



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

TLUSTOVRSTVÉ AMPEROMETRICKÉ SENZOROVÉ POLE

THICK-FILM AMPEROMETRIC SENSOR ARRAY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

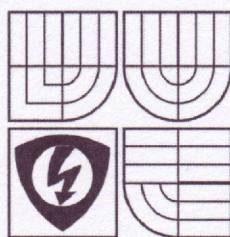
TOMÁŠ RŮŽIČKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ADÁMEK, Ph.D.

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Růžička Tomáš

Ročník: 3

ID: 77808

Akademický rok: 2007/08

NÁZEV TÉMATU:

Tlustovrstvé amperometrické senzorové pole

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti elektrochemických senzorů. Prostudujte měřicí metody a proces výroby tlustovrstvých amperometrických senzorů. Na základě získaných znalostí navrhnete a realizujete tlustovrstvé amperometrické senzorové pole.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- 1) HASKARD, M.; PITT, K. Thick-film Technology and Applications. England: Electrochemical Publications LDT, 1997. ISBN 0 901150355.
- 2) SZENDIUCH, I. a kolektiv. Technologie elektronických obvodů a systémů. Brno: Nakladatelství VUTIUM, 2002. 239 stran. ISBN 80-214-2072-3.
- 3) RIEGER, P.H. Electrochemistry. New Persey: Prentice-Hall, Inc., 1987. ISBN 0 132 48907-4.
- 4] TOCKSTEIN, A. Elektrochemie (vybrané kapitoly). Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n.p., 1984. 120 s.

Termín zadání: 5.10.2007

Termín odevzdání: 30.5.2008

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

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být 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.

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Růžička
Bytem: Lázeňská 84, 56112, Brandýs nad Orlicí
Narozen/a (datum a místo): 17.12.1985, Vysoké Mýto

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Ing. Zdenka Rozsivalová

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Tlustovrstvé amperometrické sensorové pole

Vedoucí/školicel VŠKP: Ing. Martin Adámek, Ph.D.

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP:

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 pořizování 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)
4. 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 tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá návrhem a konstrukcí tlustovrstvého amperometrického sensorového pole. Důvodem návrhu sensorového pole je několikanásobné zvýšení rychlosti, zvýšení přesnosti a rozšíření možností měření oproti stávajícímu optickému systému. V teoretické části je popsána metoda sítotisku a elektrochemické analytické metody pro stanovení chemických prvků v roztoku. Praktickou část tvoří návrh topologie elektrod elektrochemických sensorů, jejich srovnání dle parametrů a následně návrh sensorového pole. Pro vyzkoušení funkčnosti sensorového pole bylo provedeno měření metodou cyklické voltametrie za pomoci standardního elektrochemického oxidačně-redukčního páru ferro-ferricyanidu draselného.

Abstract:

Supposed work deals with proposal and construction of thick-film amperometric sensor array. The reason of this proposal of sensor array is multiple increase of speed, increase of accuracy and enlargement of possibilities of measuring against current optical system. In theoretic part there is described method of serigraphy and electrochemical analytic method for determination of chemical elements in the solution. Practical part is composed of proposal of topology of electrochemical sensor electrodes, their comparison according to characteristics and subsequently of the proposal of sensor array. For testing of function of sensor array measuring by method of cyclical voltametry was done with the help of default electrochemical oxidative-reducing pair of potassium ferro-ferricyanide.

Klíčová slova:

Technologie tlustých vrstev, amperometrický senzor, senzorové pole.

Keywords:

Thick-film technology, amperometric sensor, sensor array.

Bibliografická citace díla:

RŮŽIČKA, T. *Tlustovrstvé amperometrické senzorové pole* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Adámek, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma Tlustovrstvé amperometrické senzorové pole jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské 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 30.5.2008

..... podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinovi Adámkovi Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| 1 ÚVOD | 14 |
| 2 TLUSTOVRSTVÁ TECHNOLOGIE | 16 |
| 2.1 PODLOŽKY PRO TLUSTÉ VRSTVY | 16 |
| 2.2 TLUSTÉ VRSTVY | 16 |
| 2.3 PARAMETRY TLUSTÝCH VRSTEV | 16 |
| 2.4 ANORGANICKÉ A POLYMEROVÉ VRSTVY..... | 18 |
| 2.5 DĚLENÍ TLUSTÝCH VRSTEV PODLE FUNKCE | 18 |
| 2.6 TECHNIKY NANÁŠENÍ TLUSTÝCH VRSTEV | 19 |
| 2.7 ZHOTOVENÍ SÍTA | 19 |
| 2.8 VÝBĚR SÍTA | 20 |
| 2.9 TEPLOTNÍ ZPRACOVÁNÍ..... | 20 |
| 3 SENZORY NA BÁZI TLUSTÝCH VRSTEV | 22 |
| 3.1 DĚLENÍ PODLE ROZVOJE TECHNIKY | 22 |
| 3.2 DALŠÍ DĚLENÍ SENZORŮ | 23 |
| 3.3 PARAMETRY SENZORŮ..... | 24 |
| 4 ELEKTROCHEMICKÉ METODY | 25 |
| 4.1 POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE | 25 |
| 4.2 ZAPOJENÍ OBVODU PRO VOLTAMETRICKÁ MĚŘENÍ..... | 27 |
| 4.3 POTENCIOSTAT | 27 |
| 4.4 VOLTAMETRICKÉ A POLAROGRAFICKÉ ELEKTRODY | 29 |
| 5 VYBRANÉ ELEKTROCHEMICKÉ METODY | 30 |
| 5.1 CYKlickÁ VOLTAMETRIE | 30 |
| 5.2 SQUARE WAVE VOLTAMETRIE | 30 |
| 5.3 PULSNÍ VOLTAMETRIE..... | 31 |
| 5.4 DIFERENČNÍ PULSNÍ POLAROGRAFIE (VOLTAMETRIE) | 31 |
| 5.5 ROZPOUŠTĚCÍ (STRIPPING) VOLTAMETRIE | 32 |
| 6 NÁVRH SENZORU | 33 |
| 6.1 ZÁKLADNÍ PROBLÉMY PŘI NÁVRHU SENZORU..... | 33 |
| 6.2 NÁVRHY SENZORŮ A JEJICH SROVNÁNÍ..... | 34 |
| 6.3 SENZOR AC1 FIRMY BVT TECHNOLOGIES..... | 37 |
| 6.4 MODIFIKACE SENZORU Č. 8 A JEHO POROVNÁNÍ SE SENZOREM AC1 BVT TECHNOLOGIES..... | 38 |
| 7 NÁVRH AMPEROMETRICKÉHO SENZOROVÉHO POLE | 39 |
| 7.1 VOLBA ELEKTRODOVÉHO USPOŘÁDÁNÍ..... | 39 |
| 7.2 SENZOROVÉ POLE..... | 41 |
| 7.3 ZMĚNY V NÁVRHU | 43 |
| 7.4 UPRAVENÉ SENZOROVÉ POLE | 44 |
| 7.5 VÝROBA SENZOROVÉHO POLE | 46 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 8 | VÝSLEDKY MĚŘENÍ | 47 |
| 9 | ZÁVĚR | 50 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 51 |
| | SEZNAMY ZKRATEK, SYMBOLŮ | 53 |

Seznam ilustrací

| | |
|--|----|
| Obr. 1.1: Příklady nekonvenčních aplikací TLV technologie [14]. | 14 |
| Obr. 1.2: Pole mikrotitračních zkumavek. | 15 |
| Obr. 2.1: Značení rozměru TLV pro výpočet [3]. | 17 |
| Obr. 2.2: Princip sítotisku [1]. | 19 |
| Obr. 2.3: Příklad teplotního profilu pro výpal tlustých vrstev [1]. | 21 |
| Obr. 2.4: Typický sled operací při realizaci jednoduché tlustovrstvé struktury [1]. | 21 |
| Obr. 3.1: Blokové schéma senzoru [1]. | 22 |
| Obr. 3.2: Vývoj senzorů dle složitosti [1]. | 23 |
| Obr. 4.1: Rozdělení elektrochemických metod [6]. | 25 |
| Obr. 4.2: Polarizační křivka v roztoku neobsahujícím analyt [6]. | 26 |
| Obr. 4.3: Polarizační křivka v roztoku obsahujícím analyt [6]. | 26 |
| Obr. 4.4: Schéma dvou a tří elektrodového zapojení voltmetrického měření [6]. | 27 |
| Obr. 4.5: Zapojení tříelektrodového potenciostatu [2]. | 28 |
| Obr. 4.6: Zapojení tříelektrodového potenciostat [10]. | 28 |
| Obr. 5.1: Časový průběh vnucovaného potenciálu a cyklický voltamogram [6]. | 30 |
| Obr. 5.2: Časový průběh vnucovaného potenciálu a proudová odezva v metodě S.W. voltametrie [7]. | 31 |
| Obr. 5.3: Vkládané potenciálové průběhy a měřené signály v metodě pulsní voltametrie [7]. | 31 |
| Obr. 5.4: Časový průběh vnucovaného potenciálu a proudová odezva v metodě DPV [6]. | 32 |
| Obr. 5.5: Znázornění postupu elektrochemické rozpouštěcí analýzy [6]. | 32 |
| Obr. 6.1: Základní části senzoru. | 33 |
| Obr. 6.2: Návrhy topologie senzorů. | 34 |
| Obr. 6.3 : Návrhy topologie senzorů. | 35 |
| Obr. 6.4: Ukázka nedostatků v návrhu | 35 |
| Obr. 6.5: Fyzické parametry senzoru [12]. | 37 |
| Obr. 6.6: Modifikace elektrod čidla č 8. | 38 |
| Obr. 7.1: Přípravek pro experiment [13]. | 39 |
| Obr. 7.2: Velikost výstupní proudové odezvy jednotlivých vzorků. | 40 |
| Obr. 7.3: Porovnání výsledů měření dosažených tříelektrodovým (vlevo) a dvouelektrodovým (vpravo) systémem [13]. | 40 |
| Obr. 7.4: Sensorové pole bez ochranné dielektrické vrstvy. | 41 |

| | |
|--|----|
| Obr. 7.5: Sensorové pole s ochranou dielektrickou vrstvou. | 42 |
| Obr. 7.6: Kruhová topologie pracovní elektrody..... | 43 |
| Obr. 7.7: Navržená topologie elektrodového systému. | 43 |
| Obr. 7.8: Špatné využití pracovní elektrody..... | 44 |
| Obr. 7.9: Dobré využití pracovní elektrody..... | 44 |
| Obr. 7.10: Pohled na vrstvy sensorového pole. | 45 |
| Obr. 7.11: Sensorové pole bez ochranné dielektrické vrstvy. | 45 |
| Obr. 7.12: Sensorové pole s ochranou dielektrickou vrstvou..... | 46 |
| Obr. 7.13: Skutečná podoba navrženého sensorového pole..... | 46 |
| Obr. 8.1: Voltalab PST 50 [14]. | 47 |
| Obr. 8.2: Graf cyklické voltametrie pro různou rychlost náběhu napětí. | 48 |
| Obr. 8.3: Porovnání výstupní proudové odezvy jednotlivých elektrodových systémů v polích. | 48 |
| Obr. 8.4: Porovnání výstupní proudové odezvy jednotlivých elektrodových systémů v polích. | 49 |

1 Úvod

V dnešní době, kdy se všechno miniaturizuje a integruje, dochází k tomu, že je zapotřebí nahradit klasické součástky pomocí jiných vhodných prvků. Nové prvky by měly být rozměrově menší, odolnější, a v neposlední řadě levnější a méně náročné na výrobu. Jednu z cest ukazuje technologie tlustých vrstev, která výše uvedené požadavky splňuje. Tlustovrstvá technologie (dále TLV technologie) byla zpočátku využívána pro výrobu hybridních integrovaných obvodů a pro výrobu testovacích vzorků pro přípravu výroby monolitických integrovaných obvodů. V průběhu 80. let došlo k prudkému rozvoji polovodičových technologií, který omezil další nárůst poptávky po hybridních integrovaných obvodech. V současnosti se TLV technologie používá nejvíce pro výrobu speciálních integrovaných obvodů a aplikací, kde není možné použít monolitické integrované obvody z důvodu vyšší chemické, teplotní a mechanické odolnosti. Dnes nachází tlustovrstvá technologie nové uplatnění v oblasti nekonvenčních aplikací (obr. 1.1). Nekonvenčními (netradičními) aplikacemi jsou definovány aplikace, které využívají nebo mají v obvodu součástku, jejíž chování nelze jednoznačně elektricky definovat [1]. Mezi nejvýznamnější nekonvenční aplikace náleží:

- zobrazovací jednotky,
- topné elementy,
- senzory,
- ostatní aplikace (antény pro čipové karty, pojistky, piezoelektrické reproduktory, ...).



Obr. 1.1: Příklady nekonvenčních aplikací TLV technologie [14].

Práce se zabývá návrhem tlustovrstvého senzoru a následně tlustovrstvého sensorového pole. Jedná se o senzor pro elektrochemické měření a zjišťování přítomnosti látek a jejich koncentrace v daném roztoku. Jako metoda měření bude využita jedna z voltametrických metod. Topologie elektrod tohoto senzoru bude použita pro konstrukci sensorového pole realizovaného na anorganickém keramickém substrátu Al_2O_3 . Navržené pole nahradí stávající používaný systém využívající pole mikrotitračních zkumavek (obr. 1.2).



Obr. 1.2: Pole mikrotitračních zkumavek.

Měřicí systém využívající mikrotitrační zkumavku pracuje na optickém principu. Konkrétně se jedná o spektroskopii světla. Mikrotitrační zkumavka je naplněna měřeným roztokem. Nad zkumavkou se nachází zdroj světla o určitém světelném spektru. Při průchodu světla skrz roztok dochází k charakteristické absorpci kvant elektromagnetického vlnění měřenou látkou. Vzniká tzv. absorpční spektrum. Z druhé strany zkumavky je umístěn detektor spektra (spektrometr). Spektrometr vyhodnotí absorbované záření, které je charakteristické pro měřenou látku. Koncentrace látky je vyhodnocena na základě intenzity světelného spektra [15].

Důvodem návrhu sensorového pole pracujícím na principu voltametrie je zvýšení rychlosti měření. Sensorové pole bude připojeno k vícekanálovému potenciostatu a bude tak možné provádět hned několik měření současně. Další výhodou bude kompaktnost a odolnost navrženého systému.

2 Tlustovrstvá technologie

2.1 Podložky pro tlusté vrstvy

Podložky pro tlusté vrstvy by měly splňovat několik základních požadavků. Teplotní koeficient roztažnosti, by měl být srovnatelný s teplotním koeficientem roztažnosti tlusté vrstvy. Podložky by měly být hladké a rovné, jejich změna rozměrů během výpalu by měla být minimální. Z těchto důvodů se velmi často používají keramické podložky. Keramiky mají dobré izolační vlastnosti a mají vysokou elektrickou pevnost. Z hlediska mechanických vlastností jsou keramiky tvrdé a křehké. Jsou značně odolné proti otěru a dobře odolává klimatickým podmínkám. Nedochází k napadání keramiky mikroorganismy. Je také odolná vůči působení mnoha chemikálií [3]. Korundová keramika (Al_2O_3) je keramika na bázi oxidu hlinitého. Je nejrozšířenějším a nejdůležitějším druhem keramiky v elektronice a mikroelektronice, protože má příznivé mechanické vlastnosti. Tepelná vodivost je 25 W/mK. Aluminium-nitridová keramika (AlN) má velmi dobrou tepelnou vodivost 170 W/mK, která je srovnatelná s kovy, dále má velký měrný odpor. Pro polymerové vrstvy je možné jako podložku použít organické materiály. Jde o polymerní materiály založené na izolantu z organické pryskyřice - epoxidová a fenolická pryskyřice (např. skloepoxid, označovaný FR4, sklopolyimid atd.). Nevýhodou těchto materiálů je velká navlhavost.

2.2 Tlusté vrstvy

Pojmem tlustá vrstva označujeme vrstvu, [3] jejíž tloušťka je podstatně větší než střední volná dráha elektronu. Střední volná dráha je dráha, kterou urazí částice mezi dvěma srážkami. Typická tloušťka tlustých vrstev se pohybuje v desítkách μm . Tlusté vrstvy jsou nehomogenní směsí několika složek. Materiály (pasty) pro výrobu tlustých vrstev obsahují několik složek:

Funkční složku, která určuje charakter pasty a je tvořena částicemi drahých kovů u vodivých materiálů nebo částicemi dielektrických a skelných frit u izolačních materiálů [1].

Tavivovou složku, tvořenou skelnou fritou zajišťující vazbu mezi funkční složkou a substrátem [1].

Pojivovou složku, která zajišťuje dobré tiskové vlastnosti, viskozitu a tixotropnost pasty [1].

Základním rysem TLV technologie je postupné nanášení jednotlivých vrstev – vodivých, odporových a dielektrických na povrch nosného izolačního materiálu požadovaného rozměru nazývaného substrát, jenž tvoří základní nosnou část vytvářeného obvodu.

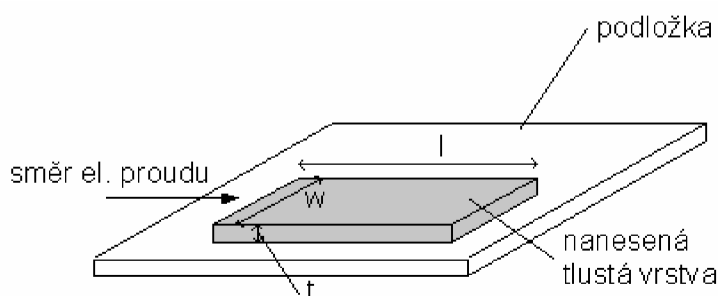
2.3 Parametry tlustých vrstev

Mezi nejdůležitější parametry vodivých tlustých vrstev patří vrstvý odpor, u dielektrických vrstev pak vrstvá kapacita [1].

Vrstvý odpor vyjadřuje hodnotu odporového materiálu, v němž je zahrnuta konstantní tloušťka vrstvy, z tohoto důvodu mluvíme o tzv. odporu na čtverec [R/\square]. Hodnotu vrstvého odporu lze odvodit z následující rovnice:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \frac{l}{wt} = R_v \frac{l}{w} = R_v A, \quad (2.1)$$

| | | |
|-----|--------|---|
| kde | R | je hodnota odporu rezistoru [Ω], |
| | ρ | je měrný odpor [$\Omega \cdot m$], |
| | l | je délka rezistoru [m], |
| | s | je plocha průřezu rezistoru [m^2], |
| | w | je šířka rezistoru [m], |
| | t | je tloušťka rezistoru [m], |
| | R_v | je vrstvý odpor [Ω/\square], |
| | A | poměr délky rezistoru ku šířce. |



Obr. 2.1: Značení rozměru TLV pro výpočet [3].

S pomocí hodnoty vrstvého odporu jsou charakterizovány tlustovrstvé a tenkovrstvé vodivé a odporové materiály. Dnes nejčastěji vyráběné pasty mají hodnotu odporu na čtverec v rozmezí $1 \Omega/\square$ až $1 M\Omega/\square$. Ukázka nanesené tlusté vrstvy a jejich rozměrů je na obr. 2.1.

Vrstvová kapacita je definována jako měrná hodnota vztažená ke konstantní tloušťce dielektrika, která se nanáší jako jedna nebo častěji dvě vrstvy. Definice vrstvé kapacity vychází ze vztahu pro výpočet deskového kondenzátoru:

$$C = 0,0885 \varepsilon_d \frac{ab}{t_d} = C_0 ab = C_0 S_c, \quad (2.2)$$

| | | |
|-----|-----------------|--|
| kde | ε_d | je relativní permitivita dielektrika [-], |
| | t_d | je tloušťka dielektrika [cm], |
| | a,b | jsou rozměry stran kondenzátoru [cm], |
| | C_0 | je vrstvová měrná kapacita [$pF \text{ cm}^{-2}$], |
| | S_c | je plocha kondenzátoru [cm^{-2}]. |

2.4 Anorganické a polymerové vrstvy

Jedná se o dělení tlustých vrstev z pohledu použitého materiálu matrice. Rozlišujeme pak vrstvy anorganické a polymerové [1]. Materiálem matrice anorganických vrstev bývá nejčastěji sklo ve formě jemného prášku (frity). U polymerových vrstev se jako plnivo používá polymer (např. polyester). Polymerové tlusté vrstvy se vypalují, dle druhu pasty a podložky, při teplotě okolo 150 °C. Anorganické vrstvy se vypalují při teplotách nad 800 °C. Výhodou polymerových vrstev je nižší teplota výpalu, což umožňuje použití různých materiálů pro substráty na které nejsou kladeny vysoké teplotní nároky. Hlavní nevýhodou polymerových vrstev je vyšší odpor vodivých vrstev než mají anorganické vodivé vrstvy, omezená pracovní teplota, omezené výkonové zatížení a nižší tepelná vodivost ve srovnání s anorganickými vrstvami. Omezeno je také pájení polymerových vrstev. Polymerové vrstvy nejsou odolné vůči vlhkosti, což ovlivňuje jejich stabilitu. Nestálé vlastnosti pasty způsobené vlhkostí se však dají využít u senzorů vlhkosti, kdy vlhkost pasty ovlivňuje vodivost pasty a vzniká tak převodník vlhkost -> vodivost.

2.5 Dělení tlustých vrstev podle funkce

Vodivé pasty

Jedná se o pasty pro vytvoření vodivých tlustých vrstev. Vodivou složkou past jsou většinou prášky ušlechtilých kovů jako například stříbro, zlato, platina, paládium nebo jejich kombinace.

Odporové pasty

Odporová složka [3] je nositelem funkčních vlastností vrstvy. Funkční složkou odporových anorganických vrstev bývají nejčastěji oxidy vzácných kovů (např. RuO₂, IrO₂). Typickým prvkem polymerových odporových vrstev je uhlík. Odporové pasty je možné vyrobit ve velmi širokém rozsahu hodnot odporu na čtverec, např. 10 - 10⁹ Ω/□.

Dielektrické pasty

Nejčastěji se používá BaTiO₃ [3]. Funkční složka dielektrických past upravuje permitivitu vrstvy na vhodnou velikost. Dielektrické pasty se používají pro výrobu kondenzátorů menších hodnot, které jsou integrovány do topologie tlustovrstvých integrovaných obvodů.

Izolační a ochranné pasty

Izolační a ochranné pasty nemají funkční složku [3]. Izolační vrstvy se používají pro izolované křížení vodivých drah vícevrstevných struktur. Ochranné vrstvy chrání součástky před působením vnějších vlivů.

Jako tlusté vrstvy mohou být nanášeny i další předem připravené funkční směsi. Tyto materiály řadíme do skupiny speciálních past, jako jsou například termistorové magnetické, luminiscenční, stínící a tenké pasty pro chemické senzory.

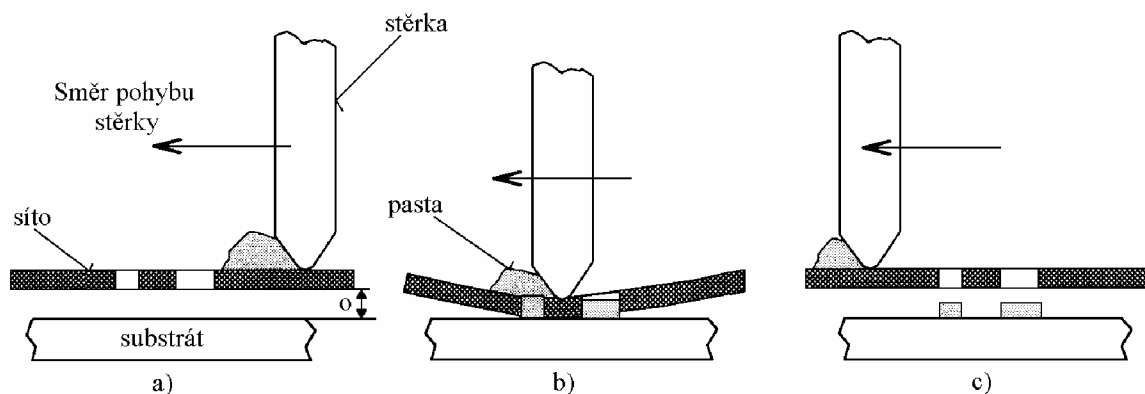
2.6 Techniky nanášení tlustých vrstev

Nanášení tlustých vrstev se v mikroelektronice provádí následujícími způsoby:

- sítotiskem,
- šablonovým tiskem,
- popisem.

Sítotisk

Jedná se o nejpoužívanější způsob vytváření tlustých vrstev. Dříve se používal pro výrobu potenciometrů a odporových trimrů. Postup metody sítotisku je na obr. 2.2. Nad nosným substrátem (podložkou) je ve vhodné vzdálenosti umístěno síto. Vzdálenost mezi sítem a substrátem se nazývá odtrh (přibližně 0,5 mm) (obr. 2.2 a). Pasta je nanášena na horní stranu síta a je protlačována pomocí třerky skrz otvory v sítu tvořící motiv na podložku. Třerka při svém pohybu před sebou hrne pastu a přitlačuje síto k podložce (obr. 2.2 b). Při pohybu třerky dochází k protlačení pasty skrz síto na podložku a k vytvoření obrazu na nosném substrátu (obr. 2.2 c).



Obr. 2.2: Princip sítotisku [1].

Šablonový tisk

Jedná se o metodu podobnou sítotisku [1]. Místo síta se používá kovová šablona s motivem. Motiv je vytvořen do šablony pomocí leptání nebo laserem. Šablona je přiložena přímo na substrát a pasta je nanášena do volných prostor šablony. Následuje celoplošné odtrhnutí šablony od substrátu. Metoda je vhodná pro nanášení velkých ploch např. kontaktních plošek nikoli však složitých motivů.

Popis

Jedná se o málo rozšířenou metodu z důvodu vysokých pořizovacích nákladů [1]. Výhodou metody je velká přesnost a rozlišení. Nanášení pasty se provádí diamantovým hrotem.

2.7 Zhotovení síta

Prvním krokem při výrobě síta je napnutí síťoviny na rám [3]. Síťovina je napínána buď přímo na rámu nebo nad rámem. Síťovina může být vyrobena ze syntetických vláken

(polyester, polyamid). Pro náročnější aplikace se používá síťovina s vlákny z ušlechtilé nerezové oceli. Vlákna jsou při tisku namáhána na tah. Tato deformace musí být pružná, aby nemohlo dojít k trvalému prohnutí síta. Síťovina by měla být odolná vůči otěru. Síťka se může opotřebovávat otěrem těrkou a pastou. Propustná plocha síťky je určena velikostí ok a průměrem vlákna.

Mezi významné parametry síťoviny patří počet ok na 1 cm a průměr vlákna [3]. Další operací při výrobě síta je jeho ovrstvení. Na síto se ze strany tisku nanáší světlocitlivá emulze. K nanášení emulze se používá ovrstvovací korýtka nebo ovrstvovací stroj. Tloušťka emulze výrazně ovlivňuje tloušťku tlusté vrstvy. Na usušenou světlocitlivou vrstvu se osvitkem kopíruje tiskový motiv z předlohy. Motiv se na síto přenáší pomocí kontaktního kopírování ve vakuovém rámu. Většinou se používá zdroj vyzařující ultrafialové záření. Po osvitu následuje vyvolání. Podle typu světlocitlivé vrstvy se ze šablony odstraní buď neosvětlená místa (osvětlená místa emulze se vytvrdí) nebo osvětlená místa (osvětlená emulze se působením světla naruší). Častější je první způsob, kdy se nesvětlená místa vymývají vodou. Po vyvolání se šablonu suší.

2.8 Výběr síta

Jedná se o zásadní krok v procesu sítotisku. Síta se vyznačují pravidelnou osnovou s definovanými parametry. Základními parametry síta jsou [1]:

Hustota tkaniny n (jedná se o počet ok vztažených na délkovou jednotku, v uvedeném případě na cm), pro jejíž výpočet platí vztah:

$$n = \frac{10}{w + d}, \quad (2.3)$$

kde w je rozměr strany volné plochy oka [mm],
 d je průměr vlákna [mm].

Světlost (otevřená plocha) síta A_0 , již lze určit ze vztahu:

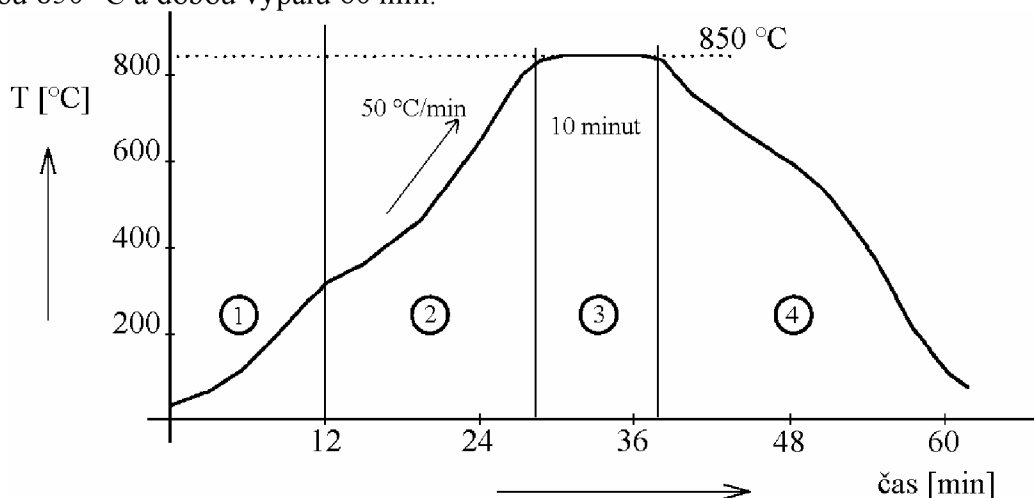
$$A_0 = \left(\frac{w}{w + d} + d^2 \right) 100\%. \quad (2.4)$$

Ze vztahů 2.3, 2.4 vyplývá, že [1] hrubá síta jsou používána pro nanášení tlustších, ale méně přesných vrstev (50 ok/cm), zatímco jemná síta jsou používána pro vysoké rozlišení 0,1mm a méně (155 ok/cm). S počtem ok souvisí i průměr vlákna definující tloušťku tkaniny, a tím i výšku nanášené vrstvy. Pro jemné motivy se jsou používána síta s malým průměrem vlákna, v případě požadavku na větší tloušťku vrstvy je zapotřebí použít síta s větším průměrem.

2.9 Teplotní zpracování

Další operací, která následuje po nanášení tlustovrstvého materiálu na keramický substrát je vyrovnání vrstev a teplotní zpracování – sušení a výpal vrstvy. V průběhu výpalu dochází k tvorbě vlastní struktury, kdy se funkční složka usazuje v tavivé složce vytvářející vazbu se substrátem. Výpal anorganických past se provádí v peci. Nejpoužívanějším typem pecí jsou

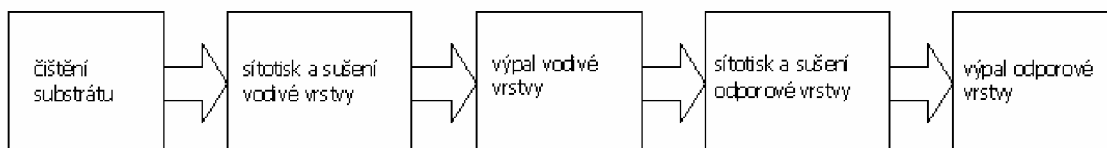
průběžné pece, kde substrát projíždí na pásu různými teplotními zónami. Pomocí rychlosti pásu a teploty jednotlivých teplotních zón je možné měnit teplotní profily pece. Na obr. 2.3 je ukázka teplotního profilu průběžné pece se čtyřmi teplotními zónami s maximální teplotou 850 °C a dobou výpalu 60 min.



Obr. 2.3: Příklad teplotního profilu pro výpal tlustých vrstev [1].

Základní sled operací při realizaci tlustovrstvé struktury

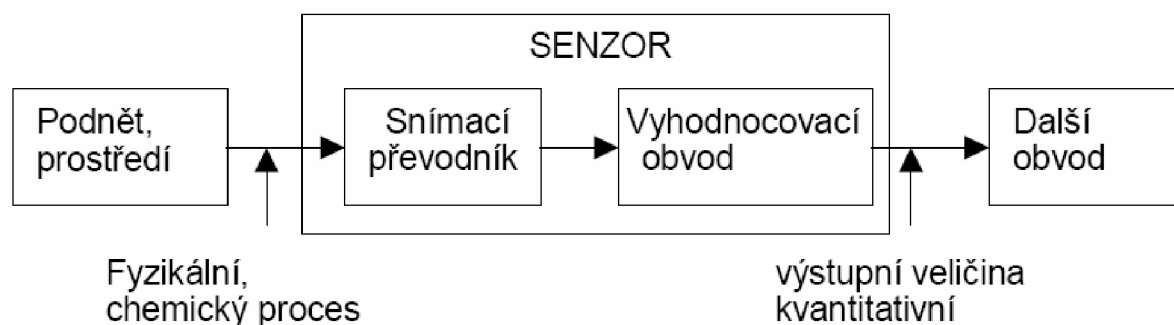
Obecně lze říci, že každá vrstva vyrobená tlustovrstvou technologií je vytvářena tiskem a následně výpalem. Důležité je dodržet podmínku, že výpaly druhé a případně dalších vrstev jsou prováděny postupně při nižších teplotách. Typický sled operací probíhající při nanášení, sušení a výpalu vodivé a odporové pasty je na obr. 2.4.



Obr. 2.4: Typický sled operací při realizaci jednoduché tlustovrstvé struktury [1].

3 Senzory na bázi tlustých vrstev

Výhodou tlustovrstvých senzorů je jejich nízká cena, dále malá hmotnost a dobré mechanické a elektrické vlastnosti [1]. Když vyhledáme slovo senzor v naučných slovnících, najdeme: „zařízení k přeměně fyzikálních veličin v elektrický signál, snímač, čidlo“. Obecně je senzor definován jako zařízení reagující na podnět, stav prostředí a převádějící velikost podnětu na výslednou odezvu nebo informaci. Z obecného pohledu je senzor součástí pro převod fyzikálních, chemických nebo biochemických veličin na měřitelnou obvykle elektrickou veličinu. Reakce na podnět může být fyzikální nebo chemický proces, který mění určitý parametr jednoznačným způsobem. Stav procesu snímá citlivá část senzoru a získaný signál dále zpracovává vyhodnocovací obvod senzoru. Výstupní informace z vyhodnocovacího obvodu senzoru je kvantitativní, obvykle elektrický signál. Jeho velikost odpovídá velikosti podnětu. Signál lze dále zpracovávat podle požadavků dalšími řídicími obvody nebo lze přímo využít k řízení, signalizaci a podobně. Blokové schéma senzoru znázorňuje obr. 3.1.



Obr. 3.1: Blokové schéma senzoru [1].

3.1 Dělení podle rozvoje techniky

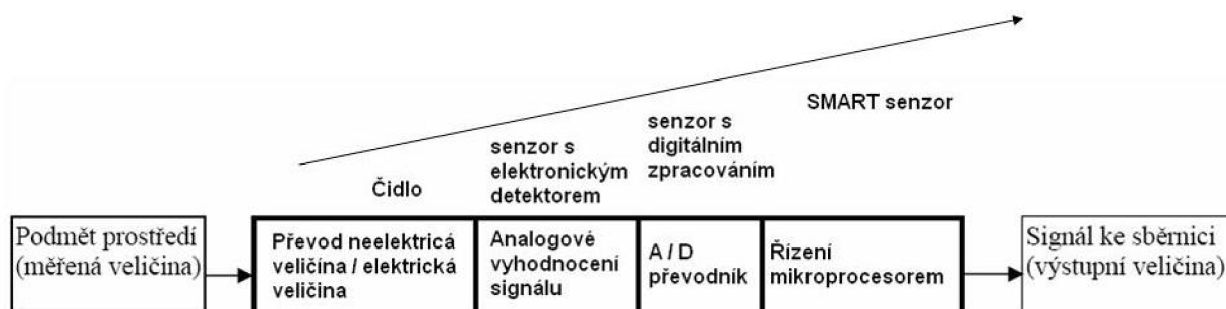
Senzory je možné rozdělit do několika generací [1]:

První generace senzorů - (základní) využívá různé makroskopické principy elektromechanické, elektrochemické nebo mechanické (odporové kontaktové, kapacitní).

Druhá generace senzorů - využívá elektronické jevy v tuhých látkách (např. piezoelektrický jev, magnetostrikční jev, fotoelektrický jev apod.) Vývoj v této oblasti je zaměřen na polovodičové senzory a z nich pak zejména na jednočipové inteligentní senzory, označované též jako SMART senzory.

Třetí generace senzorů - využívá působení neelektrické veličiny na svazek světelného záření. Při jejich konstrukci se využívají principy optoelektroniky a integrované optiky, často ve formě hybridních integrovaných obvodů.

Vývoj od jednoduchého senzoru první generace s elektrickým výstupem až k SMART senzorům je zachycen na obr. 3.2.



Obr. 3.2: Vývoj senzorů dle složitosti [1].

3.2 Další dělení senzorů

Obecně existuje mnoho hledisek, podle nichž lze senzory rozdělovat do různých skupin a kategorií. Podrobné rozdělení lze nalézt v [1]. Nejpoužívanější rozdělení vychází z představy, že senzor lze chápat jako převodník mezi podnětem vyjádřeným měřenou (snímanou) veličinou a výstupní (naměřenou) veličinou. Z toho plyne následující dělení:

Dělení podle vstupní veličiny - senzory jsou rozděleny podle druhu měřené veličiny

- geometrických,
- teplotních,
- magnetických,
- chemických,
- biochemických.

Dělení podle výstupní veličiny - senzory jsou rozděleny podle druhu výstupní veličiny. Nejčastěji využívanou výstupní veličinou je elektrický signál. Využívá se však i veličin optických (změna barvy nebo jasu), mechanických (posunutí ukazatele), apod.

Dělení podle principu převodu - senzory jsou rozděleny podle principu převodu měřené veličiny na veličinu výstupní. Rozdělujeme senzory s fyzikálním, chemickým a biochemickým převodem.

Další klasifikace senzorů se provádí podle různých obecných specifik. Mezi nejznámější rozdělení dále patří:

Dělení podle styku senzoru s měřeným prostředím - dotykové, bezdotykové.

Dělení podle chování výstupu - (též dle transformace signálu) - aktivní (generátorové), pasivní.

Dělení podle výrobní technologie - elektromechanické, mechanické, pneumatické, elektrické, optoelektronické. V současnosti je největší vývoj v mikroelektronické technologii.

U tlustovrstvých senzorů, na které je zaměřena práce lze nalézt dělení podle základního funkčního principu (též dělení podle typu past). Dělení podle typu past vychází z volby a dostupnosti past používaných při výrobě tlustovrstvých senzorů.

Založené na obvodovém principu – využívá se změny parametrů elektrického prvku v obvodu (kapacity a odporu), který je vytvořen pouze z běžných past (vodivá, odporová, dielektrická). Nejčastěji jsou používány pro měření tlaku, teploty, posuvu a zrychlení [1].

Založené na vlastnostech past – Sensory využívající vlastností TLV past jsou založeny na schopnosti materiálů reagovat na podněty vnějšího okolí změnou svých parametrů [1]. Pro senzory lze použít standardní pasty nebo speciální pasty připravené pro danou aplikaci.

3.3 Parametry senzorů

Mezi obecné požadavky na vlastnosti senzorů patří [1]:

- jednoznačná závislost výstupní veličiny na veličině měřené,
- velká citlivost senzoru,
- vhodný průběh základních statických charakteristik,
- velká přesnost a časová stálost,
- minimální závislost na vlivech okolního prostředí (mimo vlivů měřených),
- minimální zatěžování měřeného objektu,
- vysoká spolehlivost,
- velmi nízká pořizovací cena a nízké náklady na provoz,
- jednoduchá obsluha a údržba.

Pro popis základních parametrů senzorů se využívají statické a dynamické charakteristiky.

Statické vlastnosti senzoru:

Statická přenosová charakteristika (kalibrační křivka) [16] - udává vztah mezi výstupní a měřenou veličinou. Pro statická měření je nejvýhodnější a nejžádanější její lineární závislost. Ze statické přenosové charakteristiky jsou nejčastěji určovány veličiny:

Citlivost - je definována sklonem statické přenosové charakteristiky.

Limit detekce - je nejnižší hodnota měřené veličiny, která může být senzorem detekována.

Plný rozsah - je nejvyšší hodnota měřené veličiny, která může být senzorem detekována.

Dynamický rozsah - je dán intervalem mezi dolní a horní hranicí měřicího rozsahu.

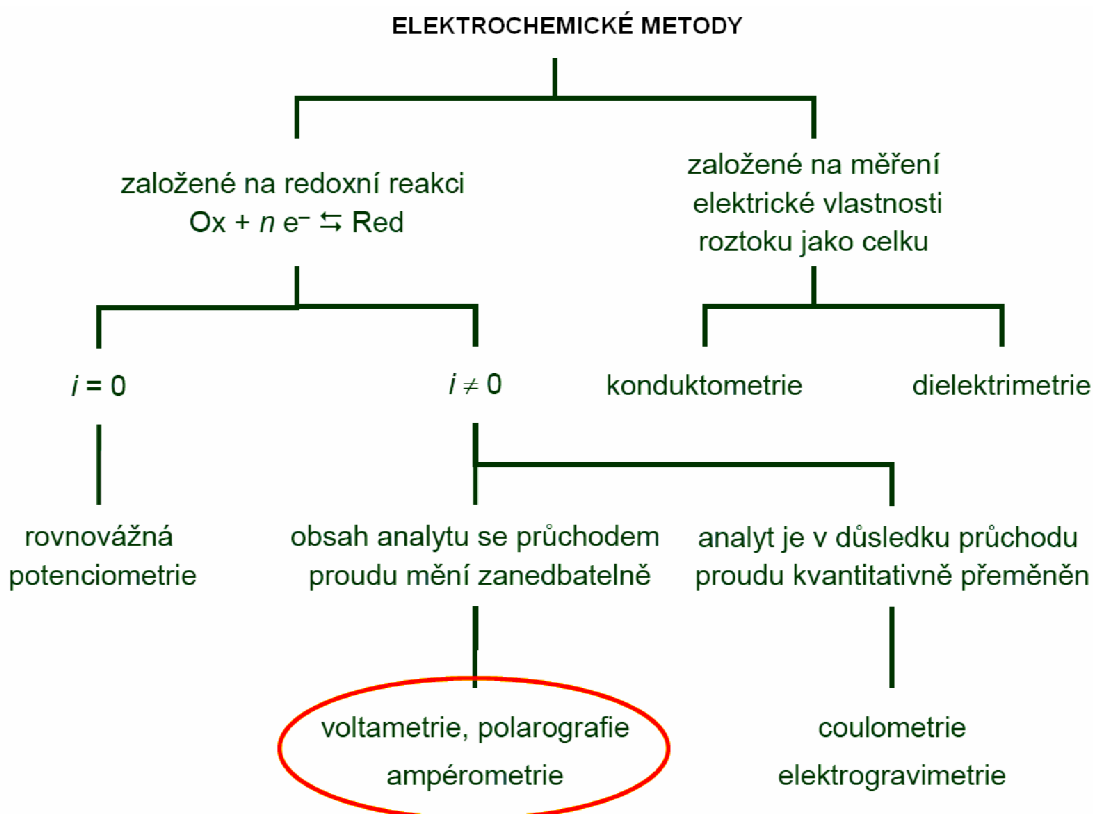
Dynamické vlastnosti senzoru:

Měřená výstupní veličina je funkcí času. Mezi nejdůležitější charakteristiky náleží přechodová charakteristika a frekvenční charakteristika. 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.

Mezi další důležité parametry senzoru patří hystereze, opakovatelnost měření, posun nuly(drift), doba odezvy, selektivita, doba života, kvantovací chyba a počet digitů. Bohužel není možné dosáhnout všech uvedených požadavků najednou, je to dáno tím, že některé z nich se navzájem vylučují. Z toho důvodu je nutné vybrat vhodný senzor pro určitou metodu měření a vyzdvihnout hlavně kvality senzoru, které jsou pro dané měření zapotřebí.

4 Elektrochemické metody

Elektrochemické metody (obr. 4.1) jsou založeny na měření elektrických veličin jako je [6]: napětí na elektrodách, procházející elektrický proud, spotřebovaný náboj, vodivost roztoku, relativní permitivita. Měřená elektrická veličina musí mít jednoznačnou závislost na koncentraci stanovované látky.



Obr. 4.1: Rozdělení elektrochemických metod [6].

4.1 Polarografie a voltametrie

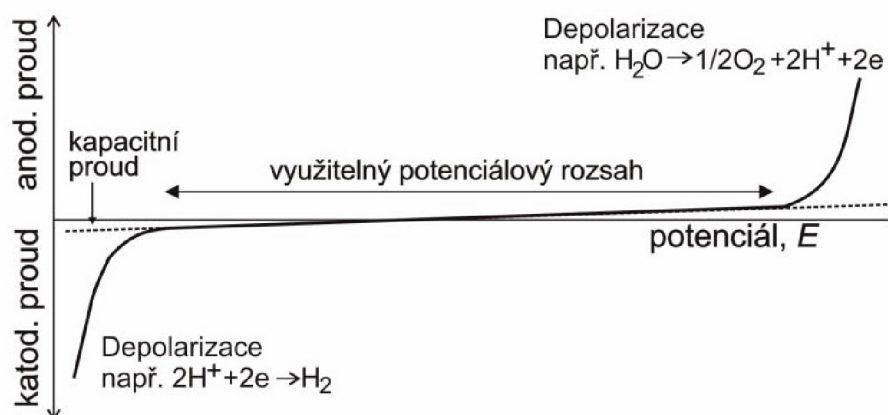
Polarografie

Polarografie [7] patří mezi elektrochemické metody. Slouží k určování přítomnosti a koncentrace neznámých látek v roztoku. Princip spočívá ve vyhodnocování závislosti elektrického proudu na napětí na dvojici nebo trojici elektrod, které jsou ponořené do roztoku, v němž probíhá elektrolyza. Závislosti mají tvar vln, jejichž poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek. Z velikosti nárůstu proudu lze určit koncentraci příslušné látky. Jako katoda slouží rtuťová kapková elektroda. Na povrchu kapky rtuti je vytvořena elektrická dvojvrstva. Při zvyšování potenciálu mezi anodou a katodou dojde k vyloučení příslušných iontů na katodě a tím k nárůstu proudu. Proud je omezen množstvím iontů v roztoku. Jakmile se množství vylučujících se iontů rovná počtu přicházejících iontů z roztoku, proud přestane růst. Hodnota středu nárůstu polarizační křivky je charakteristická pro danou látku (takzvaný půlvlnový potenciál). Do roztoku se přidává základní elektrolyt, např. kyselina,

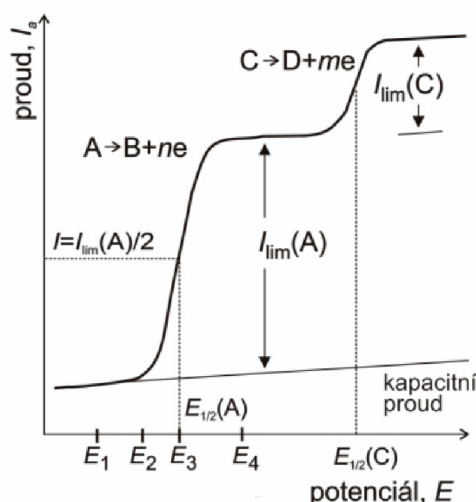
aby se vodivost roztoku zvýšila [6]. Za objev a rozvoj využití polarografické metody v analytické chemii získal akademik Jaroslav Heyrovský v roce 1959 Nobelovu cenu za chemii.

Voltametrie

Jako voltametrii označujeme soubor analytických metod, u kterých je vloženo na pevné elektrody napětí. Napětí se mění v čase a je zaznamenáván proud procházející elektrodami. Výsledkem jsou takzvané polarizační křivky. Mezi nejčastěji užívané metody patří stejnosměrná voltametrie, cyklická voltametrie, normální pulsní voltametrie, diferenční pulsní voltametrie, rozpouštěcí normální pulsní voltametrie, rozpouštěcí diferenční pulsní voltametrie a další [6]. V případě, že v roztoku není přítomna látka, která by se redukovala nebo oxidovala (obr. 4.2), je pracovní elektroda polarizována a proud jí neteče. Je-li v roztoku látka, která podléhá redukci nebo oxidaci (obr. 4.3), dojde k depolarizaci elektrody. Velikost katodického nebo anodického proudu je mírou koncentrace depolarizátoru.



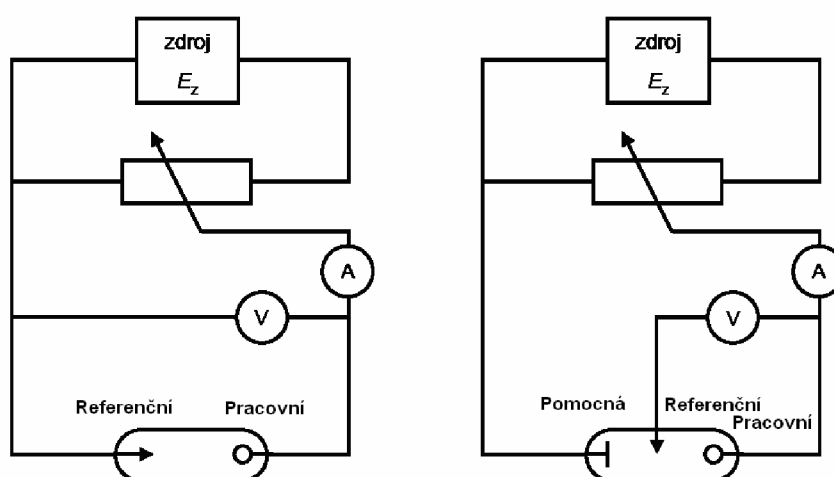
Obr. 4.2: Polarizační křivka v roztoku neobsahujícím analyt [6].



Obr. 4.3: Polarizační křivka v roztoku obsahujícím analyt [6].

4.2 Zapojení obvodu pro voltametrická měření

Pro voltametrická měření je možné použít dvou základních principů uspořádání elektrod. Jedná se o zapojení dvouelektrodové (obr. 4.4 vlevo), které využívá pracovní a referenční elektrody. Dvouelektrodové zapojení má nevýhodu - není znám přesný potenciál pracovní elektrody. Důvodem je ztráta napětí na odporu roztoku. Tuto nevýhodu odstraňuje tříelektrodový systém zapojení. Tříelektrodový systém (obr. 4.4 vpravo) je proto navíc doplněn ještě o třetí pomocnou elektrodu, která slouží k odvádění proudu. Proud teče přes pomocnou elektrodu a potenciál pracovní elektrody je měřen proti elektrodě referenční.



Obr. 4.4: Schéma dvou a tří elektrodového zapojení voltmetrického měření [6].

4.3 Potenciostat

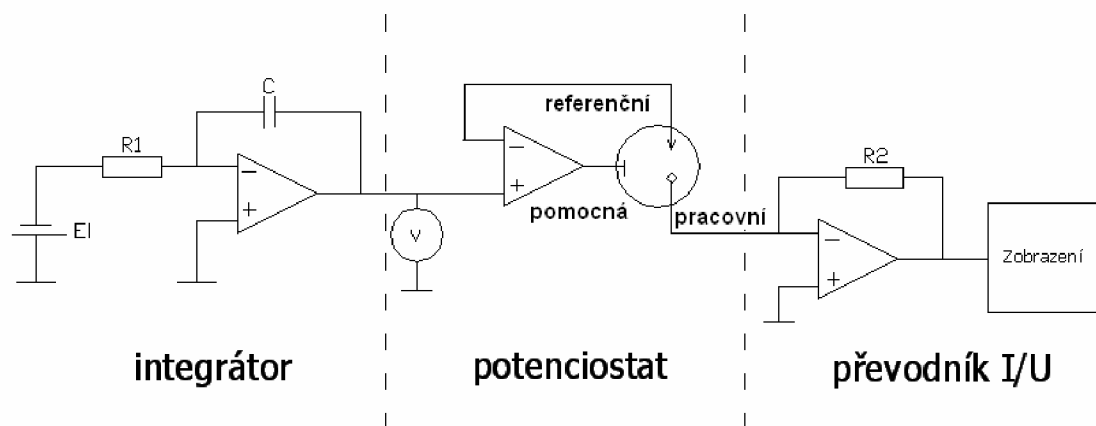
Charakteristickým rysem moderních voltamperometrických zařízení je potenciometrická kontrola potenciálu pracovní elektrody, spojená s měřením proudu, který pracovní elektrodou prochází. Tuto funkci vykonává potenciostat. Měřicí senzor je připojen k potenciostatu. Výstupní signál ze senzoru jde do potenciostatu. Pokud se při měření používají mikrosenzory, poskytují signál, který je v řádu desítek μA , to klade důraz na konstrukci měřící jednotky. Důležitým požadavkem na potenciostat je rychlá reakce na změny parametrů, například potenciál může rychle pulzovat a proudy mohou být vysoké, naopak při velmi pomalé změně potenciálu jsou měřené proudy velmi nízké.

Jedno z možných zapojení potenciostatu ukazuje obr. 4.5. První OZ je zapojen jako integrátor, [2] na jeho výstupu vzniká lineárně proměnné napětí se strmostí:

$$-E_i \cdot \frac{1}{CR_1}. \quad (4.1)$$

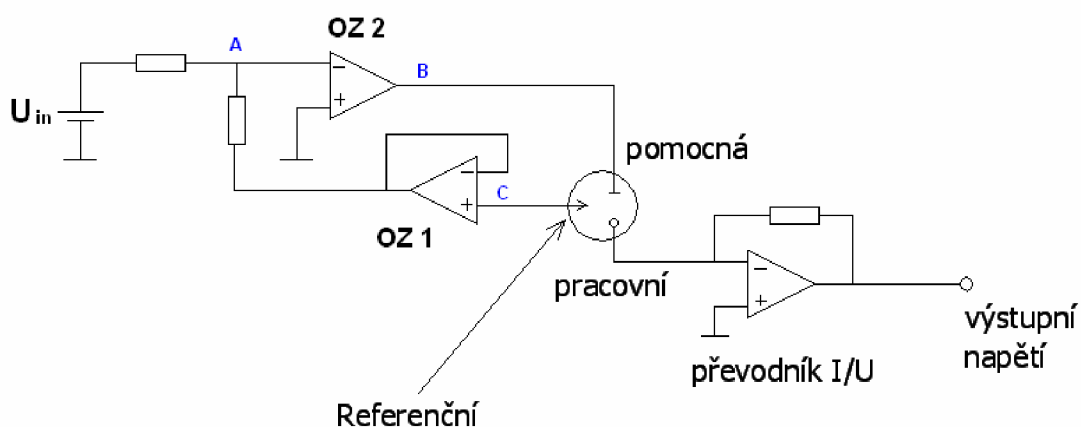
(Nahrazením integrátoru I zdrojem trojúhelníkových pulsů získáme zapojení pro cyklickou voltametrii). Lineárně rostoucí napětí z výstupu integrátoru je měřeno voltmetrem a používáno jako vstupní napětí pro potenciostat. Potenciostat udržuje konstantní napětí mezi pracovní a referenční elektrodou. Pracovní a referenční elektroda jsou spojené obvodem, kterým proud neprochází \Rightarrow proud protéká mezi elektrodou pomocnou a pracovní. Proud I tekoucí článkem mezi pracovní a pomocnou elektrodou vstupuje do převodníku I/U ,

kde dochází k převodu proudu na napětí. Výstupní napětí U je úměrné proudu procházejícímu mezi pracovní a pomocnou elektrodou. $U = R_2 I$.



Obr. 4.5: Zapojení tříelektrodeového potenciostatu [2].

Další možné zapojení tříelektrodeového potenciostatu je na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Zapojení tříelektrodeového potenciostatu [10].

Pracovní a referenční elektroda jsou spojeny obvodem, kterým proud neprochází. V případě, že napětí mezi referenční elektrodou a pracovní elektrodou je menší než U_{in} , zpětnou vazbou se od OZ1 v kontrolním obvodu přivede do OZ2 napětí, které změní potenciálový rozdíl mezi pomocnou a pracovní elektrodou do takové míry, aby kompenzoval odpor elektrolytu. Napětí v místě C bude stejné jako napětí vložené v místě A. Jestliže bude napětí v bodech A a C rozdílné, napětí v bodě B bude automaticky vzrůstat do takové míry, aby napětí v bodě C bylo ekvivalentní s napětím v bodě A. Tříelektrodeový potenciostat [11] automaticky kompenzuje odpor roztoku mezi pomocnou a referenční elektrodou a umožňuje použít i nevodná rozpouštědla s vysokým odporem. Deformace tvaru vlny jsou při 3-elektrodeovém zapojení potlačeny.

4.4 Voltametrické a polarografické elektrody

Pracovní Elektroda

Ideální pracovní elektroda má dokonale čistým kovový povrch s přesně definovanými rozměry [11]. Důležitou vlastností pracovní elektrody je elektrochemická stabilita v širokém rozsahu potenciálů. Proto je obvykle tvořena kovy jako je Hg, Au, Pt a různými formami uhlíku. Velikost a tvar povrchu elektrody mají vliv na její voltametrickou charakteristiku. Proud, který protéká elektrodou je přímo úměrný velikosti elektrody. Pokud je povrch elektrody větší než $100 \mu\text{m}^2$, jedná se o tzv. makroelektrody. Makroelektrodami protéká proud v rozmezí od mikroampérů až do miliampérů. Mikroelektrody jsou menší než $100 \mu\text{m}^2$ a protéká jimi proud v rozsahu pikoampérů až do nanoampérů.

Referenční Elektroda

Při voltametii [11] je potenciál pracovní elektrody vztažen k elektrodě referenční. Pokud referenční elektrodou neprotéká proud má konstantní elektrochemický potenciál. Jako obecné referenční elektrody se používají elektrody SCE (Saturated Calomel Electrode) a Ag/AgCl (Silver / Silver Chloride). Referenční elektrody se používají pro stanovení potenciálu.

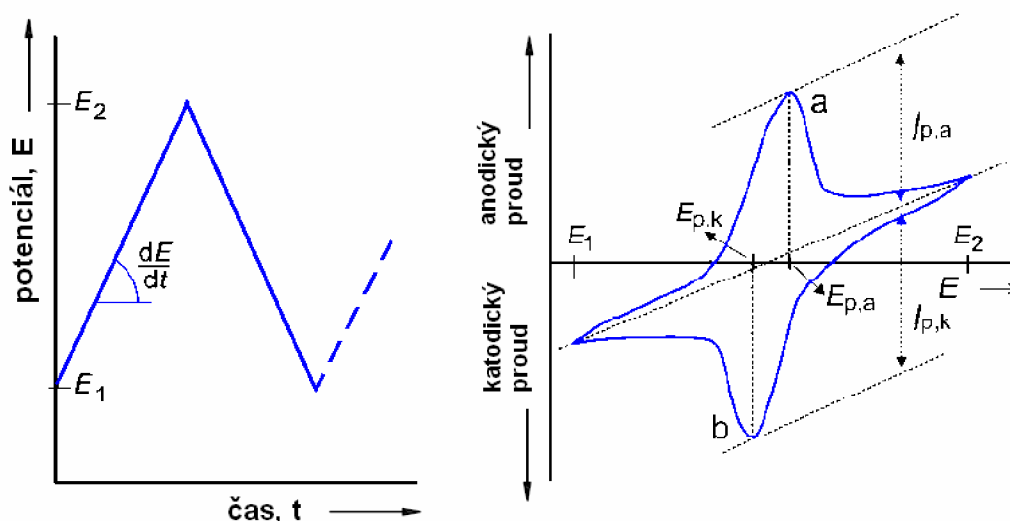
Pomocná Elektroda

Moderní tři elektrodové potenciostaty mají pomocí pomocné elektrody zavedenu zpětnou vazbu, která proud odvádí. Často používané materiály pro pomocné elektrody jsou: Pt, PtAu, Ag.

5 Vybrané elektrochemické metody

5.1 Cyklická voltametrie

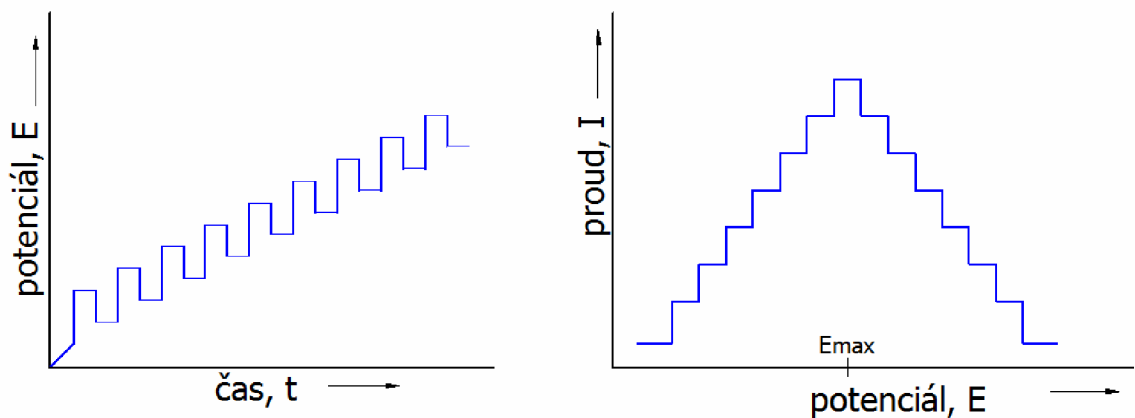
Princip metody, podobně jako v klasické voltametrii, spočívá v elektrolyze zkoumaného roztoku. Při cyklické voltametrii je registrována závislost proudu v obvodu pracovní elektrody a pomocné elektrody na napětí vkládaném mezi pracovní a referenční elektrodou. Vkládané napětí se mění v čase tak, že nejprve lineárně vzrůstá do určité hodnoty a potom lineárně klesá (trojúhelníkový průběh potenciálu). Stejně jako u stejnosměrné voltametrie lze z polohy vlny analyzovanou látku charakterizovat a z výšky vlny určit koncentraci analyzované látky. Ze vzdálenosti píků lze určit rychlostní konstantu elektrodového děje. Ukázka průběhů cyklické voltametrie je na obr. 5.1.



Obr. 5.1: Časový průběh vnucovaného potenciálu a cyklický voltamogram [6].

5.2 Square wave voltametrie

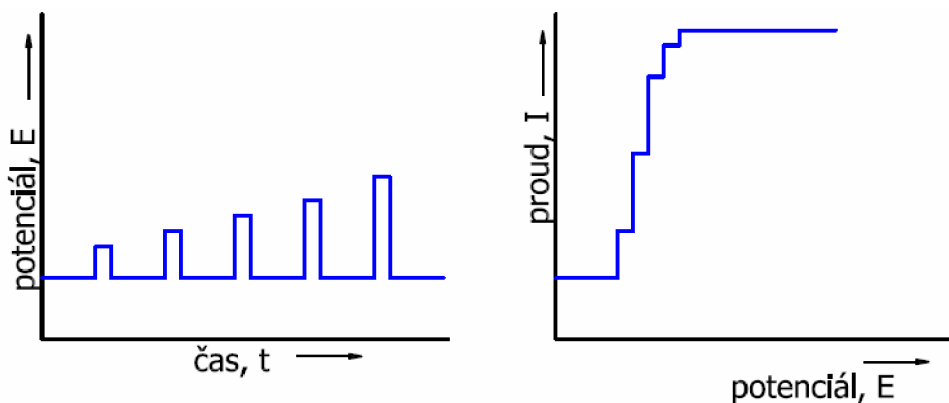
Jedná se o variantu voltametrie se superponovanou pravoúhlou složkou napětí [9]. Metoda je mnohem citlivější než voltametrie se sinusovou složkou napětí. Na lineárně se zvyšující napětí je vkládán pravoúhlý signál a proud je měřen jen těsně před změnou znaménka pravoúhlého signálu (nabíjecí složka proudu má minimální hodnotu). Získaný měřený signál má tvar píku. Metoda umožňuje stanovit koncentraci látky v roztoku až $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ pro reverzibilní systémy a $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ pro ireverzibilní systémy. Časový průběh vnucovaného potenciálu a výstupní proudová odezva je na obr. 5.2.



Obr. 5.2: Časový průběh vnucovaného potenciálu a proudová odezva v metodě S.W. voltametrie [7].

5.3 Pulsní voltametrie

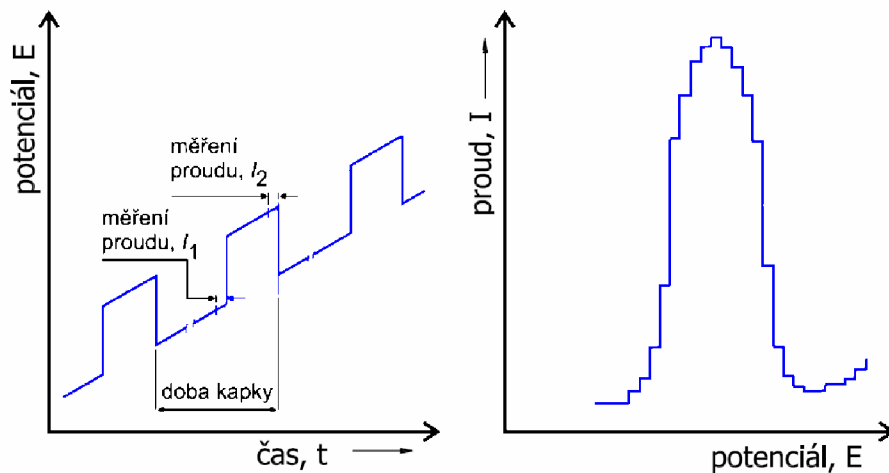
Technika pulsní voltametrie [9] umožňuje získat signál ve tvaru píku (maxima) i ve tvaru klasické polarografické vlny. Většinou je používána ve spojení s rtuťovou kapkovou elektrodou (pak se jedná o polarografii). Před koncem doby kapky je na elektrodu vkládán jediný pravouhý potenciálový puls o trvání asi 40 až 50 ms. K získání signálu ve tvaru píku vede superponování malých pulsů o konstantní velikosti na lineárně vzrůstající potenciál. Pro získání signálu ve tvaru vlny jsou na konstantní potenciál superponovány pulsy o vzrůstající amplitudě. Citlivost měření není příliš ovlivněna kapacitním proudem, neboť pulsy jsou vkládány těsně před koncem doby kapky. Pulsní polarografií lze stanovit roztoky o koncentraci 10^{-7} mol l^{-1} . Časové průběhy vnucovaného potenciálu pulsní voltametrie a výstupní proudové odezvy jsou znázorněny na obr. 5.3.



Obr. 5.3: Vkládané potenciálové průběhy a měřené signály v metodě pulsní voltametrie [7].

5.4 Diferenční pulsní polarografie (voltametrie)

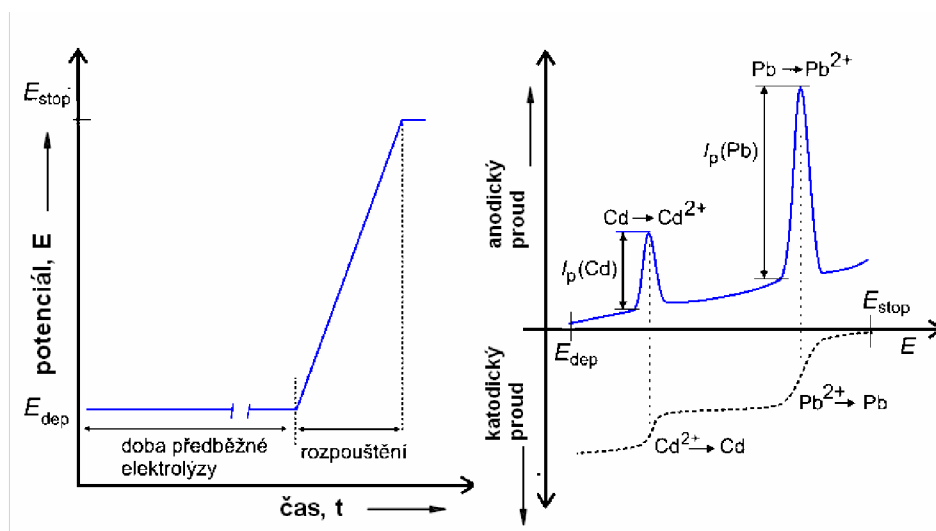
Jedná se o nejcitlivější elektrochemickou metodou [9]. Měří se zde rozdíl proudů těsně před počátkem pulsu a těsně před koncem pulsu. Diferenční pulsní voltametrií lze stanovit koncentrace analytů až 10^{-8} mol l^{-1} . Předchází-li vlastnímu stanovení akumulací krok, je možné stanovit koncentrace až 10^{-12} mol l^{-1} . Časový průběh vnucovaného potenciálu diferenční pulsní voltametrie a výstupní proudová odezva je na obr. 5.4.



Obr. 5.4: Časový průběh vnucovaného potenciálu a proudová odezva v metodě DPV [6].

5.5 Rozpouštěcí (stripping) voltametrie

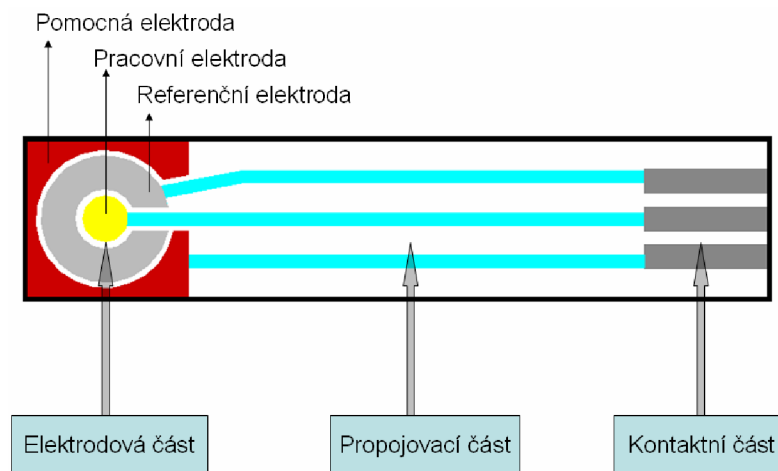
Rozpouštěcí voltametrie kombinuje předběžné nahromadění stanovované látky na povrchu elektrody s následným voltametrickým měřením množství vyloučeného povlaku. Rozpouštěcí voltametrie proto umožňuje dosáhnout zvýšení citlivosti až o několik řádů [9]. Výhodné je provádět koncentrování analytu elektrolyticky. K provedení rozpouštěcího kroku lze použít jakékoliv elektrochemické techniky. Elektrolytické nahromadění látky z roztoku se většinou uskutečňuje při konstantním potenciálu, který je volen tak, aby elektrodová reakce probíhala dostatečně rychle. Roztokem se během předběžné elektrolyzy obvykle míchá. Následovně získaná rozpouštěcí křivka má tvar píku. Potenciál poloviny píku (potenciál vrcholu píku) je charakteristický pro daný analyt. Výška píku (plocha píku) odpovídá množství vyloučené látky. Časový průběh vnucovaného potenciálu rozpouštěcí voltametrie a výstupní proudová odezva je na obr. 5.5.



Obr. 5.5: Znázornění postupu elektrochemické rozpouštěcí analýzy [6].

6 Návrh senzoru

Při návrhu a konstrukci topologie elektrod tlustovrstvého senzoru je zapotřebí brát v úvahu hned několik faktorů, které ovlivňují přesnost výstupních informací ze senzorů, jejich kvalitu a následnou reprodukovatelnost. Existují obecná pravidla o velikosti a topologii elektrod při standardních analytických metodách. Bohužel uvedená pravidla není možné dodržet, jelikož při návrhu senzoru je omezena plocha substrátu. S uvedeným problémem se návrhář musí vypořádat a zvolit vhodný kompromis mezi požadavky, které jsou často protichůdné. Senzor se skládá z několika částí, které jsou popsány na obr. 6.1.



Obr. 6.1: Základní části senzoru.

6.1 Základní problémy při návrhu senzoru

Plocha pracovní elektrody

Výstupní proudová odezva senzoru je často velmi nízká (μA). Pokud bude vzrůstat plocha pracovní elektrody S_w , pak vzrůstá i proudová odezva senzoru I . Velikost pracovní elektrody je ovšem v kontrastu s velikostí substrátu. Výhodou menší pracovní elektrody je lepší polarizovatelnost a tím je zvýšena rychlost odezvy senzoru.

Plocha referenční elektrody

Referenční elektroda by v ideálním případě měla být nepolarizovatelná, neměla by tedy měnit svůj potenciál vlivem procházejícího proudu. Nepolarizovatelnosti elektrody lze dosáhnout několikanásobným zvětšením její plochy vůči ploše pracovní elektrody. Pokud ovšem bude zvětšena plocha referenční elektrody dojde k problému a tím je velikost senzoru, která je značně omezena. Řešením je zvolení vhodného kompromisu mezi vzájemně si odporujícími požadavky.

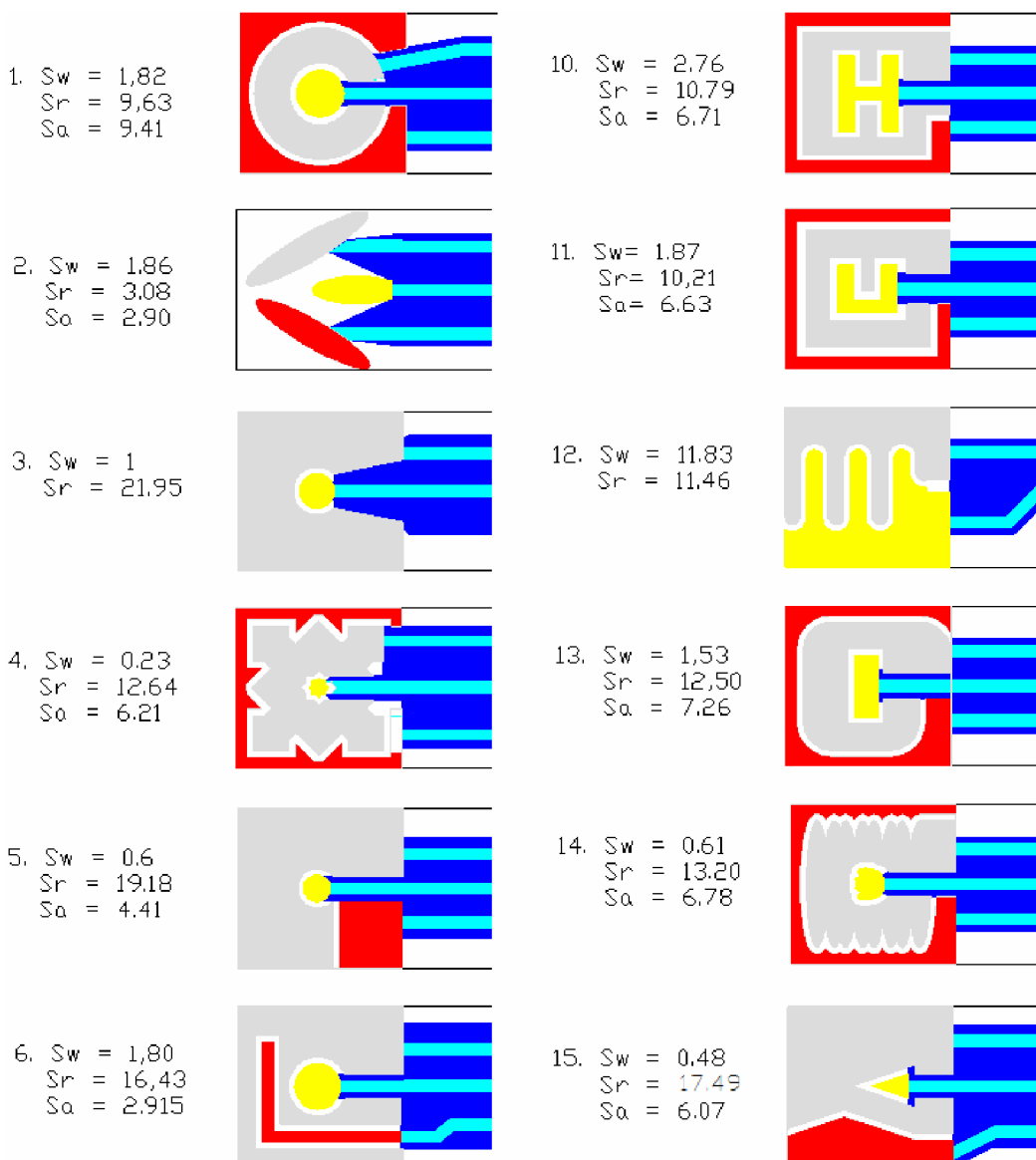
Tvar elektrod

Při průchodu proudu mezi elektrodami vznikají elektromagnetická pole. Elektromagnetická pole jsou příčinou rušení výstupního signálu ze senzoru a způsobují problém při následné reprodukovatelnosti signálu. Z uvedeného důvodu je dobré pokud elektromagnetická pole jsou homogenní. Díky homogenitě elektromagnetických polí

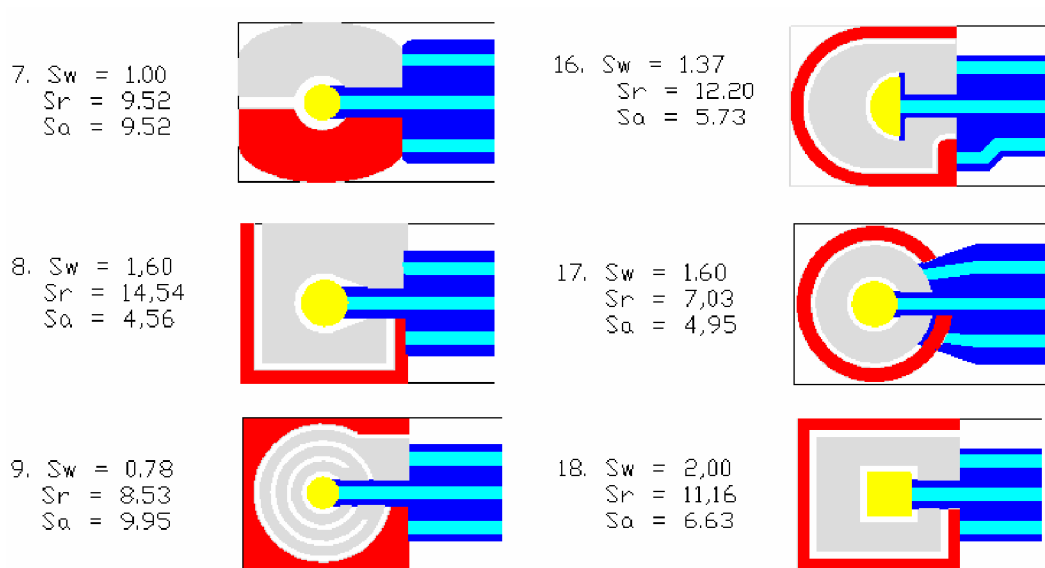
nedochází k rušení výstupního signálu ze senzoru. Zatím nejlepším a nepoužívanějším řešením problému je návrh kruhové topologie.

6.2 Návrhy senzorů a jejich srovnání

Cílem kapitoly je navrhnout senzor o rozměrech, které umožní zasunout senzor do mikrotitrační zkumavky s roztokem. Návrh se netýkal pouze elektrodové části, ale bylo nutné navrhnout i kontaktní část. Důvodem je rozměr senzoru, který vyžaduje konektor s menší roztečí než 2,54 mm, který je používán většinou senzorů. Celkem bylo navrženo 18 senzorů s různou topologií elektrod (obr. 6.2 a obr. 6.3). Sensory jsou navrženy na substrátu o rozměrech 24,75 x 5,5 mm. Kontaktní část je navržena pro konektor s roztečí 1,25 mm.

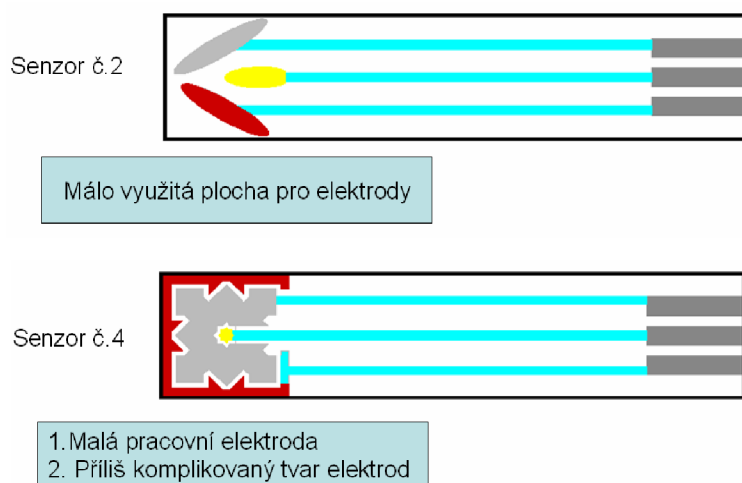


Obr. 6.2: Návrhy topologie senzorů.



Obr. 6.3 : Návrhy topologie senzorů.

Ukázka nedostatků v návrhu u vybraných senzorů obr. 6.4.



Obr. 6.4: Ukázka nedostatků v návrhu

Následující tab. 6.1 obsahuje srovnání všech navržených senzorů. Jako parametr s nejvyšší prioritou byla považována velikost pracovní elektrody, druhým parametrem je poměr S_r/S_w . Pokud zohledníme i třetí podmínku a tou je souměrnost elektrod je nevhodnějším návrhem návrh č. 8.

Tab. 6.1: Tabulka shrnující parametry jednotlivých senzorů

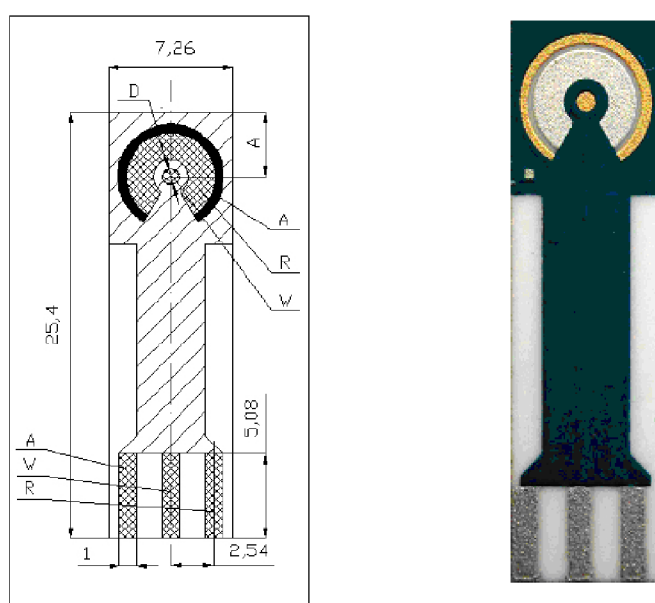
| Čidlo | S_w [mm ²] | S_r/S_w | $(S_r+S_a)/S_w$ | S_a/S_w | S_r [mm ²] | S_a [mm ²] | S_w/S_{celk} [%] | S_r/S_{celk} [%] | S_a/S_{celk} [%] |
|-------|--------------------------|-----------|-----------------|-----------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 12 | 11,83 | 0,97 | 0,97 | | 11,47 | | 43,77 | 42,42 | |
| 10 | 2,76 | 3,91 | 6,34 | 2,43 | 10,79 | 6,71 | 10,21 | 39,92 | 24,82 |
| 18 | 2,00 | 5,58 | 8,90 | 3,32 | 11,16 | 6,63 | 7,40 | 41,29 | 24,53 |
| 11 | 1,87 | 5,46 | 9,00 | 3,54 | 10,21 | 6,63 | 6,92 | 37,77 | 24,53 |
| 2 | 1,86 | 1,66 | 3,22 | 1,56 | 3,08 | 2,90 | 6,88 | 11,41 | 10,73 |
| 6 | 1,80 | 9,13 | 10,75 | 1,62 | 16,43 | 2,92 | 6,66 | 60,78 | 10,78 |
| 1 | 1,80 | 5,35 | 10,58 | 5,23 | 9,63 | 9,41 | 6,66 | 35,63 | 34,81 |
| 8 | 1,60 | 9,09 | 11,94 | 2,85 | 14,54 | 4,56 | 5,92 | 53,79 | 16,87 |
| 17 | 1,60 | 4,39 | 7,49 | 3,09 | 7,03 | 4,95 | 5,92 | 26,01 | 18,31 |
| 13 | 1,54 | 8,13 | 12,86 | 4,72 | 12,50 | 7,26 | 5,69 | 46,24 | 26,87 |
| 16 | 1,37 | 8,94 | 13,14 | 4,20 | 12,20 | 5,74 | 5,05 | 45,14 | 21,22 |
| 3 | 1,00 | 21,95 | 21,95 | | 21,95 | | 3,70 | 81,21 | |
| 7 | 1,00 | 9,52 | 19,04 | 9,52 | 9,52 | 9,52 | 3,70 | 35,23 | 35,23 |
| 9 | 0,79 | 10,86 | 23,53 | 12,67 | 8,53 | 9,95 | 2,91 | 31,56 | 36,82 |
| 14 | 0,61 | 21,69 | 32,82 | 11,14 | 13,20 | 6,78 | 2,25 | 48,83 | 25,08 |
| 5 | 0,60 | 31,97 | 39,33 | 7,36 | 19,18 | 4,42 | 2,22 | 70,97 | 16,33 |
| 15 | 0,48 | 36,45 | 49,10 | 12,64 | 17,50 | 6,07 | 1,78 | 64,74 | 22,45 |
| 4 | 0,24 | 53,57 | 79,91 | 26,34 | 12,64 | 6,22 | 0,87 | 46,77 | 23,00 |

Celková možná plocha pro elektrody $S_{\text{celk}} = 27,03\text{mm}^2$

6.3 Senzor AC1 firmy BVT technologies

V kapitole 6.3 jsou popsány základní parametry senzoru AC1, BVT technologies. Informace zde získané budou dále použity v následujících kapitolách, kde bude senzor AC1 porovnán s navrženými senzory.

Senzor je vyroben na substrátu z korundové keramiky Al_2O_3 [12]. Nanesený motiv je vyroben technologií tlustých vrstev. Kontaktní část senzoru je vyrobena ze stříbra. Délka kontaktu je $d = 5,08$ mm s roztečí 2,54 mm, šířka kontaktu je 1 mm. Vodivé cesty spojují část kontaktní s částí elektrodovou a jsou vyrobeny ze stříbra. Senzor je chráněn dielektrickou ochrannou vrstvou. Fyzické parametry senzoru jsou uvedeny v tab. 6.2 a na obr. 6.5.



Obr. 6.5: Fyzické parametry senzoru[12].

$$A = 4 \pm 0,05 \text{ mm}$$

$$D = 1 \pm 0,05 \text{ mm}$$

Tab. 6.2: Parametry senzoru AC1.

| Hmotnost | Délka | Šířka | Tloušťka |
|----------|---------|---------|----------|
| 0,4 g | 25,4 mm | 7,26 mm | 0,63 mm |

Elektrodová část

Elektrody mají částečnou kruhovou topologii, která je vhodná pro voltametrická měření. Uprostřed je umístěna pracovní elektroda o poloměru $r_W = 0,5 \pm 0,025$ mm a ploše $S_W = 0,78$ mm². Co nejbližší pracovní elektrode je umístěna částečně kruhová referenční elektroda o ploše $S_R = 14,56$ mm². Pomocná elektroda je také částečně kruhová o ploše

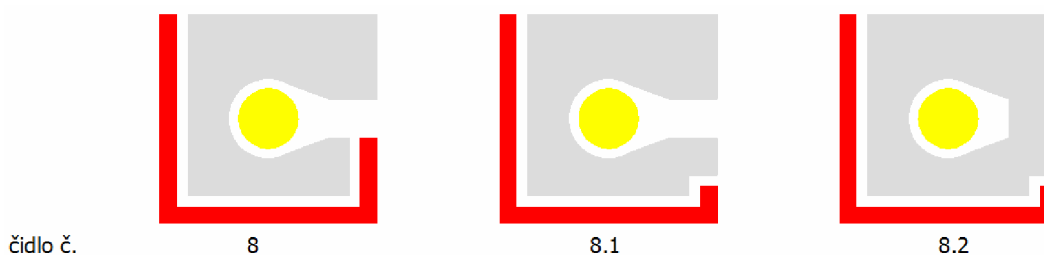
$S_A = 9,41 \text{ mm}^2$. Vzájemný poměr plochy pracovní a referenční elektrody je 1:18,5. Vzájemný poměr plochy pracovní a pomocné elektrody je 1:12.

Použití senzoru

- základní elektrochemická a bioelektrochemická měření,
- měření H_2O_2 koncentrace,
- glukosy,
- ferrikyanidu.

6.4 Modifikace senzoru č. 8 a jeho porovnání se senzorem AC1 BVT technologies

Na obr. 6.6 je provedena modifikace elektrod, díky které dojde k dalšímu zlepšení parametrů senzoru. První modifikace č. 8.1 spočívá ve zvětšení referenční elektrody na úkor elektrody pomocné. Tím je dosaženo lepší nepolarizovatelnosti referenční elektrody a většího poměru S_r/S_w . Modifikace č. 8.2 je náročnější. Referenční elektroda obklopuje pracovní elektrodu po celém obvodu. Tím dojde ke zvětšení referenční elektrody. Nevýhodou je složitější realizace, protože pro vyvedení pracovní elektrody je zapotřebí vytvořit dielektrickou mezivrstvu, která zabrání spojení referenční a pracovní elektrody.



Obr. 6.6: Modifikace elektrod čidla č 8.

Následující tab. 6.3 obsahuje parametry navržených senzorů a porovnává je s parametry senzoru AC1, BVT technologies. Senzor AC1 dosahuje téměř dvounásobného poměru S_r/S_w . Při návrhu senzoru č. 8 a jeho modifikací není možné dosáhnout tak vysokého poměru, protože senzory č. 8 jsou navrženy na menším substrátu, který značně zmenšuje využitelnou plochu pro elektrody.

Tab. 6.3: Porovnání našich senzorů se senzorem AC1.

| Čidlo | $S_w[\text{mm}^2]$ | S_r/S_w | $(S_r+S_a)/S_w$ | S_a/S_w | $S_r[\text{mm}^2]$ | $S_a[\text{mm}^2]$ | S_w/S_{celk} [%] | S_r/S_{celk} [%] | S_a/S_{celk} [%] |
|-------|--------------------|-----------|-----------------|-----------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 8 | 1,60 | 9,09 | 11,94 | 2,85 | 14,54 | 4,56 | 5,92 | 53,79 | 16,87 |
| 8.I | 1,60 | 9,39 | 11,96 | 2,58 | 15,02 | 4,12 | 5,92 | 55,57 | 15,24 |
| 8.II | 1,60 | 10,22 | 12,79 | 2,58 | 16,35 | 4,12 | 5,92 | 60,49 | 15,24 |
| AC1 | 0,78 | 18,67 | 30,73 | 12,06 | 14,56 | 9,41 | 1,66 | 30,98 | 25,67 |

7 Návrh amperometrického sensorového pole

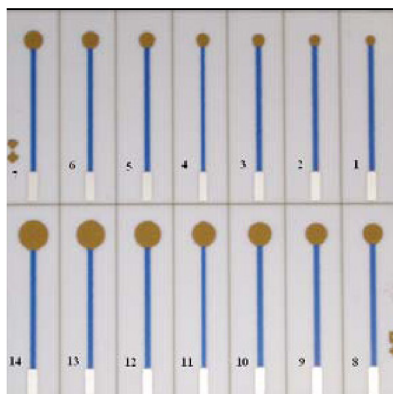
Při návrhu pole bylo provedeno mnoho úprav týkajících se velikosti a topologie elektrod i samotného propojení elektrod na keramickém substrátu. Vývoj v oblasti elektrochemických senzorů stále probíhá, a proto návrh sensorového pole procházel neustálými úpravami a několikanásobným přepracováním.

7.1 Volba elektrodového uspořádání

Prvním významným rozhodnutím bylo zvolit, zda bude pole obsahovat sensorovou část složenou ze dvou a nebo tří elektrod. Nakonec byl zvolen tříelektrodový systém i přes jeho složitější výrobu. Nespornou výhodou tříelektrodového systému je stabilita a přesnost měření, jak bude ukázáno dále.

Velikost pracovní elektrody

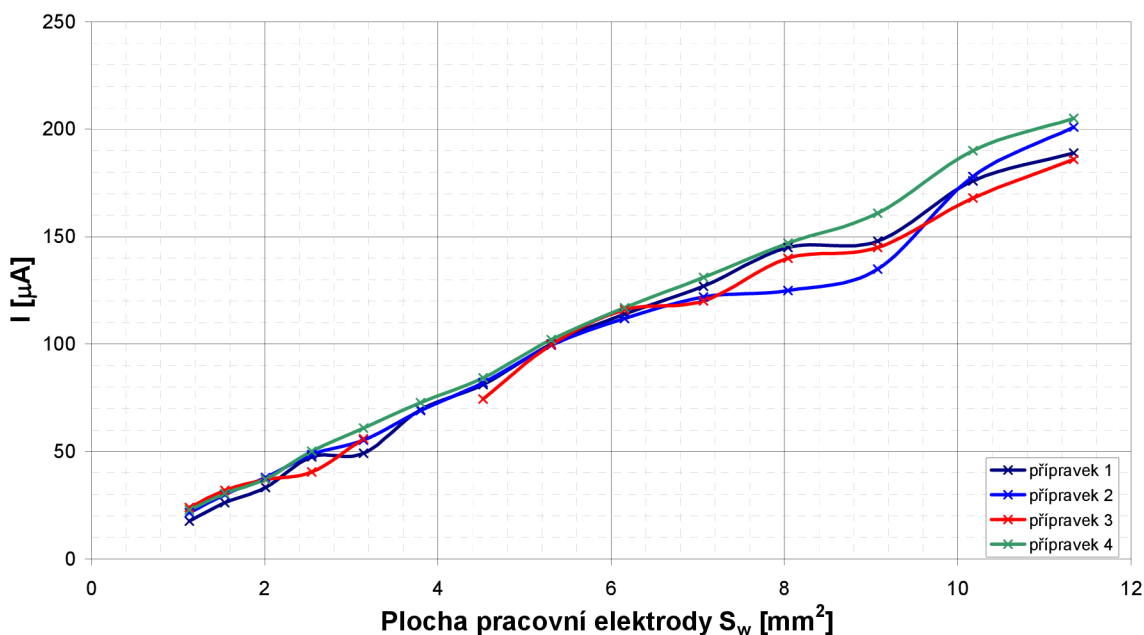
Při volbě velikosti pracovní elektrody se vycházelo z experimentu [13], který zkoumá vliv velikosti pracovní elektrody na výstupní proudovou odezvu. Za účelem zjištění vlivu velikosti pracovní elektrody na výstupní proudovou odezvu senzoru byl zhotoven speciální přípravek viz. obr. 7.1 s rozdílnými velikostmi pracovních elektrod o průměrech od 1,2 do 3,8 mm.



Obr. 7.1: Přípravek pro experiment [13].

Grafická závislost výstupního proudové odezvy na velikosti pracovní elektrody je na Obr. 7.2. Z obrázku je zřejmé, že velikost proudové odezvy vzrůstá s plochou pracovní elektrody a tím je i lépe měřitelná a reprodukovatelná. Experiment byl proveden pro elektrody z Pt a Au.

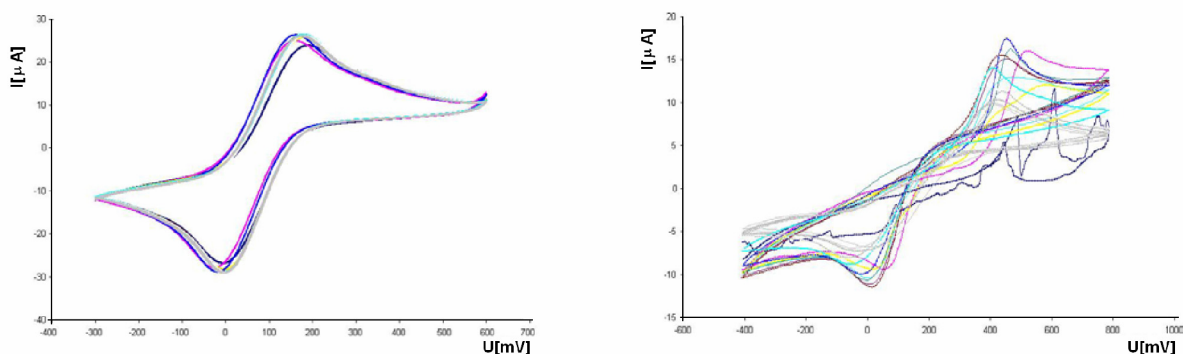
Závislost výstupní proudové odezvy na ploše pracovní elektrody



Obr. 7.2: Velikost výstupní proudové odezvy jednotlivých vzorků.

Referenční elektroda - dvou a tří elektrodový systém

Vliv velikosti referenční elektrody a jejího poměru k elektrodě pracovní je ukázán v dalším experimentu. Experiment je proveden pro dvouelektrodové a tříelektrodové zapojení. V experimentu byly použity dva přípravky s Ag elektrodami v tříelektrodovém zapojení a čtyři přípravky v dvouelektrodovém zapojení. U tříelektrodového zapojení nedocházelo téměř k žádným rozdílům výstupní proudové odezvy a pozice špičkového potenciálu. Ve dvouelektrodovém zapojení bylo dosaženo velmi rozdílných výsledků. Při měření výstupní proudové odezvy docházelo k relativní chybě až 38% (obr. 7.3).

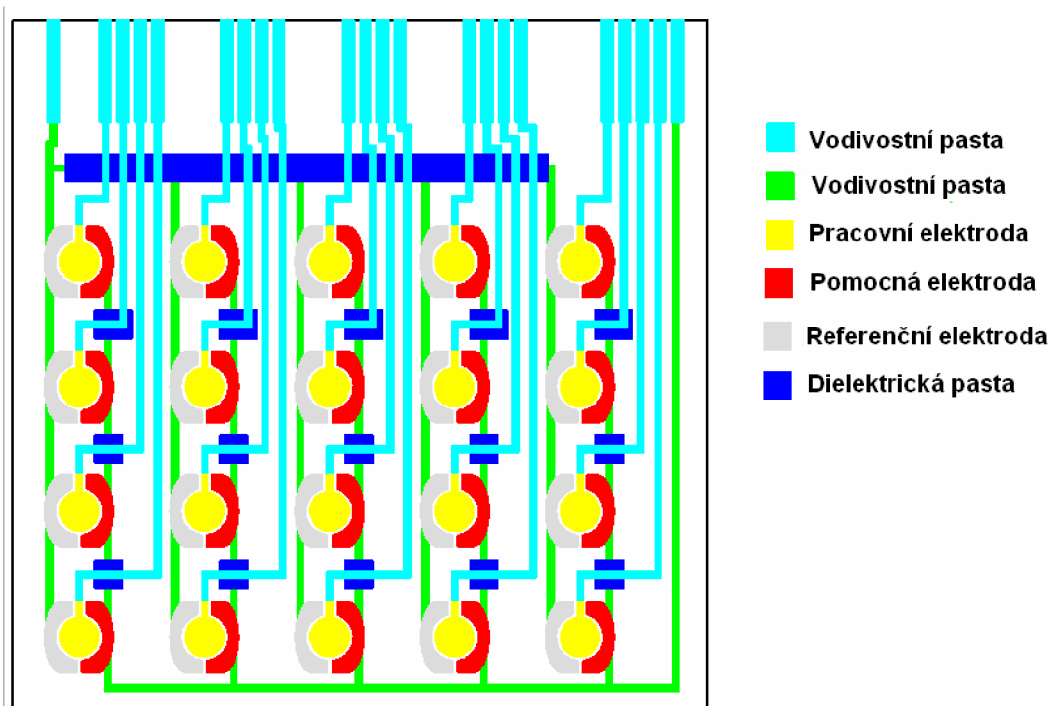


Obr. 7.3: Porovnání výsledů měření dosažených tříelektrodovým (vlevo) a dvouelektrodovým (vpravo) systémem [13].

Z výsledků je jasné, že pro přesné měření je nezbytné použít tříelektrodový systém. Dvouelektrodový systém je možné použít při velkém poměru mezi pracovní a referenční elektrodou. Literatura [1] uvádí poměr: Pracovní << Referenční ~ 1:50. Jestliže bude zachován uvedený poměr u malých tlustovrstvých elektrochemických senzorů dojde ke zmenšení pracovní elektrody a výstupní signál bude velice malý. Z toho důvodu je dvouelektrodové zapojení pro malé senzory nevhodné. Výsledky potvrdily, že pro malé velikosti tlustovrstvého senzoru je tříelektrodové uspořádání vhodnější, protože výstupní signál je přesnější a lépe reprodukovatelný než je tomu u dvouelektrodového uspořádání.

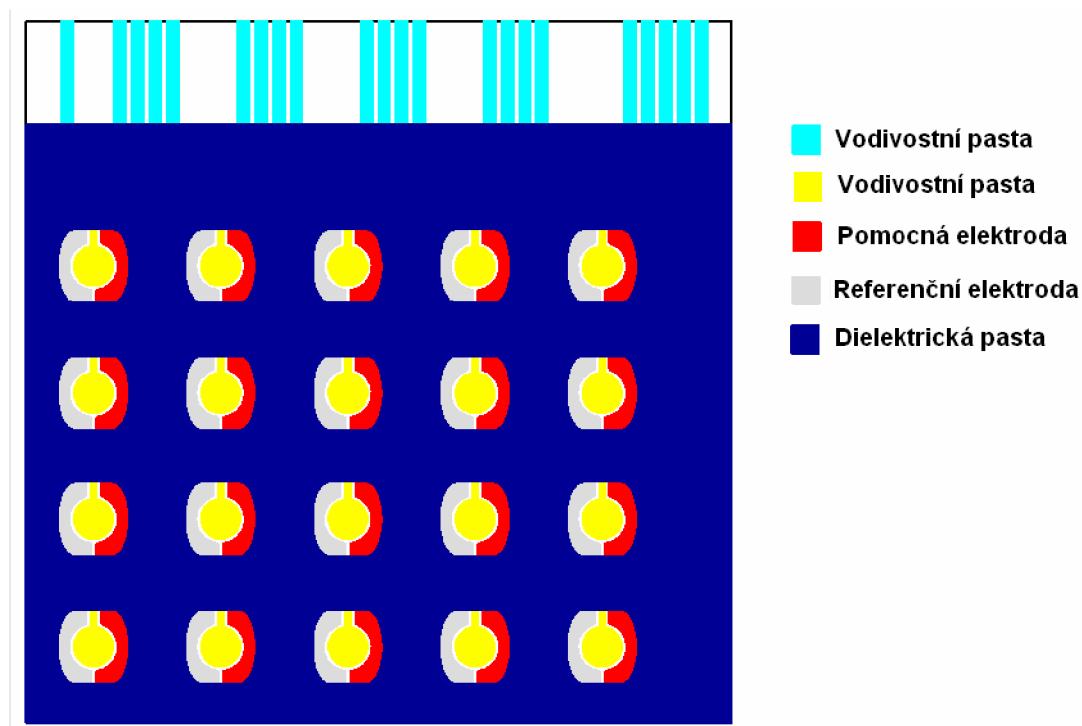
7.2 Senzorové pole

Senzorové pole je navrženo na keramickém substrátu Al_2O_3 . Substrát má standardní rozměry 50,8 x 50,8 mm a tloušťku 0,63 mm. Základní požadavek byl, aby pole odpovídalo rozměrům stávajícího pole využívajícího mikrotitrační zkumavku. Při těchto rozměrových požadavcích se podařilo navrhnout senzorové pole o 5 x 4 senzorech. Každá pracovní elektroda je samostatně vyvedena k okraji substrátu do kontaktní části. Pomocné a referenční elektrody jsou vzájemně propojeny a také vyvedeny do kontaktní části. Křížení vodivých cest je realizováno pomocí dielektrické pasty, která vytvoří vícevrstvou strukturu. Měřený roztok bude aplikován pomocí pipety přímo na substrát do elektrodové části, proto je nutné, aby celé pole bylo pokryto další dielektrickou vrstvou. Kontaktní část je navržena s roztečí 1,25 mm, aby bylo možné celé pole zasunout např. jako grafickou kartu do AGP slotu a tím jí snadno nekontaktovat. Na obr. 7.4 je znázorněn elektrodový systém a jeho propojení do kontaktní části.



Obr. 7.4: Senzorové pole bez ochranné dielektrické vrstvy.

Na obr. 7.5 je znázorněna dielektrická vrstva. Dielektrická vrstva slouží jako ochrana před kontaktem roztoku s jinými částmi než jsou elektrody. Tím je zabráněno nechtěným chemickým reakcím např. s vodivou sítí či kontaktní částí.



Obr. 7.5: Sensorové pole s ochranou dielektrickou vrstvou.

Při návrhu elektrod nebyla nakonec použita topologie čidla č.8 ani žádná z jeho modifikací. Důvodem bylo zjištění, že navržená topologie má jeden zásadní problém, který se projeví při aplikaci roztoku na elektrody. Při kápnutí roztoku na elektrody by totiž nemuselo dojít k dostatečnému rozlití roztoku po celé ploše a pomocná elektroda by tak mohla být nevyužita. Navržená topologie by se tedy hodila, pokud by byl celý senzor ponořen do roztoku, pro použití do sensorového pole je ale nevhodný. Nově navržená topologie elektrod je navržena tak, aby dosáhla maximální plochy pracovní elektrody. Pracovní elektroda nemá obvyklý kruhový tvar. Tvar elektrody je na obr. 7.7. Výstupek z kruhové elektrody slouží ke spojení s vodivou pastou. Navržená elektroda odstraňuje jeden závažný problém. Při výpalu zlaté pracovní elektrody dochází k difúzi zlata se stříbrnou kontaktní pastou a vzniká tím nehomogenní struktura, na které by docházelo k nepředvídaným chemickým reakcím. Navrženou elektrodou omezíme tento jev, jelikož spojení obou materiálů je překryto ochranou dielektrickou pastou. Dalším plusem je zvětšení plochy pracovní elektrody.



Obr. 7.6: Kruhová topologie pracovní elektrody.



Obr. 7.7: Navržená topologie elektrodového systému.

■ Vodivostní pasta
 ■ Pracovní elektroda
 ■ Pomocná elektroda
 ■ Referenční elektroda
 ■ Dielektrická pasta

Plocha pracovní elektrody se zvětšila oproti klasické kruhově elektrodě z $S_w = 6,14 \text{ mm}^2$ na $S_w = 6,6 \text{ mm}^2$. Plocha referenční a pomocné elektrody S_r , $S_a = 5,85 \text{ mm}^2$.

7.3 Změny v návrhu

Změny kontaktování

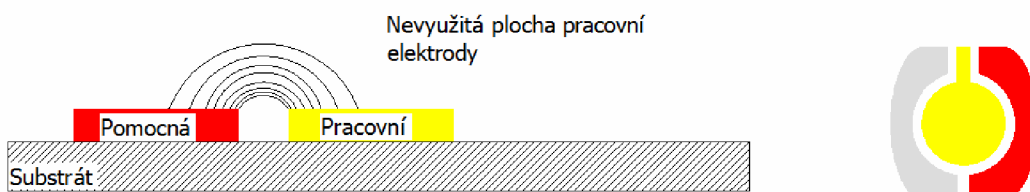
V původním návrhu byly vzájemně propojeny referenční a pomocné elektrody, které sloužily jako pevné a neměnné pro všechna měření. Pracovní elektrody byly samostatně vyvedeny a mělo docházet k jejich přepínání. Při přepínání vzniká napětí, jehož velikost by znamenala změnu velikosti přiváděného potenciálu na pracovní elektrodu. Změna napětí by způsobovala nemalou chybu měření. Nové pole chybu odstraňuje. Pracovní elektrody jsou vzájemně spojeny a přepínány budou elektrody referenční a pomocné. Další výhodou je, že u nového návrhu je vodivá síť realizována pouze v jedné vrstvě a odpadají místa křížení vodivých cest, ve kterých hrozí nebezpečí zkratu. Návrh má však i svou nevýhodu. K okraji substrátu musí být vyváděno velké množství elektrod a návrh je tak prostorově náročnější. Z prostorových důvodů bylo nutné odstranit celý sloupec elektrod a navrhnout pole o velikosti 4 x 4 elektrody.

Změny elektrodového systému

Správný elektrodový systém je hledán již v kapitole 7.1. Závěrem kapitoly je, že v tříelektrodovém uspořádání je nejdůležitější velikost pracovní elektrody.

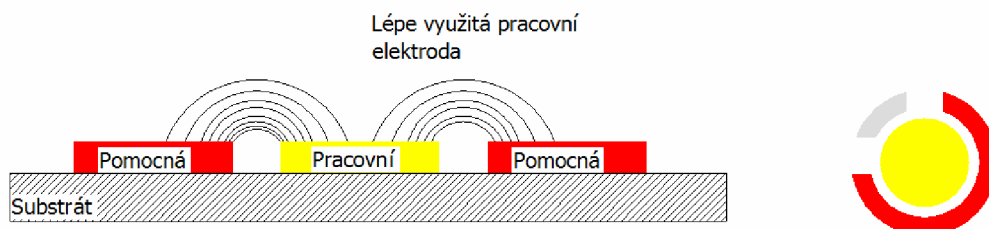
Čím větší je pracovní elektroda, tím větší je proudová odezva senzoru a menší zkreslení. Následující obr. 7.8, obr. 7.9 dokazují, že není důležitá pouze samotná plocha, ale hlavně využitelnost této plochy. Lepšího využití plochy pracovní elektrody bylo dosaženo pomocí změny uspořádání pracovní a referenční elektrody.

V původním návrhu, obr. 7.8, byla velikost pracovní plochy dostatečná, ale jak je patrné z obrázku málo využitá. Pomocná elektroda slouží k odvádění proudu. Nevýhodou je, že proud není odváděn z celé pracovní elektrody, ale pouze z její části. Největší proudy tečou nejkratší cestou mezi elektrodami, se vzrůstající vzdáleností jejich velikost klesá. Vedení proudu se účastní pouze část pracovní elektrody a zbytek elektrody je nevyužit.



Obr. 7.8: Špatné využití pracovní elektrody.

Následující problém řeší uspořádání elektrod na obr. 7.9, kde pomocná elektroda pokrývá pracovní elektrodu z velké části a odvádí lépe proud.

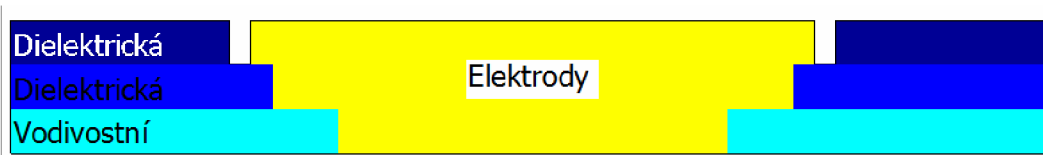


Obr. 7.9: Dobré využití pracovní elektrody.

Nově navržený elektrodový systém má plochu pracovní elektrody $S_w = 6,14 \text{ mm}^2$, plochu referenční elektrody $S_r = 1 \text{ mm}^2$ a plochu pomocné elektrody $S_a = 4,9 \text{ mm}^2$.

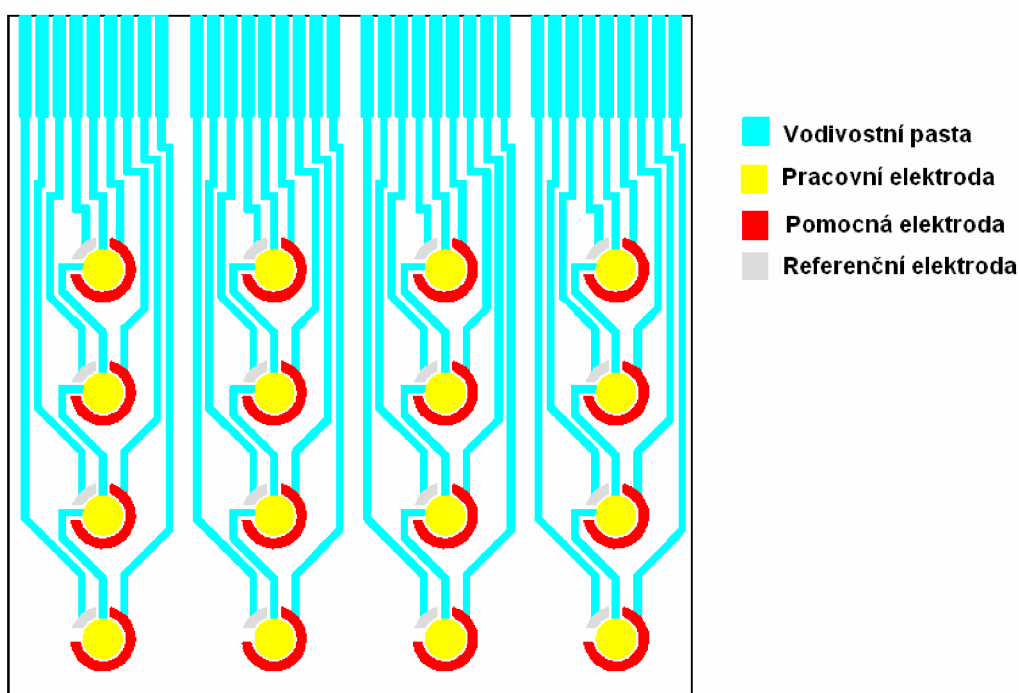
7.4 Upravené senzorové pole

Na obr. 7.10 jsou znázorněny jednotlivé vrstvy pole. První nanášenou vrstvou bude vrstva vodivá. Následuje nanášení dielektrické vrstvy a jako poslední budou nanášeny elektrody. Pro výrobu pole je zapotřebí 6ti sítí oproti 7mi sítím, se kterými se počítalo v původním návrhu. Důvodem je přenesení vodivé sítě do jedné vrstvy. Tím, že odpadne výroba síť pro druhou vodivou vrstvu dojde ke snížení výrobních nákladů celého pole.



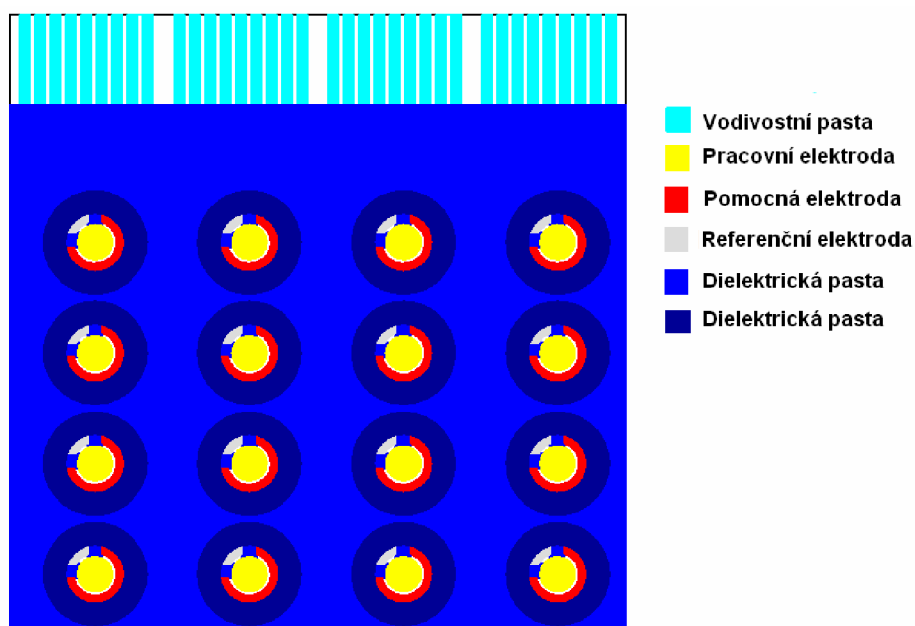
Obr. 7.10: Pohled na vrstvy senzového pole.

Na obr. 7.11 je nově navržené pole, které odstraňuje problémy a nedokonalosti pole původního. Z důvodu minimálních výrobních nákladů na výrobu a tisk nebyla vodivá síť navržena v pravoúhlém uspořádání jako v původním návrhu, ale hrany byly zešikmeny pod úhlem 45°. Zešikmením hran je snížena délka vodivé sítě a sníženo tak množství nanášené pasty.



Obr. 7.11: Senzové pole bez ochranné dielektrické vrstvy.

Na obr. 7.12 je výsledná podoba pole. Celé pole je jako v původním návrhu překryto ochranou dielektrickou vrstvou. Na první dielektrické vrstvě je nanášena druhá dielektrická vrstva tvořící prstence okolo elektrod. Prstence vytvoří bariéru a ohraničí prostor, do kterého bude vzorek aplikován a zabráni tak jeho roztečení mimo elektrody.



Obr. 7.12: Sensorové pole s ochranou dielektrickou vrstvou.

7.5 Výroba sensorového pole

Na obr. 7.13 je zobrazeno navržené a vyrobené sensorové pole. TLV pasty byly nanášeny na substrát metodou síťotisku. Následovalo sušení v peci a výpal. Profil výpalu byl pro všechny použité pasty stejný s maximální teplotou výpalu 850°C a dobou výpalu 1 hodina.

Složení použitých past:

- vodivá síť (kontakty) – AgPdPt,
- pracovní elektroda – Au,
- pomocná, referenční elektroda – Ag.



Obr. 7.13: Skutečná podoba navrženého sensorového pole.

8 Výsledky měření

Testovací měření bylo provedeno na přístroji Voltalab PST 50 (obr. 8.1). Přístroj byl řízen pomocí počítače se softwarem VoltaMaster 4. Cílem testovacího měření bylo ověřit funkčnost TLV sensorového pole a porovnat jednotlivé elektrody. Za tímto účelem byla zvolena metoda cyklické voltametrie. Měření bylo provedeno v rozsahu potenciálů od -200mV do 400mV s rychlostí náběhu 10, 20, 50, 100 a 200 mVs⁻¹. Jako testovací roztok byl použit roztok ferro-ferrikyanidu draselného o objemu 10 μl, který byl na senzor aplikován pomocí pipety. Protože přesnost pipetování je přibližně 5%, kapku není možné (i přes veškerou snahu) na senzor aplikovat vždy stejně a vzhledem ke zkratům mezi elektrodami, které byly odstraněny pomocí laseru, docházelo při měření k odchylkám. Odchyly je však možné, vzhledem k výše uvedeným skutečnostem a s přihlédnutím k prvním testům funkčnosti, považovat za malé.



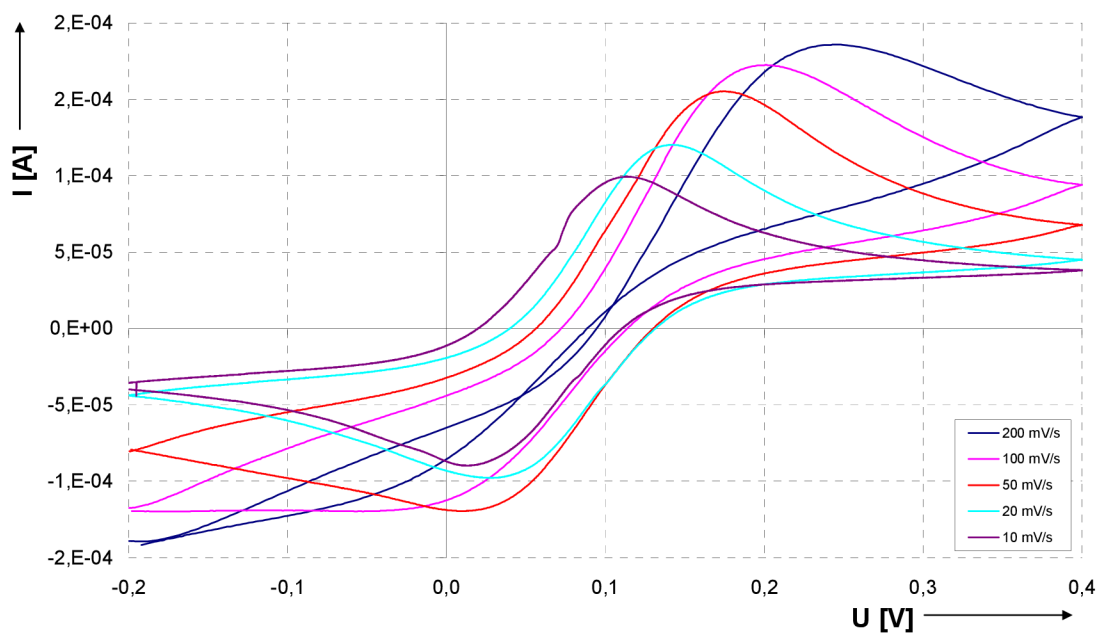
Obr. 8.1: Voltalab PST 50 [14].

Na obr. 8.2 je znázorněn typický průběh cyklické voltametrie jednoho vybraného senzoru pro náběhové rychlosti potenciálu 10, 20, 50, 100, 200 mV s⁻¹. Z obr. 8.2 je patrné, že náběhová rychlost má vliv na polohu i velikost vrcholu proudu.

Grafy obr. 8.3 a obr. 8.4 ověřují kvalitu proudové odezvy jednotlivých senzorů ze tří vyrobených sensorových polí. Pro náběhovou rychlost vkládaného napětí 20 mV s⁻¹ se velikost výstupní odezvy pohybovala okolo 100 mA. Menší proudové odezvy bylo dosaženo u senzorů z pole č. 3.

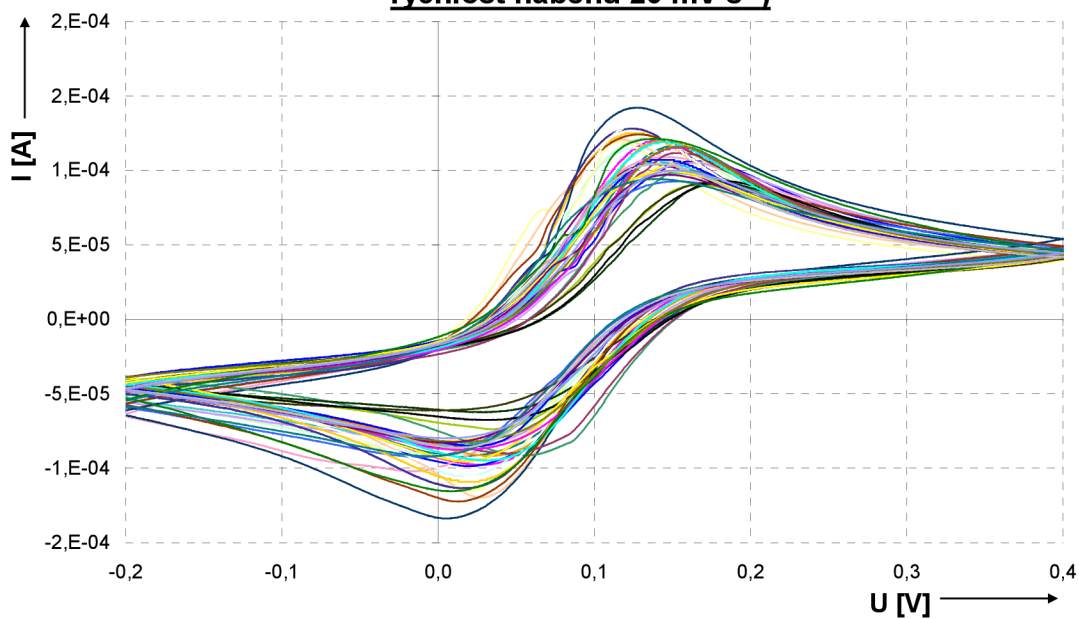
Na obr. 8.4 je proudová odezva senzorů pro náběhovou rychlost potenciálu 50 mV s⁻¹. Výstupní velikost proudové odezvy se pohybovala okolo 180 mA. Menších proudové odezvy opět dosahovaly senzory z pole č. 3. Je možné, že jiná odezva u tohoto pole je způsobena zkraty mezi elektrodami, kterých se u této desky objevilo více než u desek č. 1 a 2.

Graf cyklické voltametrie pro různou rychlost náběhu nabětí



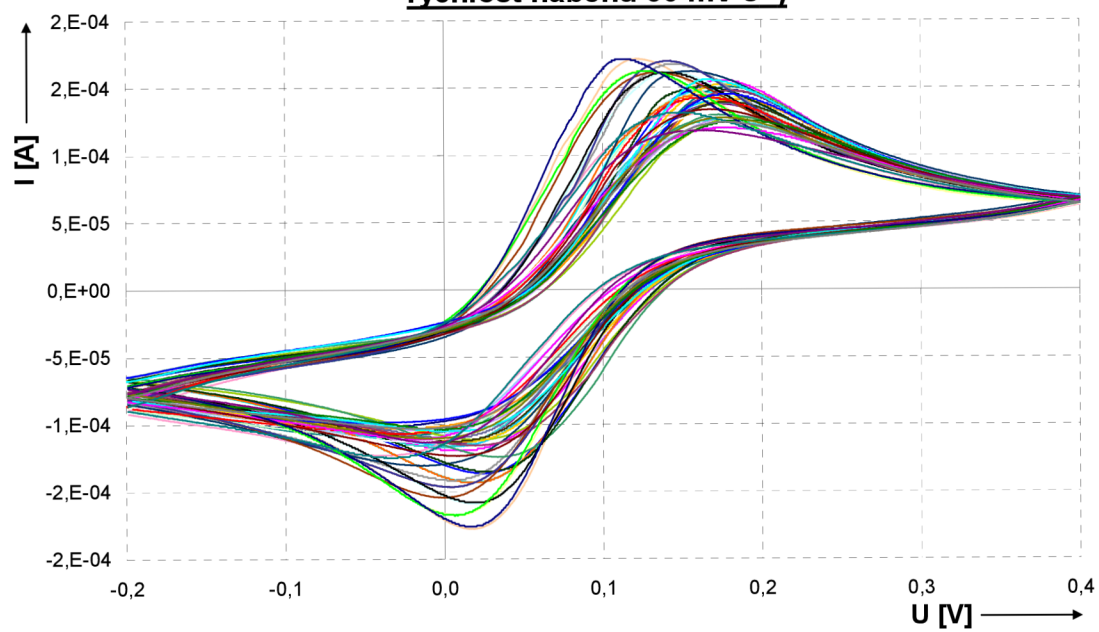
Obr. 8.2: Graf cyklické voltametrie pro různou rychlost náběhu napětí.

Graf cyklické voltametrie (porovnání jednotlivých prvků pole pro rychlost náběhu 20 mV s^{-1})



Obr. 8.3: Porovnání výstupní proudové odezvy jednotlivých elektrodoých systémů v polích.

Graf cyklické voltametrie (porovnání jednotlivých prvků pole pro rychlost náběhu 50 mV s⁻¹)



Obr. 8.4: Porovnání výstupní proudové odezvy jednotlivých elektrodových systémů v polích.

9 Závěr

Senzory jsou jednou nejrychleji se rozvíjejících oblastí v současnosti. Jednou z příčin rychlého rozvoje je i uplatnění nových technologií pro výrobu senzorů. Příkladem perspektivní technologie pro realizaci elektrochemických senzorů je tlustovrstvá technologie. Technologie tlustých vrstev je známa již delší dobu. Používala se především v hybridních obvodech, kde se pomocí vrstev vytvářely pasivní součástky (odpory, kondenzátory). V dnešní době se objevuje nové použití tlustovrstvé technologie a to ve speciální technice a v nekonvenčních aplikacích jako je sensorová technika. O vlastnostech, použití a postupech výroby TLV technologie pojednává úvod práce. Použití TLV technologie v sensorové technice je věnována samostatná kapitola č. 3, která se zabývá rozdělením senzorů a jejich parametrů dle různých hledisek. Použití tlustých vrstev v oblasti elektrochemických senzorů je celkem mladá záležitost a věda dělá teprve první krůčky. Mnoho jevů, které ovlivňují elektrochemické senzory na bázi tlustých vrstev, jejichž návrh je jedním z cílů práce, není dosud popsáno. Pro měření s TLV elektrochemickým senzorem je zapotřebí zvolit metodu měření, proto práce pokračuje částí, kde jsou uvedeny dnes nejpoužívanější elektrochemické metody, jejich princip a použití.

Z předešlých teoretických kapitol byly pro praktickou část práce získány důležité informace o TLV technologii a senzorech vyrobených TLV technologií. Praktická část práce začíná návrhem celkem 18 senzorů s různou topologií elektrod. V závěru kapitoly 6 jsou vybrané senzory porovnány komerčním senzorem AC1 firmy BVT Technologies, Brno, a dosažené výsledky diskutovány. Cílem kapitoly bylo navrhnout elektrodový systém, který bude využit při návrhu sensorového pole v další části práce. Navržené sensorové pole je vyrobeno tlustovrstvou technologií na keramickém substrátu Al_2O_3 o rozměrech 50,8 x 50,8 mm. Na substrátu je realizováno celkem 16 elektrodových systémů. Pracovní elektrody jsou navzájem v sloupcích pole propojeny a vyvedeny do kontaktní části. Referenční a pracovní elektrody jsou samostatně vyvedeny do kontaktní části. Kontaktní část je navržena s roztečí 1,25 mm, aby bylo možné celé pole zasunout např. jako grafickou kartu do AGP slotu. Pole je proto možné snadno připojit k vícekanálovému potenciostatu, který je schopen provést měření hned ze 4 elektrodových systémů najednou. Výhodou sensorového pole je několikanásobné zvýšení rychlosti měření oproti dnes používané optické metodě měření. Závěrem práce je ověření funkčnosti navrženého sensorového pole. Měření bylo provedeno metodou cyklické voltametrie na přístroji Voltalab 50 na roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Výsledky měření byly vyneseny do grafů, kde byla dokázána funkčnost sensorového pole a kvalita výstupní proudové odezvy.

Seznam použité literatury

- [1] SZENDIUCH, I. a kolektiv. *Technologie elektronických obvodů a systémů*. Brno: Nakladatelství VUTIUM, 2002. 239 stran. ISBN 80-214-2072-3.
- [2] TOCKSTEIN, A. *Elektrochemie (vybrané kapitoly)*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, n.p., 1984. 120 s.
- [3] PELIKÁNOVÁ, I. *Tlusté vrstvy [PDF dokument]*. Praha ČVUT [cit. 2007 - 05 - 24]. Dostupné z WWW: <http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>
- [4] MACH, P., SKOČIL, V., URBÁNEK, J. *Montáž v elektronice*, ČVUT Praha 2001
- [5] ADÁMEK, M. *Mikrosenzory a mikrochemické systémy [online]*. Brno: VUT [cit.2007-05-24]. Dostupné z WWW: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/Menufram.htm>
- [6] NESMĚRÁK, K. *Analytická chemie II, [PDF document]*. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta [cit. 2006 - 11-10]. Dostupné z WWW: <http://www.natur.cuni.cz/~nesmerak/>
- [7] ŠÍMA, J. *Elektrochemické analytické metody - část I [online]*. Biologická fakulta Jihočeské Univerzity [cit. 2007 - 05 - 24]. Dostupné z WWW: http://tomcat.bf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm
- [8] *Otevřená internetová encyklopedie* [cit. 2007 - 05 - 24]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polarografi>
- [9] KIZEK, R., PETŘEK, J., VÍTEČEK, J., PETRLOVÁ, J., ADAM, V., POTĚŠIL, D., MIKELOVÁ, R. *Cvičení ze speciálních biochemických metod [PDF dokument]*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. [cit. 2007 - 05 - 24]. Dostupné z WWW: <http://old.mendelu.cz/~kizek/publikace/pdf/2006/Navody.pdf>
- [10] Krond'ák, M. *Když se řekne Clarkovo čidlo*, Automatizace, 2007, roč. 5 0, č. 7–8, s. 502-504,
- [11] ŠTEFFAN, P., VRBA, R. *Potenciostat for Electrochemistry Microsensors In Proceedings of 9th Conference and Competition Student EEICT 2003. Student EEICT 2003*. Brno: Ing. Zdeňek Novotný CSc., 2003, s. 148 - 150, ISBN 80-214-2377-3
- [12] BVT Technologies, *Welcome to BVT Technologies a.s.* [online]. BVT Technologies. [cit. 2007-06-15]. Dostupné z WWW: <http://www.bvt.cz/>.
- [13] PRÁŠEK, J.; ADÁMEK, M.; KŘIVKA, J. *Examination of the thickfilm electrochemical sensor electrodes properties*. Electronics, 2007, roč. 16, č. 4, s. 131-136. ISSN: 13131842.
- [14] Radiometer analytical SAS [cit.2008-05-20]. Dostupné z WWW: http://www.radiometer-analytical.com/en_voltalab_instruments.asp
- [15] JIRÁK, J., HAVLÍČEK, S., ROZSÍVALOVÁ, Z. *Diagnostika a zkušebnictví [pdf]*. Brno: VUTBR [cit. 2007-11-8] Dostupné z WWW: https://www.feec.vutbr.cz/et/skripta/uete/Diagnostika_a_zkusebnictvi_S.pdf

- [16] HUBÁLEK J.; ADÁMEK M. *Mikrosenzory a mikroelektomechanické systémy [pdf]*,
Brno: VUTBR [cit. 2007-11-8] Dostupné z WWW:
http://www.feec.vutbr.cz/et/Mikroelektronicke_senzory_a_systemy_S.pdf.

Seznamy zkratek, symbolů

| | |
|-----------------|-----------------------------------|
| ε_d | permitivita |
| ρ | měrný odpor |
| A | poměr délky rezistoru ku šířce |
| a,b | rozměry kondenzátoru |
| C_0 | vrstvová měrná kapacita |
| l | délka tlustovrstvého rezistoru |
| R | ohmický odpor |
| R_v | vrstvový odpor |
| s | plocha průřezu rezistoru |
| S_a | plocha pomocné elektrody |
| S_c | plocha kondenzátoru |
| S_r | plocha referenční elektrody |
| S_w | plocha pracovní elektrody |
| t | tloušťka tlustovrstvého rezistoru |
| T_d | tloušťka dielektrika |
| w | šířka tlustovrstvého rezistoru |