

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

### ELEKTROCHEMICKÉ SENZOROVÉ POLE ELECTROCHEMICAL SENSOR ARRAY

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

BC. JAKUB ŠULC

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Ing. MARTIN ADÁMEK, Ph.D.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNÉ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor Mikroelektronika

Student: Ročník:

Bc. Jakub Šulc

ID: 33878 Akademický rok: 2008/2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

NÁZEV TÉMATU:

Elektrochemické senzorové pole

#### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

2

Seznamte se s mikroelektronickými technologiemi v oblasti elektrochemických senzorů. Prostudujte elektrochemické měřicí metody. Na základě získaných znalostí navrhněte, realizujte a otestujte ampérometrické senzorové pole a navrhněte základní elektronické bloky pro zpracování jejich výstupního signálu.

#### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Die pokynů vedoucího práce

9.2.2009 Termín zadání:

Vedoucí práce: Ing. Martin Adámek, Ph.D.

> prof. Ing. Vladislav Musil, CSc. Předseda oborové rady

#### UPOZORNÊNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práve třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si býť plně vědom násladků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

# Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

#### 1. Pan/paní

| Iméno a příjmení:          | Bc. Jakub Šulc                       |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Bytem:                     | Velké Meziříčí, Uhřínovská 4, 594 01 |
| Narozen/a (datum a místo): | 8.12. 1983, Třebíč                   |

(dále jen "autor")

а

#### 2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

(dále jen "nabyvatel")

#### Čl. 1 Specifikace školního díla

|            |                  |             |                  |                            |               |          | ~         |
|------------|------------------|-------------|------------------|----------------------------|---------------|----------|-----------|
| 1          | Dia dana Staran  | tata amalar |                  | 10 0 1 0 × 1 0 1 0 1 0 1 0 | 1 1: f: 1 X 1 | muían (I | VCVD).    |
|            | Preamelem        | ielo smioi  | ivv ie vv        | SOKOSKOISKA                | куаннкаст     | prace c  | VAKPE     |
| <b>.</b> . | I I Calliecterin | tete simet  | ., , , , , , , , | Sonobhoibha                | n , ann macht | prace    | , 2111 ). |

- □ disertační práce
- 🗷 diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako ......
   (dále jen VŠKP nebo dílo)

| Název VŠKP:             | Elektrochemické senzorové pole |
|-------------------------|--------------------------------|
| Vedoucí/ školitel VŠKP: | Ing. Martin Adámek, Ph.D.      |
| Ústav:                  | Ústav mikroelektroniky         |
| Datum obhajoby VŠKP:    | 8.6. 2009                      |

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

| × | tištěné formě      | _ | počet exemplářů 2 |
|---|--------------------|---|-------------------|
| × | elektronické formě | _ | počet exemplářů 2 |

- 2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
- 3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
- 4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

#### Článek 2 Udělení licenčního oprávnění

- 1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizovaní výpisů, opisů a rozmnoženin.
- 2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
- 3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
  - ihned po uzavření této smlouvy
  - □ 1 rok po uzavření této smlouvy
  - □ 3 roky po uzavření této smlouvy
  - □ 5 let po uzavření této smlouvy
  - □ 10 let po uzavření této smlouvy
  - (z důvodu utajení v něm obsažených informací)
- Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

#### Článek 3 Závěrečná ustanovení

- 1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
- 2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
- 3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.
- 4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 29. 5. 2008

Nabyvatel

Autor

#### Abstrakt:

V posledních letech mikroelektronické technologie výrazně zasáhly do oblasti senzorové techniky, zejména do oblasti elektrochemických senzorů. Tato práce se zabývá návrhem a následně konstrukcí tlustovrstvého amperometrického senzorového pole. Důvodem návrhu senzorového pole je několikanásobné zvýšení rychlosti, zvýšení přesnosti a rozšíření možností měření oproti stávajícímu systému.Z důvodu zvýšení citlivost těchto senzorů je vhodné využít čip potenciostatu, pro měření výstupního signálu. Vytvořené senzory musí splňovat zadané parametry a také splňovat požadavky technologie tlustých vrstev. Dalším krokem je navrhnout základní bloky elektronického obvodu sloužícího k vyhodnocení měřených hodnot.

### Klíčová slova:

Technologie tlustých vrstev, elektrochemické senzorové pole, elekroda, cyklická voltametrie, potenciostat

#### Abstract:

In recent years (Of late year)microelectronic technology significantly affected in the field of sensor technology, especially in the field of electrochemical sensors. This thesis deals with design and construction of thick-film voltammetric sensors array. The reason for proposal of voltammetric sensors array is to increase of speed, increase the accuracy and extension possibilities measurement compared with common systems. By reason of increase of sensitivity of these sensors it is efficient use the potentiostat chip for measurement output signal. Created sensors must fulfill the specified parameters and also requirements of thickfilm technology. Next step is design the basic blocks of electronic circuit used to evaluate the measured values.

#### **Keywords:**

Thick film technology, electrochemical sensor array, electrode, cyclic voltammetry, potentiostat

### Bibliografická citace díla:

ŠULC, J. *Elektrochemické senzorové pole*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Adámek, Ph.D.

### Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. 5. 2008

.....

### Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Adámkovi, Ph.D. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci.

| 1   | Ú٧                 | OD   | 10        |
|-----|--------------------|--|-----------|
| 2   | TLI                | JSTOVRSTVÉ TECHNOLOGIE A SÍTOTISK                  | 11        |
| 2   | .1                 | PRINCIP SÍTOTISKU                                  | 11        |
| 2   | .2                 | TLUSTOVRSTVÉ PASTY                                 | 12        |
|     | 2.2                | .1 Funkční složka                                  | 12        |
|     | 2.2                | .2 Tavivova složka                                 | 13        |
| 2   | .3                 | SUBSTRÁT   | 13        |
| 2   | .4                 | SÍTOTISKOVÁ ŠABLONA                                | 14        |
| 2   | .5                 | VÝPAL TLUSÝCH VRSTEV                               | 16        |
| 3   | EL                 | EKTROCHEMICKÉ METODY ANALÝZY                       | 18        |
| 3   | .1                 | POLAROGRAFIE                                       | 18        |
| 3   | .2                 |  | 21        |
| 3   | .3<br>⊿            |  | 22        |
|     | .4                 |  | 20        |
| 4   | A5                 |  | 20        |
| 5   | UV                 | OD DO SENZOROVE TECHNIKY                           | 28        |
| 5   | .1                 | ZÁKLADNÍ VLASTNOSI SENZORŮ                         | 28        |
| 6   | PO                 | UŽITÝ SOFTWARE                                     | 30        |
| 6   | .1                 | AUTOCAD  | 30        |
| 6   | .2                 | ORCAD 9.2.   | 30        |
| 6   | .3                 | EAGEL 5.4  | 31        |
| 7   | NA                 | VRH ELEKTROCHEMICKEHO SENZOROVEHO POLE             | .32       |
| 7   | .1                 | KONSTRUKCE SENZOROVÉHO POLE                        | .32       |
| 7   | .2                 |  | 32        |
| - / | .3                 |  | .04       |
| 8   | TIS                | SK SENZOROVEHO POLE                                | 38        |
| 8   | .1                 | PRŮBĚH TISKU SENZOROVÉHO POLE                      | .38       |
| 8   | .2                 |  | .41       |
| 9   |                    | RENI PROUDOVE ODEZVY ELEKTROCHEMICKEHO SENZOROVEHO | 13        |
| PU  |                    |  | 40        |
| 9   | .1<br>2            | NASTAVENI A PRUBEH MERENI                          | .43<br>45 |
| 10  | . <u>~</u><br>NI Á |  | <u>10</u> |
| 10  |                    |  | .43       |
| 1   | 0.1                |  | .50<br>51 |
| 1   | 0.2                | MIKROKONTROLÉR                                     | .52       |
| 1   | 0.4                | KOMUNIKACE S PC                                    | .54       |
|     | 10.                | 4.1 FT232RL  | .54       |

### OBSAH

| 11 | ZÁVĚR5                   | 6  |
|----|--------------------------|----|
| 12 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ5 | 58 |

# 1 Úvod

V dnešní době je kladen velký důraz na zlepšování životního prostředí a zdravý životní styl. Člověk svou činností ovlivnil životní prostředí do té míry, že již není možné spolehnout se jen na přírodu a její regenerační schopnosti. Z tohoto důvodu v současnosti dochází k monitorování životního prostředí a přírodních dějů a procesů (fyzikální, biologické, chemické, atd.), které se v něm odehrávají. Při zkoumání stavu okolního prostředí a posuzování vlivu lidské činnosti na něj se stále více využívá měření pomocí elektrochemických senzorů. V této diplomové práci je zaměřena pozornost právě na tyto senzory.

V několika posledních desetiletích došlo k velkému rozvoji elektroniky, která v současné době zasahuje snad do všech oblastí lidské činnosti. Není proto divu, že zasáhla i do oblasti elektrochemických senzorů. Jednou z technologií, která se v tomto oboru vyvinula je technologie tlustých vrstev. Touto technologií je možné vyrábět i elektrochemické senzory. Výroba senzorů pomocí tlustovrstvé technologie má řadu výhod. Těmi hlavními výhodami jsou jednoduchý, levný a nevakuový způsob vytváření vrstev. Senzory vytvořené prostřednictvím technologie tlustých vrstev je možné snadno integrovat do elektronických systémů a zároveň velice dobře odpovídají obecným požadavkům na chemické a biologické senzory, [1].

Návrh elektrochemických senzorů vychází z poznatků elektrochemických analytických metod. Tyto metody se široce využívají při analýze kvality vod, ovzduší, půdy, potravin atd. Díky těmto metodám je možné stanovit koncentraci látky na úrovni  $10^{-8}$  mol  $1^{-1}$ , [3].

Výstupní naměřený signál z těchto senzorů je potřeba dále zpracovat, tak aby mohl být co nejlépe interpretován. Nejvhodnější způsob je přenést naměřená data do osobního počítače, kde mohou být uložena a následně zpracována. Z tohoto důvodu je potřeba propojit senzory s elektronickým obvodem, který zprostředkuje přenos naměřeného signálu do PC.

Při měřeních založených na principech elektrochemických analytických metod je používáno zařízení – potenciostat. Úlohou potenciostatu je nastavení potenciálu na elektrodách senzoru a měření výstupního signálu. V této práci k tomuto účelu byl využit čip typu ASIC (applicationspecific integrated circuit). Vývoj tohoto čipu byl proveden na Ústavu mikroelektroniky, FEKT, VUT v Brně.

Cílem této práce je prostudovat elektrochemické metody a technologii tlustých vrstev. Na základě získaných poznatků navrhnout a následně realizovat senzorové pole odpovídající zadaným požadavkům. Dále pak navrhnout elektronické bloky; které budou komunikovat s aplikačně specifikovaným obvodem ASIC a jeho výstupní signál zprostředkovávat do PC.

### 2 Tlustovrstvé technologie a sítotisk

S rozvojem elektroniky v posledních desetiletích se rozvíjejí i technologie výroby elektronických součástek a obvodů. Jedním s hledisek pro rozdělení technologií může být rozdělení podle kritéria vakuové a nevakuové výroby. Např. technologie tenkých vrstev, naprašování, napařování, výroba polovodičových součástek (difúze, oxidaxe, atd.) patří mezi vakuové procesy. Mezi nevakuové procesy můžeme zařadit technologii tlustých vrstev.

Technologie tlustých vrstev (TLV) byla původně využita pro vytváření pasivních sítí, vodivých cest, rezistorů a kondenzátorů v hybridních integrovaných obvodech (HIO). Byla využívána zejména pro výrobu speciálních integrovaných obvodů, prototypů a obvodů vyráběných v malých sériích. V současnosti je tato technologie používána ve speciálních aplikacích, oblasti s požadavkem na vysokou spolehlivost a dlouhou životnost a v nekonvenčních aplikacích. (vojenské aplikace) Výhody této technologie spočívají v její relativně levné, nevakuové výrobě. Mezi další výhody tlustovrstvé technologie patří její snadná kombinace s elektronickými součástkami nebo obvody, dobré elektrické a mechanické vlastnosti, snadný způsob výroby, atd. Tlustovrstvé technologie používané v elektrotechnice jsou vytvářeny především aditivním způsobem nevakuovými depozičními metodami, a to nejčastěji sítotiskem, dalším krokem po nanesení pasivní sítě je výpal. Výpal je děj teplotního zpracování v jehož průběhu dochází k tvorbě vlastní struktury, kdy se vytváří vazba se substrátem. Tloušťky nanesených a vypálených vrstev se pohybují řádově v desítkách µm, [1].

#### 2.1 Princip sítotisku

Nanášení tlustých vrstev se provádí v mikroelektronice těmito způsoby: sítotiskem, šablonovým tiskem, popisem. Nejvyužívanější způsob je sítotisk. Proces sítotisku spočívá v protlačení tixotropní pasty přes síto maskované požadovaným obrazcem na předem zvolený substrát, který tak plní nosnou funkci. Technika sítotisku je zobrazena na obrázku 2.1. Podložka je vakuově uchycena v nastavitelném držáku, tak aby se zabránilo jejímu pohybu při samotném procesu sítotisku. Podložka je umístěna pod síťovinou napnutou v kovovém rámečku. Na síťovině je fotocestou vytvořen požadovaný motiv. Síto má přesně definovanou vzdálenost od substrátu, tzv. odtrh o nad základní podložkou. Tato vzdálenost je jedním z hlavních faktorů ovlivňujícím kvalitu natištěného obrazce. V dalším kroku je pak naneseno potřebné množství pasty na síto. Pasta se pak pohybem stěrky s konstantní rychlosti  $V_s$  a nastaveným tlakem  $F_s$  protlačí přes oka síťky. V důsledku rehologických vlastností stíťoviny dochází po návratu stěrky do původní polohy k odskoku síťoviny do původního stavu a současně k přenesení sítotiskové pasty na substrát. Tímto způsobem je přenesen požadovaný motiv na substrát. Motiv šablony je zpravidla vytvořen fotolytickou cestou. Mezi základní materiály, ze kterých se sítotiskové šablony skládají patří kovový rám a sítotiskové tkaniny. Jako ploška, na kterou se nanáší pasty slouží nejčastěji keramický, skleněný nebo polymerní substrát, který musí mít hladký, rovný a homogenní povrch. Nejčastěji používaným materiálem je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxid hlinitý, korund).



**Obr. 2.1:** Technika sítotisku, [2]. a) stav před tiskem, b) okamžik přenosu pasty, c) stav po tisku

K vytváření sítotiskového motivu na substrát slouží tzv. sítotiskový stroj, jenž je složen ze tří základních částí: přípravek pro uchycení substrátu, konstrukce pro uchycení rámu nesoucího šablonu a pohyblivá část pro vedení stěrky, [2].

#### 2.2 Tlustovrstvé pasty

Jedná se o hmotu s více složkami o různých chemických a fyzikálních vlastnostech s odděleným povrchovým rozhraním. Jednou z hlavních vlastností past je tixotropie. Tato vlastnost znamená, že viskozita pasty se mění v závislosti na mechanickém tlaku na ně působícím. Změna viskozity umožňuje přenos pasty přes síto na podložku důsledkem působení tlaku stěrky na pastu. V tomto okamžiku je viskozita pasty nejnižší. Viskozita se v průběhu procesu sítotisku mění nepřímo úměrně s tlakem, [1]. Jednotlivé pasty jsou složeny ze tří základních složek a to funkční, tavivové a pojivové. Sítotiskové pasty můžeme podle určení rozdělit do následujících základních skupin:

- vodivé
- odporové
- dielektrické
- speciální

#### 2.2.1 Funkční složka

Funkční složka je tvořena částicemi dielektrických látek, izolačních materiálů a částicemi nejčastěji drahých kovů. U vodivých past je jako funkční složka využito drahých kovů (Au, Pt, Ag) a to pro jejich větší stálost a netečnost vůči vlivům prostředí. V případě odporových

materiálů je složení funkční složky závislé na použitém odporovém systému. Jednak mohou být použity oxidy, nebo je směs tvořena poměrem několika drahých kovů. Velikost odporu je dána poměrem funkční a tavivové složky. Dielektrické pasty jsou nejčastěji složeny z materiálů určených pro keramické kondenzátory. Pro izolační pasty se nejčastěji využívají různé typy skel v práškové formě. Z výše zmíněného vyplývá, že funkční složka určuje charakter pasty. Speciální pasty mají funkční složku určenou podle jejich využití, můžeme se tak setkat s pastami termistorovými, magnetickými, luminiscenčními a také pak s pastami určenými pro chemické a fyzikální senzory, [2].

#### 2.2.2 Tavivová složka

Úkolem tavivové složky je vytvořit vazbu mezi funkční složkou a substrátem. Tohoto jevu je docíleno pomocí nízkotavných skel, která mají teplotu měknutí již od 600°C. V současnosti jsou tato nízkotavivová skla nahrazována pastami s oxidovou vazbou vytvořenou přídavným kovem. Při výpalu musí dojít k měknutí nikoliv však k roztavení tavivové složky. Tím vznikne nosná matrice pro funkční složku, [1].

#### 2.2.3 Pojivová složka

Tato složka se nepodílí na konečné funkčnosti. V průběhu výpalu dojde k jejímu odpaření. Pojivová složka je tvořena především organickými látkami, jako např. terpineol, butyglykolacetát, [1]. Tyto složky mají vliv na konečnou viskozitu samotné pasty.

#### 2.3 Substrát

Substrát (podložka) plní funkci nosiče, jak veškerých funkčních vrstev, tak i pasivních obvodových součástek. Další důležitou úlohou je mechanická ochrana před poškozením vytvořeného obvodu nebo jiného prvku vytvořeného na jejím povrchu. Podložka musí splňovat několik základních kritérií. Musí být izolantem, aby odizolovala vodivé cesty obvodu, musí mít dobrou tepelnou vodivost k odvodu tepla, které produkují součástky obvodu. Nejčastěji se jako podložka pro vrstvové a hybridní obvody používá korundová keramika s obsahem 96 hmotnostních %  $Al_2O_3$  oxidu hlinitého, [2]. Standardním rozměrem je podložka 50,8 x 50,8 mm (2 x 2"), která se pak dělí podle potřeby na poloviny, třetiny, čtvrtiny atd. Pokud možno by měl substrát splňovat následující požadavky:

- vhodnou hodnotu relativní permitivity  $\varepsilon_r$  [-], ta by se neměla měnit v celém kmitočtovém pásmu a v požadovaném teplotním intervalu,
- substrát by měl mít co nejmenší drsnost povrchu,
- co nejdokonalejší rovinnost,
- malé dielektrické ztráty, resp. nízký ztrátový činitel δ [-],
- všechny desky substrátu by měly mít shodné rozměry, tento požadavek značně urychlí samotný tisk.

| Parametr  | 96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---|------------------------------------|
| Součinitel teplotní roztažnosti [ppm.K <sup>-1</sup> ]                  | 6,4                                |
| Elektrická pevnost [kV.mm <sup>-1</sup> ]                               | 8                                  |
| Tepelná vodivost [J.s <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ] | 35                                 |
| Měrný odpor [Ω.mm]  | 7.1013                             |
| Relativní permitivita ɛr  | 9                                  |
| Tangenta ztrátového činitele 100MHz [%]                                 | 0,55                               |

Vlastnosti korundové keramiky jsou shrnuty v tabulce 2.1.

Tab. 2.1: Vlastnosti korundové keramiky, [2].

#### 2.4 Sítotisková šablona

Základní úlohou šablony je přenesení požadovaného obrazce na substrát. Síta jsou nejčastěji tvořena z ocelových nebo z umělých vláken, jako jsou například polyester nebo nylon, a vyznačují se pravidelnou osnovou s definovanými parametry. Jednotlivá vlákna jsou pak upevněna k pevnému rámu. Podoba síta je na obr. 2.2. Síto je umístěno nad substrátem v definované vzdálenosti *o*, která se nazývá odtrh. Velikost odtrhu se pohybuje nejčastěji kolem hodnoty 0,8 mm, [1]. Tato vzdálenost musí být dostatečná, aby byl zaručen pružný odskok síta od substrátu po přechodu stěrky. Síta jsou charakterizována třemi základními veličinami: průměrem použitého vlákna, rozměrem oka (nebo také hustotou tkaniny) a tzv. volnou plochou, jedná se o procentuální podíl celkové plochy síta, tvořený oky.

<u>hustota tkaniny n</u>- vyjadřuje počet ok na délkovou jednotku, v případě palce je vztah pro výpočet následující, [1]:

$$n = \frac{25,4}{w+d} \tag{2.1}$$

kde

w je rozměr strany volné plochy oka ["]

d je rozměr vlákna ["]

Pokud je nutné počítat hustotu tkaniny v jednotkách cm je předchozí vzorec následující:

$$n = \frac{10}{w+d} \tag{2.2}$$

• <u>volná plocha (světlost) síta A<sub>o</sub></u>, je určena vztahem[1]:

$$A_{o} = \left(\frac{w}{w+d} + d^{2}\right) * 100\%$$
 (2.3)



Obr. 2.2: Sítotisková šablona.

Průměr vlákna definuje tloušťku tkaniny, tudíž i výšku nanesené vrstvy. V případě jemných motivů je nutné použít síta s malým průměrem vlákna. Dalším důležitým parametrem sítotiskové šablony je úhel orientace osnovy tkaniny se směrem pohybu stěrky. Doporučený úhel je 45°, což umožňuje dosažení lepší ostrosti u jemných motivů a zároveň při tomto úhlu dochází k rovnoměrnému namáhání osnovy síta, což má příznivý vliv na jeho životnost, [1]. Průběh procesu napínání síta je na obr. 2.3.

Síta z nerezové oceli jsou v elektrotechnice využívána především pro nanášení tlustých vrstev. Oproti polyesterovým sítům mají výhodu delší životnosti. Tato síta jsou používána při tisku velmi precizních struktur. S těmito síty je možné dosáhnout reprodukovatelnosti šířky čáry až kolem hodnoty 100 µm, [1]. Oproti nerezovým sítům mají polyesterová síta výhodu nízké ceny.



Obr. 2.3: Napínání síta.

Hlavní faktory působící v průběhu sítotisku lze rozdělit do dvou skupin - na vnitřní a vnější. Mezi vnitřní patří odtrh, rychlost stěrky a tlak stěrky. Vnější faktory jsou vlastnosti síta, parametry pasty, typ a vlastnosti substrátu a také materiál a konstrukce stěrky. Při samotném tisku je důležité, aby odtrh a síla na stěrku byly nastaveny na optimální hodnotu. Tato hodnota musí postačovat na to, aby vytvořený motiv na substrátu byl ostrý.

### 2.5 Výpal tlusých vrstev

Jedním z nejdůležitějších technologických procesů při výrobě tlustých vrstev je právě jejich výpal. To je proces, při kterém dochází k tvorbě vlastní struktury. V tomto stadiu se funkční složka usadí v tavivové složce vytvářející vazbu se substrátem, [1]. Výše teploty, její průběh v čase, rychlost pohybu pásu v peci, případně použitá atmosféra zásadně ovlivňují konečné vlastnosti daného objektu. Při výpalu dochází k chemické reakci směsi pasty a k vytvoření vazby s podložkou. Základní vlastnosti vypálených vrstev závisí na parametrech výpalu. Jedním z hlavních parametrů je teplotní profil pece. Příklad teplotního profilu pece je na obr. 2.4. Celková doba technologického výpalu pasty se běžně pohybuje kolem 60 minut, doba sintrace pasty je běžně kolem 10-15 minut (podle doporuční výrobce pasty) a teplota žárového pásma je dána výrobcem pasty (u běžných vodivých past kolem 850°C). Proces výpalu vrstev probíhá nejčastěji v tunelové peci. Nejrozšířenější je použití vzduchové atmosféry. U některých aplikací je nutné zabránit oxidaci a je použita ochranná atmosféra např. dusík.

Teplotní profil výpalu má u běžné vodivé cermetové pasty čtyři základní části:

- <u>sušení</u> teplota se pohybuje v rozmezí 70 150°C, doba sušení je 15 až 30 minut. Dochází k úniku organických ředidel těkavého charakteru z nanesené pasty.
- <u>zóna předehřívací</u> v této fázi je teplota kolem 350°C, dochází k odpaření zbylých stop organických rozpouštědel, vyhořívá filmotvorný materiál.
- <u>zóna vypalovací</u> teplota je nastavena běžně kolem hodnoty 850°C, začíná tvorba slitin a slívání funkčních složek pasty, v této etapě probíhají důležité chemické reakce, které pak ovlivňují výsledné vlastnosti pasty.
- 4) <u>zóna chladicí</u> dochází k ochlazení podložky postupně až na teplotu okolí.



Obr. 2.4: Teplotní profil tlustých vrstev v průběžné peci, [2].

### 3 Elektrochemické metody analýzy

Elektrochemické analytické metody (potenciometrie, voltampérometrie a polarografie) se široce využívají při analýze kvality vod, ovzduší, půdy, potravin atd. Společným rysem všech elektrochemických metod je přenos elektrochemického náboje přes rozhraní mezi fázemi, kdy alespoň jedna z látek představuje iontový vodič elektrického proudu. Polarograficky a potenciometricky se stanovují látky na úrovni koncentrací 10<sup>-8</sup>mol 1<sup>-1</sup>. Relativní chyba těchto měření se pohybuje v rozmezí od 0,5% až do 20% (při velmi nízkých koncentracích), [3]. Citlivost je srovnatelná s atomovou absorpční spektroskopií. Elektrochemické analyzátory jsou lehce automatizované. Využití počítače umožňuje, jak řízení procesu měření, tak i zpracování naměřených výsledků. Cena elektrochemických analytických přístrojů je podstatně menší než např. zařízení kapalinových chromatografů. Rozměry a funkce elektrochemických analyzátorů dovolují jejich použití i v malých laboratořích, dokonce i v terénu, [3].

Děj přenosu elektrického proudu mezi fázemi různých látek je ovlivněn existencí elektrického potenciálového rozdílu mezi stýkajícími se fázemi, které jsou vyvolané buď zdrojem vnějšího napětí, nebo přímo chemickým složením celé soustavy. Při přenosu elektrického náboje dochází obvykle k chemickým změnám ve studované soustavě. Pokud dochází k změnám na sledovaném fázovém rozhraní jedná se pak o elektrodovou reakci. Pokud dochází k chemickým změnám v celé soustavě způsobené průchodem elektrického proudu mluvíme o elektrolýze, [4].

Elektrochemické metody můžeme v závislosti na podmínkách experimentu a měřené veličiny rozdělit do jednotlivých skupin. Mezi metody založené na elektrických vlastnostech roztoků řadíme – měření vodivosti (konduktometrie)a měření kapacity (dielektrimetrie). Metody založené na elektrodovém ději můžeme rozdělit na statické a dynamické. Další dělení je podle kontrolované (vnucované) měřící veličiny. Voltametire a Chronoampermetrie jsou metody s kontrolovaným napětím. Mezi metody s kontrolovaným proudem patří Chronopotenciometrie.

#### 3.1 Polarografie

Za objev této elektrochemické metody dostal čech Jaroslav Heyrovský roku 1959 Nobelovu cenu za chemii. Polarografie slouží k určování koncentrace neznámých látek v roztoku. Princip polarografie spočívá ve vyhodnocování závislosti elektrického proudu na napětí přivedeném na dvojici elektrod, které jsou ponořeny do zkoumaného roztoku. V tomto případě je jedna elektroda označena jako pracovní a druhá jako referenční. Výstupem z takového měření jsou pak křivky závislosti proudu protékajícího mezi elektrodami, které jsou umístěny ve zkoumaném roztoku, v závislosti na napětí. Na těchto křivkách se objevují tzv. polarografické vlny, jejichž poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek, které jsou v roztoku obsaženy. Pokud tedy začínáme měřit základní elektrolyt výsledkem je graf bez polarografických vln. Koncentrace dané látky je pak určena z velikosti nárůstu proudu a konkrétní látka je pak indikována z hodnoty půlvlného potenciálu. Jako jednoduchý polarograf slouží elektrodový systém, kde pracovní elektroda je tvořena rtuťovou kapkovou elektrodou a referenční elektroda je tvořena velkoplochou rtuťovou elektrodou (rtuť na dně nádobky), [5]. Jednoduché schéma polarografu je na obr. 3.1.



Obr.3.1: Jednoduché schéma polarografu.

Výhodou polarografie je, že při analýze se složení roztoku téměř nemění, jelikož se v průběhu měření vylučuje velice malé množství látky, neboť k reakcím dochází pouze v okolí pracovní elektrody, [5]. To umožňuje opakovat měření se stejným výsledkem, při zachování stávajících podmínek.

V polarografii je nutné rozdělit proudy v roztoku dle vzniku. V roztoku se vyskytuje více proudů: migrační proud, kapacitní proud a difúzní proud. Cílem polarografie je měřit difúzní proud. Z tohoto důvodu je nutné, pokud možno, co nejvíce minimalizovat vznik ostatních proudů, které zkreslují výsledek měření.

Kapacitní proud může vznikat v měřeném roztoku ze dvou důvodů. Jednak je způsoben přítomností depolarizátoru v roztoku, tento jev se dá však snadno eliminovat, [5]. Druhým důvodem vzniku kapacitního proudu je vznik elektrické dvouvrstvy na povrchu elektrody a v jejím bezprostředním okolí. Tato dvouvrstva se skládá z vrstvy nábojů v kovovém povrchu elektrody a z vrstvy iontů nabitých opačně, která je v bezprostřední blízkosti kovové elektrody. Tím vzniká oblast prostorového náboje. K nabití elektrody na stanovený potenciál je nutno dodat proud, který nabije tento kondenzátor. Jelikož tento proud nesouvisí s elektrolitickým dějem, je při měření nežádoucí.

Velikost migračního proudu značně ovlivňuje složení elektrolytu. V okamžiku zvyšování napětí na elektrodách dochází k zvýšení protékajícího proudu a ke vzniku polarografické vlny. V okamžiku, kdy se hodnota proudu přestane měnit se zvyšujícím se napětím, skončí i polarografická vlna,hodnota proudu je pak označen jako limitní. Následuje depolarizační proces, kdy dochází k odčerpání depolizátoru z okolí elektrody, až po dosažení limitního proudu klesne jeho koncentrace v okolí elektrody téměř na nulu. Limitní proud je pak určen pouze rychlostí přesunu depolizátoru k povrchu pracovní elektrody. Tento děj může proběhnout dvěmi způsoby. Jestliže je depolarizátor složen pouze z elektroneutrálních molekul, mluvíme o nahrazování pouhou difúzí. Pokud je ovšem depolarizítoer složen i z nabitých iontů, je limitní proud určen nejen difúzí ale i potenciálovým spádem. Pokud ionty putují (migrují) mezi elektrodami ve stejném směru jako je průběh difúze pak je limitní proud větší. Je-li migrace iontů opačná než směr difúze je tomu naopak. Velikost migračního proudu lze snížit přidáním indiferentního elektrolytu (KCl, NaNO<sub>3</sub>), [5].

Difúzní proud je určen pouze rychlostí difúze depolarizátorů. Jeho velikost můžeme vyjádřit podle Faradayova zákona (3.1):

$$i = n * F \frac{dN}{dt} \tag{3.1}$$

kde dN/dt je počet molů depolarizátoru, který se k elektrodě dostane za jednotku času a na ní se elektrochemicky přemění, F je Faradayova konstanta a n je počet elektronů, která molekula depolarizátoru příjme při elektrolytické reakci. Pokud probíhá při depolarizaci pouze difúze, můžeme dN/dt vypočítat z Fickova zákona a tím vypočítat i hodnotu difúzního proudu.

Fickův zákon je vyjádřen následovně (3.2):

$$J = -D * \frac{dc}{dx} \tag{3.2}$$

kde J je difúzní tok a v našich úvahách odpovídá dN/dt, dále pak D je difúzní součinitel a dc/dx je gradientem koncentrace. Záporné znaménko je ve vztahu proto, že se předpokládá přenos látky z místa o vyšší koncentraci na místo s koncentrací nižší a děj vede k vyrovnání koncentračních rozdílů.

Vzorec pro výpočet difúzního proudu je pak následující (3.3):

$$i_d = 0.732 * F * c * D^{1/2} * m^{2/3} * t^{1/6}$$
(3.3)

kde F je Faradayova konstanta, c je koncentrace depolariztoru, D je difúzní koeficient, m je průtoková rychlost soustavou a t je čas. Tato rovnice je základ pro kvantitativní stanovení koncentrace látek v polarografické analýze, [5].

#### 3.2 Kvalitativní analýza

Základem pro vyhodnocení měření v polarografii je poznatek, že každý prvek se vylučuje při specifické hodnotě elektrochemického potenciálu. Výstupem z měření, kdy pozorujeme závislost proudu na měnícím se napětí na elektrodách získáme polarogram, obr 3.2. Z tohoto grafu můžeme dále vyvozovat závěry. Je zaveden pojem půlvlnový potenciál, kterým je označována hodnota elektrochemického potenciálu naměřená v polovině výšky polarografické vlny. V grafu, kde je znázorněna derivace *di/dU* je tato hodnota ve vrcholu píku. Jeden pík je právě vyjádřením jedné látky. Naměřenou hodnotu půlvlnového potenciálu je možno pak srovnat s tabulkovými hodnotami elektrochemických potenciálů jednotlivých prvků, [5].



Obr. 3.2: Ukázka polarogramů.

Ke stanovení výsledku v moderní instrumentální analytické chemii používáme těchto metod:

- Metodu kalibrační křivky Připravíme sérii standardních vzorků, které obsahují postupně rostoucí koncentraci stanovované složky. Standart proměříme a sestavíme závislost sledované veličiny na obsahu složky. Pak proměříme vzorek a z velikosti neměřené veličiny určíme obsah složky v něm.
- Metoda standardního roztoku Vychází z předpokladu, porovnání koncentrace standardu a její výšky vlny s koncentrací měřeného vzorku a její výšky vlny.
- Metoda standardního přídavku Metoda spočívá v analýze neznámého vzorku x a téhož vzorku, do kterého jsme přidali známé množství standardu s. Oba vzorky doplníme na stejný objem a proměříme. Zvýšení hodnoty měřené veličiny je

přímo úměrné přidanému množství. Z této úměry vypočítáme obsah složky ve vzorku.

#### 3.3 Voltametrické metody

Základem voltametrie je elektrolytická oxidace nebo redukce látek, přítomných v roztoku, ke které dochází v těsné blízkosti povrchu polarizované elektrody. Protože v objemové fázi roztoku prakticky nedochází k významným změnám koncentrace, je možno měření opakovat. Analytická informace o složení roztoku se získává z voltametrie, t.j., ze zjištěné závislosti elektrického proudu od elektrického potenciálu, který je na pracovní elektrodě. Kvalitu elektroaktivní látky charakterizuje poloha signálu vzhledem k ose potenciálu a její kvantitu hodnota maximálního proudu píku nebo vlny. Podle materiálů pracovní elektrody se rozlišuje polarografie jako voltametrie s pracovní elektrodou s obnovujícím se povrchem (kapalné rtuťové elektrody) a voltametrie na elektrodách s konstantním povrchem (pevné rtuťové elektrody, nebo elektrody z uhlíku, platiny, zlata, stříbra a pod.), které mohou být statické nebo ve formě rotujících disků, [6].

Klasická voltametie dovoluje sledovat látky v koncentrační oblasti 10<sup>-4</sup> až 10<sup>-3</sup> mol 1<sup>-1</sup>. Snížení hranice elektrochemické analýzy dosahujeme zlepšením poměru užitečného signálu k šumu, t.j. buď zvětšením hodnoty užitečného signálu, nebo zmenšením hodnoty šumu. Při koncentracích elektroaktivní látky okolo 10<sup>-5</sup>mol 1<sup>-1</sup> je elektrický proud (užitečný signál) srovnatelný s kapacitním proudem (signál šumu), [6]. Zvětšení signálu se dosahuje předběžným nahromaděním analytu na elektrodě, tohoto jevu se využívá v elektrochemické rozpouštěcí analýze, dále pak je možno využít normální pulzní polarografii. Zmenšení signálu šumu se dosahuje nejenom tzv. vzorkováním naměřeného proudu v čase, kdy kapacitní proud výrazně poklesne a elektrolytický proud je ještě dobře měřitelný, tohoto jevu se využívá v normální a diferenční pulzní polarografii. Příznivý vliv na snížení šumu i dokonalejší měřící technika, používání velmi čistých chemikálií, volba optimálních podmínek analýzy. Při úlohách zaměřených na kontrolu životního prostředí se dosahuje nízkého limitu detekce (až 10<sup>-8</sup> mol l<sup>-1</sup>), v tomto případě se velice dobře osvědčuje diferenční pulzní polarografie (DPP), při které se na lineárně rostoucí napětí editačního signálu vkládají napěťové pulzy (amplitudy 10 až 100 mV v trvání 10 až 100 ms) jako analytický signál se využívá rozdíl hodnoty proudu vzorkovaných a těsně před vložením pulzu a před jeho skončením, [6]. U elektrod s konstantním povrchem je možno použít větší rychlosti polarizace, než u elektrod s kapalnou rtutí. Výsledný DPP polarogram na rozdíl od klasické polarografie a normální pulzní polarografie má tvar píku, jehož výška je úměrná koncentraci elektroaktivního analytu a potenciál, při kterém se pík pozoruje je prakticky stejný jako půlvlnový potenciál v klasické polarografii.

#### 3.4 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry, CV) je jedna z mnoha metod odvozených z klasické polarografie. Při měření za pomocí CV se mění potenciál ne elektrodách, mezi kterými je umístěn zkoumaný roztok, následujícím způsobem: potenciál je lineárně zvyšován od počátečního k zlomovému potenciálu. Takovému to průběhu se říká dopředný (forward) scan následně pak dochází ke snižování ke konečnému (final) potenciálu, pak se jedná o zpětný (reverse) scan. Ve většině případů je počáteční a konečný potenciál shodný, pak dopřený a zpětný scan vytváří jeden cyklus. Rychlost náběhu potenciálu a jeho konečná velikost (scan-rate) určují čas trvání experimentu, [7].

Výsledkem CV měření je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tedy voltamogram (polarogram). Pro měření a vytvoření výsledného voltamogramu se používají v současné době potenciostaty v zapojení s třemi elektrodami. Jedná se o následující elektrody:

- pracovní (working electrode, WE je tvořena především materiály, které chemicky nereagují s měřenými vzorky, např. Au, Hg, Pt, uhlíkové pasty atd.)
- referenční (reference electrode, RE)
- pomocná (auxiliary electrode, AE)

Potenciostat pak má za úkol nastavovat takový proud mezi pracovní a pomocnou elektrodou, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl dodržen požadovaný potenciálový program.

Při voltametrickém měření je nutné, aby roztok obsahoval kromě zkoumané látky i nadbytek pomocného elektrolytu, při měření ve vodném prostředí se obvykle přidává vhodná sůl (KCl, KNO<sub>3</sub>, pufr). Přitom koncentrace pomocného elektrolytu by měla být taková, aby iontová koncentrace zkoumaného roztoku bylo maximálně 3 % z celkové koncentrace roztoku [7].

Jelikož elektrolýza probíhá pouze v malé vrstvě v okolí elektrody, nedochází k zásadní změně zkoumané látky, a tak je možné z jednoho vzorku získat neomezený počet voltamogramů. Vložený potenciál na elektrodách působí v měřeném roztoku buď oxidaci nebo redukci.

Základem cyklické voltametrie je sledování proudové odezvy senzorů na napěťový signál, nejčastěji tvaru pily. Odezva je závislá nejen na samotné chemické reakci, ale též na vlastnostech měřící soustavy a jejím nastavení (počáteční a koncová hodnota napětí, rychlost průtoku systému roztokem, atd.) Náčrt teoretické odezvy senzoru obr. 3.3, na kterém je názorně vidět stanovení půlvlnového potenciálu měřené látky  $U_{pv}$  a pracovního potenciálu senzoru  $U_{pr}$ . Z půlvnového potenciálu měřené látky  $U_{pv}$  lze stanovit druh reagující látky, z

velikosti proudu při půlvnovém potenciálu lze určit koncentraci reagující látky v roztoku. Limitní difúzní proud, znázorněný tečnou *t*, určuje kvalitu senzorů. U ideálního senzoru je směrnice této tečny rovna nule. U reálného senzoru probíhá vždy vedlejší reakce a elektrická reakce není zcela v rovnováze s difúzním tokem elektroaktivní látky, [8].



Obr. 3.3: Cyklický voltamogram – teoretické odezvy senzorů. [8].

 $U_{pr}$  se v cyklické voltametrii stanovuje z důvodu rozptylu měřícího přístroje. V případě odchylky  $U_{pr}$  a následného určení hodnoty  $I_{pr}$  je rozdíl minimální oproti stejnému případu u hodnoty  $U_{pv}$ . Předchozí stanovení půlvlnového potenciálu  $U_{pv}$  je nutné pro následující chronoamperometrickou metodu, která je přesnější, graficky lépe odečitatelnější a časově méně náročná při stanovení kalibračních křivek senzorů pro danou reakci. Základem měření je sledování proudové odezvy v čase při konstantním pracovním potenciálu mezi elektrodami senzoru, který byl stanoven cyklickou voltametrií, [8]. Na obr. 3.4 je znázorněna změna proudové odezvy v závislosti na změně koncentrace při konstantním pracovním potenciálu.



Obr. 3.2: Ideální průběh hlavních veličin při modifikovaném chronoamperometrickém měření.

### 4 ASIC IMAM 2 chip

IMAM2 (Intelligent mikrosenzor and mikrosystem) chip je integrovaný obvod, který byl navržen jako 2-kanálový potenciostat. Tento čip byl navržen na Ústavu mikroelektroniky, FEKT, VUT v Brně (Fujcik, Prokop, [9]). Tento obvod typu ASIC (applicationspecific integrated circuit) byl vyroben technologií CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, doplňující se kov-oxid-polovodič) s rozlišením 0,7 µm. Základní funkcí tohoto potenciostatu je kontrola nastaveného potenciálu na elektrodách a měření proudu. Nejčastějším a zároveň přesnějším způsobem měření s mikroelektrodami se používá tříelektrodový systém - pracovní elektroda (work electrode, WE), referenční elektroda (reference electrode, RE) a pomocná elektroda (auxiliary electrode, AE). Referenční elektroda slouží k nastavení potenciálu a zároveň tvoří zpětnou vazbu při měření. Měřený proud prochází mezi pomocnou a pracovní elektrodou. Pracovní a referenční elektrody jsou zapojeny tak, že jejich vstupní odpor je větší jak  $10^{11} \Omega$ , proto zde prakticky neprochází žádný proud. Důvodem tříelektrodového zapojení je automatická kompenzace odporu roztoku mezi pracovní a referenční elektrodou. Toto umožňuje měřit i roztoky s vysokým odporem, které jinak nejsou vhodné pro tuto metodu měření. IMAM 2 je navržen tak že umožňuje měřit na dvou nezávislých kanálech. Plocha křemíkového čipu IMAM2 je 6,74 mm<sup>2</sup>, přičemž je zde vyrobeno 19 vývodů, které můžeme rozdělit do tří skupin podle jejich funkce. První skupina je napájecí a referenční (3 vývody), druhá skupina - měřící (10 vývodů) a nakonec třetí skupina - řídící (6 vývodů). ASIC je z větší části vytvořen z analogových obvodů, digitální obvody slouží pouze k přepínání rozsahu měření. Digitální část byla oproti čipu IMAM1 u čipu IMAM2 zmenšena došlo tak k úspoře plochy čipu a snížení nežádoucího rušení měřeného signálu. Analogová část slouží ke zpracování analogových veličin měřeného signálu a to 2-kanálově a nezávisle na sobě. Také generuje všechny referenční úrovně, včetně A<sub>GND</sub>, která je odvozena z napájecího napětí. Proto je nutné pokud možno napájet obvod co nejpřesněji a to 5V. Čip je navržen tak, aby byl schopen měřit pět rozsahů: 1mA, 100 μA, 10 μA, 1 μA, 100 nA. Maximální výstupní proud výstupu I<sub>OUT</sub> při měření maximální hodnoty měřeného rozsahu je 250 µA. Je nutné, aby k výstupu I<sub>OUT</sub> byl připojen odpor o velikosti 6  $K\Omega$  Celý čip je usazen v keramickém pouzdře DIL 24. Obr. 4.1 a), zapojení pouzdra je na obr. 4.1 b).



Obr. 4.1: a) pouzdro DIL 24, b) Zapojení pinů pouzdra.

V tabulce číslo 4.1 jsou popsány funkce všech pinů.

| Název<br>pinu   | Popis pinu                               | Funkce   |  |
|---|--|--|--|
| V <sub>ss</sub>   | Napájení GND                             | Záporné napájení, standardně připojeno na nulový potenciál.  |  |
| V <sub>DD</sub>   | Kladní napájení                          | Napájení +5 V.   |  |
| $V_{IN\_A}$<br>$V_{IN\_B}$  | Vstupy externího<br>signálu. Kanály A,B. | Na vývod V <sub>IN</sub> je nutno přivést požadovaný potenciál, který má být na<br>referenční elektrodě. Vstupní napětí se může pohybovat v rozmezí od<br>+ 0,5 V do 4,5 V. Toto napětí odpovídá potenciálu na referenční<br>elektrodě –2 V až +2 V.   |  |
| I <sub>OUT_A</sub><br>I <sub>OUT_B</sub>                              | Výstupní kanál A,B                       | Proudový výstup, který je úměrný proudu procházející pracovní<br>elektrodou. Na tento výstup je nutné připojit rezistor $R_m$ o velikosti<br>$6K\Omega$ , proti potenciálu $A_{GND}$ . Na rezistoru $R_m$ je pak možné snímat<br>úbytek napětí odpovídající měřenému proudu pracovní elektrodou. |  |
| $\begin{array}{c} R_{E\_A} \\ R_{E\_B} \end{array}$                   | Připojení senzoru<br>kanál A,B.          | Vstupní piny, které souží k dorovnání a sledování referenčního napětí<br>na referenčních elektrodách.  |  |
| $W_{E_A} \\ W_{E_B}$  | Připojení senzoru<br>kanál A,B.          | Vstupní piny sloužící k měření proudu protékajícího pracovní elektrodou.   |  |
| $\begin{array}{c} A_{U\_A} \\ A_{U\_B} \end{array}$                   | Připojení senzoru<br>kanál A,B           | Vstupní piny pro řízení potenciálu na pomocných elektrodách senzorů.   |  |
| A <sub>GND</sub>  | Výstup, virtuální zem.                   | Analogová referenční zem, V <sub>DD</sub> /2.  |  |
| $\begin{array}{c} R_{0\_A,B} \\ R_{1\_A,B} \\ R_{2\_A,B} \end{array}$ | Digitální vstup.                         | Digitální vstupy sloužící pro nastavení měřeného rozsahu.  |  |

**Tab. 4.1:** Popis funkce jednotlivých pinů, [9].

Pro nastavení měřeného rozsahu je nutné nastavit logické hodnoty na digitálních vstupech  $R_{0\_A,B}$ ,  $R_{1\_A,B}$ ,  $R_{2\_A,B}$ . Jednotlivé logické hodnoty jsou definovány pro rozsahy, víc tab. 4.2.

| Rozsah | Ro | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|--------|----|----------------|----------------|
| 100 nA | 0  | 0              | 0              |
| 1 μΑ   | 0  | 0              | 1              |
| 10 µA  | 0  | 1              | 1              |
| 100 µA | 1  | 0              | 1              |
| 1 mA   | 1  | 1              | 1              |

Tab. 4.2: Nastavení rozsahů měření, [9].

### 5 Úvod do senzorové techniky

Samotné slovo senzor je odvozeno od latinského slova sensus, což znamená "citlivý". Proto senzor můžeme chápat jako zařízení citlivé na vnější podnět, obvykle na fyzikální veličiny, které jsou pak dále převáděny na veličiny jiné, snáze měřitelné.V technické praxi je ustálena následující definice slova senzor: Pod pojmem senzor je chápáno zařízení, které snímá sledovanou fyzikální, chemickou nebo biologickou veličinu a dle určitého definovaného principu ji transformuje fyzikálním převodem na veličinu výstupní často elektricky kvantitativní. Transformace snímané veličiny je ve většině případu nutná, aby mohlo dojít k kvantifikaci naměřených hodnot. Stav sledované veličiny snímá citlivá část senzoru občas označovaná jako čidlo a zpracovává vyhodnocovací obvod senzoru. Výstupní informaci z vyhodnocovacího obvodu senzoru je kvantitativní, obvykle elektrický signál, který je vyhodnocen elektrickým detektorem a lze ho dále zpracovávat dalšími obvody, [10].



Obr. 5.1: Obecný popis funkce senzoru, [10].

#### 5.1 Základní vlastnosi senzorů

Při návrhu senzorů je vždy nutné brát ohled na všechny možné parametry, které má daný senzor splňovat. Z těcho vlastností vybrat ty hlavní a obvykle stanovit koncenzus, který nejlépe vyhovuje zadaným požadavkům.

Mezi ty nejzákladnější požadavky na senzor patří, [10]:

- nízká pořízovací cena a malé provozní náklady,
- snadná obsluha a nenáročné skladování,
- velká citlivost senzorů,
- jednoznačná závislost výstupní veličniny na veličině měřené,
- velká přesnost a časová stálost,
- vhodný průběh základních statických charakteristik,
- minimální vliv na měřený objekt.

Důležité statické a dynamické vlastnosti senzoru jsou shrnuty v následujícím přehledu. Statické vlastnosti senzoru, tyto vlastnosti popisují chování v časově ustáleném stavu. Do této skupiny patří následující vlastnosti senzoru, [10]:

- Statická přenosová charakteristika (kalibrační křivka) udává vztah mezi výstupní a měřenou veličinou.
- Plný rozsah (horní hranice měřícího rozsahu) je nejvyšší hodnotou měřené veličiny, která může být senzorem rozpoznána.
- Limit detekce (dolní hranice měřeného rozsahu) jedná se o nejnižší hodnotu měřené veličiny, která může být senzorem zjištěna.
- Citlivost určuje se na základě statické přenosové charakteristiky a je určena z jejího sklonu.
- Dynamický rozsah je dán intervalem dolní a horní hranicí měřícího rozsahu, tedy interval mezi limitem detekce a plným rozsahem.
- Hystereze je maximální rozdíl ve výstupu při jakékoliv hodnotě měřeného rozsahu, kdy hodnota je měřena nejdříve při zvyšování a poté při snižování měřené veličiny.
- Linearita udává maximální odchylku kteréhokoliv kalibračního bodu od odpovídajícího dobu na ideální statické přenosové charakteristice.
- Rozlišení je nejmenší inkrement výstupu senzoru, který senzor zaznamená při změně výstupu.
- Reprodukovatelnost jedná se o odchylku mezi naměřenými hodnotami, které byli měřené při neměnné vstupní veličině a neměnných rušivých vlivech v krátkém časovém sledu.

Dynamické vlastnosti senzoru, popisují vlastnosti senzorů měnící se v čase.

- Přechodová charakteristika je průběh výstupní veličiny v závislosti na čase při skokové změně vstupní veličiny.
- Frekvenční charakteristika udává závislost přenosu a fázového úhlu na frekvenci, tedy rozdíl amplitudy a fáze výstupního signálu oproti signálu vstupnímu v závislosti a frekvenci.

Výše zmíněný přehled je pouze základním uvedením vlivů působících na senzor. Těchto vlivů je široké spektrum, které se mění v závislosti na typu a použití senzoru. Na senzor působí také mimo měřené veličiny i vnější vlivy (např. teplota, vlhkost, tlak okolí, magnetické a elektrické pole). Tyto vlivy je nutné, již při návrhu senzoru pokud možno, co nejvíce eliminovat.

### 6 Použitý software

Při této práci bylo použito několik produktů různých softwarových firem. Tím hlavním byl software AutoCAD 2007 společnosti Autodesk. Tento software byl využit pro návrh senzorového pole. Pro 3D vizualizaci tohoto návrh byl použit produkt společnosti Google Inc. SketchUp verze 6.4. Simulace jednotlivých základních elektronických bloků byly provedeny v programu OrCAD 9.2 (PSpice) firmy Cadence Design System, Inc. Následný návrh těchto bloků byl realizován v projektu firmy CadSoft Eagel 5.4.

### 6.1 AutoCAD

Software AutoCAD 2007 firmy Autodesk je program z rodiny CAD systémů a je určen pro tvorbu 2D a 3D technické dokumentace. Tento software představuje světovou špičku mezi CAD programy, které pracují s tzv. vektorovou grafikou, t.j. výsledný výkres vzniká vzájemnou kombinací dále nedělitelných stavebních prvků tzv. entit. Za základní entity můžeme považovat úsečku, kružnici, oblouk atd.Tyto entity jsou umístěny v prostoru prostřednictvím zadání souřadnic definičních bodů (středy kružnice, koncové body úsečky atd.). AutoCAD 2007 využívá formát souborů DWG, který je téměř o polovinu menší než předchozí užívané formáty, podporuje šifrování, digitální podpis a ochranu bezpečnosti dat heslem, [11].

Tento program byl vybrán z následujících důvodů:

- Možnost práce ve více hladinách (vrstvách), tato funkce je velice praktická vzhledem k technologii tlusté vrstvy, kdy dochází k nanášení jednotlivých vrstev postupně a je tedy nutno vytvořit několik samostatných šablon.
- Pracovní prostředí tohoto programu je velice intuitivní, práce je tedy velice pohodlná a efektivní.
- Program umožňuje velmi přesnou úpravu geometrických rozměrů jednotlivých entit.

#### 6.2 OrCAD 9.2.

Softwarový produkt OrCAD, firmy Cadence, je již řadu let celosvětově rozšířeným návrhový systémem v elektronice. Díky svým schopnostem a uživatelsky příjemnému prostředí se stal jakýmsi standardem ve své oblasti, [12]. Tento produkt není určen pouze k nakreslení schématu a následnému návrhu desky plošného spoje(DPS). K dispozici je modul (PSpice) určený pro analogově číslicovou simulaci. Dále tento software obsahuje výkonné rastrové i bezrastrové autoroutery, zpracování postprocesů, propojení k návrhovým systémům hradlových polí a programovatelných součástek, nechybí ani podpora k propojení s podnikovou databází součástek.

Tento software byl využit k simulaci funkce jednotlivých funkčních bloků.

#### 6.3 Eagel 5.4.

Software Eagel je určen k návrhu a následné editaci desek plošných spojů (DPS, PCB) název Eagel je zkratka slov Easily Applicable Graphical Layout Editor. Tento program je vyvýjen firmou CadSoft. Zmíněný produkt obsahuje editor schématu, který umožňuje mít až 99 listů jednoho schématu, obsahuje kontrolu elektrických pravidel zapojení, prohazování hradel a pinů, vytvoření desky ze schématu jediným příkazem. Editor spojů dokáže navrhovat desky následujících parametrů: největší rozměr výkresu 1.6 x 1.6m (64 x 64 inch), rozlišení 1/10.000 mm (0,1 mikronu), až 16 signálových vrstev, klasické i SMD součástky. Mezi jeho další vlastnosti patří: kontrola pravidel návrhu, pomědění ploch, snadné vytváření vlastních součástek v plně integrovaném editoru knihoven. Dalším zásadním modulem je autorouter, která dokáže routovat až 16 signálových vrstev. Umožňuje volit strategii propojování nastavitelnou uživatelem pomocí váhových faktorů, [13].

### 7 Návrh elektrochemického senzorového pole

Jak už bylo výše zmíněno, topologie senzorového pole byla vytvořena v návrhovém prostředí AutoCAD, verze 2007. Hlavním důvodem pro volbu tohoto software byla možnost vytvářet návrh v několika vrstvách. Možnost práce v jednotlivých hladinách je při tvorbě jakékoliv aplikace vytvářené tlustovrstvou technologii velice efektivní, posléze je pak velice praktická pří výrobě masek pro následující výrobu senzoru sítotiskovou metodou.

#### 7.1 Konstrukce senzorového pole

Celý senzor byl vytvořen na substrátu  $Al_2O_3$  s definovaným rozměrem 50,8 x 50,8 mm (2" x 2"), vlastnosti tohoto substrátu jsou shrnuty v tabulce 2.1. Z toho rozměru bylo tedy nutno vycházet od počátků návrhu. Dalším požadavkem na senzorové pole byla rozteč jednotlivých elektrod, která má hodnotu 9 mm.Dalším omezením při návrhu bylo nalezení vhodného konektoru s požadovaným počtem vývodů, který by umožnil jednoduchou konektivitu senzorového pole. Zvýše zmíněných požadavků byl vytvořen kompromis a vzniklo tak senzorové pole o počtu 12 elektrod s 28 konaky.

Navržené elektrochemické senzorové pole založené na technologii tlustých vrstev se skládá ze dvou základních částí:

Elektrodová část: hlavní část senzoru, která je tvořena elektrodovým systémem. Tato část je v přímém kontaktu s analyzovanou látkou. Je proto nutné elektrody vyrobit z takové látky, aby nedocházelo k chemickým reakcím mezi analyzovanou látkou a elektrodami. Tyto reakce by následně mohly negativně ovlivnit výsledek měření, nebo zničit samotné elektrody. V tomto případě je elektrodový systém tvořen třemi elektrodami, pracovní elektrodou (working electrode, WE), referenční elektrodou (reference electrode, RE) a pomocnou elektrodou (auxiliary electrode, AE).

Kontaktní část: Vytvořený elektrodový systém je dále nutné připojit k části, jejímž úkolem je zpracování a popřípadě vyhodnocení měřeného signálu. Tento úkol plní kontaktní část, jejíž konstrukce vychází z požadavků na senzor. V tomto případě je senzorové pole tvořeno 12 elektrodovými systémy, každý tento systém má 3 elektrody, jelikož pracovní elektrody jsou v každé řadě spojeny, je nutno vytvořit 28 kontaktů. Velikost těchto kontaktů je definována použitým konektorem.

#### 7.2 Návrhová pravidla topologie elektrod

Při návrhu topologie elektrod je nutné vycházet z poznatků z oboru elektrochemie, které pak definují návrhová pravidla. V následujících kapitolách jsou tyto pravidla popsána.

Podle aplikace senzoru, dle měřící metody, účelu měření a typu měřícího systému byla navržena topologie elektrodové části. Zásadním rozhodnutím bylo, zda bude použit dvou či tří elektrodový systém. Hlavní výhodou tří elektrodového systému oproti dvou je jeho stabilita a přesnost při měření, [15]. Na základě těchto atributů byl použit tříelektrodový systém. Nevržené upořádání elektrod má nevýhodu ve složitějším výrobním postupu. Tříelektrodový systém u tlustovrstých elektrochemických senzorů určených pro voltametrické metody má nejčastěji kruhové uspořádání.

#### Pracovní elektroda

Aby se pracovní elektroda, co nejvíce blížila ideálu měla by mít stále dokonale čistý povrch, s přesně definovanými rozměry, které se během chemických reakcí nemění. Elektroda by měla být vytvořena z materiálu, který je chemicky odolný, aby nedocházelo k ovlivnění průběhu měření. Těmto požadavkům odpovídají následující kovy zlato, stříbro, platina nebo paladium. Tyto kovy jsou proto zpravidla použity při konstrukci pracovní elektrody. Při voltametrickém měření, je výstupní proudová charakteristika elektrody nejvíce ovlivněna tvarem a velikostí vytvořené elektrody. Velikost elektrického proudu, který protéká elektrodou, je přímo úměrný ploše elektrody. Elektrody dle jejich plochy můžeme rozdělit do dvou skupit. Elektrody jejíchž plošný obsah je nad 100  $\mu$ m<sup>2</sup> nazýváme makroelektrodami, těmito elektrodami protékají proudy pohybující se v intervalu nanoampérů až miliampérů. Druhou skupinou jsou mikroelektrody, které mají plošný obsah pod hranicí 100  $\mu$ m<sup>2</sup>, u této skupiny protékající proudy mají velkost v intervalu pikoampér až nanoampér, [14].

Velikost pracovní elektrody podstatným způsobem ovlivňuje velikost proudové odezvy. Čím jsou větší pracovní elektrody, tím je i větší výstupní proud. Důvodem kruhového uspořádání elektrod je kompromis vycházející z následujících poznatků. Je důležité, aby pracovní elektroda byla, co nejvíce ovlivněna referenční elektrodou. Zároveň je ovšem nutné, aby pomocná elektroda využívala, co největší plochy pracovní elektrody, [15]. Proto je umístěna pracovní elektroda uprostřed což umožňuje, aby měla co největší plochu a je pak obklopena pomocnou a referenční elektrodou. Výstupní proudová odezva je pak měřena mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Mezi elektrodou pracovní a referenční žádný proud neprotéká, jelikož jsou zapojeny v obvodu jehož odpor je  $10^{11}\Omega$ , [9].

#### Referenční elektroda

V ideálním případě by měla být referenční elektroda, co nejblíže pracovní elektrodě, a to za účelem co dostatečného působení referenční elektrody na elektrodu pracovní. Toto uspořádání má za cíl dosáhnout stavu, kdy je rozdíl potenciálů mezi pracovní a referenční elektrodou roven potenciálu nastaveného na potenciostatu. Referenční elektroda tedy slouží k nastavení potenciálu napětí a také tvoří zpětnou vazbu při měření.

V případě voltametrického měření se vztahuje potenciál pracovní elektrody k potenciálu elektrody referenční. Jestliže referenční elektrodou neprotéká žádný proud, pak má konstantní potenciál, [14].

#### Pomocná elektroda

Měřený výstupní proud prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Je důležité aby pracovní elektroda byl co nejvíce obklopena právě elektrodou pomocnou. Tímto uspořádáním je dosaženo zvýšení výstupního proudu. Důvod je patrný z obr. 7.1 a, b.



Obr. 7.1 a: Špatné využití pracovní elektrody, [15].



Obr. 7.1 b: Dobré využití pracovní elektrody, [15].

Dalším faktorem ovlivňujícím topologii elektrod jsou technologie tlustých vrstev. V tomto návrhu byla minimální mezera mezi elektrodami 0,4 mm. Velikost hodnoty vychází z předchozích zkušeností autora s výrobou a měřením s chemickými senzory.

#### 7.3 Návrh designu elektrochemického senzorového pole

Tato kapitola se zabývá CAD návrhem senzorového pole. Již výše bylo zmíněno, jak by měl vypadat systém jednotlivých elektrod. Nyní je nutné určit počet těchto systémů v senzorovém poli. Jelikož rozměr substrátu (50,8 x 50,8 mm) je pevně dán a rozteč jednotlivých elektrodových systémů taktéž (9 mm) byl maximální počet, elektrod v senzorovém poli stanoven na 12. Dále bylo nutno vytvořit vodivé cesty, tak aby systém mohl správně fungovat. Elektrody byly uspořádány do tří sloupců a čtyř řad, kde pracovní elektrody jsou v každé řadě spojeny. Finální návrh elektrodového pole je na obr. 7.2. Také bylo nutno zvolit vhodný konektor, který by měl nejméně 28 vývodů. Zároveň nebyl příliš drahý a byl lehce dostupný, což se ukázalo jako problém. Nakonec byl zvolen konektor ASSY, 1,25mm FCC, firmy Tyco. Konektor je 30 pinový. Katalogový list tohoto konektoru je v příloze číslo jedna. Jeho fotografie je na obr. 7.3.



**Obr. 7.2**: Finální návrh senzorového pole (3:1).

Na obrázku 7.2 je vidět navržené senzorové pole. Černým čtvercem je vytvořena velikost substrátu.Světle modrou barvou jsou ohraničeny vodivé cesty. Modrá barva určuje plochu, která bude vytvořena dielektrickou pastou, která slouží jako ochrana před mechanickým narušením vodivé cesty a také ohraničuje plochu elektrodového systému. Červenou barvou jsou pak vyznačeny rohy substrátu, které budou odstraněny aby bylo možno senzorové pole nasunout do konektoru.



**Obr. 7.3:** Konektor firmy Tyco.

3D zobrazení senzorového pole je na obr 7.4. na tomto obrázku je velice dobře vidět celkový návrh senzorového pole. Vodivé cesty jsou zde stejně jako na obr. 7.2 vytvořeny světle modrou barvou. Pracovní elektroda je uprostřed elektrodového systému a v tomto 3D modelu má žlutou barvu. Je obklopena pomocnou (červená barva) a referenční elektrodou (zelená barva). Pracovní elektroda není přímo napojena na vodivou cestu. Je zde "mezistupeň" který má zabránit tomu, aby materiál z něhož jsou vodivé cesty (stříbro, Ag), se neúčastnil reakce na pracovní elektrodě. Pracovní elektroda je tvořena jiným materiálem (nejčastěji zlatem, Au). Na tomto modelu není viděl dielektrická vrstva, která slouží k ochraně především vodivých cest před mechanickým poškozením. Pro vytvoření tohoto senzorového pole je tedy zapotřebí šesti vrstev: Vodivá vrstva, vrstva pracovní elektrody, pomocné elektrody, referenční elektrody, vrstva mezistupně mezi vodivou vrstvou a pracovní elektrodu a dielektrická vrstva. Tyto vrstvy jsou pak jednotlivě natištěny na substrát, tak jak je patrné z obr. 7.5.



**Obr. 7.4:** 3D model senzorového pole.


Obr. 7.5: 3D model senzorového pole, jednotlivé vrstvy.

Z návrhu senzorového pole, který byl vytvořen v prostředí AutoCAD a je na obr 7.2. Bylo nutné zhotovit síta. Nejdříve byl tedy design senzorového pole rozložen na jednotlivé vrstvy a pak pomocí software LinkCAD byl vytvořen sobor formátu postskript (PS), z něhož bylo možné zhotovit folie, které byly dále použity při výrobě síta. Vzhled tohoto souboru je v příloze číslo 2. Tento soubor byl odeslán do firmy g5.studio s.r.o., kde byly vyhotoveny folie. Folie bylo pak nutné dodat do firmy Servis centru a.s. spolu se síty, na které byl následně vyhotoven nový motiv. Vzhled takto vytvořeného síta je na obr. 2.3.

## 8 Tisk senzorového pole

Tisk samotného senzoru byl proveden na sítotiskovém poloautomatu TESLA UL 1505A, fotografie tohoto poloautomatu je na obrázku 8.1. Tento poloautomat je vždy nutné sesouhlasit tak, aby motiv síta byl v správné poloze nad substrátem. Sesouhlasení se provádí pomocí posunu substrátu v ose x, y a také pomocí natočení. Přesný popis ovládání poloautomatu je v kapitole 8.1. Při výrobě senzorového pole byl použit korundový substrát 96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jehož vlastnosti jsou popsány v kapitole 2.3. Počet natištěných vrstev, jak již bylo výše zmíněno je 6.

## 8.1 Průběh tisku senzorového pole

Všechny použité pasty byly produkty firmy ESL Electroscience. Pro vodivou vrstvu, referenční a pomocnou elektrodu byla použita stříbrná pasta (ESL 9912-K FL). Pracovní elektroda a mezivrstva mezi pracovní elektrodou a vodivou vrstvou, byly natištěny zlatou pastou (ESL 8844-G). Poslední použitou pastou byla pasta dielektrická (ESL 4917). Podrobný popis všech past je v příloze tři.



**Obr. 8.1:** Sítotiskový poloautomat TESLA UL 1505 A.

Tisk senzorového pole byl proveden na poloautomatu TESLA UL-1505 A, který je na obrázku 8.1. Podrobný popis nastavení tohoto poloautomatu je v příloze pět.

Tisk jednotlivých vrstev probíhal následovně. Nejdříve byla na substrát nanesena vodivá vrstva. Tato vrstva je tvořena pastou ESL 9912-K FL. Vždy po natištění vrstvy došlo k vysušení substrátu a natištěné vrstvy při teplotě 100°C po dobu 20 minut a následnému výpalu. Nastavení teplot v peci při procesu sintrace je na obr. 8.2. Posléze byla nanesená mezivrstva spojující vodivou vrstvu a pracovní elektrodu. Mezivrstva je tvořena pastou ESL 8844-G. Fotografie natištěných vrstev je na obr. 8.3. Jako další byla natištěna dielektrická vrstva, tvořená pastou ESL 4917. Při tisku této vrstvy docházelo k nedostatečnému nanesení pasty k substrátu. Nepomohly ani korekce nastavení odtrhu a tlaku těrky. Z tohoto důvodu musel být tisk v několika případech opakován. V této části výroby senzorového pole byly již vytvořeny vodivé cesta, které byly kryty dielektrickou vrstvou. Stačilo dotisknout vrstvy které plní funkci elektrod. Tento stav je vyfocen na obrázku 8.4.



Obr. 8.2: Schématické znázornění pece a nastavených teplot pro jednotlivé zóny, [2]

Elektrody byly natištěny v následujícím pořadí. Nejdříve byla natištěna referenční elektroda a následně pak pomocná elektroda. Obě elektrody jsou tvořeny pastou ESL 9912-K FL. Jako poslední byla vytvořena pracovní elektroda, která je natištěna pastou ESL 8844-G. Pohled na kompletní senzorové pole je na obrázku 8.6.



Obr. 8.3: Vodivá cesta a mezivrstva.



**Obr. 8.4**: Detail stavu vodivých cest před natištěním elektrod.



**Obr. 8.5:** Konečný pohled na detail elektrody.



Obr. 8.6: Fotografie dokončeného elektrochemického senzorového pole.

## 8.2 Kontaktování senzoru

Pro kontaktování senzoru byl vybrán konektor firmy Tyco, ASSY, 1,25mm FCC. Jeho katalogový list je v příloze 1. Tento konektor má 30 pinů, jeho šířka je 41,25 mm. Tedy není možné aby se senzorové pole do konektoru zasunulo bez úpravy. Nejprve bylo v plánu vyříznout ze substrátu části ve tvaru čtverce. Tak aby substrát přesně zapadl do konektoru. Tento původní plán je patrný i z návrhu senzorového pole, který je na obrázku 7.2. Od toho plánu bylo upuštěno, jelikož nebylo možné přesně odstranit tuto část substrátu ani po nařezání laserem. (z důvodu časové náročnosti a nízkého výkonu použitého laseru) Jako náhradní řešení byla zvolena možnost odstranit částí konektoru, která bránila zasunutí senzorového pole. Tato úprava je patrná z obrázku 8.7. Odstraněné části jsou na obrázku znázorněny červeně. Výsledná podoba připojení senzorového pole je na obr. 8.8.



**Obr. 8.7:** Znázornění částí odstraněných z konektoru.



Obr. 8.8: Fotografie senzorového pole s konektorem.

Popis připojení senzoru je v příloze 5. Zde je také očíslováno senzorové pole aby bylo možno určit, které konkrétní senzor je používán při měření.

## 9 Měření proudové odezvy elektrochemického senzorového pole

Vlastnosti elektrod byly změřeny cyklickou voltametrií.. Princip této metody spočíváv nastavení požadovaného potenciálu na elektrody a sledování proudové odezvy senzoru měnící se vlivem změny potenciálu. V případě cyklické votametrie se potenciál mění v čase, podle zvoleného nastavení. V našem případě byl použit trojúhelníkový průběh potenciálu. Grafické znázornění průběhu měření je na obr. 9.1a,b.



Obr. 9.1a: Trojúhelníkový průběh potenciálu.



Obr. 9.1b: Výstupní proudová odezva na změnu potenciálu.

## 9.1 Nastavení a průběh měření

Měření bylo prováděno na elektrochemickém senzorovém poli, jehož fotografie je na obrázku 8.7. Jako potenciostat byl použit přístroj VoltaLab PST 050 od firmy Radiometer Analytical SAS, obrázek 9.2. Senzorové pole bylo vloženo do 75 ml roztoku Fero-Ferikyanidu (0,05 mmol.l<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] v 0,2 mmol.l<sup>-1</sup> KOH - hydroxid draselný). Při měření nebyl použit mikropůtokový systém ani termostat. Teplota okolí byla 23,5°C. Postupně byly měřeny jednotlivé senzory v senzorovém poli. Popis číslování senzorů je na obrázku 5.1 v příloze 5.



Obr. 9.2: Potenciostat VoltaLab PST 050.

Jak již bylo zmíněno potenciál vložený na elektrody se měnil v čase podle průběhu na obrázku 9.1 a. Velikost potenciálu byla stanovena v rozsahu od -300 mV do +500 mV. Rychlost náběhu potenciálu byla postupně nastavena na následující hodnoty 20mV.s<sup>-1</sup>, 50 mV. s<sup>-1</sup>, 100 mV. s<sup>-1</sup>, 200 mV.s<sup>-1</sup>. Počet cyklů pro každé měření byl stanoven na hodnotu 3. Pro všechny tyto hodnoty bylo provedeno měření jednotlivých senzorů v senzorovém poli. Výstupem těchto měření byla závislost výstupní proudové odezvy z senzoru na potenciálu elektrod. Celé měření proběhlo na PC v prostředí VoltaMaster 4, obrázek 9.3.



Obr. 9.3: Aplikace pro měření s potenciostatem, VoltaMaster 4.

#### 9.2 Vyhodnocení naměřených hodnot

Na obrázcích 9.4, 9.5, 9.6, 9.7. Jsou grafy změření metodou cyklické voltametrie. Rychlost náběhu potenciálu byla postupně nastavena na následující hodnoty  $20mV.s^{-1}$ , 50 mV. s<sup>-1</sup>, 100 mV. s<sup>-1</sup>, 200 mV.s<sup>-1</sup>. Z obrázku je patrné že většina senzorů umístěných v senzorovém poli naměřila shodné hodnoty. Pouze senzory označené čísly 11 a 12,víc příloha 5, mají trochu odlišné hodnoty. Tento posun hodnot je patrný pouze při měření s náběhem potenciálu  $20mV.s^{-1}$ , 50 mV. s<sup>-1</sup>.



**Obr.9.4:** Porovnání senzorů v senzorovém poli při náběhu 20mV.s<sup>-1</sup>.



**Obr.9.5:** Porovnání senzorů v senzorovém poli při náběhu 50mV.s<sup>-1</sup>.



**Obr.9.6:** Porovnání senzorů v senzorovém poli při náběhu 100mV.s<sup>-1</sup>.



**Obr.9.7:** Porovnání senzorů v senzorovém poli při náběhu 200mV.s<sup>-1</sup>.

Na obrázku 9.8 je vidět vliv rychlosti náběhu potenciálu na změnu proudové odezvy. Je patrné, že s rychlostí náběhu potenciálu se zvýšil i výstupní proud. Na obrázku 9.9 je vykreslen graf pro několikanásobné měření na jednom senzoru. Je vidět, že senzor opakovaně měřil stejné hodnoty.t



Obr.9.8: Vliv rychlosti náběhu potenciálu na výstupní proudovou odvezu, u senzoru 4.



Obr.9.9:Opakované měření na senzoru číslo 2.

## 10 Návrh základních elektronických bloků

Tato kapitola se věnuje návrhu základních elektronických bloků, které slouží k vyhodnocování výstupního signálu ze senzorového pole. Zásadní roli v tomto návrhu hraje aplikačně specifický obvod IMAM 2. Popis tohoto čipu je v kapitole 4. Tento čip plní funkci potenciostatu, tedy nastavuje potenciál na elektrodách a měří procházející proud mezi elektrodou pomocnou a pracovní. Čip je dvoukanálový což umožňuje aby prováděl dvě měření ze dvou elektrodových systémů nezávisle. Dalším z úkolu tohoto potenciostatu je nastavení měřících rozsahů, detail nastavení rozsahů je v tabulce 4.2. Na tento čip navazují další elektronické bloky. Provázanost jednotlivých bloků je znázorněna na obrázku 9.1. Pro nastavení potenciálu na elektrodách je důležitý generátor trojúhelníkového signálu. Jehož výstup je přiveden na vstup V<sub>IN</sub> čipu IMAM2. Výstupní proud z čipu IMAM2, prochází přes rezistor 6 K $\Omega$ , [9]. Na tomto rezistoru zapojeném proti virtuální zemi A<sub>GND</sub> je měřeno napětí diferenčním zesilovačem. Výstup tohoto zesilovače je přiveden na D/A převodník mikrokontroléru. Úkolem mikrokontroléru je zpracování tohoto signálu a zprostředkování komunikace s obvodem FTDI (Future technology devices international). Mikrokontrolér dále obstarává nastavení rozsahu čipu IMAM2 a nastavení parametrů trojúhelníkového signálu vytvořeného generátorem. Úkolem obvodu FTDI je zprostředkování komunikace po sériové sběrnici USB (Universal Serial Bus).



Obr. 9.1: Blokové schéma základních elektronických bloků.

#### 10.1 Diferenciální zesilovač

Na obrázku 9.2 je zapojení diferenčního zesilovače s velkým vstupním odporem, někdy je toto zapojení nazýváno přístrojový rozdílový zesilovač, [18]. Operační zesilovače OZ1 a OZ2 vytváří diferenční zesilovač s plovoucím uzlem (U<sub>A</sub>) mezi jejich výstupy. Toto napětí je následně zesíleno diferenčním zesilovačem OZ3. Pro OZ3 platí.:

$$U_o = \frac{-U_A * R_4}{R_3} \tag{9.1} [18],$$

kde  $U_O$  je výstupní napětí,  $U_A$  je napětí mezi výstupy OZ1 a OZ2 a  $R_4$  a  $R_3$  jsou hodnoty stejnojmenných odporů na obr. 9.2.

Vstupní proudy tohoto zapojení jsou určeny těmi proudy, které vstupují do neinvertujících vstupů OZ1 a OZ2. Vstupní odpor tohoto zapojení je proto velký, dosahuje hodnoty stovek M $\Omega$ , [18]. Výstupní napětí tohoto zapojení je:

$$U_{O} = \frac{R_{4}}{R_{3}} * (U_{dif})$$
(9.2.) [18],

kde  $U_{dif}$  je napětí na vstupech OZ3, tedy napětí na kladnem vstupu mínus napětí na zápornem vstupu.



Obr. 9.2: Zapojení diferenčního zesilovače s velkým vstupním odporem.



**Obr. 9.3:** Závislost výstupního napětí měřeného diferenčním zesilovačem na odporu 6 KΩ na vstupním proud, simulace v programu PSpice.

#### 10.2 Generátor trojúhleníkového signálu

Při měření metodou cyklické voltamemtrie je potřeba na tento vstup zavést trojúhelníkový signál. Je také nutné počítat s možností nastavení rychlosti náběhu napětí, který se nastavuje v mV.s<sup>-1</sup>, [3]. Dalším parametrem, který se nastavuje je amplituda. Je nutné, aby generovaný signál byl velice přesný a nezkresloval tak výstupní napětí.

Pro generování požadovaného signálu byl zvolen obvod XR-8038A. Obvod XR-8038A je přesný funkční generátor, který je schopen poskytovat signál z pravoúhlým, sinusovým a trojúhelníkovým průběhem. Pracovní kmitočet, který se je možno nastavit má interval od 0,001 Hz až po 200 kHz. Tento kmitočet je málo závislý na změnách teploty a napájecího napětí. Obvod dovoluje pomocí externího řídícího napětí rozmítat, případně modulovat kmitočet všech tří průběhů. Všechny tři průběhy jsou k dispozici současně. Katalogový list obvodu XR-8038A je v příloze čtyři. Příklad zapojení obvodu je na obrázku 9.4. Rezistory  $R_1$ a  $R_2$  určují vybíjecí proud kondenzátou  $C_1$ . Při shodě obou rezistorů je střída 1:1. Vztah mezi rezistorem  $R_1$  a proudem  $I_A$ , je definován podle katalogového listu takto: [19]

$$I_{A} = \frac{|Ucc| + |-Ucc|}{5 * R_{1}}$$
(9.1)



Obr. 9.4: Zapojení obvodu XR8038A.

Frekvence generátoru se zvolí podle následujícího vzorce, [19]:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{\frac{5}{3} * R_1 * C_1 \left(1 + \frac{R_2}{2R_1 - R_2}\right)}$$
(9.2)

pokud platí  $R_1 = R_2 = R$ . Vzorec 9.2 můžeme zjednodušit na následující:

$$f = \frac{0,30}{RC} \tag{9.3}$$

V případě zapojení na obr. 9.4 je frekvence  $6,25*10^{-3}$  Hz. Hodnota odpovídá generovanému signálu s napětím V<sub>šš</sub>( špička – špička) -800mV až 800mV s náběhem hrany 20mV.s<sup>-1</sup>.

#### 10.3 Mikrokontrolér

Úkolem této práce bylo navrhnou základní elektronické bloky, které boudou spolupracovat s obvodem IMAM2. Realizace tohoto obvodu bude pokračovat v návaznosti na další práce v laboratořích na Ústavu mikroelektroniky.. Volba konkrétních obvodů bude záležet na konkrétním úsudku studenta, který bude tento obvod realizovat. Volba mnou vybraného mikokontroléru je z tohoto důvodu pouze orientační.

Byl vybrán mikrokontrolér firmy Microchip PIC16F877. Tento mikrokontrolér je 8 bitový mikrokontrolér. Mikrokontrolér byl vybrán z důvodu přijatelné ceny. počtu vstupně výstupních pinů (33), počtu analogových vstupů, [20]. Další výhodou je přítomnost programátoru na ústavu Mirkoelektroniky, který je nutné využít k naprogramování mikrokontroléru. Tento mikrokontrolér neobsahuje integrovaný oscilátor a proto je nutné externí krystalový oscilátor. Použití krystalového oscilátoru je vhodnější než RC oscilátoru z důvodu, snížení chyb přenosu po sériové lince. Mikrokontrolér patří do rodiny PIC16FXX. Jsou to 8 bitové jednočipové mikrokontroléry. Výrobní technologie u této rodiny mikrokontrolérů je CMOS. Mají harvardskou architekturu, je oddělena programovatelná a datová paměť. Jsou založeny na architektuře RISC – redukovaná instrukční sada, [21]. Další vlastnosti mikrokontroléru ve zkratce: Vysoký výkon RISC procesoru, Sada 35 instrukcí, provozní frekvence 20Mhz - 200ns jeden instrukční cyklus, nízký odběr, vysoká rychlost CMOS FLASH / EEPROM technologie, [21]. Na obrázku 9.5 je zapojení mikrokontroléru.

Porty 16 a 17 slouží k programování mikrokontroléru. Porty 38, 39, 40 umožňují nastavení rozsahu měření čipu IMAM2. Logické hodnoty pro nastavení jednotlivých vstupů na čipu jsou v tabulce 4.2. Na vstup 30 a 31 je přiveden interní oscilátor. Na vstup portu 19 je přiveden výstup z diferenčního zesilovače. Tento port obsahuje A/D převodník.



Obr. 9.5: Zapojení mikrokontroléru PIC 16F877.

## **Popis periferií:**

- Časovač0: 8-bitový časovač / čítač s 8-bitovou předděličkou
- Časovač1: 16-bitový časovač / čítač s předděličkou, can be incremented during sleep via vnější oscilátor / hodiny
- Časovač2: 8-bitový časovač / čítač s 8-bitovým registrem, předděličkou a poděličkou

- Dva záchytný, porovnávací, PWM moduly
- - Capture je 16-bitů, max. rozlišení je 12,5ns
- - Compare je 16-bitů, max. rozlišení je 200ns
- - PWM max. rozlišení je 10-bitů
- 10-bitový Analogový / Digitální převodník
- Synchroní sériový port (SSP) s SPI (master mód) a I<sup>2</sup>C (master / slave)
- Univerzální synchroní asynchroní příjmač vysílač (USART / SCI) s 9-bitovou detekcí
- Paralelní slave port (PSP) 8-bitový, s externím signálem RD, WR a CS (jen 40/44 vývodový)
- Brouwn-out detekce pro Brouwn-out Reset (BOR)

## 10.4 Komunikace s PC

Pro komunikaci s PC bylo zvolen integrovaný obvod řady FTDI FT232BL. Ten zprostředkovává komunikaci mezi mikrokontrolérem, přes sériovou linku USART, a sériovým rozhraním USB (Universal Serial Bus).

#### Vlastnosti USB

Jedná se o sériové rozhraní, přenosová rychlost je 1,5Mb.s<sup>-1</sup> (verze 1.1) a 12Mb.s<sup>-1</sup> a 480Mb.s<sup>-1</sup> (verze 2.0). Zařízení je možné připojit na maximální vzdálenost 5 metrů. Je možno napájet zařízení přímo z konektoru, lze odebírat 100 mA, maximálně však 500 mA. Při napájecím napětí 5 V. Počet připojených zařízení po použití hubu je 127. USB podporuje Plug&Play (připojování a odpojování zařízení za provozu), [22].

## 10.4.1 FT232RL

Tento obvod plní úlohu konvertoru USB USART. USB je tedy jednoduše možné propojit s vnějším zařízením Zapojení obvodu FTDI je na obrázku 9.6.

Hardwarové vlastnosti, [22]: jednočipový převodník USB <^ UART, plný handshake a plné rozhraní signálů modemu, přenosová rychlost nastavitelná v širokých mezích: 300 Bd až 3 MBd (TTL), 300 Bd až 1 MBd (RS232), 300 Bd až 3 MBd (RS422/RS485). Nastavitelný time-out přijímače, podpora X-On/X-Off handshake,



Obr. 9.6: Zapojení obvodu FTDI, [22]

## 11 Závěr

Stanovení kvality životního prostředí a určeni zdravotní nezávadnosti potravin a vody se provádí mimo jiné pomocí chemických měření. Při těchto měřeních jsou využívány i elektrochemické senzory. V této diplomové práci je zaměřena pozornost právě na elektrochemické senzory.

Po stručném uvedení do problematiky technologie tlustých vrstev v druhé kapitole následuje seznámení s elektrochemickými metodami analýzy. Na základě poznatků, shrnutých v předcházejících kapitolách, bylo navrženo elektrochemické senzorové pole. Senzorové pole by mělo splňovat zadané požadavky, tak aby mohlo v praxi nahradit mikrotitrační destičku při měření v klasické elektrochemii.

Senzorové pole bylo vyrobeno pomocí technologie tlustých vrstev z následujících důvodů. Výroba senzorů pomocí této technologie je jednoduchá, nevakuová a ekonomicky nenáročná. Senzory vyrobené touto technologií mají dobrou mechanickou odolnost a dají se dobře využít při chemických měřeních. Tyto senzory jsou poměrně malé a dá se s nimi velice dobře manipulovat. Elektrochemické senzorové pole bylo navrženo za pomocí software AutoCAD. Senzorové pole, jehož topologie byla optimalizována podle zadaných parametrů, bylo navrženo v jednotlivých vrstvách. Tyto vrstvy byly později využity při výrobě sít, přes které bylo senzorové pole natištěno na korundový substrát. Celý tento proces je podrobněji popsán v kapitolách sedm a osm.

Parametry a funkčnost senzorů byla otestována v experimentální části této práce. V kapitole devět je popsán průběh experimentu, jako metoda měření byla zvolena cyklická voltametrie v roztoku Fero – Ferikyanidu. Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že vytvořené elektrochemické senzorové pole je funkční. Naměřené hodnoty z většiny senzorů umístěných v senzorovém poli byly srovnatelné. Při opakovaném měření na jednom senzoru bylo dosaženo stejných výsledků.

Dalším krokem této diplomové práce bylo seznámit se s potenciostatem IMAM2. A na základě získaných poznatků, které jsou shrnuty ve čtvrté kapitole, navrhnout základní elektronické bloky. Navržené elektronické bloky slouží k vyhodnocení výstupního signálu obvodu IMAM2, nastavení rozsahu měření tohoto obvodu a k následnému přenosu naměřeného signálu do PC. Základní elektronické bloky byly navrženy následně: byl navržen obvod sloužící k měření výstupní proudové odezvy z čipu IMAM2. Tato odezva je měřena pomocí diferenčního zesilovače s velkým vstupním odporem. Dalším navrženým obvodem je generátor trojúhelníkového signálu. Základem tohoto generátoru je integrovaný obvod XR-8038A. Dalšími základními bloky využitými v tomto návrhu jsou mikrokontrolér rodiny PIC16FXX a integrovaný obvod řady FTDI, který zabezpečuje komunikaci po sériovém

rozhraní USB s PC. Návrh elektronických bloků je pouze orientační Realizace a testování těchto elektronických obvodů bude pokračovat v návaznosti na další práce v laboratořích na Ústavu mikroelektroniky.

## 12 Seznam použitých zdrojů

- [1] SZENDIUCH, Ivan. Základy technologie mikroelktronických obvodů a systémů. Brno : VUTIUM, 2006.s. 380. ISBN 80-214-3292-6.
- [2] ADÁMEK, M., DRLÍK, M., HEJÁTKOVÁ, E., SZENDIUCH, I.: *Mikroelektronika a technologie součástek laboratorní cvičení*, Brno: VUT v Brně, FEKT, 2003 s. 43.
- [3] VYDRA F., ŠTULÍK, K., JULÁKOVÁ E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*, SNTL, Praha: 1977.
- [4] Elektrochemické metody v analýze vod [online]. 2005 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z
   WWW: <<a href="http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/elch/elch\_teorie.htm">http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/elch/elch\_teorie.htm</a>>.
- [5] Polarografie [online]. 2007 [cit. 2009-04-28]. Dostupný z WWW: <http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/01-POLAROGRAFIE.pdf>.
- [6] ČAKRT, M.: *Metódy a postupy elektrochemickej analýzy* 1, Slovensko: Bratislava, 2000.
- [7] Cyklická voltametrie [online]. 2005 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\_voltametrie.pdf">http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\_voltametrie.pdf</a>>.
- [8] ADÁMEK, Martin. *Mikrosenzory a mikromechanické systémy*, *Návody do laboratorních cvičení*. 2003. 38 s. Vedoucí oborové práce Vrba.
- [9] PROKOP, Roman. IMAM-2 CHIP. [s.l.], c2008. 7 s. Katalogový list.
- [10] HUBÁLEK, Jaromír, ADÁMEK, Martin. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy*. 2004. 105 s.
- [11] LAVATA, Petr, BAAROVÁ, Jana. AutoCAD verze 2000i česká Tvorba 2D technické dokumenatce. České Budějovice : KOPP, 2001. 128 s. ISBN 80-7232-135-8.
- [12] VÍT, Záhlava. OrCAD 10. Lochman Miroslav. Praha : Grada Publishing, a.s., 2004. 224
   s. ISBN 80-247-0904-X.
- [13] *Eagel Online* [online]. 2001 [cit. 2009-05-01]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.eagle.cz/info.htm">http://www.eagle.cz/info.htm</a>.
- [14] ŠTEFFAN, P., VRBA, R. Potenciostat for Electrochemistry Microsensors. InProceedings of 9th Conference and Competition Student EEICT 2003. Brno: Ing. Zdeněk Novotný CSc., 2003. s. 148-150. ISBN: 80-214-2377-3.
- [15] RŮŽIČKA, Tomáš. *Tlustovrstvé amperometrické senzorové pole*. [s.l.], 2008. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Adámek Martin.

- [16] *ESL ElectroScience* [online]. 2008 [cit. 2009-05-01]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.electroscience.com/index.html">http://www.electroscience.com/index.html</a>.
- [17] *Tyco Electronics* [online]. [cit. 2009-05-01]. Dostupný z WWW: <http://cz.rs-online.com/web/search/searchBrowseAction.html?method=getProduct&R=5351892>.
- [18] PUNČOCHÁŘ, Josef. Operační zesilovače v elektronice. Praha: BEN, 2002. 496 s. ISBN 80-73000-059-8.
- [19] *Exar XR-8083 datasheet* [online]. 2009 [cit. 2009-05-01]. Dostupný z WWW: <a href="http://www.chipdocs.com/datasheets/datasheet-pdf/Exar/XR-8038.html">http://www.chipdocs.com/datasheets/datasheet-pdf/Exar/XR-8038.html</a>
- [20] *Datasheet PIC16F8X* [online]. 2008 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z WWW: <a href="http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/30292c.pdf">http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/30292c.pdf</a>>.
- [21] Popis procesoru PIC16F873, 874, 876 a 877 [online]. 2002 [cit. 2009-05-01].
   Dostupný z WWW: <a href="http://www.cmail.cz/doveda/procesory/pic16f87x/index.htm">http://www.cmail.cz/doveda/procesory/pic16f87x/index.htm</a>.
- [22] MATOUŠEK, David. USB prakticky s obvody FTDI. Praha: BEN, 2002. 145 s. ISBN 80-7300-103-9.



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# PŘÍLOHY

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

BC. JAKUB ŠULC

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Ing. MARTIN ADÁMEK, Ph.D.

BRNO 2009

## SEZNAM PŘÍLOH

| <u> PŘÍLOHA 1 – KONEKTOR SENZORU</u>                                 | . P1 |
|--|------|
| <u> PŘÍLOHA 2 – VZHLED POSTSCRIPTU PRO VÝROBU FOLIE</u>              | . P3 |
| <u> PŘÍLOHA 3 – KATALOGOVÉ LISTY PAST</u>                            | . P4 |
| <u> PŘÍLOHA 4 – KATALOGOVÝ LIST OBVODU XR-8083A</u>                  | . P7 |
| <u> PŘÍLOHA 5 – POPIS KONTAKTŮ SENZOROVÉHO POLE</u>                  | . P9 |
| PŘÍLOHA 6 – POPIS NASTAVENÍ SÍTOTISKOVÉHO POLOAUTOMATU               | P11  |
| <u> PŘÍLOHA 7 – DETAIL ZAPOJENÍ ZÁKLADNÍCH ELEKTRONICKÝCH BLOKŮ.</u> | P12  |

## Příloha 1 – Konektor senzoru

Konektor senzoru zajišťuje přenos výstupního signálu ze senzorového pole do jednotky detekující výstupní signál. K výhodám tohoto senzoru patří jednoduchá instalace a vytvoření pevného propojení se senzorem.

Tento konektor byl vyroben firmou Tyco, jméno konektoru je následující: ASSY 1,25 mm, FCC CONN, VERTICAL. FCC v tomto názvu značí FFC kontakt je typ kontaktu pro pružný páskový vývod (Flexible – Flat – Cable). Hotnota 1,25 mm je rozteč jednotlivých pinů. Počet pinů konektoru je 30. Materiál kontaktu je fosfor – bronz, [17].

| Proudová zatížitelnost.   | 1.0 A          |
|---------------------------|----------------|
| Napěťová zatížitelnost.   | 200 V          |
| Odpor konektoru.          | 20 mΩ (max)    |
| Rozsah pracovních teplot. | -20°C to +85°C |

Tab. P1.1: Technické specifikace konektoru, [17].



Obr. P1.1: Nákres konektoru, čelní pohled, [17].



Obr. P1.2: Nákres konektoru, boční průřez, [17].

| Н | Rozteč prvního a posledního pinu. | 36,25 mm |
|---|-----------------------------------|----------|
| Е | Šířka vnitřní části konektoru     | 38,9 mm  |
| - | Šířka celého konektoru.           | 41,25 mm |

Tab. P1.2: Technické specifikace konektoru, [17]



**Obr. P1.3:** Fotografie konektoru.

## Příloha 2 – Vzhled postscriptu pro výrobu folie

| :<br>• • •<br>• •<br>• •<br>• • |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| ;<br><br><br><br>               | ·<br>· · · ·<br>· · · · |

**Obr. P2.1:** Vzhled postscriptu pro tvorbu folií, měřítko1:2.

Tento postscript byl odeslán do firmy g5.studio s.r.o. Z něhož byly vyrobeny pak folie. Potřebné pro tvorbu sít.

## Příloha 3 – Katalogové listy past

Všechny použité pasty byly vyrobeny firmou ESL ELECTROSCIENCE.

#### ESL 9912-K

ESL 9912-K je stříbrná vodivá pasta s širokou škálou využití. Touto pastou je možné vytvářet rezistory, vodivá propojení, potenciometry, topná tělesa atd. Díky velkému rozsahu vypalovacích teplot je možné tuto pastu použít na několika typech substrátu, jako sklo, porcelán, korund a speciální keramika. Pasta ESL 9912-K je taky vhodná pro kontaktování zlatem. Čas ustálení této vrstvy před použitím by měl být 5 – 10 minut při teplotě 20°C. Doba sušení je 10 – 15 minut při teplotě 125°C. Optimální doba výpalu je pro tuto pastu jedna hodina. Teploty výpalu se liší podle použitého substrátu. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce v příloze tři, [16].

Tato pasta byla použita pro vrstvu vodivých cesta, referenční a pomocnou elektrodu.

#### ESL 8844-G

ESL 8844-G je ekonomická pasta určená pro vytváření vodivých cest. Tato pasta obsahuje příměs zlata, z tohoto důvodu se hodí pro termosonické kontaktování zlatým drátkem. Pasta je navržena pro vytváření tenkých a hladkých vrstev. Tloušťka vrstvy se po výpalu pohybuje v rozmezí 7 až 9 μm, [16].

Tato pasta byla využita při tisku pracovní elektrody a také mezivrstvy spojující tuto elektrodu s vodivou části.

#### ESL 4917

Tato pasta je určena pro vytváření dielektrických vrstev. Tato pasta není porézní a je vhodná pro vytváření několikavrstvých aplikací. Teplotní koeficient délkové roztažnosti je stejný jako TCE (Temperature Coefficient of Expansion, teplotní koeficient délkové roztažnosti) 96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [16].

| Vlastnost pasty:    |                                    |                |
|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Viskozita           | $\theta = 25,5 \pm 0,5 \text{ °C}$ | 310 ± 20 Pa.s  |
| Životnost           | <b>θ</b> = 20 ÷ 25 °C              | 6 měsíců       |
| MESH síta, emulze   | -                                  | 325 S/S, 25 μm |
| Doba ustálení pasty | θ = 20 °C                          | 5 – 10 minut   |
| Čas sušení          | <del>9</del> = 125 °C              | 10 – 15 minut  |

Touto pastvou byla vytvořena dielektrická vrstva, chránící vodivé cesty před poškozením.

| Vypalovací teplota              | Ochranná atmosféra: vzduch.<br>Doba výpalu: 10 minut.   | <ul> <li>θ = 850 ÷ 930 °C<br/>(aluminiumberyliová<br/>keramika) optimální teplota<br/>korundová keramika θ = 850°C</li> </ul> |
|---------------------------------|---|---|
| Celková doba vypalovacího cyklu | -   | 1 hodina  |
| Ředidlo                         | -   | ESL 401   |
| Tloušťka vrstvy po výpalu       | Měřeno na 96% Al-padu<br>2 mm x 2mm   | 11.5 ± 2.5 μm   |
| Aproximované pokrytí pastou     | -   | 100 - 125 cm2/g   |
| Rezistivita                     | Měřeno na vodivé vrstvě o<br>rozměrech 100 mm x 0,25 mm<br>při tloušťce vypálené vrstvy 12,5<br>μm. | < 2,5 mΩ/   |
| Rozlišení tisku                 | Čára / mezera   | 0,200 mm / 0,200 mm   |

Tab.P3.1: Vlastnosti pasty ESL 9912-K, [17].

| Vlastnost pasty:            |   |   |
|-----------------------------|---|---|
| Viskozita                   | $\theta = 25,5 \pm 0,5 \text{ °C}$  | 350 ± 25 Pa.s   |
| Životnost                   | <b>θ</b> = 20 ÷ 25 °C   | 6 měsíců  |
| MESH síta, emulze           | -   | 325 S/S, 20 μm  |
| Doba ustálení pasty         | <del>9</del> = 20 °C  | 5 – 10 minut  |
| Čas sušení                  | <b>9</b> = 125 °C   | 10 – 15 minut   |
| Vypalovací teplota          | Ochranná atmosféra: vzduch.<br>Doba výpalu: 10 minut.   | <ul> <li>9 = 850 ÷ 1000 °C Optimální<br/>teplota korundová keramika</li> <li>9 = 850°C</li> </ul> |
| Ředidlo                     | -   | ESL 401   |
| Tloušťka vrstvy po výpalu   | Měřeno na 96% Al-padu<br>2 mm x 2mm   | 7 - 9 μm  |
| Aproximované pokrytí pastou | -   | 80 - 85 cm2/g   |
| Rezistivita                 | Měřeno na vodivé vrstvě o<br>rozměrech 100 mm x 0,25 mm<br>při tloušťce vypálené vrstvy 12,5<br>μm. | < 6 mΩ/   |
| Rozlišení tisku             | Čára / mezera   | 0,075 mm / 0,75 mm  |

#### Tab.P3.2: Vlastnosti pasty ESL 8844-G, [17].

| Vlastnost pasty:  |                                    |                     |
|-------------------|------------------------------------|---------------------|
| Viskozita         | $\theta = 25,5 \pm 0,5 \text{ °C}$ | 250 ± 25 Pa.s       |
| Životnost         | <b>9</b> = 20 ÷ 25 °C              | 6 měsíců            |
| MESH síta, emulze | -                                  | 200 a325 S/S, 40 μm |

| Doba ustálení pasty                                     | <b>θ</b> = 20 °C  | 5 – 10 minut  |
|---|---|---------------|
| Čas sušení  | <del>9</del> = 125 °C   | 10 – 15 minut |
| Vypalovací teplota                                      | Ochranná atmosféra: vzduch.<br>Doba výpalu: 10 minut. $9 = 850 \div 930$ °C |               |
| Celková doba vypalovacího cyklu                         | -   | 1 hodina      |
| Ředidlo   | - ESL 401   |               |
| Tloušťka vrstvy po výpalu                               | Měřeno na 96% Al-padu<br>2 mm x 2mm 35 - 50 μm                              |               |
| Dielektrická konstanta (K) $f=1kHz, \vartheta = 25,5oC$ |   | 8-11          |
| Rezistivita 100 V DC                                    |   | > 1 x 1011 Ω  |
| TCE   | (25°C - 500°C x ppm / °C)<br>(25°C - 700°C x ppm / °C)                      | 6.3<br>6.6    |

Tab. P3.2: Vlastnosti pasty ESL4917, [17].

## Příloha 4 – Katalogový list obvodu XR-8083A

Obvod XR8038A je přesný funkční generátor, který je schopen poskytovat signál z pravoúhlým, sinusovým a trojúhelníkovým průběhem. Pracovní kmitočet, který se je možno nastavit má interval od 0,001 Hz až po 200 kHz. Tento kmitočet je málo závislý na změnách teploty a napájecího napětí. Obvod dovoluje pomocí externího řídícího napětí rozmítat, případně modulovat kmitočet všech tří průběhů. Všechny tři průběhy jsou k dispozici současně. Napájení je v rozmezí +- 5V až +- 15V. Na obrázku P4.1 je popis pinů obvodu.

| SA1  | 1 | • | $\sim$ | 14  | NC   |
|------|---|---|--------|-----|------|
| SWO  | 2 |   |        | 13  | NC   |
| TWO  | 3 |   |        | 12  | SA2  |
| DCA1 | 4 |   |        | 11  | /EE  |
| DCA2 | 5 |   |        | 10  | ГC   |
| Vcc  | 6 |   |        | 9 ( | SQO  |
| FMBI | 7 |   |        | 8 F | FMSI |

Obr.P4.1: Popis pinů obvodu, [19].

| Číslo pinu | Symbol | Typ (vstupní, výstupní) | Popis   |
|------------|--------|-------------------------|---|
| 1          | SA1    | vstup                   | Nastavení amplitudy signálu.                            |
| 2          | SWO    | výstup                  | Výstup sinusového signálu.                              |
| 3          | TWO    | výstup                  | Výstup trojúhelníkového signálu.                        |
| 4          | DCA1   | vstup                   | Vstup určený k nastavení frekvence.                     |
| 5          | DCA2   | vstup                   | Vstup určený k nastavení frekvence.                     |
| 6          | VCC    |                         | Napájení.   |
| 7          | FMBI   | vstup                   | Vstup frekvenční modulace.                              |
| 8          | FMSI   | vstup                   | Vstup nastavení frekvence.                              |
| 9          | SQO    | výstup                  | Výstup pravoúhlého signálu.                             |
| 10         | TC     | vstup                   | Vstup kondenzátoru sloužícího k nastavení<br>frekvence. |
| 11         | VEE    |                         | Záporné napájení.                                       |
| 12         | SA2    | vstup                   | Nastavení amplitudy signálu.                            |
| 13         | NC     |                         | Nepřipojeno.  |
| 14         | NC     |                         | Nepřipojeno.  |

Tab.P4.1: Popis funkce jednotlivých pinů obvodu XR-8083A, [19].



Obr. P4.2: Funkční schéma obvodu XR-8083A.

Příloha 5 – Popis kontaktů senzorového pole



Obr. P5.1: Popis očíslování senzorů v senzorovém poli a čísla kontaktů.

| Číslo kontaktu | Číslo senzoru | Typ senzoru |
|----------------|---------------|-------------|
| 1.             | 4             | Au          |
| 2.             | 1             | Au          |
| 3.             | 1             | Re          |
| 4.             | 2             | Re          |
| 5.             | 3             | Re          |
| 6.             | 1,2,3,        | We          |
| 7.             | 3             | Au          |
| 8.             | 2             | Au          |
| 9.             | 4             | Re          |
| 10.            | 5             | Re          |
| 11.            | 6             | Re          |
| 12.            | 4,5,6         | We          |
| 13             | 6             | Au          |
| 14.            | 5             | Au          |
| 15.            | 7             | Re          |
| 16.            | 8             | Re          |
| 17.            | 9             | Re          |
| 18.            | 7,8,9         | We          |
| 19             | 9             | Au          |

| 20. | 8        | Au |
|-----|----------|----|
| 21. | 10       | Re |
| 22. | 11       | Re |
| 23. | 12       | Re |
| 24. | 10,11,12 | We |
| 25. | 12       | Au |
| 26. | 11       | Au |
| 27. | 10       | Au |
| 28. | 7        | Au |

Tab. P5.1: Přehled kontaktů a odpovídajících senzorů.

## Příloha 6 – Popis nastavení sítotiskového poloautomatu

Prvním krokem při tisku je po zapnutí poloautomatu připevnění sítotiskové šablony ke konstrukci tiskového stroje. Dále je nutno nastavit odtrh síta od substrátu. Jeho velikost je možno nastavit točením "posuvníku" vedle měrky velikosti odtrhu (obr. 8.1) Po nastavení požadovaného odtrhu, jsem vždy připevnil těrku nad síto a nastavil její tlak. Dalším krokem bylo sesouhlasení síta se substrátem. Tento krok byl proveden pomocí "posuvníků" umístěných ve spodní části poloautomatu (obr. 8.1). Tyto "posuvníky" pohybují substrátem tak jak je znázorněno na obr. P6.1. Pokud pohybujeme červeným "posuvníkem" doprava substrát se posouvá po ose y směrem vzhůru, otáčení "posuvíku" doleva způsobí pohyb substrátu na ose y dolů. Otočení zeleného "posuvníku" od sebe uvede substrát do pohybu po ose x směrem doleva. Otáčení "posuvníkem" k sobě má opačný vliv na pohyb substrátu. Modrý "posuvník" slouží k náklonu substrát. Pokud točíme k sobě levý horní roh substrátu se natáčí doleva a naopak pravý dolní roh substrátu se natáčí doprava. Při točení "posuvníkem" od sebe se natáčí pravý horní roh substrátu doprava a levý dolní roh substrátu doleva.



Obr. P6.1: Nastavení polohy substrátu na tiskovém poloautomatu.

Po sesouhlasení masky síta se substrátem je možné nanést na síto pastu a začít tisknout. Tisk provede poloautomat sám po stisknutí zelených tlačítek, která jsou umístěna po boku přístroje. Obvykle nebylo sesouhlasení naprosto přesně u muselo dojít k opětovnému nastavení polohy substrátu a opakovanému tisku.
Příloha 7 – Detail zapojení základních elektronických bloků



Obr. P7.1: Zapojení čipů ASIC.



Obr. P7.2: Detail zapojení čipů ASIC a generátoru trojúhelníkového signálu.



Obr. P7.3: Detail zapojení mikrokontroléru a diferenčního zesilovače.