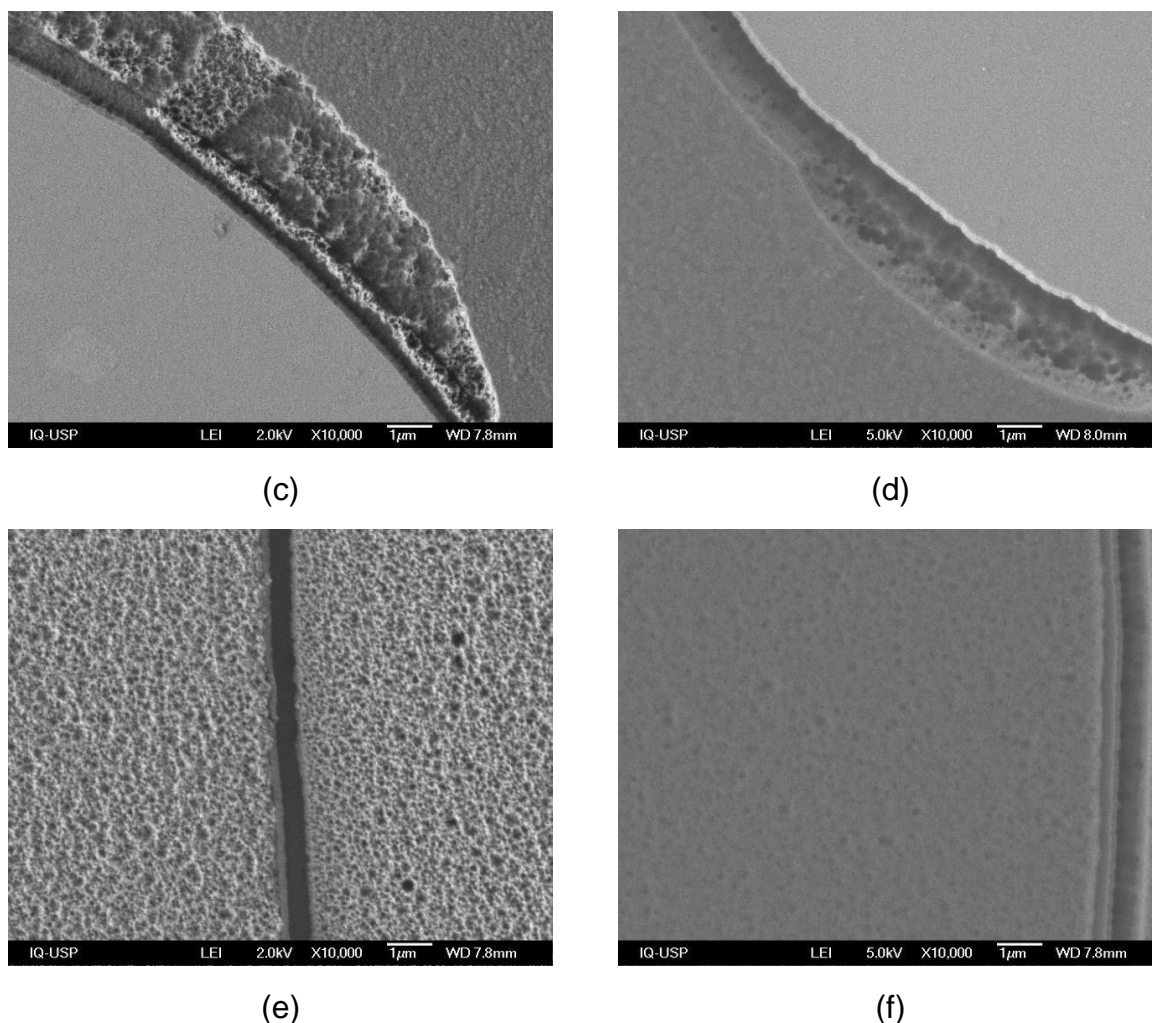


Figura 31 – Imagens de MEV para comparação entre receita 1 e 2 de SiOxNy.

Na amostra das imagens (a), (c) e (e) da Figura 31 foi depositado o filme de SiOxNy utilizando a receita 1, sendo que (a) e (c) são antes da corrosão e (e) é depois da corrosão. Na amostra das imagens (b), (d) e (f) foi depositado o filme de SiOxNy utilizando a receita 2, sendo que (b) e (d) são antes da corrosão e (f) é depois da corrosão. O filme depositado seguindo a receita 1, apresentou maior rugosidade e furos de até 5 μm de diâmetro. A superfície do filme depositado seguindo a receita 2, apresentou menor rugosidade e não apresentou furos sobre o metal.

Em virtude do melhor desempenho da receita 2, perante os testes de corrosão, optou-se por utilizar esse filme para a fabricação dos dispositivos da V3. Através de testes constatou-se que o cromo resiste ao processo de corrosão, tem boa aderência com o filme de SiOxNy e não apresenta os furos que ocorrem sobre o ouro, por esse motivo foi utilizado como condutor nesta versão.

Os dispositivos fabricados na versão 3 são mostrados na Figura 32. É possível observar que mesmo após a corrosão em KOH, a camada isolante não foi removida da superfície do metal e o filme de SiOxNy se manteve com brilho, indicando que não estava poroso.

Através da alteração das máscaras de litografia, distanciando os dispositivos da borda do substrato, foi possível conservar as três microagulhas com pouca variação de espessura. E adicionando riscos horizontais e verticais, que se tornam trincheiras após o processo de corrosão, foi facilitado o destacamento dos dispositivos, conforme podemos ver na Figura 32.



Figura 32 - Microagulhas após a corrosão.

As microagulhas foram destacadas manualmente e individualmente, e fixadas com cola epóxi sobre placas de circuito integrado (PCI) usinadas por CNC. Essa PCI serve de suporte para comunicação elétrica das microagulhas. A Figura 33 mostra as microagulhas coladas sobre a PCI.



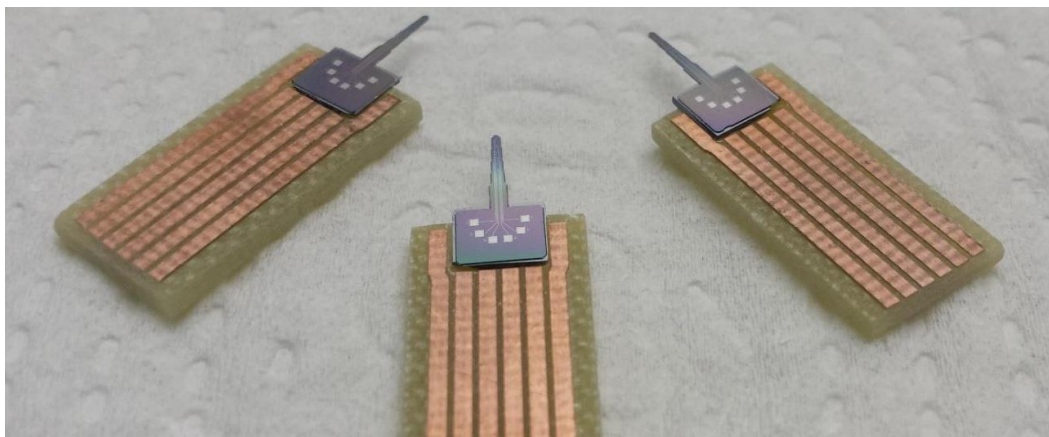


Figura 33 - Microagulhas fixadas na PCI.

Nessa versão não foram soldados os fios diretamente na PCI, pois para cada dispositivo seriam necessários seis fios para fazer a comunicação com o equipamento. O objetivo aqui foi apenas testar um suporte que comunique os dispositivos um a um ao equipamento, sem a necessidade de soldas na PCI.

A comunicação elétrica entre a microagulha e a PCI foi feita através de microsoldagem, por pares de microfios de alumínio. O dispositivo soldado na PCI é exposto na Figura 34.

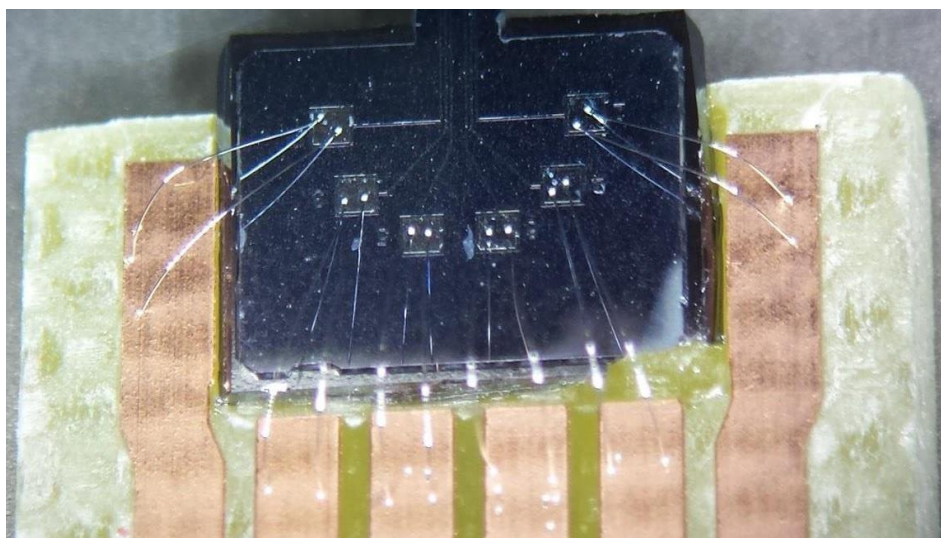


Figura 34 - Microsoldas entre a PCI e a microagulha.

Uma resina epóxi foi colocada sobre os microfios para isolar e proteger as soldas do meio externos e das soluções químicas, deixando exposto somente o metal

dos microelétrodos na ponta da microagulha. Os dispositivos fixados, soldados e isolados com a resina são expostos na Figura 35.

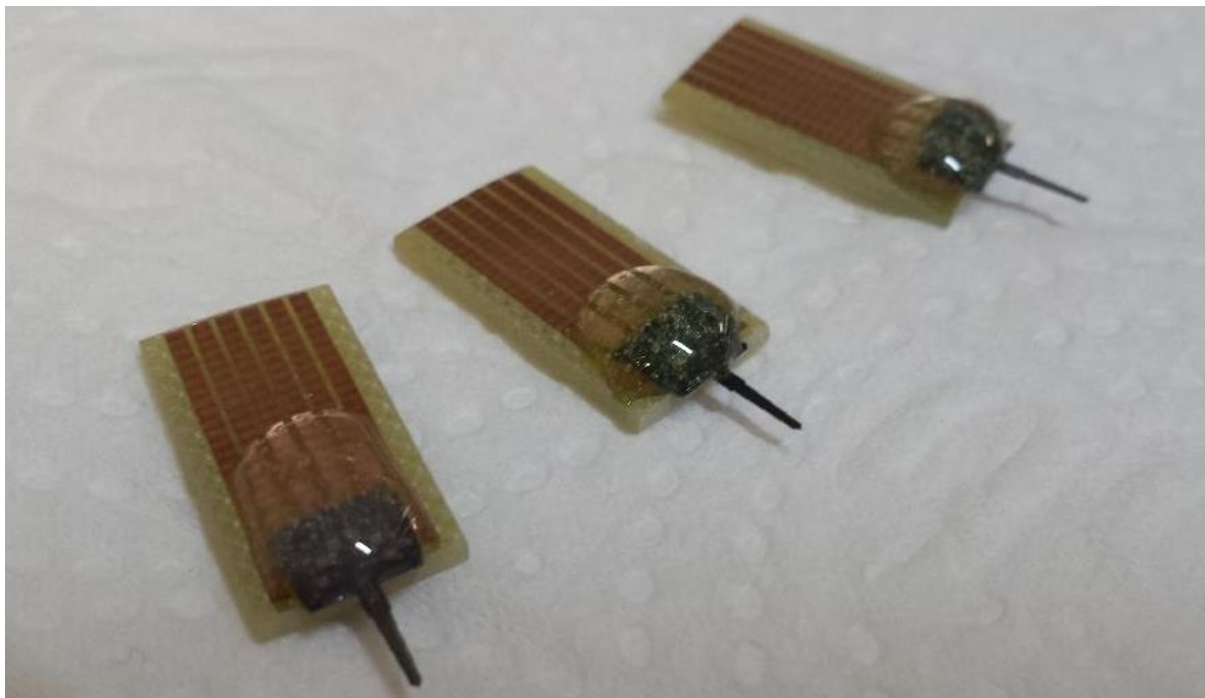


Figura 35 - Microagulhas encapsuladas na PCI.

Para comunicar os dispositivos encapsulados com o equipamento de caracterização, foi montado um suporte utilizando um conector de placa de vídeo, removido de uma placa mãe. Esse conector foi cortado com 10 mm de largura, para comportar a PCI. Para fazer a comunicação foram soldados seis cabos no conector e na outra extremidade dos cabos foram colocados conectores banana, que são plugados no equipamento de caracterização.

As microagulhas contidas na PCI podem ser encaixadas nos conectores, criando a comunicação elétrica entre o equipamento e os eletrodos. A caracterização pode ser feita sequencialmente nas microagulhas, sem que haja a necessidade de colocar novos fios para cada dispositivo, ou seja, para caracterizar uma nova microagulha só basta remover a que foi caracterizada anteriormente e encaixar outra no suporte. Através da Figura 36 podemos ver o dispositivo encaixado no suporte.

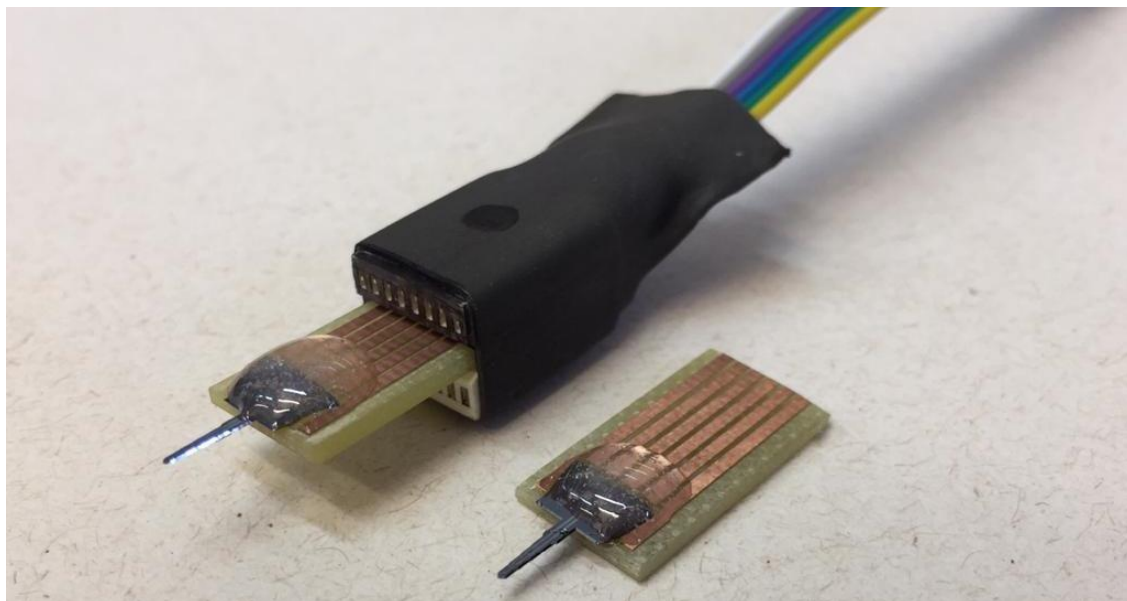


Figura 36 - Conector para caracterização das microagulhas.

### 5.3.3 Caracterização elétrica dos dispositivos

Durante a caracterização eletroquímica das microagulhas observou-se que os dispositivos perderam o comportamento de microeletrodo após a corrosão em KOH. Ainda assim, foi realizado o processo de deposição do filme de ouro nos eletrodos, no qual verificou-se um crescimento do filme de Au, através do SiOxNy, na lateral das trilhas. O eletrodo com o filme de ouro depositado é mostrado na Figura 37.

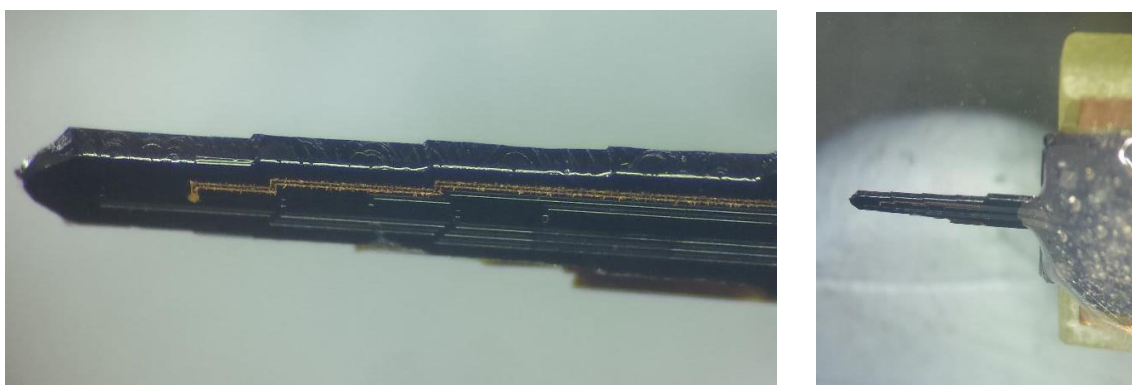


Figura 37 - Eletrodeposição de ouro no microeletrodo.

Após a deposição de IrOx sobre o ouro, os dispositivos foram analisados com microscópio eletrônico de varredura (MEV), verificando-se que o filme de ouro e de



óxido de irídio se depositaram, tanto nos eletrodos, quanto na lateral das trilhas. A Figura 38 expõe a microagulha após a eletrodeposição de Au e IrOx.

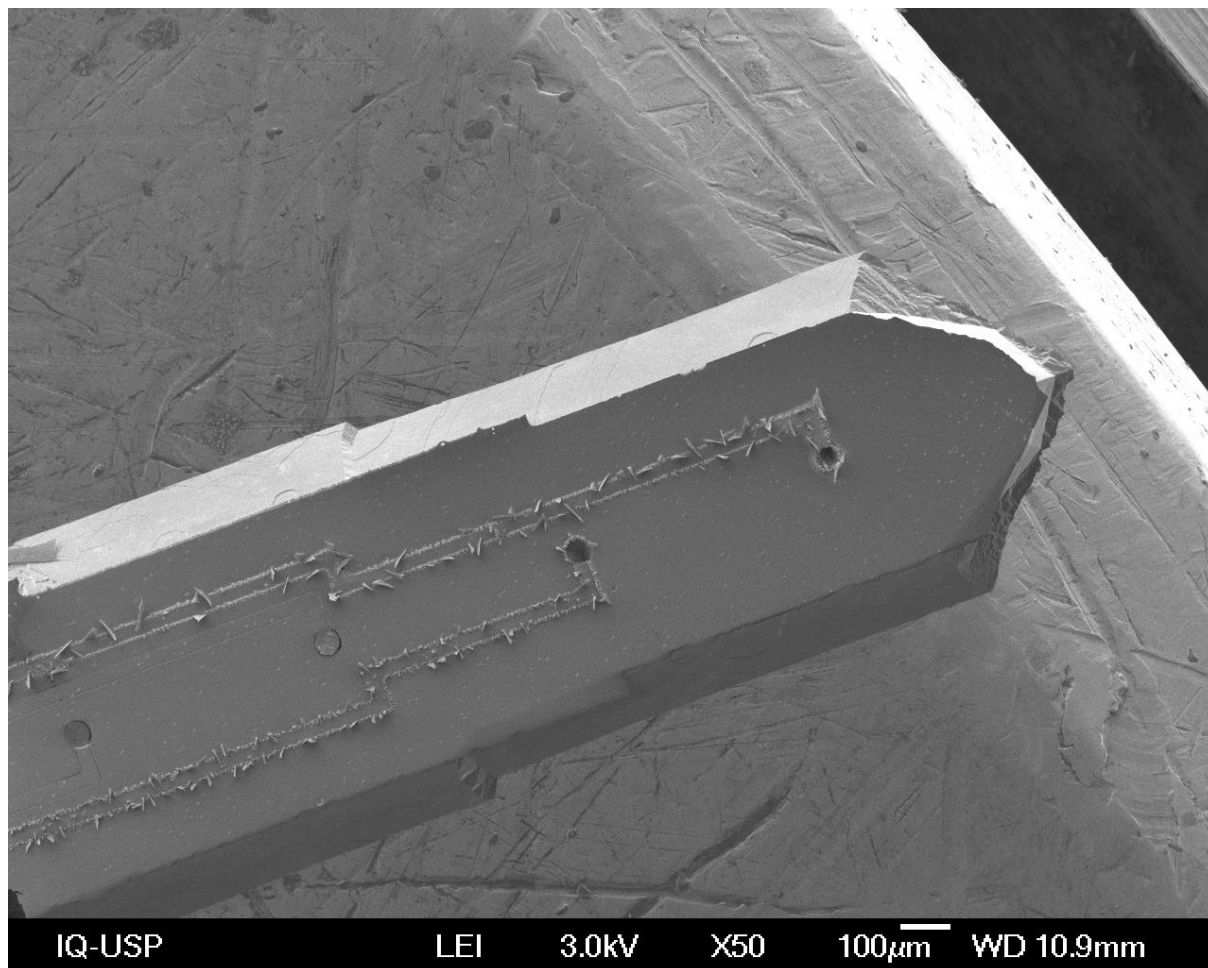


Figura 38 - Imagem de MEV. Eletrodeposição de Au e IrOx.

O dispositivo perdeu a característica de microeletrodo, pois a lateral da trilha, após a corrosão, ficou exposta, sofrendo a deposição de Au e IrOx. Portanto, toda a lateral da trilha passou a funcionar como elemento sensor, impossibilitando a detecção da variação pontual do pH, entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Em duas amostras testes, contendo SiOxNy sobre as trilhas de cromo, foi feito um corte transversal na microagulha, que permite a visualização da camada de SiOxNy sobre o cromo. Foram obtidas imagens do perfil dos dispositivos antes da corrosão, Figura 39, e após o processo de corrosão, Figura 40.

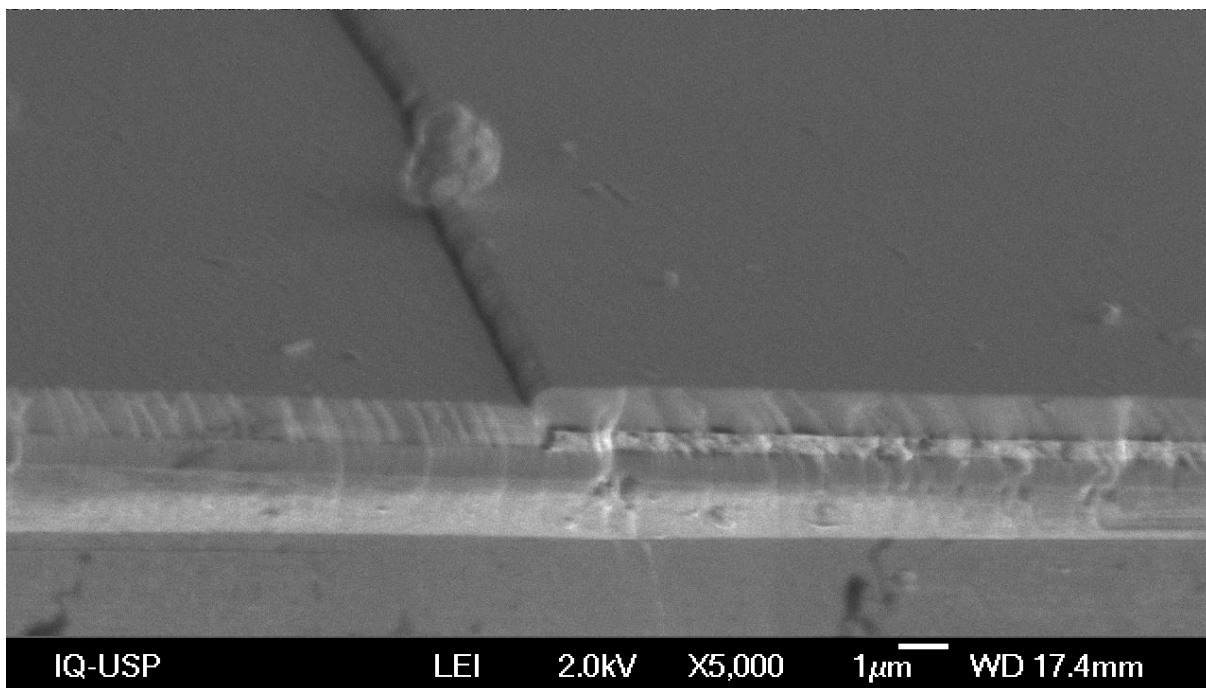


Figura 39 - Imagem de MEV da trilha antes da corrosão.

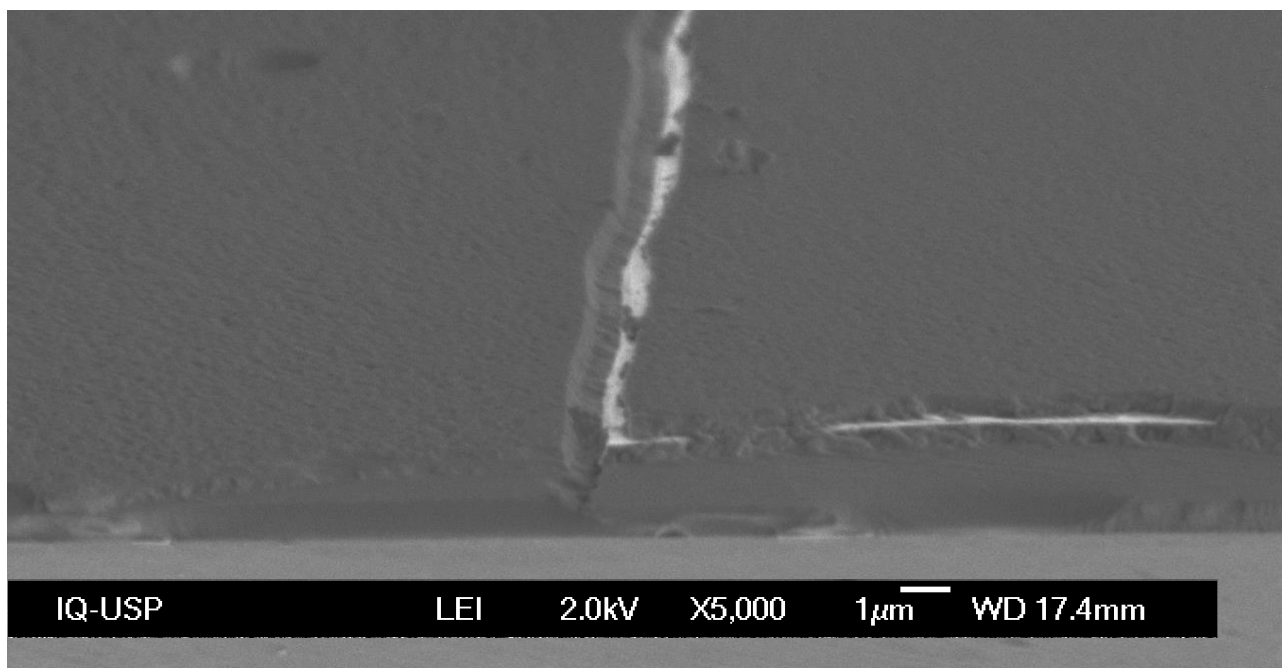


Figura 40 - Imagem de MEV da trilha depois da corrosão.

Na Figura 39 observa-se que na quina superior do cromo, a camada depositada de SiOxNy é mais fina do que o restante do filme. Após a corrosão do silício, a camada de SiOxNy na lateral do cromo foi removida, deixando o cromo exposto. A causa pode ser atribuída à diferença de espessura do filme de SiOxNy na lateral da camada de cromo, no entanto, ainda são necessários mais estudos para entender o porquê desse

fenômeno, considerando que, mesmo diante do aumento da espessura do filme até 7  $\mu\text{m}$ , essa lateral continua sendo removida após o processo de corrosão.

#### 5.4 Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão 4

Mesmo com a modificação das condições de deposição, o filme de  $\text{SiO}_x\text{Ny}$  não foi capaz de proteger as trilhas dos dispositivos. Neste contexto, duas alternativas foram exploradas:

1<sup>a</sup>) Testar outro material para proteger as trilhas no processo de corrosão em KOH. Em particular, optamos pelo nitreto de silício (SixNy) obtido por Sputtering e que será distrito a seguir;

2<sup>a</sup>) Mudar o processo de corrosão, o que será apresentado mais adiante, nas apresentações das versões 5 e 6.

Além disso, a partir desta versão os dispositivos foram fabricados utilizando um novo equipamento de fotolitografia, por escrita direta (*MicroWriter*). Através deste equipamento pode se fazer o processo de fotolitografia diretamente na amostra, sem a necessidade do uso de fotomáscaras.

Os layouts que definem as geometrias dos dispositivos foram desenvolvidos através do programa *Clewin*, que é compatível com o *MicroWrite*. Com o auxílio deste programa é possível fazer modificações nas geometrias, dispensando a fabricação de máscaras e facilitando a correção das geometrias em cada dispositivo.

Como o interesse é testar diferentes materiais sobre as trilhas metálicas, os layouts das agulhas foram feitos com a geometria simplificada, que são retângulos sem a ponta triangular.

A Figura 41 apresenta os 4 layouts desenvolvidos na versão 4, sendo: (a) Máscara para definir o material condutor do dispositivo, (b) Máscara para abertura do SixNy +  $\text{SiO}_2$  da parte da frente da lâmina, (c) Máscara para remoção do óxido térmico e (d) Máscara para abertura do SixNy +  $\text{SiO}_2$  da parte de trás da lâmina.

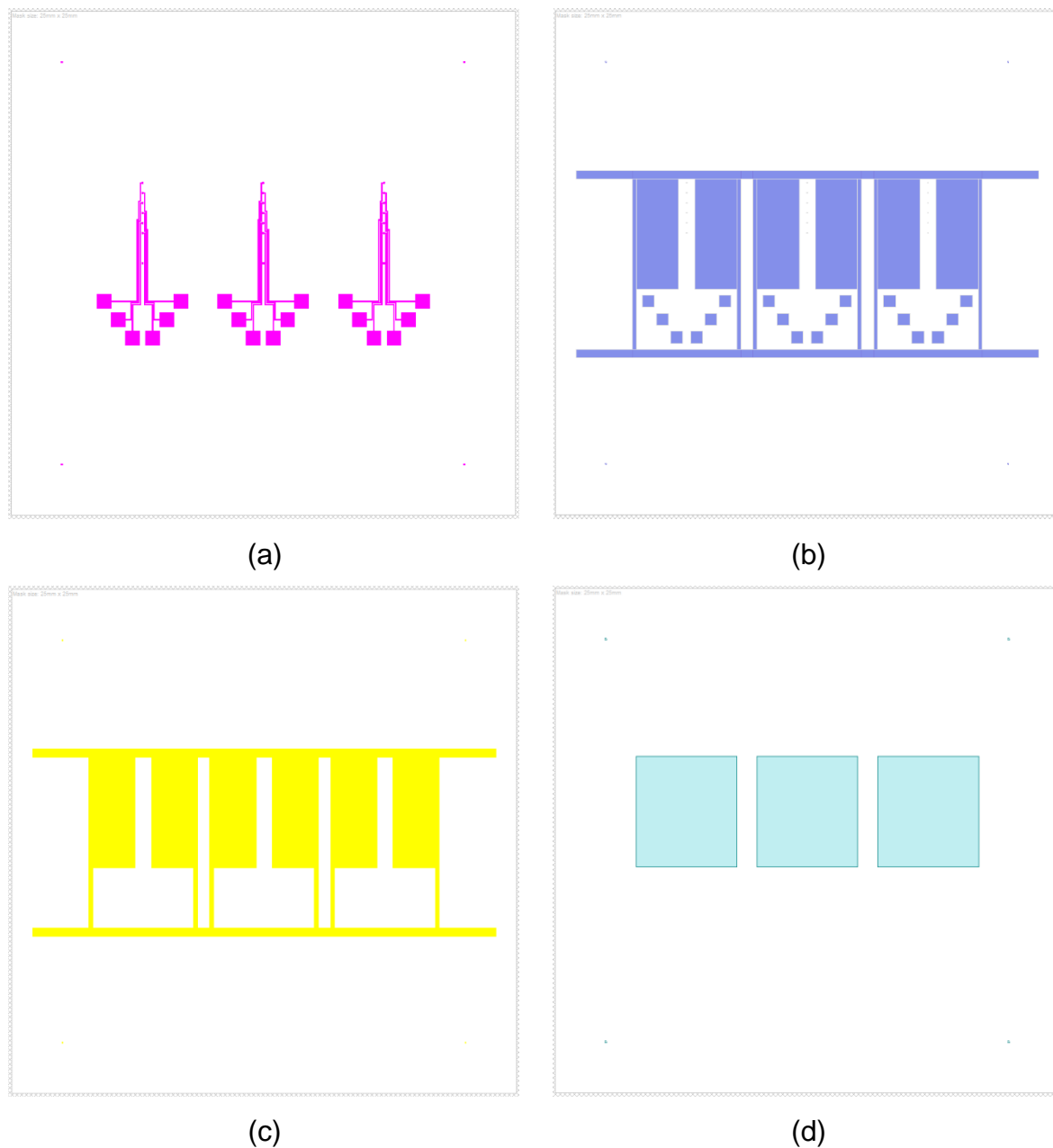


Figura 41 - Versão 4 - Layouts desenvolvidos para o processo de fotolitografia dos dispositivos da versão 4

A sequência de fabricação dos dispositivos é descrita abaixo:

1. Clivagem e limpeza da lâmina de silício;
2. Oxidação térmica;
3. Deposição de cromo;
4. Litografia do cromo;
5. Deposição da camada isolante de SixNy;

6. Litografia do SixNy para abertura dos contatos e eletrodos, litografia do óxido térmico e litografia do SixNy e do óxido térmico de silício nas costas da lâmina;
7. Corrosão do silício para definir a microagulha.

Após a etapa de corrosão dos dispositivos, eles são clivados, ou seja, destacados da lâmina de silício e encapsulados em uma placa de circuito impresso.

#### 5.4.1 Fabricação dos dispositivos – Versão 4

As etapas de clivagem, limpeza, oxidação térmica e deposição de cromo, permanecem com os mesmos parâmetros descritos nas versões anteriores. Já o processo de fotolitografia sofreu alterações, devido à utilização do equipamento por escrita direta (*MicroWriter*) para expor o fotoresiste.

Neste processo de fotolitografia foi utilizado o fotoresiste comercial AZ 1518, aplicado por *spin coating* a 3000 rotações por minuto (RPM), após a aplicação foi realizado o tratamento térmico a 110 °C por 50 segundos. Para a exposição do AZ 1518 foi aplicada uma densidade de energia de 300 mili Joule por centímetro quadrado ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Após a exposição o resiste é revelado, com o revelador comercial, e passa por um tratamento térmico, 115°C por 2 minutos, para seu endurecimento.

Para o processo de fotolitografia do cromo, foi utilizado o layout (a) da Figura 41, no entanto, neste layout foi utilizada a ferramenta *XOR*, que tem a função de inverter o plano da imagem, ou seja, toda a área em branco do layout sofrerá exposição, menos as geometrias da cor rosa. Após a revelação do resiste foi utilizado o *etch* comercial de cromo.

Através de um estudo, realizado para este trabalho, foi definida uma receita para a deposição de SixNy por meio da técnica de *sputtering*. Por se tratar de testes ainda não publicados no grupo de novos materiais e dispositivos, detalhes deste estudo não são descritos neste trabalho, sendo apresentados aqui somente alguns resultados para os dispositivos. Neste processo foi possível a obtenção de filmes com espessura de até 200 nm, suportando mais de 8h na solução de KOH, sem se danificar.

O filme de SixNy foi depositado sobre os dispositivos para servir como isolante das trilhas de cromo. Diferente dos filmes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiOxNy}$ , o SixNy não é removido

com a solução de HF, sendo necessária utilização de plasma *etch* para sua remoção. De acordo com a literatura, para realizar o “*etch*” do SixNy são utilizados os gases SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> e como máscara de proteção é utilizado o cromo. No entanto, os dispositivos desta versão utilizam cromo em sua estrutura, a qual poderia ser danificada durante o processo de remoção da máscara. Sendo assim, foram realizados testes para a o “*etch*” do SixNy utilizando o resiste como máscara de proteção, layout (b). Neste caso foi removido o gás de O<sub>2</sub> para conservar por mais tempo a integridade do fotoresiste, aplicando apenas o gás SF<sub>6</sub> a 35 sccm, com potência de 150 W e pressão de 50 mTorr.

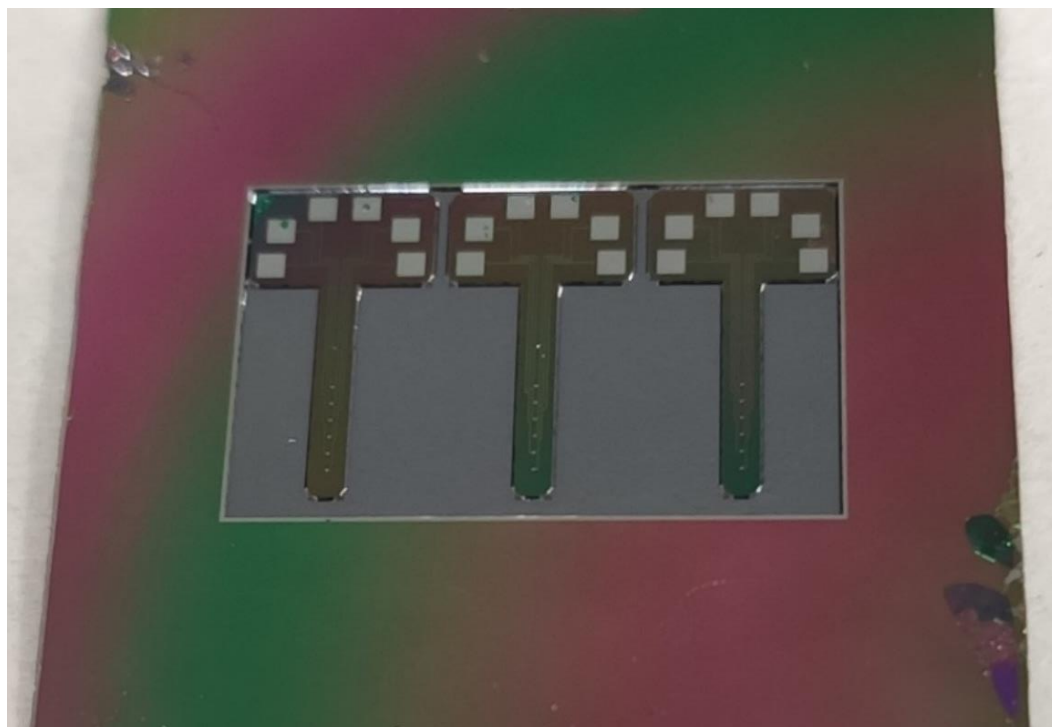
Com estes parâmetros, observou-se, que o fotoresiste AZ 1518, suportava aproximadamente 20 min de processo, no entanto, a corrosão do filme de SixNy estagnava em aproximadamente 10 minutos de processo, provavelmente pela deposição de polímero durante o processo somente com SF<sub>6</sub>. Como alternativa para remoção deste polímero, sem danificar a máscara de resiste, foi utilizada a solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), com as proporções: (1HNO<sub>3</sub> + 100H<sub>2</sub>O), durante 10 segundos. Nesta condição o filme de SixNy foi removido em 20 minutos de processo.

Para a remoção do filme de SiO<sub>2</sub> foi utilizado a solução de HF, com uma máscara de resiste com as geometrias apresentadas no layout (c). Os parâmetros para deposição de resiste foram os mesmos que os descritos acima.

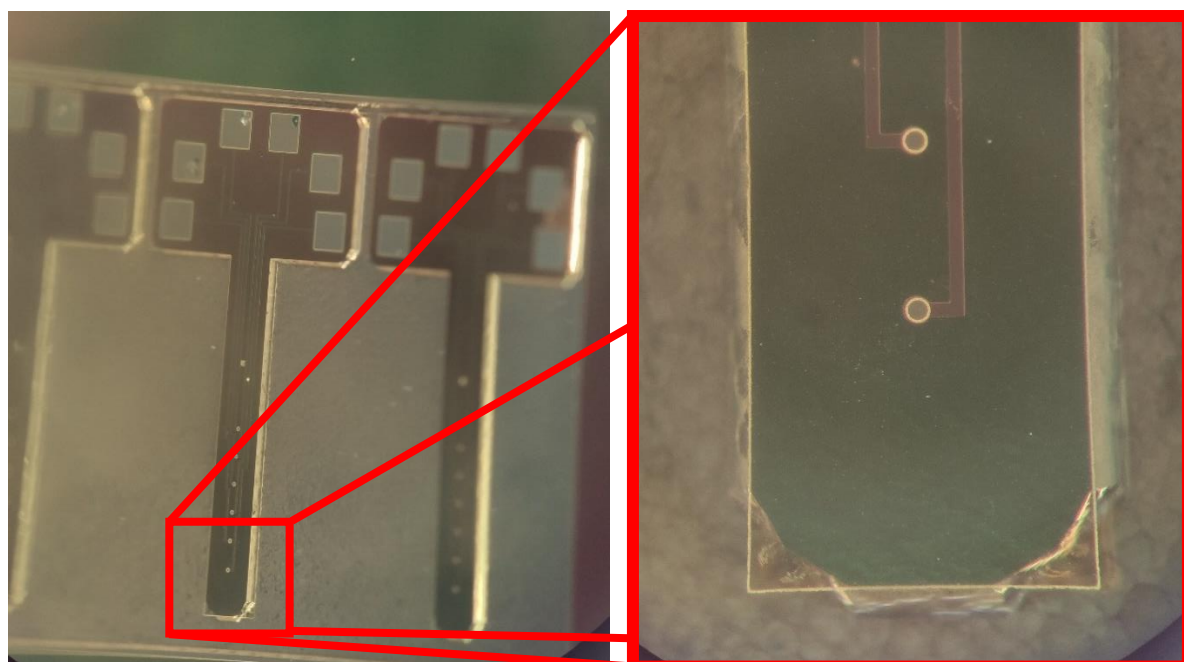
Nesta versão não foi realizada a litografia nas costas da lâmina, pois o interesse principal é verificar se o filme de SixNy protege as trilhas no processo de corrosão. Sendo assim, somente a parte da frente da amostra foi submetida ao processo de corrosão em KOH 30% a 80°C, por 2 horas, chegando a uma espessura de aproximadamente 100 µm.

A Figura 42 apresenta os dispositivos fabricados. Na imagem (c) pode-se observar que o filme de SixNy suportou muito bem o processo de corrosão em KOH. Do ponto de vista da caracterização eletroquímica, esses dispositivos foram testados em solução de ferricianeto, no entanto, todos os eletrodos apresentaram tensão elevada, o que indica que a área eletroativa, dos eletrodos, é maior do que o previsto, ou seja, as trilhas nas laterais estavam expostas. Isso pode ter ocorrido pelo fato da camada de SixNy ser muito fina. Além disso, observamos que, com o passar do tempo, o filme de SixNy se descola das trilhas metálicas, conforme apresentado na

próxima versão, como veremos mais adiante, nós atribuímos à tensão mecânica residual no filme de SixNy.



(a)



(b)

(c)

Figura 42 - Versão 4 – Dispositivos fabricados na versão 4. Sendo (b) e (c) a ampliação de (a).

### 5.5 Testes preliminares – Desenvolvimento de dispositivos da versão 5

Em paralelo com a fabricação dos dispositivos da versão 4, foram desenvolvidos testes numa 5ª versão, onde o diferencial foi a substituição da corrosão úmida em KOH pela corrosão por plasma de SF<sub>6</sub>. A intenção inicial nesta versão era a fabricação de dispositivos com as mesmas estruturas da versão 4, sendo que, o silício que define a geometria seria afinado inicialmente através da corrosão por plasma e o destacamento final seria feito através da corrosão em KOH. Como apenas o filme de SixNy não foi suficiente para isolar as trilhas dos dispositivos, foram feitos testes de deposição do filme de óxido de silício (SiO<sub>x</sub>) por sputtering, com os seguintes parâmetros: 40 sccm de argônio; 60 sccm de oxigênio; potência de 150W; pressão de 2 mTorr; por 60 minutos. Com isso obtivemos filmes de SiO<sub>x</sub> com 900 nm sobre o filme de SixNy. Porém, observamos problemas de aderência dos filmes isolantes sobre o metal, conforme pode ser visto na Figura 43. Acreditamos que esse descolamento pode estar relacionado com o estresse mecânico do filme de SixNy.

Visando sua utilização como material de mascaramento durante os processos de corrosão por plasma, foram testados diferentes fotorresistes, de modo a identificar qual suportaria melhor o processo de corrosão com plasma. O fotorresiste que deu melhores resultados foi AZ 9260. Esse fotorresiste foi aplicado a 2500 RPM, dando origem a uma espessura de aproximadamente 9 µm. Visando aumentar a taxa de corrosão de silício no processo de corrosão a plasma, foram realizados testes variando os parâmetros de corrosão: Fluxo de SF<sub>6</sub>; pressão e potência, respectivamente 100 sccm, 68 mTorr, 100 W. Como base nos testes, foi possível a obtenção de uma taxa de corrosão de 1 µm por minuto, semelhante a taxa de corrosão com KOH. Como o gás O<sub>2</sub> foi removido do processo, um filme de polímero era depositado, o que diminuía a taxa de corrosão, sendo necessário realizar um *dip* de 10 segundos na solução de ácido nítrico a cada 10 minutos de corrosão no plasma, para manter a taxa de corrosão.

O fotorresiste AZ 9260, suportou 2h de processo de corrosão no plasma, com os parâmetros descritos acima, sendo possível a corrosão de aproximadamente 120 µm de silício, aplicando apenas uma camada de resiste. A Figura 44 expõe os dispositivos após o processo de corrosão por plasma.



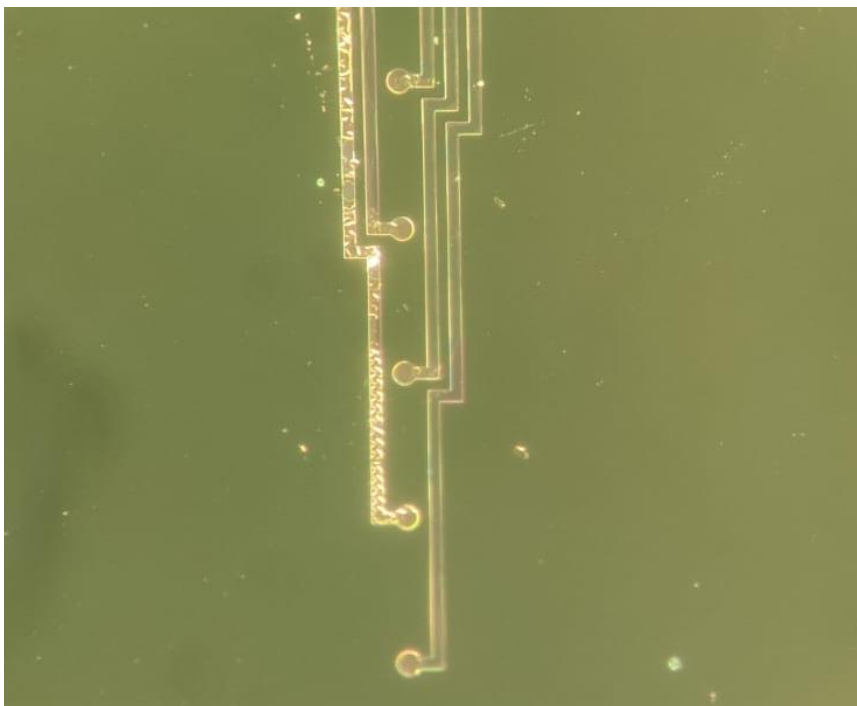
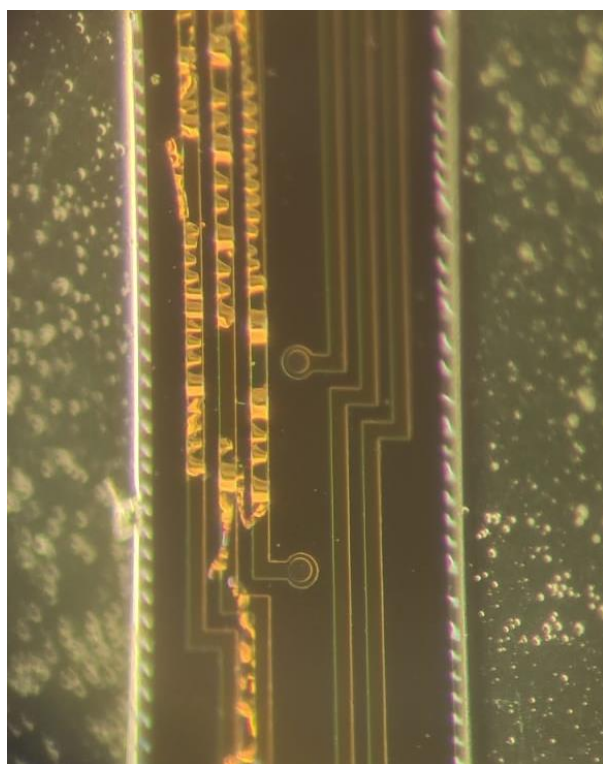
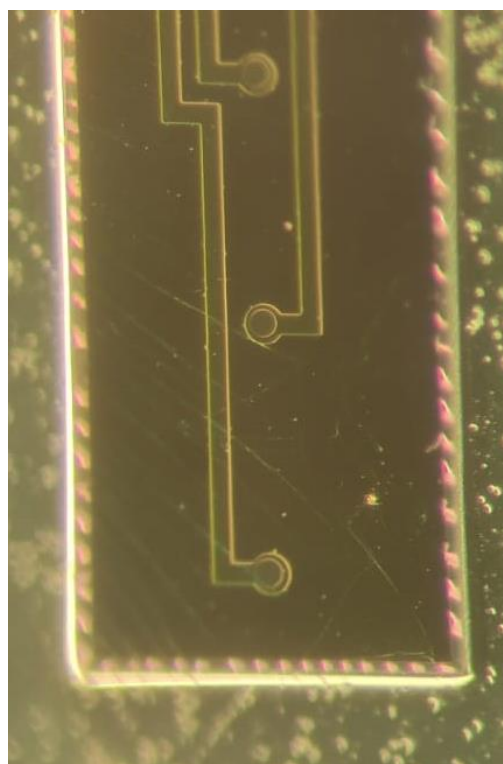


Figura 43 – Versão 5 – Dispositivo após a deposição de SiN



(a)



(b)

Figura 44 – Versão 5 – Dispositivos após a corrosão por Plasma.

Na Figura 44 (a) é possível verificar o descolamento dos filmes isolantes perto das bordas das trilhas metálicas e nas bordas da própria estrutura de Si que define a microagulha. Este descolamento se manifesta na forma de ondulações no filme descolado, o que é um resultado típico do estresse dos filmes de SixNy.

Nesta versão foram definidas novas máscaras, de modo que, cada amostra contém 6 dispositivos, conforme pode ser visto na Figura 45. A corrosão da frente dos dispositivos foi realizada por plasma e o material para isolar as trilhas foi o SiOx, que não é submetido diretamente ao processo de corrosão, pois o fotorresiste o protege.

Este processo segue a sequência de fabricação conforme descrita abaixo:

1. Clivagem e limpeza da lâmina de silício;
2. Oxidação térmica;
3. Deposição de cromo;
4. Litografia do cromo, layout (a);
5. Deposição da camada isolante de SiOx, na frente da amostra;
6. Deposição de SiN, nas costas da amostra;
7. Litografia do SiOx e do SiO<sub>2</sub> para abertura dos contatos e eletrodos, layout (b) e (c);
8. Litografia do SixNy e do SiO<sub>2</sub>, nas costas da amostra;
9. Corrosão por plasma do Si na parte da frente da lâmina;
10. Corrosão das costas da amostra em KOH;
11. Corrosão das costas da amostra por plasma até destacar a amostra.

Após a etapa de corrosão, os dispositivos são clivados e colados em uma placa de circuito impresso, como descrito anteriormente.

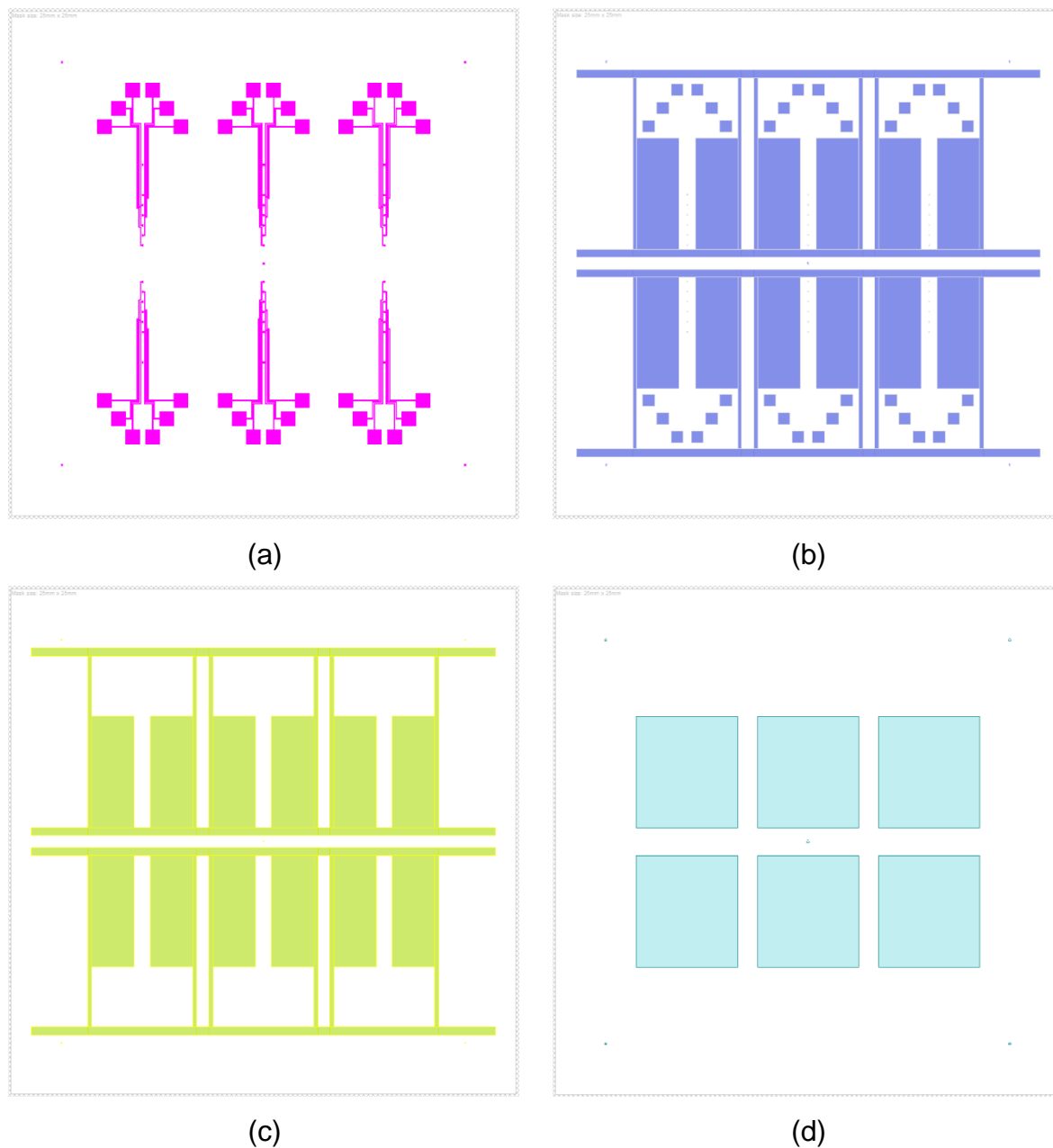


Figura 45 - Versão 5 – Máscaras utilizadas na versão 5

### 5.5.1 Fabricação dos dispositivos – Versão 5

As etapas de clivagem, limpeza, oxidação térmica e deposição de cromo, permaneceram com os mesmos parâmetros descritos nas versões anteriores. No entanto, para cobrir as trilhas de cromo foi depositado apenas o filme de SiO<sub>x</sub> obtido por sputtering, com os seguintes parâmetros: 40 sccm de argônio; 60 sccm de oxigênio; potência de 150W; pressão de 2 mTorr; por 60 minutos.

Nas costas da lâmina foi depositado o filme de SixNy para a proteção no processo de corrosão em KOH. Foi realizado o processo de fotolitografia, utilizando a máscara (b), para a abertura dos contatos e eletrodos, removendo o SiOx e a (c) para remoção do oxido térmico SiO<sub>2</sub>, deixando o silício exposto. Esses processos foram realizados com o filme de SixNy, nas costas da amostra, protegido com uma camada de fotorresiste.

Para definição das geometrias na frente da amostra, os dispositivos foram submetidos a corrosão por plasma (Fluxo de SF<sub>6</sub> de 100 sccm, pressão de 68 mTorr, potência de 100 W). Neste processo a amostra estava usando como máscara o fotorresiste AZ 9260, litografado com o *layout* (c) da Figura 45 e as costas da lâmina estava protegida com uma camada de fotorresiste aplicada por pincel. Essa amostra foi corroída até chegar à espessura de 100 µm, 10 sequencias de 10 minutos de processo e *dip* em ácido nítrico.

A Figura 46 apresenta o dispositivo após o processo de corrosão por plasma.

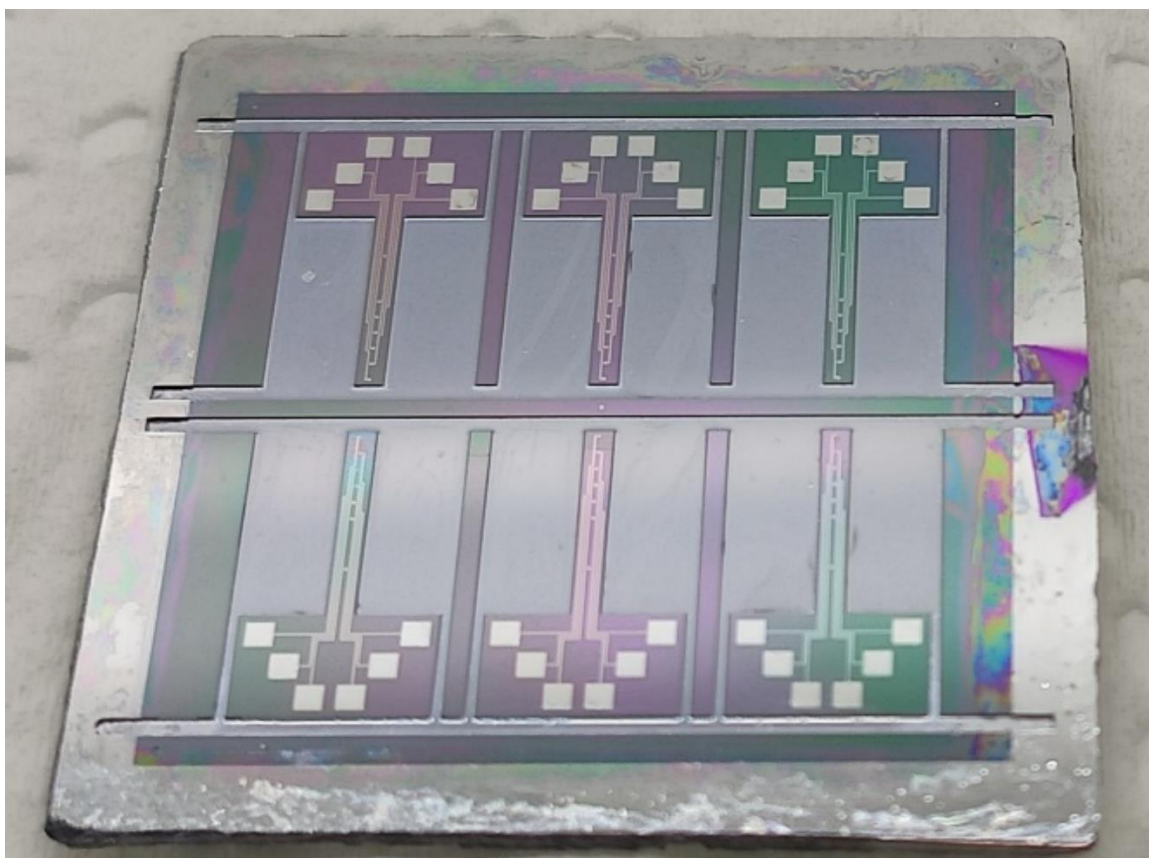


Figura 46 - Versão 5 - Dispositivos após a corrosão por plasma.

Após o processo de corrosão pela frente as lâminas são colocadas em um suporte que protege a frente e permite a corrosão em KOH, das costas apenas. Nesta etapa o dispositivo usou como máscara de proteção o filme de SixNy. Como o filme de SiOx, não suporta a solução de KOH por muito tempo, os dispositivos foram corroídos até sobrar aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de silício, deste modo a solução não danificaria as estruturas na frente da amostra. A Figura 47 mostra as costas da lâmina após o processo de corrosão em KOH.

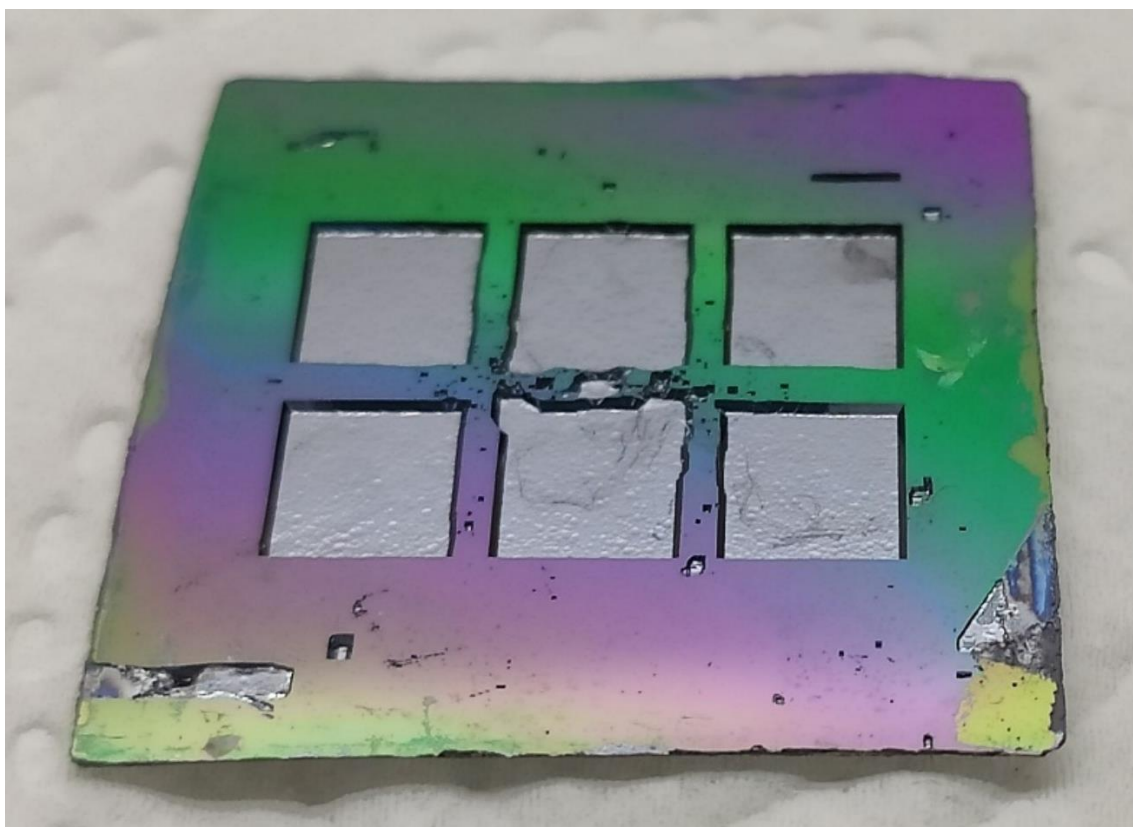


Figura 47 - Versão 5 - Dispositivos após a corrosão em KOH

Para finalizar o processo e destacar as microagulhas, foi utilizada a corrosão por plasma, para isso a parte da frente foi protegida com fotorresiste, conforme mostra a Figura 48 (a), e as costas da amostra foi submetida ao processo de corrosão por plasma. Durante este processo foi possível medir a espessura do silício corroído e observar o quão fino o silício estava através de uma iluminação por trás (ver Figura 48b).



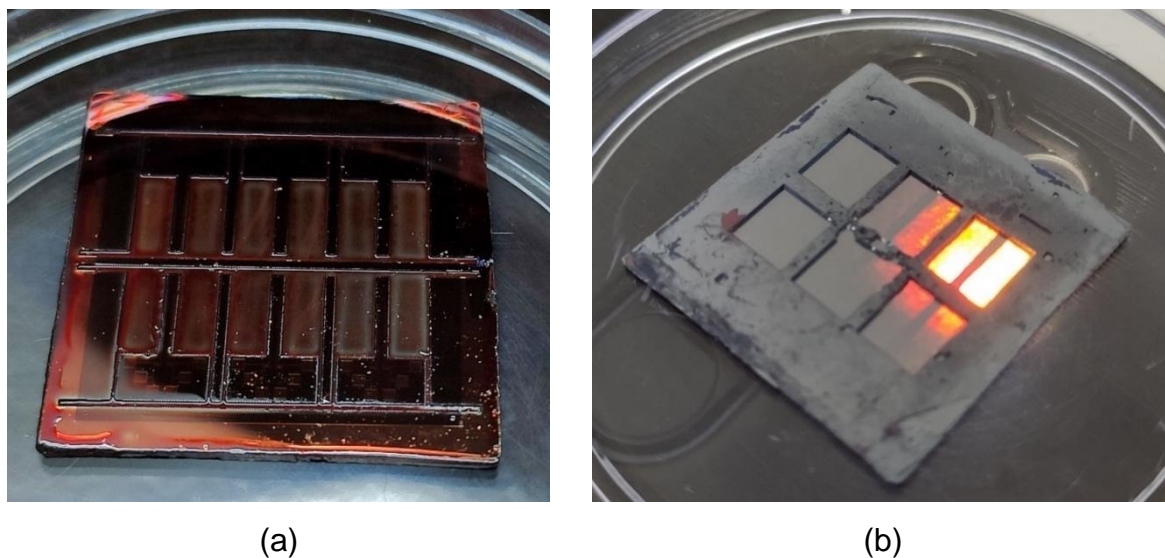


Figura 48 - Versão 5 - (a) Dispositivos protegidos com fotoresiste para a corrosão por plasma. (b) dispositivos durante o processo de corrosão por plasma.

Após o processo de corrosão, foi realizada a limpeza com acetona e em seguida em álcool aquecido por 10 minutos. A Figura 49 mostra a amostra após a limpeza.



Figura 49 - Versão 5 – Amostra após o processo de corrosão.

Os dispositivos foram destacados da amostra, no entanto, ficaram algumas rebarbas de silício nos dispositivos, como as rebarbas eram finas, foi possível a remoção com jato de nitrogênio. A Figura 50 (a) apresenta um dispositivo destacado da amostra de silício e a figura (b) retrata a fixação da amostra na PCI e comunicação elétrica através das microssoldas.

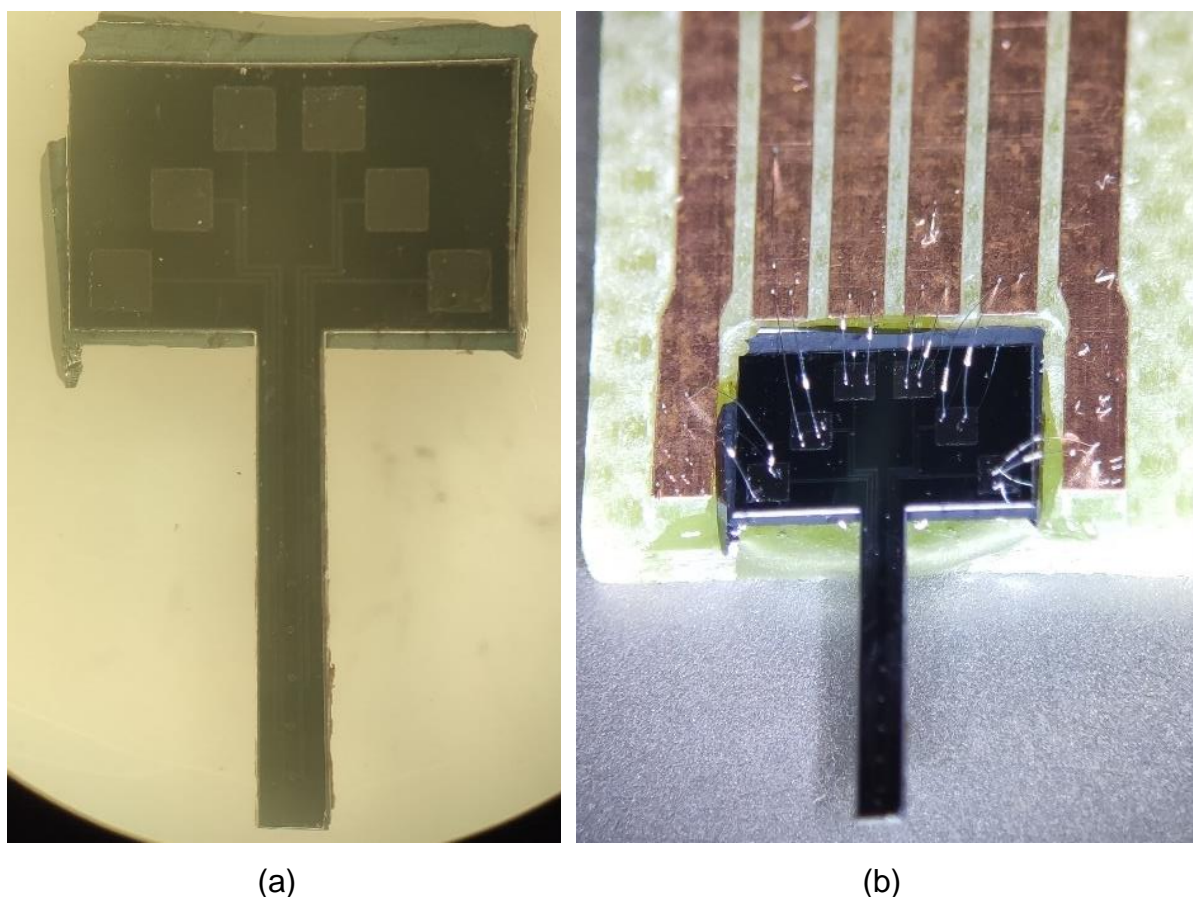


Figura 50 - Versão 5 - (a) dispositivo destacado da amostra; (b) comunicação elétrica entre os pads e a placa de circuito impresso.

Nos dispositivos desta versão foram feitas duas microssoldas por *pad* com o intuito de garantir a comunicação elétrica dos eletrodos com o meio externo. Para proteção, as microssoldas foram cobertas com uma resina epóxi, conforme exposto na Figura 51.

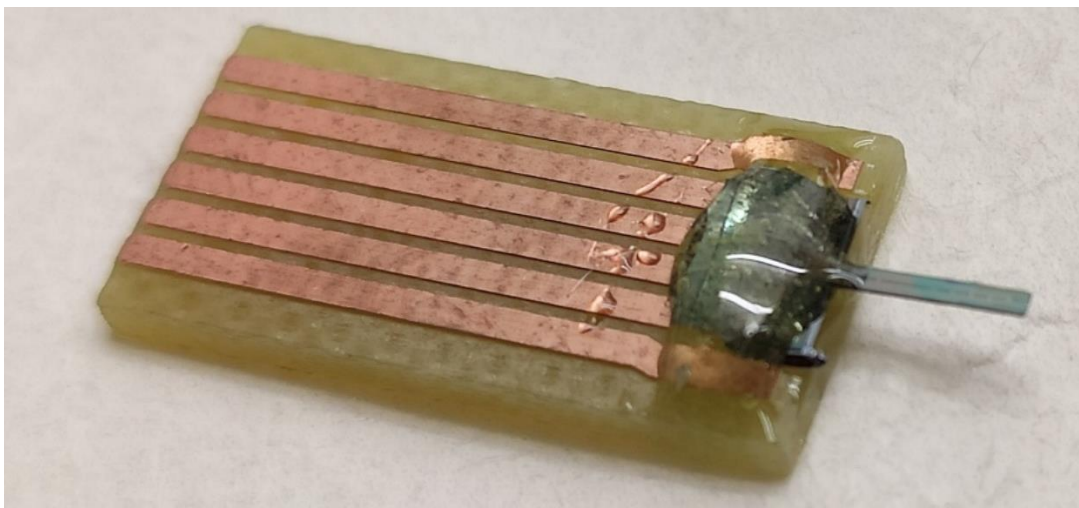


Figura 51 - Versão 5 - Microagulha fixada na placa de circuitos e protegida com resina epóxi.

Para definição dos eletrodos de trabalho, foi realizada a eletrodeposição de ouro sobre os eletrodos. O processo de eletrodeposição de ouro serve também para indicar se o  $\text{SiO}_x$  serviu como isolante para as trilhas. A Figura 52 mostra o dispositivo passando pelo processo de eletrodeposição de ouro, de modo localizado.



Figura 52 - Versão 5 - Eletrodeposição de ouro nos microeletrodos.

Com a eletrodeposição foi possível verificar que o ouro foi depositado somente sobre os eletrodos, ou seja, o filme de óxido de silício serviu como proteção para as trilhas de cromo. A Figura 53 apresenta os dispositivos após o processo de eletrodeposição do ouro.



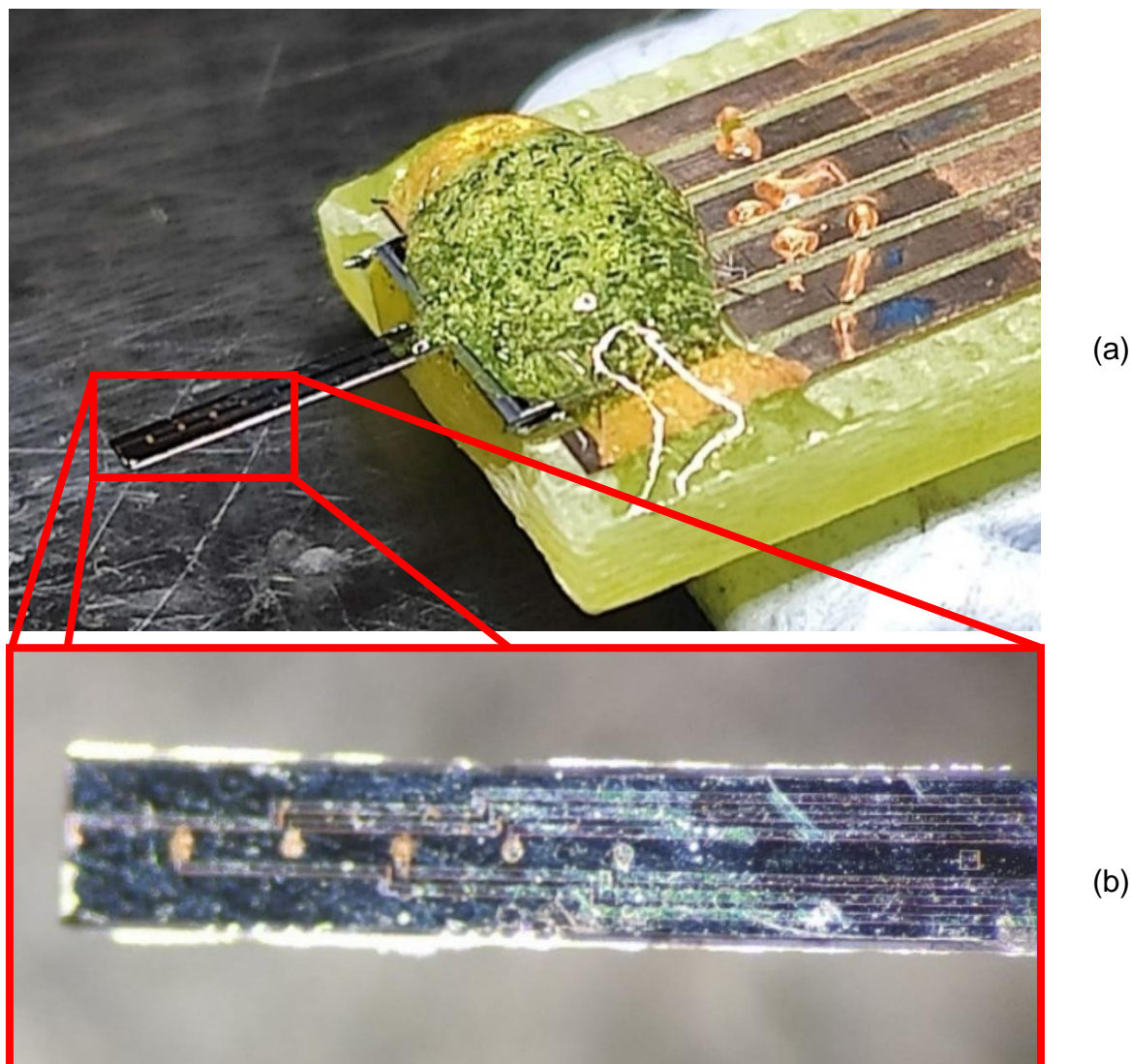


Figura 53 - Versão 5 - (a) imagem dos eletrodos após o processo de eletrodeposição de ouro; (b) imagem de microscopia dos eletrodos.

Conforme apresentado, foi possível a eletrodeposição de modo localizado nos eletrodos, utilizando o filme de SiOx como camada de proteção para as trilhas. No entanto, o filme de ouro depositado sobre o cromo, não apresenta uma camada lisa e não ficou bem aderido sobre a camada de cromo.

Esta versão descrita, mostrou que é possível realizar a corrosão do silício por plasma, utilizando o fotorresiste como máscara. Sendo assim, pode ser utilizado outros metais como trilhas, de modo que, estes metais também não seriam atacados no processo de plasma. Na versão 6 é descrita uma alternativa de fabricação, para a obtenção de eletrodos já com ouro.

## 5.6 Dispositivos finais – versão 6

Conforme constatado na versão 5, foi possível fabricar com sucesso as microagulhas utilizando corrosão por plasma, sem que a camada protetora do filme metálico seja danificada. Porém, como último aprimoramento da sequência de fabricação, nesta versão final utilizamos apenas corrosão por plasma, ou seja, os dispositivos não passam pela corrosão em solução de KOH. Nas versões anteriores foi utilizado o cromo para definir as conexões elétricas dos dispositivos, pois este material suportava os processos de corrosão em KOH. No entanto, no caso de utilizar apenas corrosão por plasma, todos os materiais ficam protegidos por resiste, ou seja, é possível a fabricação dos dispositivos de modo semelhante aos fabricados na versão 1, contendo ouro para os eletrodos de trabalho e prata para os eletrodos de referência.

Assim sendo, os dispositivos finais (versão 6), foram fabricados contendo uma camada de cobre, no lugar do cromo, e o ouro foi eletrodepositado em todo dispositivo.

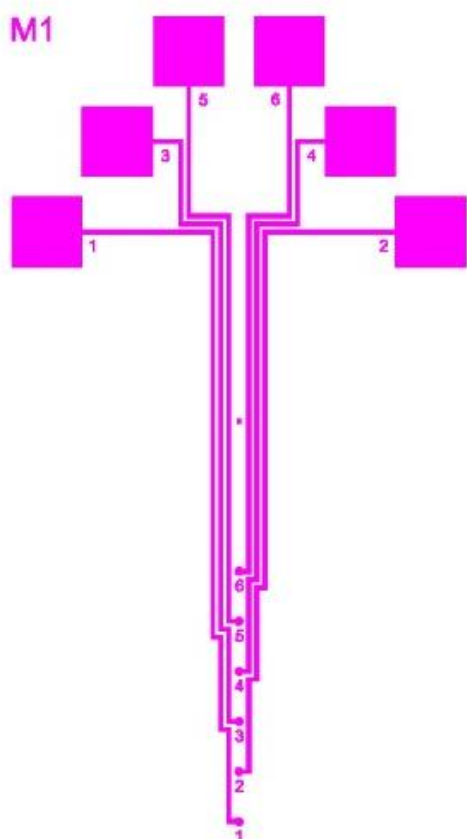
Na Figura 54 são apresentados os layouts das máscaras desenvolvidas para os dispositivos finais, sendo: (a) Máscara para definir o material condutor do dispositivo, (b) Máscara para abertura do  $\text{SiO}_x + \text{SiO}_2$  da parte da frente da lâmina, (c) Máscara para remoção do óxido térmico e (d) Máscara para abertura do  $\text{SiO}_2$  da parte de trás da lâmina.

Através dos layouts da Figura 54, foram definidas as seguintes sequências de fabricação para os dispositivos da versão 6:

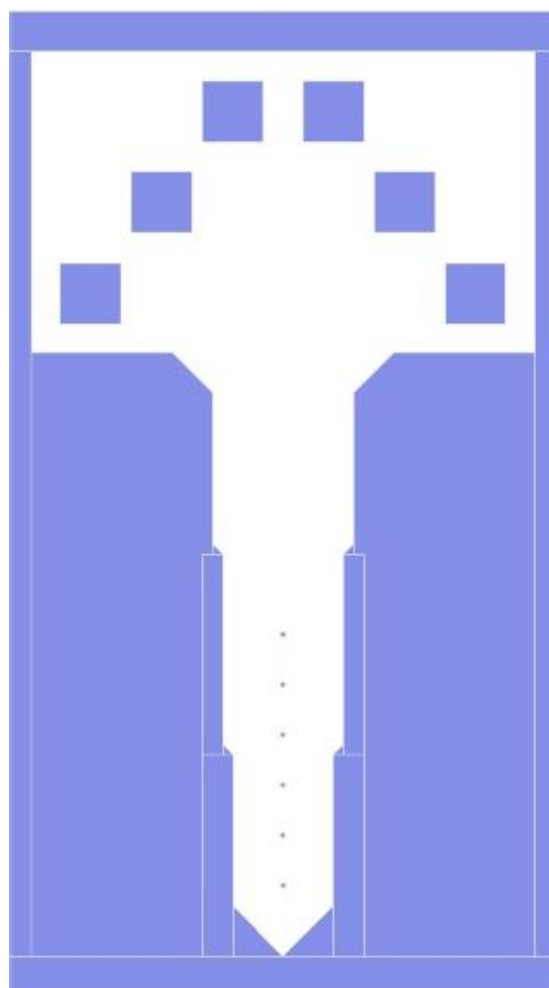
1. Clivagem e limpeza da lâmina de silício;
2. Oxidação térmica;
3. Deposição de titânio e cobre;
4. Deposição de fotorresiste e litografia do resiste, layout (a);
5. Eletrodeposição de ouro sobre o cobre;
6. Litografia do cobre e titânio, com o ouro de máscara;
7. Deposição de  $\text{SiO}_x$ ;
8. Litografia do  $\text{SiO}_x$  e do  $\text{SiO}_2$  para abertura dos contatos e eletrodos, layout (b) e (c);
9. Corrosão por plasma do silício utilizando o resiste como máscara, layout (c);

10. Litografia do  $\text{SiO}_2$ , nas costas da amostra e corrosão por plasma das costas da lâmina utilizando o resiste como máscara, layout (d);

Após a etapa de corrosão dos dispositivos, eles são descolados de uma base de vidro, passam por uma limpeza simples com acetona e álcool, e são fixados em uma placa de circuito impresso.



(a)



(b)

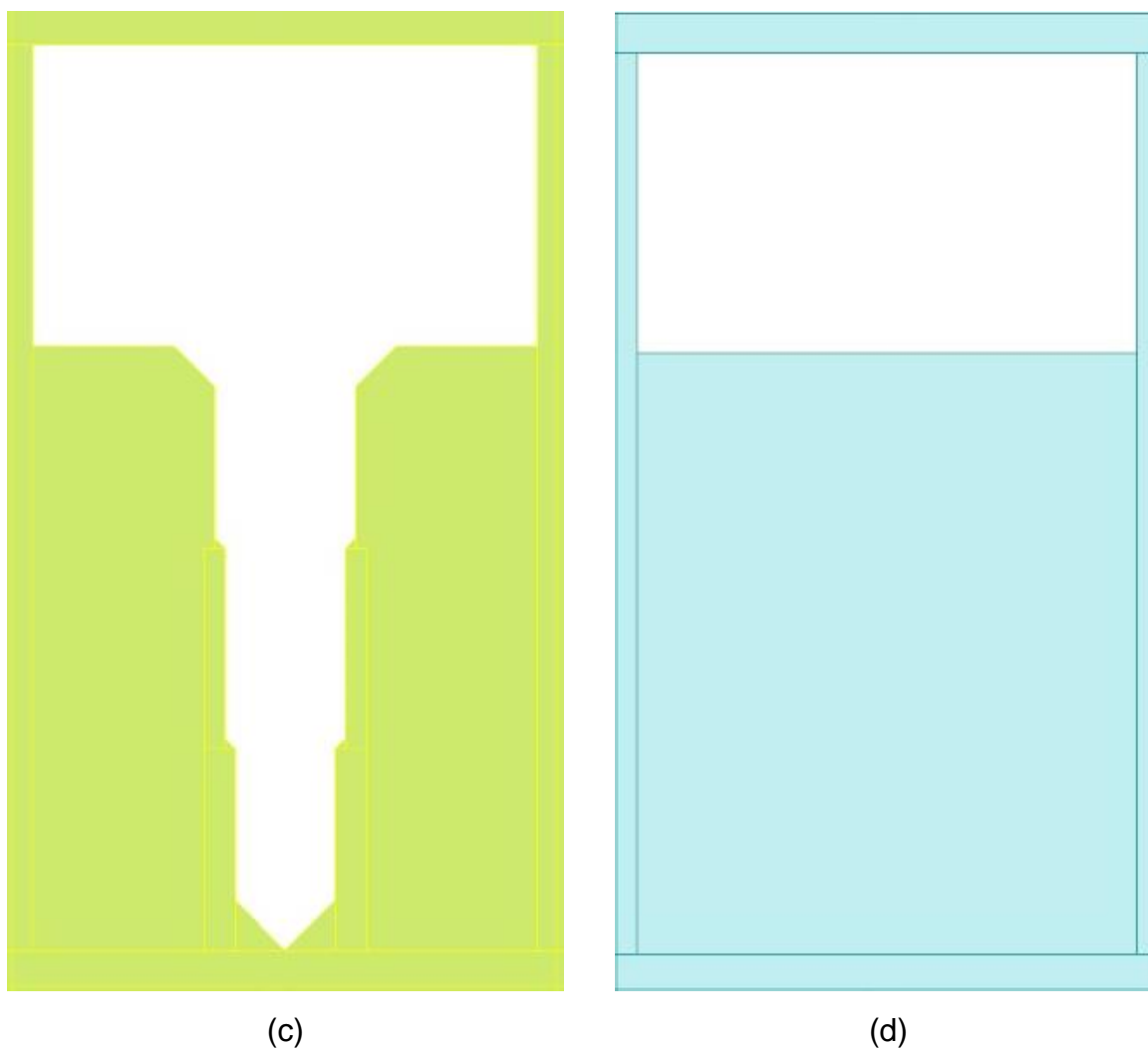


Figura 54 - Versão 6 - Máscaras dos dispositivos M1

### 5.6.1 Fabricação dos dispositivos Finais (versão 6)

Na fabricação dos dispositivos finais, as etapas de clivagem, limpeza e oxidação térmica, permanecem com os mesmos parâmetros descritos nas versões anteriores. No entanto, os dispositivos desta versão utilizam titânio, cobre e ouro, nas trilhas, ilhas e eletrodos.

O titânio serve como promotor de aderência do cobre e o cobre serve como semente para a eletrodeposição de ouro. Os filmes de titânio e cobre foram depositados por *sputtering*, com os seguintes parâmetros de deposição:

Titânio: Fluxo de argônio de 10 sccm, potência do plasma 100W, pressão 2 mTorr, tempo de 60 segundos.

Cobre: Fluxo de argônio de 10 sccm, potência do plasma 70W, pressão 2 mTorr, tempo de 20 minutos.

A soma dos dois metais depositados resultou em uma espessura de 400 nm.

Na etapa de eletrodeposição de ouro, foi depositado o filme de fotorresiste sobre o cobre e foi feita a fotolitografia no resiste, deixando a geometria desejada expostas para solução de Au.

No processo de eletrodeposição, foi utilizada uma solução comercial de ouro (ELC 5390) a uma temperatura de 47°C, a amostra foi fixada no catodo através de uma presilha, parte do resiste foi removido para garantir o contato e foi utilizado um ânodo de titânio no processo. Foi utilizada uma densidade de corrente de aproximadamente 0,5 A/dm<sup>2</sup>, por 10 minutos. Com estes parâmetros foi possível a eletrodeposição de 350 nm de ouro sobre o cobre.

A Figura 55 apresenta os dispositivos após o processo de eletrodeposição, sendo que, o dispositivo da figura (a) passou por um tratamento térmico no *hotplate* a uma temperatura de aproximadamente 200°C por 10 minutos visando melhorar a aderência e a uniformidade do ouro eletrodepositado sobre o cobre. O dispositivo da figura (b), não passou pelo tratamento térmico.

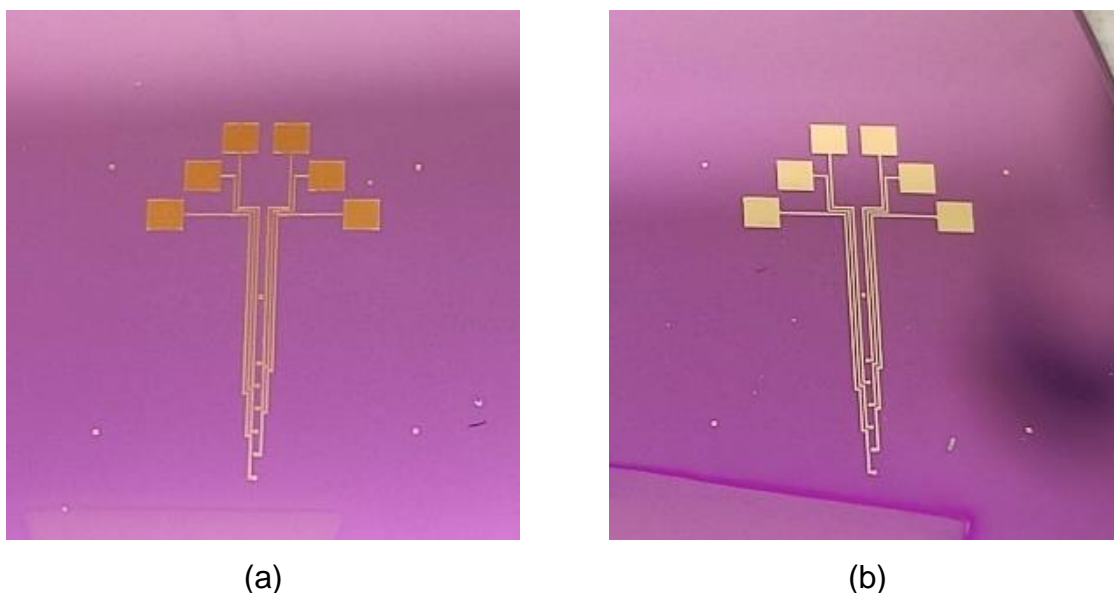


Figura 55 - Dispositivos após a eletrodeposição de ouro. (a) Amostra após tratamento térmico a 200°C por 10 minutos. (b) Amostra sem tratamento térmico.

Para cobrir as trilhas metálicas foi depositado, por *sputtering*, o filme de óxido de silício ( $\text{SiO}_x$ ), com os seguintes parâmetros: 40 sccm de argônio; 60 sccm de oxigênio; potência de 150W; pressão de 2 mTorr; por 60 minutos.

Com a máscara (b) da Figura 54 foi realizada a abertura dos contatos e eletrodos com solução de HF. Foi aplicado o fotorresiste AZ 9260, que suporta corrosão por plasma, o resiste foi fotolitografado utilizando o layout (c), essa máscara serve de proteção para a remoção do  $\text{SiO}_2$ , em solução de HF, e serve também de proteção para a corrosão por plasma da frente da amostra.

A Figura 56 apresenta os dispositivos após a abertura dos filmes de óxidos, deixando apenas o silício exposto para a corrosão.

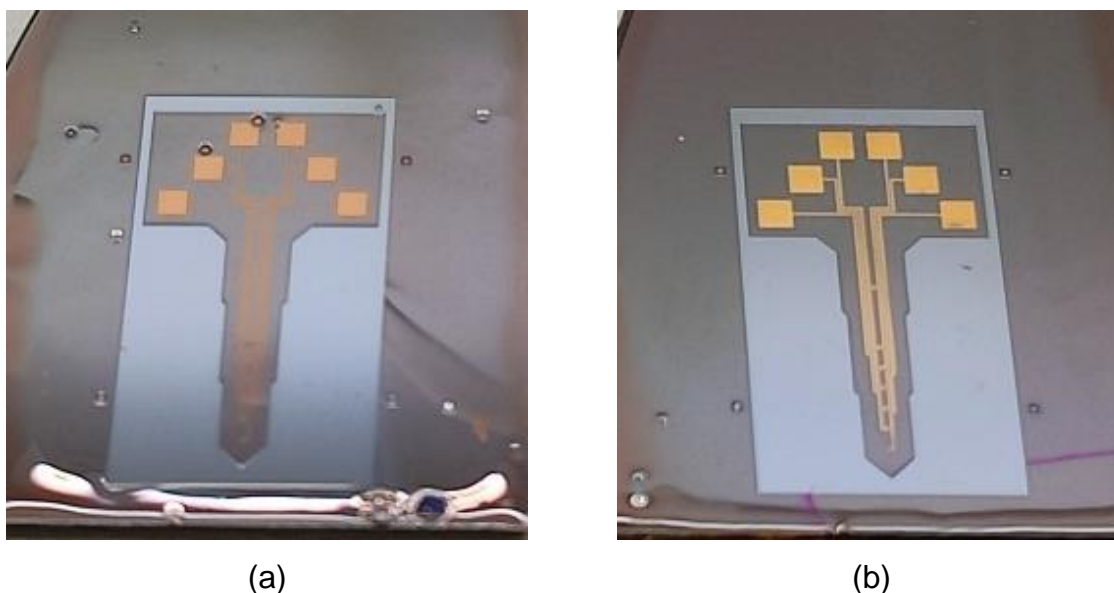


Figura 56 - Dispositivos com silício exposto e protegidos, com fotorresiste AZ 9260, para a corrosão por plasma. (a) Dispositivo com tratamento térmico. (b) Dispositivos sem tratamento térmico.

O dispositivo foi submetido a corrosão da frente por plasma com os seguintes parâmetros: Fluxo de  $\text{SF}_6$  de 100 sccm, pressão de 68 mTorr, potência de 100 W. O processo de corrosão da frente foi de 100 minutos, com uma taxa de corrosão de  $1\mu\text{m}$  por minuto. A Figura 57 (a) apresenta os dispositivos após o processo de corrosão, na figura a amostra já passou pelo processo de limpeza em acetona e em álcool.

Após a corrosão, face da frente é protegida com uma cera e fixada em um vidro. O vidro permite expor as costas da lâmina ao plasma, enquanto protege a frente dos dispositivos e ajuda no manuseio e nos processos de deposição de resiste.



Com a amostra fixada na lâmina de vidro, é aplicado o fotorresiste AZ 9260 nas costas da lâmina e fotolitografia para abertura do  $\text{SiO}_2$  da parte de trás da lâmina (conforme o *layout* da Figura 54 (d)). Esse resiste serve de máscara para remoção do  $\text{SiO}_x$  e para proteção durante o processo de corrosão por plasma. Os parâmetros para corrosão das costas da lâmina são os mesmos que os para corrosão da frente das amostras. A Figura 57 (b, c e d) apresentam a evolução durante o processo de corrosão das costas da amostra.

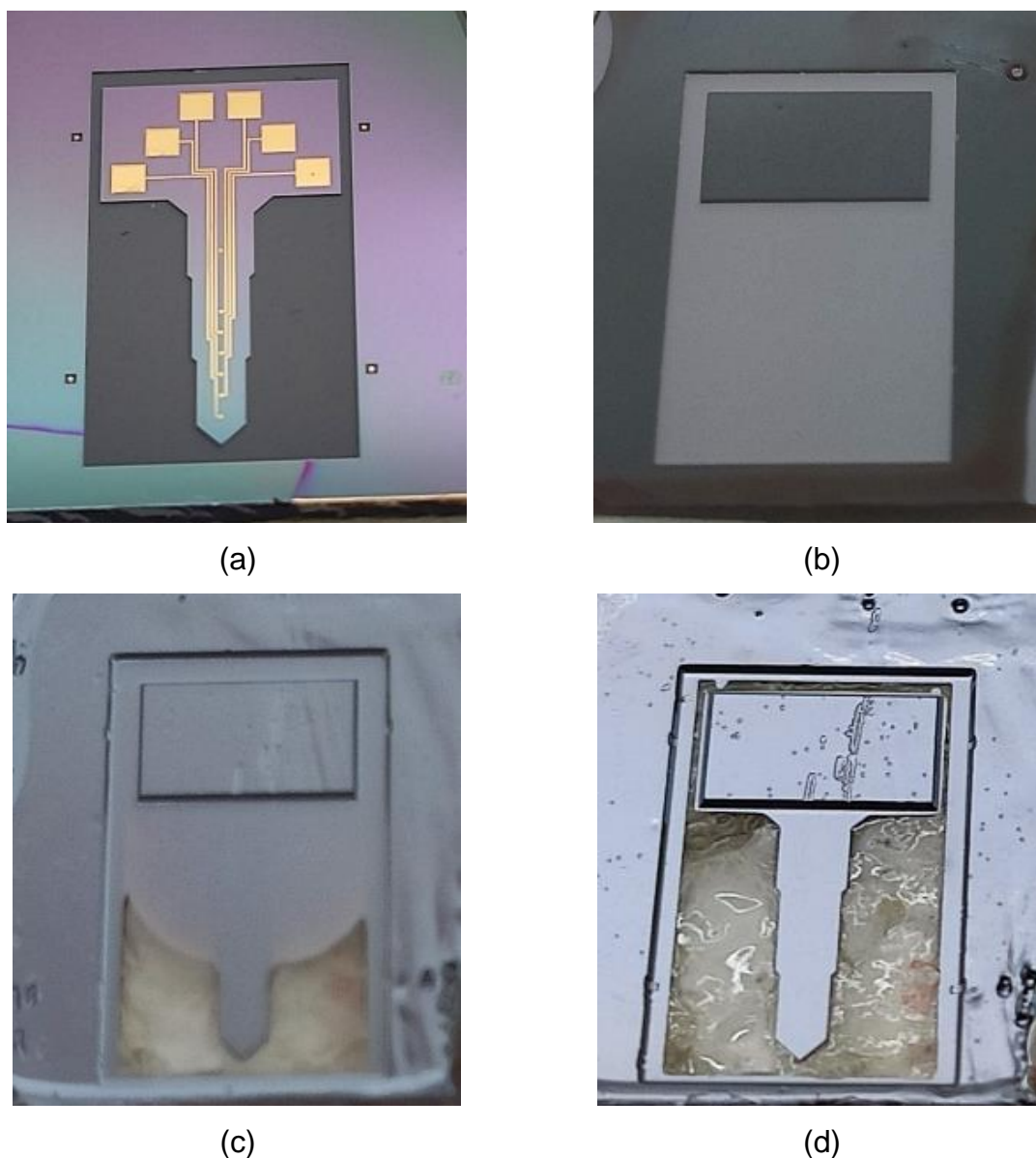


Figura 57 – Dispositivos durante o processo de corrosão por plasma. (a) Corrosão da frente da amostra após 100 minutos de processo. (b) Corrosão das costas da amostra, após 100 minutos de processo. (c) Corrosão das costas da amostra, após 280 minutos de processo de corrosão, (faltando

aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de silício para finalização). (d) Dispositivo após o processo total de corrosão das costas, 300 minutos.

É possível observar na Figura 57 (c), que o filme de resiste foi completamente removido, juntamente com o filme de  $\text{SiO}_x$ , dando início a corrosão do silício. Neste caso não há problemas significativos, pois o importante é que a espessura da ponta da agulha esteja com 100  $\mu\text{m}$ .

Com a finalização da corrosão por plasma, os dispositivos foram removidos da lâmina de vidro, por aquecimento de 80°C. Como os dispositivos saem destacados, sem a necessidade de clivar, o seu manuseio é mais delicado, sendo assim, eles passaram por um processo simples de limpeza com acetona e álcool, sem que houvesse aquecimento.

A Figura 58 mostra os dispositivos finais após os processos de fabricação. Na superfície das amostras é possível ver marcas escuras, devido a resíduos da cera, que não foram removidos totalmente por conta da limpeza simples.

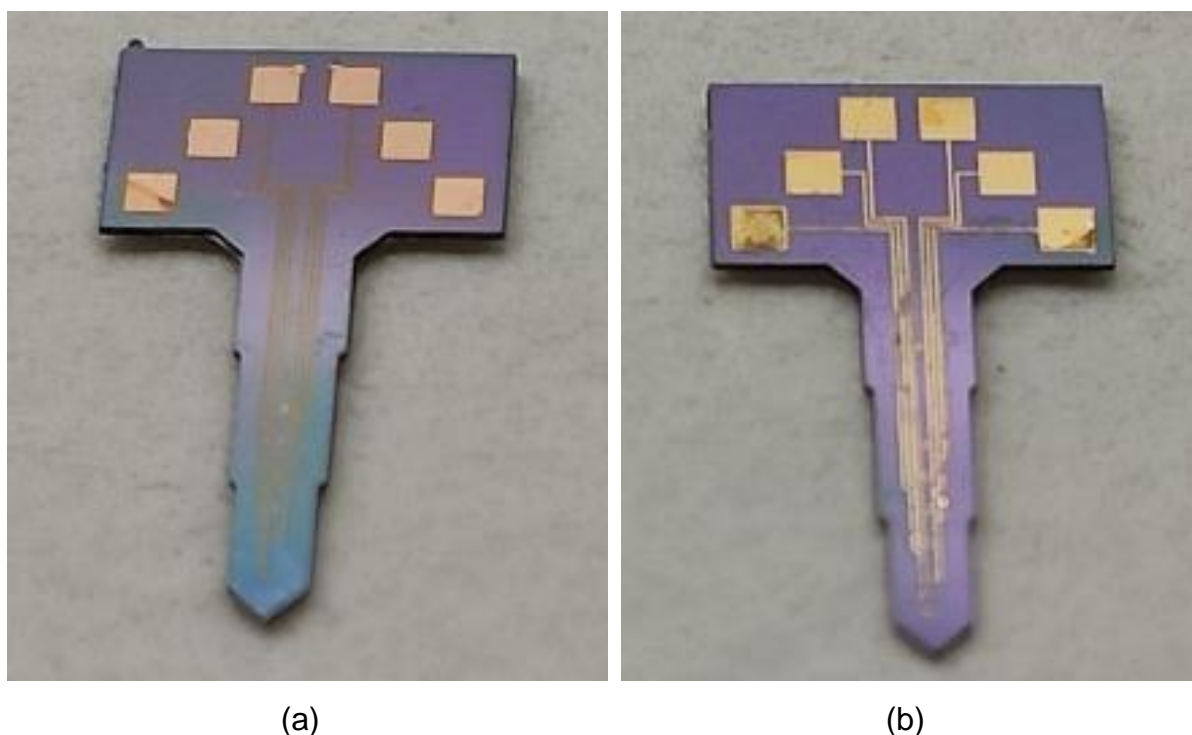


Figura 58 – Dispositivos após o processo de corrosão por plasma. (a) dispositivo com tratamento térmico. (b) dispositivo sem tratamento térmico.

Na Figura 59 é possível verificar em detalhes a geometria obtida na ponta do dispositivo. Note que, diferentemente do processo de corrosão em  $\text{KOH}$ , a corrosão



por plasma não deixa bordas do filme isolante suspensas nas extremidades do dispositivo.

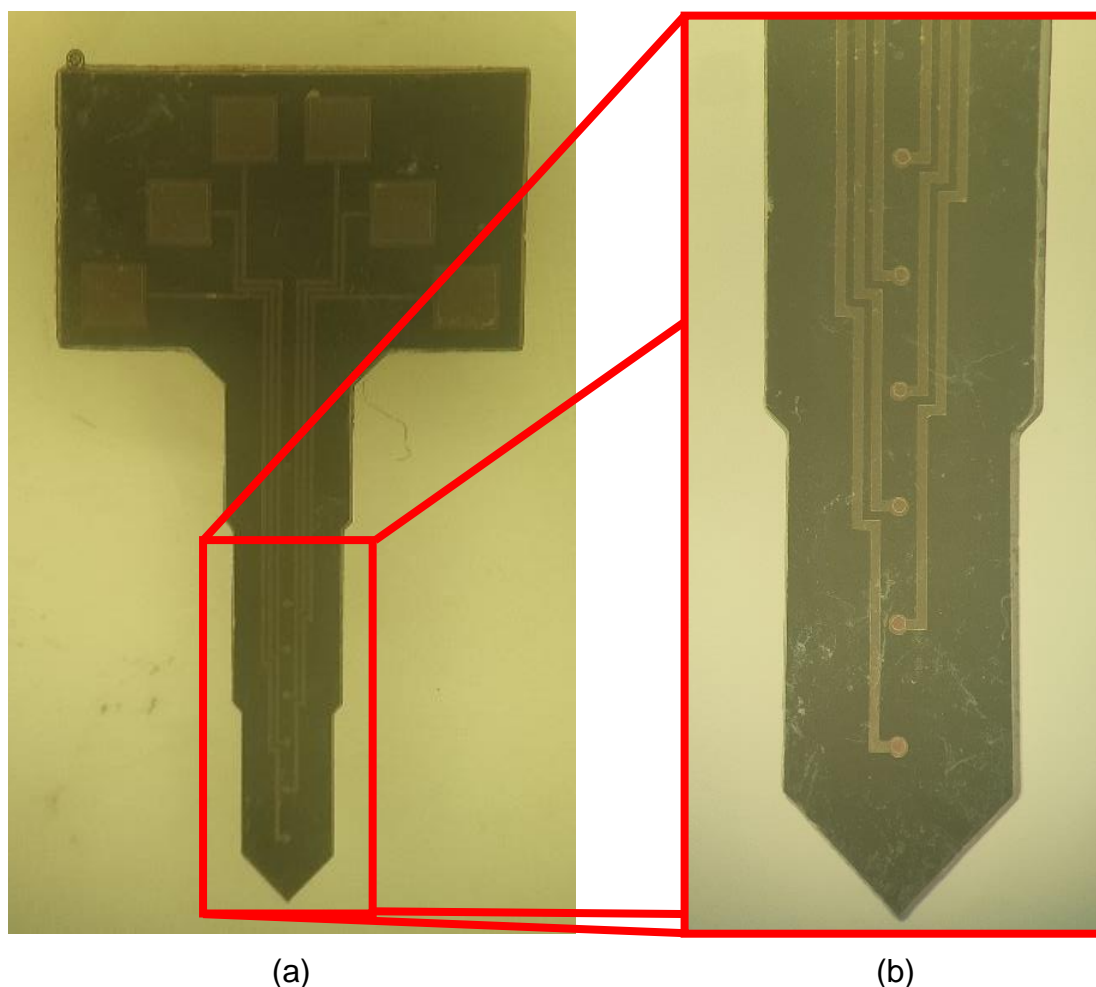


Figura 59 – Imagem de microscopia do dispositivo com tratamento térmico. (b) ampliação de (a).

Os dispositivos corroídos foram fixados na PCI com cola epóxi. Para a comunicação elétrica foram feitas duas microssoldas em cada *pad* de contato. Por se tratar de um dispositivo que foi obtido por métodos novos, foi necessário a redefinição dos parâmetros de microssoldagem sobre os *pads* de ouro.

A Figura 60 apresenta o dispositivo final que recebeu o tratamento térmico já com as microssoldas feitas. Este dispositivo apresentou uma melhor aderência das microssoldas sobre os *pads* de ouro.

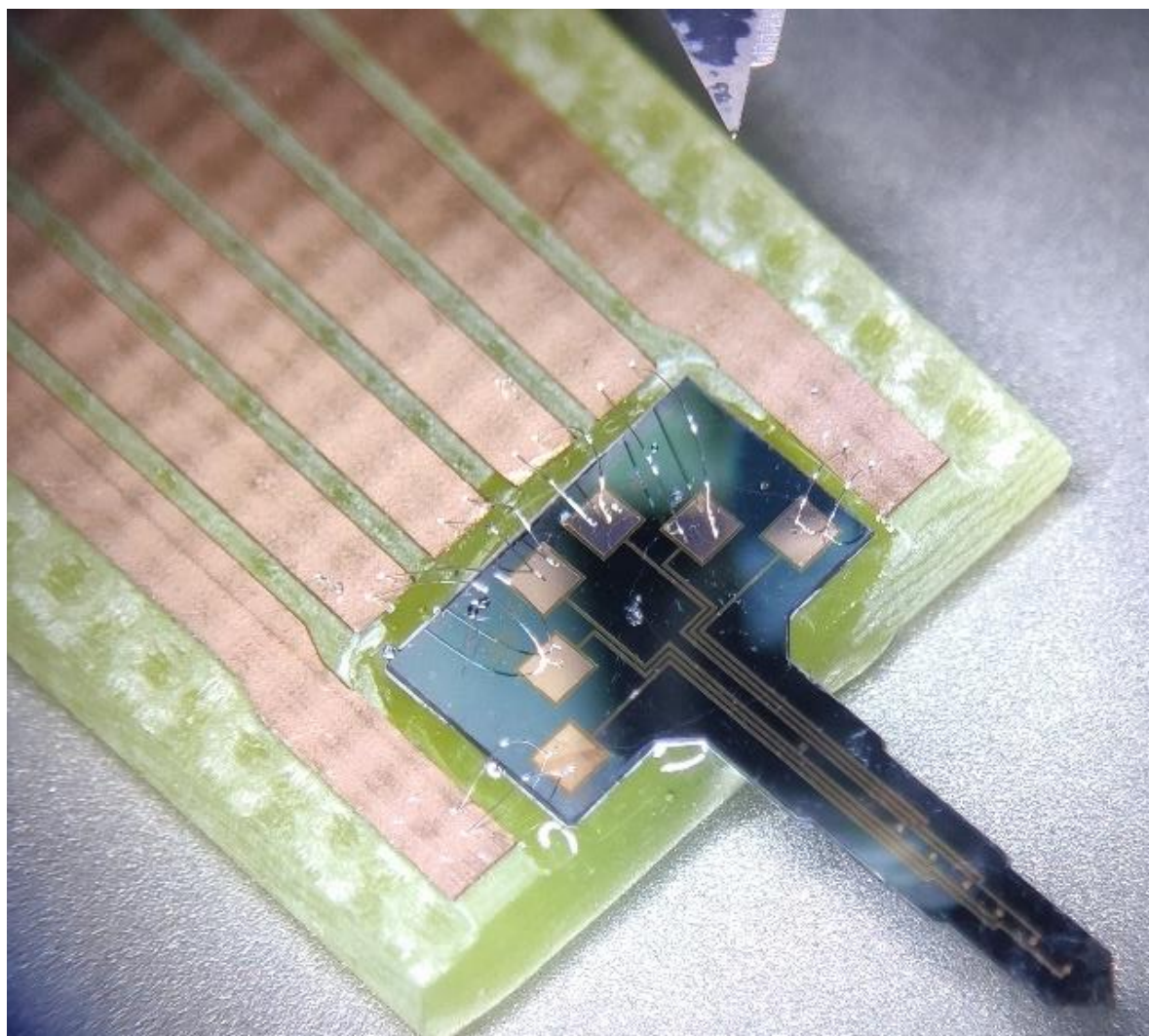


Figura 60 - Processo de fixação dos dispositivos na PCI e microsoldagem para comunicação elétrica.

Na Figura 61 é possível observar o filme de ouro ficou exposto na região dos microeletrodos, sendo delimitado pela camada de SiO<sub>x</sub>.

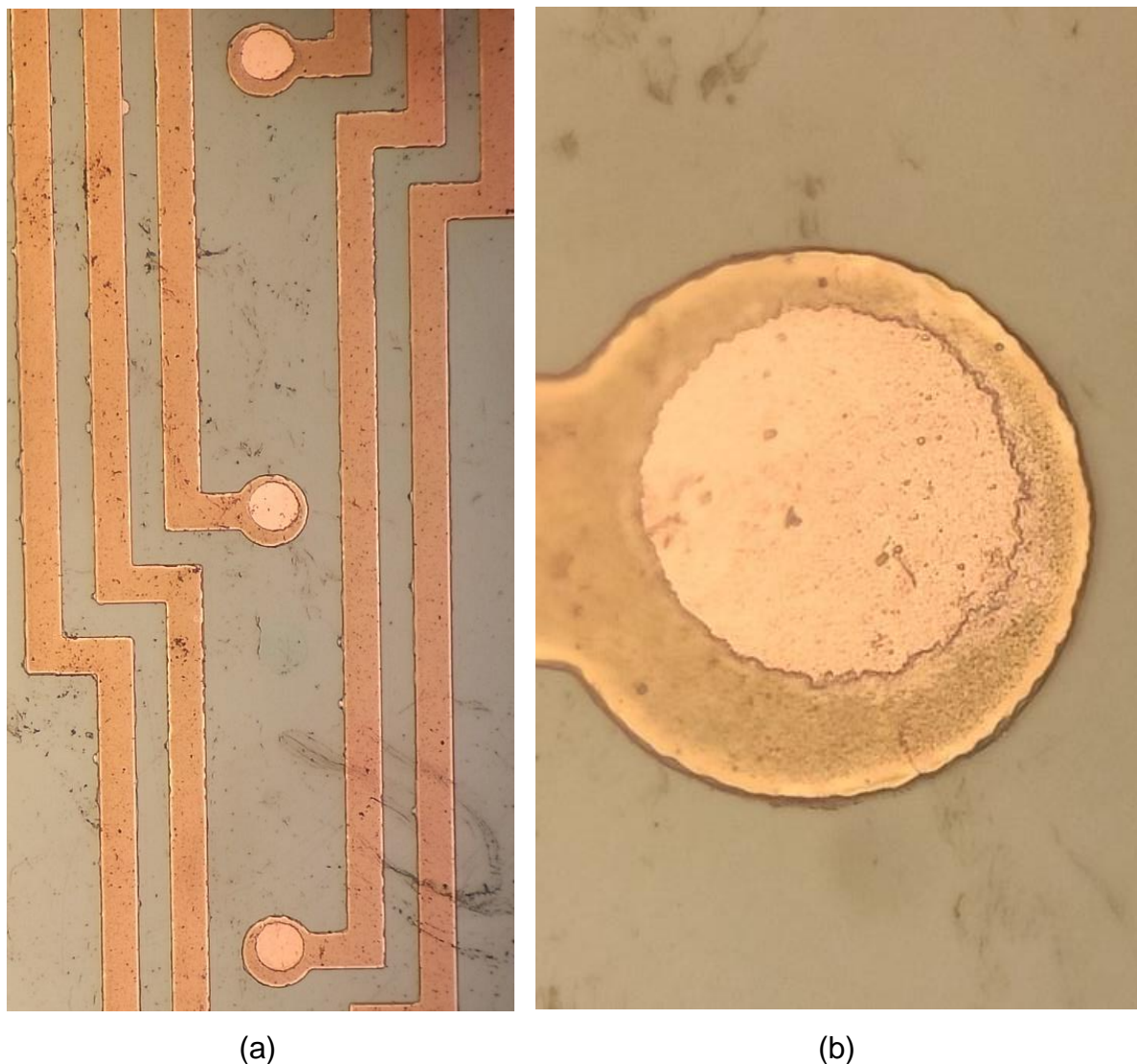


Figura 61 – Imagem de microscopia das trilhas e do eletrodo de ouro. (b) é a ampliação de (a).

As manchas escuras que podem ser observadas na Figura 61 (a), não são de defeitos no filme de SiOx. São na verdade resíduos da cera de fixação, que não foram removidos totalmente no processo de limpeza dos dispositivos.

Vemos, portanto, que do ponto de vista da microfabricação obtivemos dispositivos com formato de micro agulha, contendo 6 eletrodos cada e sem danos estruturais aparentes. Os resultados do comportamento eletroquímico dos eletrodos são apresentados a seguir.

## 6 RESULTADOS: COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS MICROAGULHAS

Neste trabalho foram fabricados dispositivos em 6 versões diferentes, nestas versões, foram definidos diferentes métodos e técnicas de fabricação, para a viabilizar a fabricação de microagulhas com eletrodos.

Foram apresentados os resultados de fabricação dos dispositivos em Metodologia. Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes e caracterizações eletroquímicas realizados nos dispositivos fabricados na última versão, versão 6.

A verificação do funcionamento dos eletrodos nas microagulhas finais fabricadas foi obtido através de medidas de voltametria cíclica em uma solução aquosa que contenha espécies eletroativas de comportamento eletroquímico conhecido. A espécie eletroativa mais utilizada para esse tipo de caracterização é o ferricianeto de potássio, o mesmo que foi utilizado antes (versão 1) para verificar o comportamento dos eletrodos em dispositivos onde a fabricação das microagulhas autossustentadas não chegou a ser concluída.

Neste processo a voltametria cíclica foi feita nos seis eletrodos, de cada amostra, que continham ouro na sua superfície, utilizando a solução de 40 mmol/L de  $K_3[Fe(CN)_6]$  em 0,1 mol/L de solução de KCl e variando a tensão em  $v = 50$  mV/s.

Nas Figura 62 e Figura 63 são mostrados os gráficos obtidos através do processo de voltametria cíclica de cada eletrodo de ouro. Neste estágio cada eletrodo é chamado de micro eletrodo de ouro ( $\mu$ E Au) e a numeração segue de acordo com a posição do eletrodo, ou seja, o  $\mu$ E Au1 é o eletrodo mais próximo da ponta da agulha, enquanto o  $\mu$ E Au6 é o eletrodo mais distante da ponta, ou melhor, o mais próximo da base do dispositivo.

Na Figura 62 são apresentadas as curvas dos dispositivos que não passaram pelo tratamento térmico. Neste gráfico é possível ver que os  $\mu$ E Au 2, 4, 5 e 6 apresentaram comportamento de microelétrodos enquanto os  $\mu$ E Au 1 e 3 não apresentaram este comportamento, embora isso não queira dizer que estes eletrodos não poderiam apresentar após o processo de modificação com óxido de irídio ( $IrO_x$ ). Desta amostra 4 dos 6 eletrodos apresentaram comportamento de microelétrodos, com a estabilização da corrente nas extremidades de redução e oxidação.



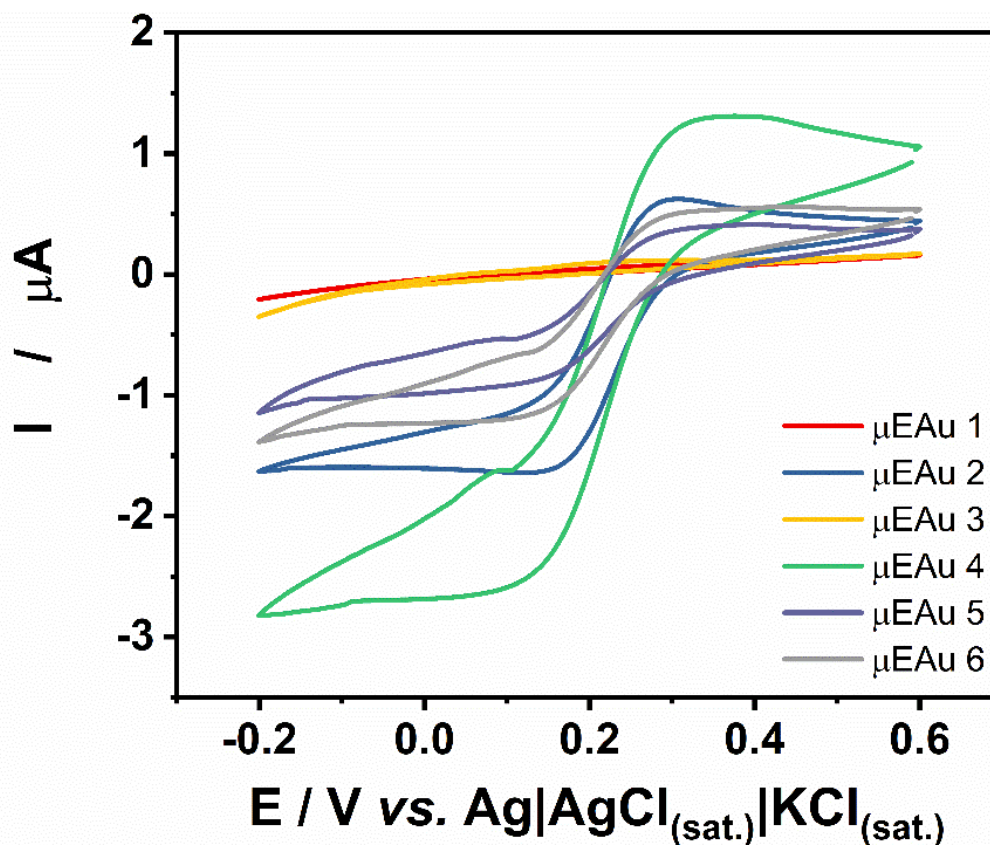


Figura 62 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro, que não passaram pelo tratamento térmico, presentes em solução aquosa de  $K_3[Fe(CN)_6]$  40 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Na Figura 63 são apresentadas as curvas dos dispositivos que passaram pelo tratamento térmico. Neste gráfico é possível ver que todos os eletrodos apresentaram comportamento de microelétrodos com a estabilização da corrente nas extremidades de redução e oxidação.

Com base nos gráficos apresentados é possível verificar a obtenção de microelétrodos através da eletrodeposição de ouro, processo que pode ou não, ser seguido de um tratamento térmico para melhorar a fixação do ouro. Porém, observamos que o tratamento térmico melhora o aproveitamento dos dispositivos.

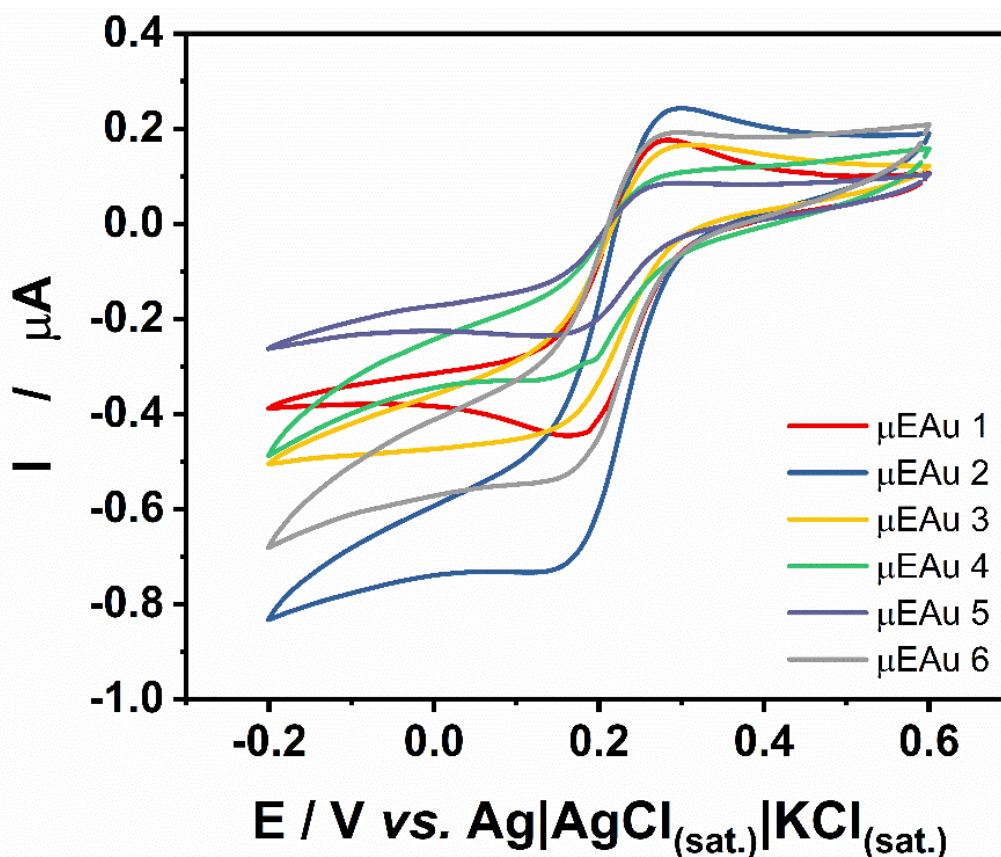


Figura 63 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro, que passaram pelo tratamento térmico, presentes em solução aquosa de  $K_3[Fe(CN)_6]$  40 mmol  $L^{-1}$  em KCl 0,1 mol  $L^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Uma etapa importante para os processos de eletrodeposição do filme de IrOx, que é o que torna o dispositivo sensível ao pH, é a verificação da presença de ouro na superfície dos eletrodos.

Para a verificação da presença de ouro na superfície dos microelétrodos, pode ser utilizada a voltametria cíclica em solução aquosa de  $H_2SO_4$  0,5 mol/L, variando a tensão em  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

Nas Figura 64 Figura 65 são mostrados os gráficos obtidos através da voltametria cíclica dos dispositivos em solução de ácido sulfúrico. Na Figura 64 são apresentados os dispositivos que não passaram pelo tratamento térmico e a Figura 65 são apresentados os dispositivos que passaram pelo tratamento térmico.

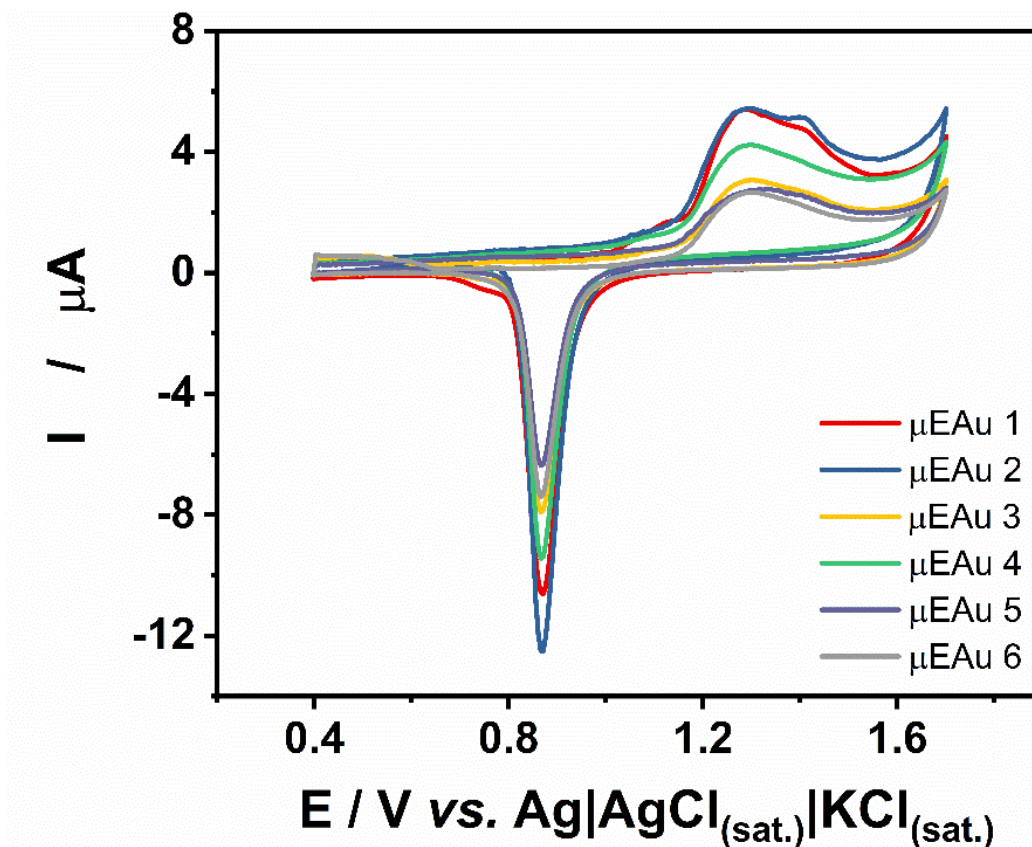


Figura 64 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro presentes na microagulha, sem tratamento térmico, em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nos 6 eletrodos de cada amostra foi detectado a presença de ouro na superfície dos dispositivos. Essa presença de ouro pode ser identificada através dos picos característicos na região de oxidação e redução, respectivamente apresentadas próximas as tensões ( $E_p = 1,5 \text{ V}$ ) e ( $E_p = 0,9 \text{ V}$ ). Pode se observar que o pico de redução é bem definido, o que indica a presença de ouro, no entanto, o pico de oxidação é mais largo, o que pode ser um indicativo da presença de outros metais na superfície dos eletrodos.

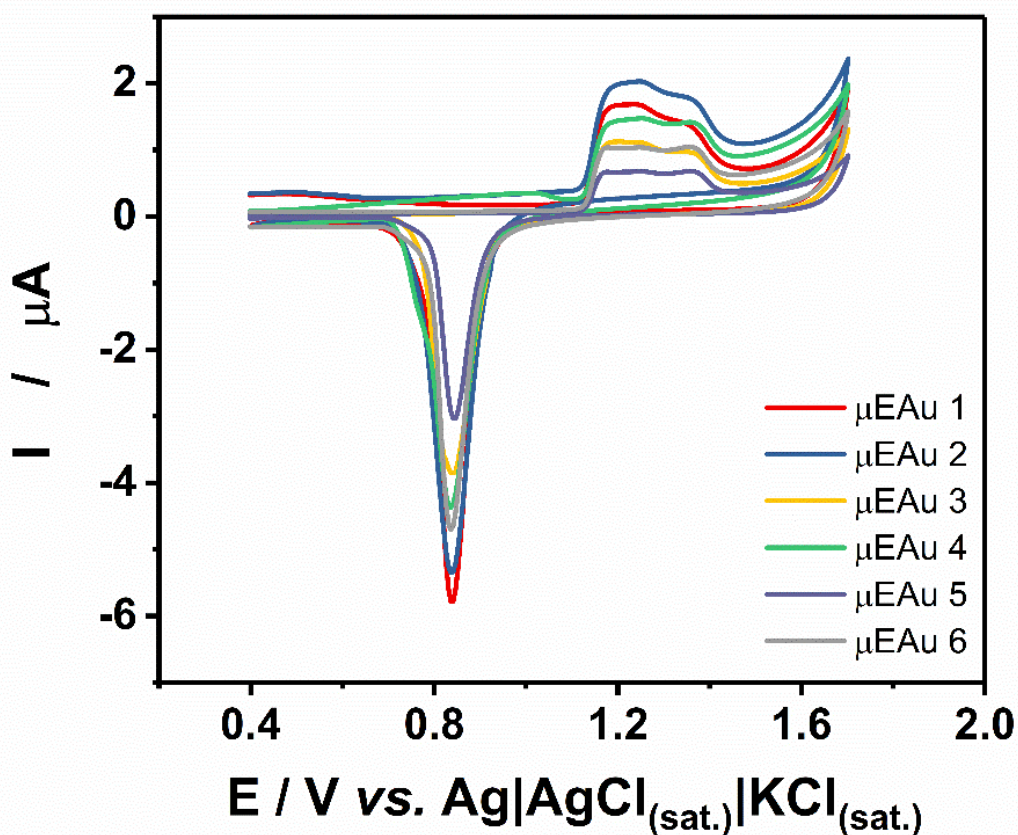


Figura 65 - Voltamogramas cíclicos registrados utilizando os microeletrodos de ouro presentes na microagulha, com tratamento térmico, em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a morfologia dos dispositivos na região dos eletrodos. Visualmente os filmes de  $\text{SiO}_x$  e de ouro não apresentam rugosidade, o que é um bom indicativo, conforme exposto na Figura 66. A imagem apresentada é do dispositivo que passou pelo tratamento térmico.

Com intuito de identificar os metais presentes na superfície dos eletrodos foram feitas medidas de espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS). Na Figura 66 são apresentados os pontos utilizados para a EDS, desconsiderando o ponto 3, que não foi utilizado.

Nas Figura 67 e Figura 68 são apresentados os gráficos de EDS nos pontos 1 e 2. Em ambos os gráficos é possível identificar os picos de ouro, cobre e titânio, conforme o esperado. Entretanto, outros picos, como o de cromo, estão presentes nos resultados. Isso pode ter sido causado por contaminação na câmara de deposição do equipamento de *sputtering* que é utilizado para deposição de outros materiais.



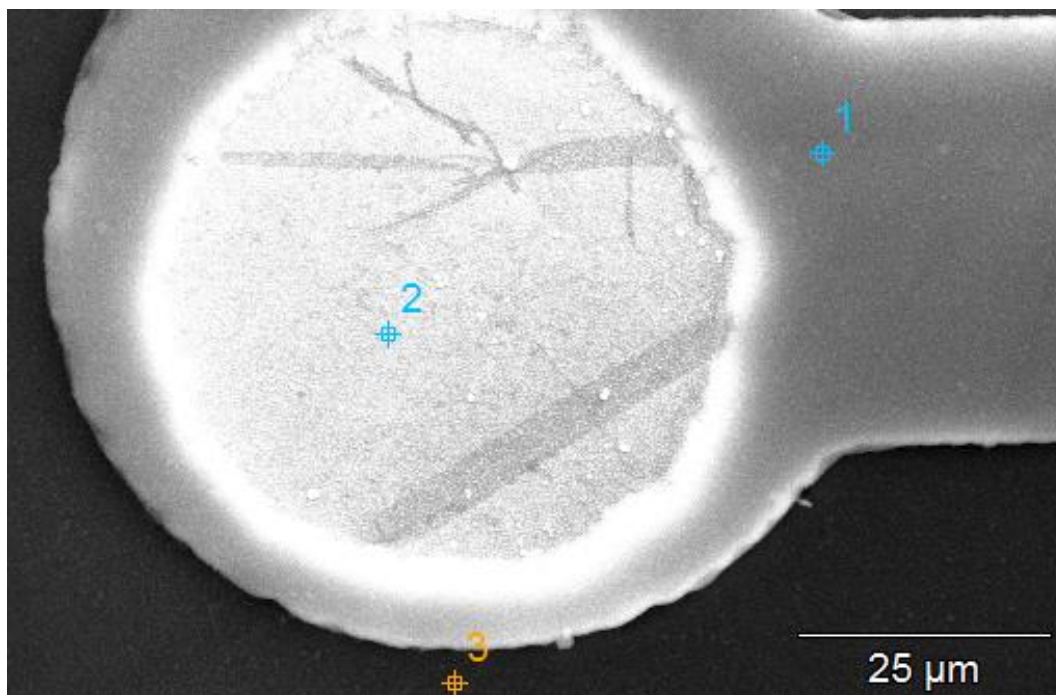


Figura 66 - Imagem de MEV de um microelétrodo que passou pelo tratamento térmico. Na imagem há a indicação dos pontos utilizados para fazer EDS, desconsiderando o ponto 3.

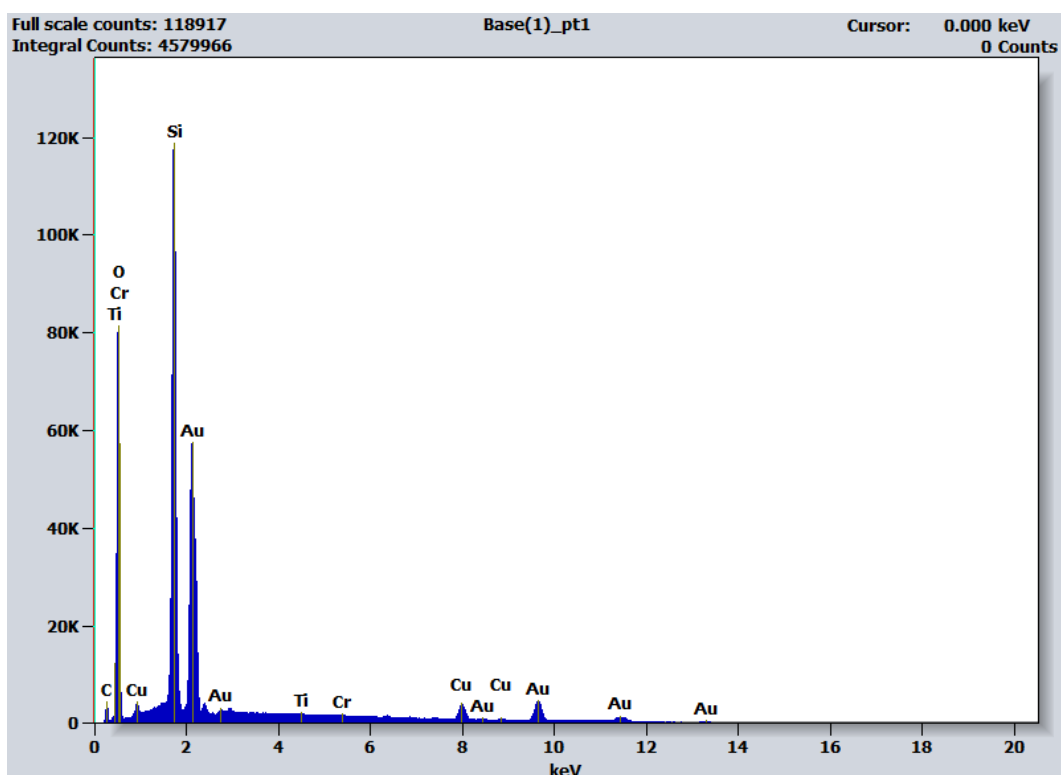


Figura 67 - Gráfico com os picos de energia obtido por espectroscopia de raio X por dispersão de energia, no ponto 1.

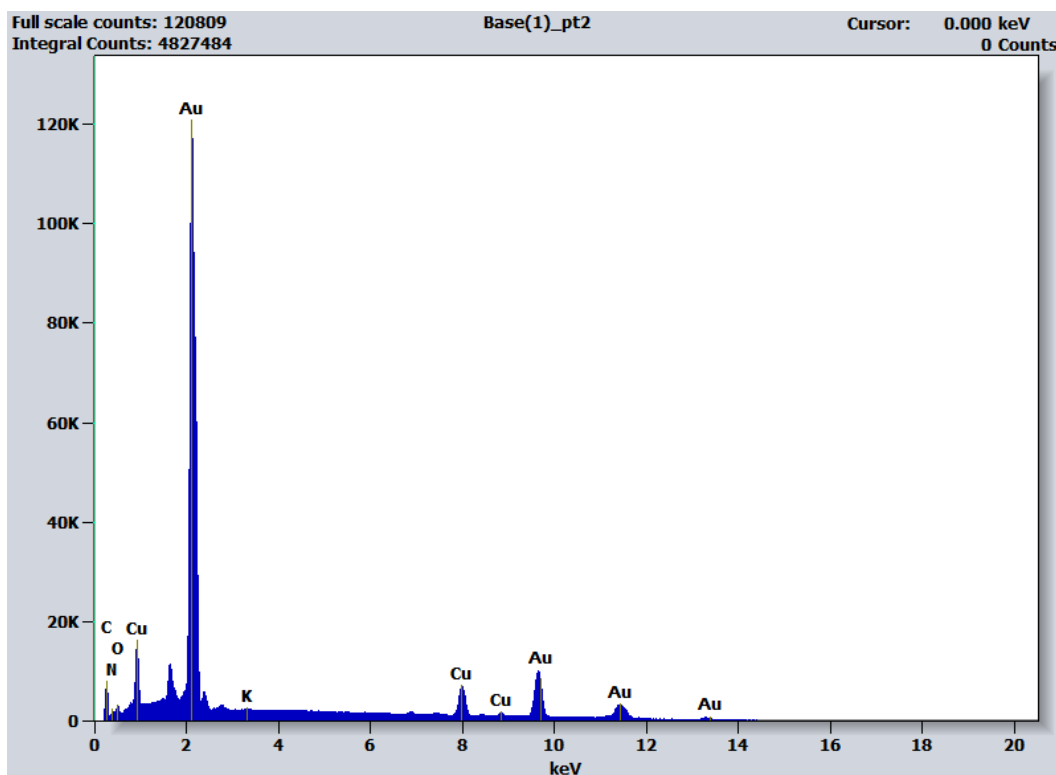


Figura 68 – Gráfico com os picos de energia obtido por espectroscopia de raio X por dispersão de energia, no ponto 2.

Vemos, portanto, que é possível confirmar a presença de ouro na superfície dos eletrodos, o que os qualifica para a deposição de IrOx para se tornarem sensíveis ao pH, o que no momento não foi feito devido a reformas que estão sendo realizadas no laboratório.

A Tabela 5 resume os resultados obtidos em cada versão que foi fabricada. Através desta tabela é possível verificar a evolução obtida em cada dispositivo e as particularidades de cada dispositivo quando comparado com as outras versões. A Tabela 5 está dividida em três colunas, sendo elas: versão, que vai de 1 a 6; imagem, que contém a imagem ou as imagens principais para identificar os dispositivos e resultados, que descreve os resultados principais obtidos através destes dispositivos.

Versão	Imagem	Resultados
1		<p>Na versão 1, foram fabricadas 3 microagulhas em um substrato de silício. Apenas a microagulha no centro da amostra se manteve autossustentada e todo o metal foi removido no processo de corrosão em solução de KOH.</p>
2		<p>Na versão 2 as máscaras foram modificadas para aproximar as microagulhas do centro do substrato, desse modo foi possível a obtenção de 3 microagulhas autossustentadas, porém os microeletrodos foram danificados no processo de corrosão em KOH.</p> <p>Para a validação dos sensores eletroquímicos os eletrodos foram submetidos a análises eletroquímica sem que houvesse a corrosão em KOH. Na análise eletroquímica foi observado o comportamento de microelétrodo e constatamos a presença de ouro na superfície dos eletrodos.</p> <p>Ainda nesta versão foi realizado um estudo dos materiais utilizados para fabricação.</p>

3		<p>Na versão 3 foi utilizado cromo como material condutor e definida uma receita diferente para deposição da camada de SiOxNy. Nesta versão foi realizada a eletrodeposição de ouro, no entanto, o filme de ouro se depositou na lateral das trilhas, confirmando que o filme de SiOxNy não estava protegendo as laterais das trilhas.</p>
4		<p>Na versão 4 foi utilizado o filme de SixNy para a proteção das trilhas, como alternativa para substituição do filme de SiOxNy. No entanto este filme apresentou uma camada muito fina (200 nm) e grande estresse mecânico, o que impossibilitou este filme a realizar a proteção das trilhas dos dispositivos</p>
5		<p>Na versão 5 foi utilizado SixNy para a proteção das costas do dispositivo durante a corrosão em KOH e SiOx para a proteção da frente dos dispositivos. Nesta versão os dispositivos foram destacadas através da corrosão da frente a plasma, usando o fotorresiste como máscara. Foi realizado o processo de eletrodeposição nos microeletrodos, porém o ouro não apresentou boa aderência sobre o cromo.</p>

<p>6 Final</p>		<p>Na versão 6 a camada de ouro foi eletrodepositada sobre uma camada de cobre. Este dispositivo foi corroído por plasma, tanto a frente, quanto as costas, utilizando fotorresiste como máscara de corrosão. Para isolar as trilhas metálicas foi utilizado o filme de SiOx. Através do processo de corrosão por plasma foi possível definir a geometria do dispositivo, sem que nem a microagulha, nem os eletrodos fossem danificados.</p> <p>Foi realizada a caracterização eletroquímica dos dispositivos e foi possível verificar o comportamento de microelétrodo nos 6 eletrodos dos dispositivos. Por análise eletroquímica e por EDS foi constatado a presença de ouro sobre os microeletrodos.</p>
--------------------	--	---

Tabela 5 - Resumo dos resultados obtidos nas 6 versões dos dispositivos

## 7 CONCLUSÃO

Através de métodos de fabricação da microeletrônica, em conjunto com as técnicas MEMS, foram fabricadas microagulhas de silício contendo 3 pares de microeletrodos integrados e funcionais. O trabalho focou no estabelecimento de uma sequência bem-sucedida de processos de fabricação e na caracterização eletroquímica dos dispositivos em laboratório. Testes *in vivo* não chegaram a ser realizados devido às limitações impostas pela epidemia de Covid-19, que afetou quase 2 anos deste projeto e comprometeu grandemente o trabalho experimental. Ensaios puramente exploratórios mostraram a resistência mecânica das microagulhas, que preservam sua integridade estrutural e elétrica após múltiplas introduções em tecido animal, mas não foi possível um estudo quantitativo sistemático e por isso não foram incluídos aqui.

Como vimos o trabalho envolveu uma longa série de testes, envolvendo 5 diferentes versões dos dispositivos e da sequência de processos de fabricação, até chegar nos dispositivos finais. A cada nova versão, a sequência de processos foi sendo alterada seja modificando etapas, trocando materiais, incluindo novas técnicas de deposição e corrosão de materiais e inclusive, tirando proveito de técnicas recém-instalados em nossa Universidade, como é o caso da fotolitografia por escrita direta. Nesse sentido a descrição apresentada procurou mostrar e destacar as grandes dificuldades enfrentadas no desenvolvimento de um trabalho experimental deste tipo, que vale destacar, é totalmente original em âmbito nacional.

Do ponto de vista eletroquímico, a caracterização dos dispositivos envolveu medidas básicas de voltametria, que demonstram o funcionamento esperado dos microelétrodos. Mas novos estudos são necessários para verificar questões como reprodutividade, confiabilidade e usabilidade, bem como comparar as medidas com outras obtidas com sensores comerciais. Em particular é importante verificar a reprodutibilidades entre as medidas feitas nos diferentes pares de eletrodos numa mesma agulha. Isto permitiria verificar a possibilidade de realizar medidas eletroquímicas com resolução espacial e com isso explorar as vantagens deste tipo de sensores. Além disso é necessário promover a otimização dos dispositivos, seja através de ajustes no processo de fabricação aqui estabelecido ou da introdução de novos métodos de modificação da superfície dos eletrodos, como processos de



funcionalização bioquímica ou deposição de novos materiais específicos (como o grafeno).

Vemos, portanto, que o presente trabalho apresenta como principal contribuição o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de sensores eletroquímicos, no formato de microagulhas implantáveis, nas quais podem ser integrados um número variável de microelétrodos com desempenho eletroquímico satisfatório. A relevância disto é abrir as portas para uma nova gama de dispositivos que poderá ser fabricada a partir desta metodologia. Como exemplo, podemos mencionar o desenvolvimento de um dispositivo análogo ao apresentado aqui, baseado inteiramente na metodologia aqui desenvolvida, que já está em andamento no Laboratório de Microeletrônica, mas visando estudos *in vivo* de atividade cerebral. Esse estudo, desenvolvido em parceria com pesquisadores do Instituto de Química da USP, não precisará passar pela longa etapa de desenvolvimento das microagulhas (pois isso foi feito neste trabalho) e poderá focar nos aspectos eletroquímicos do estudo, sua relação com a atividade cerebral e nas adaptações necessárias para um trabalho de monitoramento *in vivo*.

## 8 BIBLIOGRAFIA

- [1] B. A. S. B. M. Koeppen, "Fisiologia," *Rio de Janeiro: Elsevier*, p. 2009.
- [2] H. J. Guyton, *Tratado de Fisiologia Médica*, Elsevier, 2006.
- [3] C. B. e. L. Bruniera, *O mecanismo de contração muscular durante o movimento humano*, Londrina, 2000.
- [4] S. B. e. D. W. E. Debold, *Effect of low pH on single skeletal muscle myosin mechanics and kinetics*, Burlington: *Physiol Cell Physiol*, 2008.
- [5] S. E. B. e. D. M. W. E. P. Debold, *Effect of low pH on single skeletal muscle myosin mechanics and kinetics*, *Am J Physiol Cell Physiol*, p. 7, 2008.
- [6] A. L. L. Lima, "Estudos de eletroquímica - Reações químicas e energia," *Curitiba-PR: Intersaberes*, 2020.
- [7] M. I. Lindinger, *Combating muscle fatigue: extracellular lactic acidosis and catecholamines*, Guelph, 2007.
- [8] H. Y. e. M. V. B. J. Z. N. R. Stradiotto, "Braz. Chem. Soc.," 2003.
- [9] D. L. e. M. Bertotti, *SENSORES ELETROQUÍMICOS: CONSIDERAÇÕES SOBRE MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO E APLICAÇÕES NO MONITORAMENTO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM AMBIENTES MICROSCÓPICOS*, São Paulo: *Quim. Nova.*, 2006.
- [10] E. B. e. Y. Qin, *Electrochemical Sensors*, Beijing: *Anal. Chem.*, 2006.
- [11] D. A. G. E. e. R. A. A. C. R. W. Murray, "Chemically Modified Electrodes," *Molecular Design, Anal. Chem.*, 1987.
- [12] H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.* 86, 135–189., 1988.
- [13] R. Durst, *Chem Pure Appl. Chem.* 69, 1997.
- [14] K.-H. K. e. A. B. B. P. Kumar, "Biosens.," *Bioelectron.* 70, 469–481, 2015.
- [15] V. G. e. Z. V. M. Stoytcheva, "Curr. Anal. Chem. 12 (1), 37–42.," 2015.
- [16] N. B. e. M. S. A.-N. Kawde, "RSC Adv. 6 (94), 91325–91340," 2016.
- [17] C. V. D. H. E. I. e. V. J. E. S. B. Silwana, "Sci. Heal. Part A 51 (14), 1233–1247," 2016.



- [18] S. C. V. S. D. M. e. G. P. F. Arduini, "How cutting-edge technologies impact the design of electrochemical," *Roma: Elsevier*, 2017.
- [19] L. S. R. e. H. M. V. M. S. G. M. S. Alves, "Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes," *A review, Portugal: Elsevier*, 2017.
- [20] N. S. J. M. D.-C. e. M. E. C. Ariño, "Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes.," *A review, Barcelona: Elsevier*, 2017.
- [21] V. V. K. C. K. e. K. S. K. J. N. Tiwari, "Engineered Carbon-Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules," *Ulsan: ACS NANO*, 2016.
- [22] E. H. S. e. S. O. K. M. Labib, "Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules," *Toronto: Chemical Reviews*, 2016.
- [23] L. W. e. H. D. F. Xiao, "Nanomaterial based electrochemical sensors for in vitro detection of small molecule metabolites," *Wuhan : Elsevier*, 2016.
- [24] A. H. e. S. A. R. E. Özel, "Recent Developments in Electrochemical Sensors for the Detection of Neurotransmitters for Applications in Biomedicine," *New York : Analytical Letters*, 2015.
- [25] P. M. V. F. C. M. P. e. F. S. J. A. Ribeiro, "Electrochemical sensors and biosensors for determination of catecholamine neurotransmitters," *A review, Porto: Elsevier*, 2016.
- [26] H. H. S. W. e. S. H. X. Dang, "Nanomaterials-based electrochemical sensors for nitric oxide," 2015.
- [27] N. S. L.-P. X. L. S. C. L. S. Z. Y. L. e. X. Z. T. Xu, "Superwetable Electrochemical Biosensor toward Detection of Cancer Biomarkers," *Beijing: ACS Sensors*, 2014.
- [28] J.-L. C. K. S. e. J.-M. Z. N. Thiyagarajan, "Electrochem. commun. 38, 86–90," 2014.
- [29] H. M. Mohamed, *TrAC Trends Anal. Chem.* 82, 1–11, 2016.
- [30] P. K. e. I. M. S. M. D. Steinberg, "System Architectures in Wearable Electrochemical Sensors," 2016.
- [31] J. R. W. e. J. Wang, *Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*, San Diego, 2012.

- [32] K. R. P. C. S. S. H. P. V. E. Y. G.-O. A. H.-R. M. J. B.-G. P. D. M. e. M. B. A. S. Lima, "In-vivo electrochemical monitoring of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production induced by root-inoculated endophytic bacteria in *Agave tequilana* leaves," *São Paulo: Elsevier*, 2018.
- [33] R. B.-F. A. S. L. C. A. T. I. M. L. E. S. N. e. M. B. C. S. Santos, "Monitoring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inside *Aspergillus fumigatus* with an Integrated Microelectrode: The Role of Peroxiredoxin Protein Prx1," *São Paulo: Analytical Chemistry*, 2018.
- [34] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and nanotechnology - Volume III*, CRC Press, 2011.
- [35] K. W. Nadim Maluf, *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, Norwood, MA: Artech House, Inc., 2004.
- [36] F. W. K. D. W. e. E. Y. John P. Seymour, "State-of-the-art MEMS and microsystem tools for brain research," REVIEW ARTICLE, 2017.
- [37] C. B. R. O. P. F. Birthe Rubehn, "A MEMS-based flexible multichannel," *JOURNAL OF NEURAL ENGINEERING*, p. 11, 2009.
- [38] J. P. K. J. G. B. Jorg Scholvin, "Close-Packed Silicon Microelectrodes for Scalable Spatially Oversampled Neural Recording," *IEEE*, 2016.
- [39] J. G. M. Y. H. J. Tae-il Kim, "Injectable, Cellular-Scale Optoelectronics with Applications Wireless Optogenetics," *Science AAAS*, 2013.
- [40] E. S. M. I. I.-J. C. E.-S. Y. Fan Wu, "An implantable neural probe with monolithically integrated dielectric waveguide and recording electrodes for optogenetics applications," *JOURNAL OF NEURAL ENGINEERING*, p. 10, 2013.
- [41] P. J. R. a. R. A. Normann, "Chronic Intracortical Microstimulation (ICMS) of Cat Sensory Cortex Using the Utah Intracortical Electrode Array," *IEEE*, 1999.
- [42] K. Kampasi, "FIBERLESS MULTICOLOR OPTOELECTRODES USING INJECTION LASER DIODES AND GRADIENT-INDEX LENS COUPLED OPTICAL WAVEGUIDES," *IEEE*, 2015.
- [43] M. Schwaerzle, "ULTRACOMPACT OPTRODE WITH INTEGRATED LASER DIODE CHIPS AND SU-8 WAVEGUIDES FOR OPTOGENETIC APPLICATIONS," *IEEE*, 2013.
- [44] M. Bariatto, "A SIMPLE SILICON BASED NITRIC OXIDE SENSOR," p. 5.

- [45] M. B. A. F. Fernando Luis de Almeida, "SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM CATETER: MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO.," p. 1.
- [46] K. Yamanaka, Anodically Electrodeposited Iridium Oxide films (AEIROF) from Alkaline for Electrochromic Display Devices, *Japanese Journal of Applied Physics*, p. 6, 1989.
- [47] S. A. M. Marzouk, Improved Electrodeposited Iridium Oxide pH Sensor Fabricated on Etched Titanium Substrates, *Anal. Chem.* , p. 9, 2003.
- [48] D. A. e. J. L. H. Westerblad, "Muscle Fatigue: Lactic Acid or Inorganic Phosphate the Major Cause," *Australia*, 2006.
- [49] E. Debold, Recent insights into muscle fatigue at the cross-bridge level, Amherst: *Frontiers in Physiology*, 2012.
- [50] K. W. N. Maluf, "An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering, Norwood," *MA: Artech House*, 2004.
- [51] G. R. e. M. N. P. C. M. I. Alayo, MEMS-based incandescent microlamps for integrated optics applications, *Journal of Optics*, 2008.
- [52] M. I. A. CHÁVEZ, DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE SiO<sub>2</sub>, São Paulo, 1996.
- [53] M. I. A. CHÁVEZ, ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, São Paulo, 2000.
- [54] B. A. S. B. M. Koeppen, *Fisiologia*, Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.
- [55] H. Y. e. M. V. B. J. Z. N. R. Stradiotto, *Braz. Chem. Soc.*, 2003.
- [56] A. G. E. e. R. A. A. C. R. W. Murray, *Durst, Chemically Modified Electrodes., Molecular Design, Anal. Chem.*, 1987.
- [57] K.-H. K. e. A. B. B. P. Kumar, *Biosens. Bioelectron.* 70, 469–481, 2015.
- [58] V. G. e. Z. V. M. Stoytcheva, *Curr. Anal. Chem.* 12 (1), 37–42, 2015.
- [59] N. B. e. M. S. A.-N. Kawde, *RSC Adv.* 6 (94), 91325–91340, 2016.
- [60] C. V. D. H. E. I. e. V. J. E. S. B. Silwana, *Sci. Heal. Part A* 51 (14), 1233–1247, 2016.
- [61] S. C. V. S. D. M. e. G. P. F. Arduini, *How cutting-edge technologies impact the design of electrochemical*, Roma: Elsevier , 2017.

- [62] L. S. R. e. H. M. V. M. S. G. M. S. Alves, Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review, Portugal: Elsevier , 2017.
- [63] N. S. J. M. D.-C. e. M. E. C. Ariño, Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review, Barcelona: Elsevier, 2017.
- [64] V. V. K. C. K. e. K. S. K. J. N. Tiwari, Engineered Carbon-Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules, Ulsan: ACS NANO, 2016.
- [65] E. H. S. e. S. O. K. M. Labib, Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules, Toronto: Chemical Reviews, 2016.
- [66] L. W. e. H. D. F. Xiao, Nanomaterial based electrochemical sensors for in vitro detection of small molecule metabolites, Wuhan : Elsevier, 2016.
- [67] A. H. e. S. A. R. E. Özel, , Recent Developments in Electrochemical Sensors for the Detection of Neurotransmitters for Applications in Biomedicine, New York : Analytical Letters, 2015.
- [68] P. M. V. F. C. M. P. e. F. S. J. A. Ribeiro, Electrochemical sensors and biosensors for determination of catecholamine neurotransmitters: A review, Porto: Elsevier , 2016.
- [69] H. H. S. W. e. S. H. X. Dang, Nanomaterials-based electrochemical sensors for nitric oxide, 2015.
- [70] N. S. L.-P. X. L. S. C. L. S. Z. Y. L. e. X. Z. T. Xu, Superwetable Electrochemical Biosensor toward Detection of Cancer Biomarkers, Beijing: ACS Sensors, 2014.
- [71] J.-L. C. K. S. e. J.-M. Z. N. Thiyagarajan, *Electrochem. commun.* 38, 86–90, 2014.
- [72] P. K. e. I. M. S. M. D. Steinberg, *System Architectures in Wearable Electrochemical Sensors*, 2016.
- [73] K. R. P. C. S. S. H. P. V. E. Y. G.-O. A. H.-R. M. J. B.-G. P. D. M. e. M. B. A. S. Lima, In-vivo electrochemical monitoring of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production induced by root-inoculated endophytic bacteria in *Agave tequilana* leaves, São Paulo: Elsevier , 2018.

- [74] R. B.-F. A. S. L. C. A. T. I. M. L. E. S. N. e. M. B. C. S. Santos, Monitoring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inside *Aspergillus fumigatus* with an Integrated Microelectrode: The Role of Peroxiredoxin Protein Prx1, São Paulo: Analytical Chemistry, 2018.
- [75] D. C. P. d. Souza, Estudo de Produção de Filmes de Oxinitreto de Silício (SiOxNy) pela Técnica de PECVD, São Paulo , 2003.
- [76] A. L. L. Lima, Estudos de eletroquímica - Reações químicas e energia, Curitiba-PR: Intersaberes, 2020.
- [77] D. A. e. J. L. H. Westerblad, Muscle Fatigue: Lactic Acid or Inorganic Phosphate the Major Cause?, Australia, 2006.
- [78] R. F. K. A. J. J. S. Marcelo Bariatto, "A SIMPLE SILICON BASED NITRIC OXIDE SENSOR".
- [79] C. B. R. O. P. F. Birthe Rubehn<sup>1</sup>, "A MEMS-based flexible multichannel," *Journal of Neural Engineering*, 2009.