

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

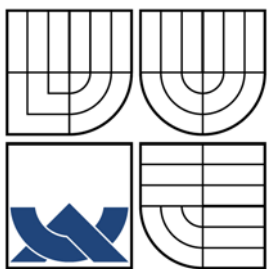
NÁVRH ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ S INTEGROVANÝM  
POTENCIOSTATICKÝM SYSTÉMEM

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

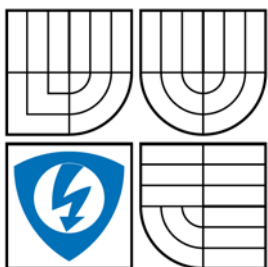
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MARTIN UHLÁR

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLGIÍ  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELEKCTRONICS

# NÁVRH ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ S INTEGROVANÝM POTENCIOSTATICKÝM SYSTÉMEM

THE DESIGN OF ELECTROCHEMICAL SENSOR WITH INTEGRATED POTENTIOSTAT CHIP

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

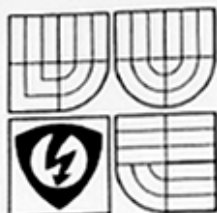
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MARTIN UHLÁR

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ADÁMEK, Ph.D.

BRNO 2007



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
Mikroelektronika

**Student:** Uhlár Martin, Bc.

**Ročník:** 2

**ID:** 89427

**Akademický rok:** 2007/08

## NÁZEV TÉMATU:

**Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti elektrochemických senzorů. Seznamte se s výrobou, připojováním a pouzdřením čipů se zaměřením na oblast tlustovrstvých technologií. Na základě získaných znalostí navrhnete a realizujete tlustovrstvý elektrochemický senzor s integrovaným potenciostatickým systémem.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

- 1) HASKARD, M.; PITT, K. Thick-film Technology and Applications. England: Electrochemical Publications LTD, 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:** 26.5.2008

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

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.  
předseda oborové rady



## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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: Bc. Martin Uhlár  
Bytem: Severovýchod 10, 789 01, Zábřeh  
Narozen/a (datum a místo): 4. 11. 1983, Šumperk

(dále jen „autor“)

a

### 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:  
Ing. Edita Hejátková

(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: Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným  
potenciostatickým systémem

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

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v\*:

- tištěné formě – počet exemplářů: 1
- elektronické formě – počet exemplářů: 1

---

\* hodící se zaškrtněte

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 užit, 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: 26.5 2008

Ing. Edita Hejátková

Nabyvatel

Bc. Martin Uhlár

Autor

## ABSTRAKT

Výzkum nových konstrukcí a materiálů pro elektrochemické senzory a rozšiřování jejich využití v kombinaci s aplikačně definovanými elektronickými obvody jsou v současnosti jedna z nejrychleji se rozvíjejících oblastí mikroelektroniky. Zvyšování limitu detekce při měření velmi nízké koncentrace látky v roztoku, rozšiřování efektivního odstupu výstupního signálu od šumu a měřících možností daného typu zařízení jsou vždy hlavními cíly při návrhu a realizaci nových a často jedinečných měřících zařízení využívaných v elektrochemii.

Hlavním cílem diplomové práce je návrh elektrochemického senzoru s integrovaným obvodem potenciostatu, realizace senzoru a provedení experimentálního měření s realizovaným prototypem. Senzor je vyrobený technologií tlustých vrstev a je u něj sledována výstupní proudová odezva v závislosti na dvou různých měřících roztocích.

Inovace měřícího zařízení spočívá v integraci potenciostatického systému do polovodičového čipu. Implementací čipu na povrch elektrochemického senzoru bude získána aplikace, jejíž charakteristikou je především mobilita a okamžitá možnost měření vlastností daného analytu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Technologie tlustých vrstev, elektrochemický senzor, polovodičový čip, elektroda, cyklická voltametrie.

## ABSTRACT

The research on new electrochemical sensor applications and materials in combination with application-defined electronic circuits is a very fast developing field of modern microelectronics. In the process of design and realization of a new and unique device type used in electrochemistry, the main objective consists in increasing the possibility of detecting very low concentrations in the given chemical solution, extending the signal-to-noise ratio, and measuring the potential of a sensor.

The general aim of Master's thesis is to design the topology of electrochemical sensor with integrated Potentiostat chip, to materialize the sensor, and to make experimental measurement using the sensor prototype. The electrochemical sensor is based on the thick film technology and it is measured output current response depending on two chemical solutions.

The innovative aspect of the created device consists in the improvement of output characteristics given by the integration of ASIC. The integration of ASIC on the surface of the electrochemical sensor will be obtained the mobile application, which characterization is instantaneous possibility of measuring the given chemical solution.

## KEYWORDS

Thick film technology, electrochemical sensor, semiconductor chip, electrode, cyclic voltammetry.

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE DÍLA:

UHLÁR, M. *Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 90s. 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 26. 05. 2008

.....  
Bc. Martin Uhlár

## PODĚKOVÁNÍ:

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

## POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor:	Bc. MARTIN UHLÁR
Název závěrečné práce:	Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem
Název závěrečné práce ENG:	The Design of Electrochemical Sensor with Integrated Potentiostat Chip
Anotace závěrečná práce:	Hlavním cílem diplomové práce je návrh elektrochemického senzoru s integrovaným obvodem potenciostatu, realizace senzoru a provedení experimentálního měření s realizovaným prototypem. Senzor je vyrobený technologií tlustých vrstev a je u něj sledována výstupní proudová odezva v závislosti na dvou různých měřicích roztocích.
Anotace závěrečné práce ENG:	The general aim of Master's thesis is to design the topology of electrochemical sensor with integrated Potentiostat chip, to materialize the sensor, and to make experimental measurement using the sensor prototype. The electrochemical sensor is based on the thick film technology and it is measured output current response depending on two chemical solutions.
Klíčová slova:	Technologie tlustých vrstev, elektrochemický senzor, polovodičový čip, elektroda, cyklická voltametrie
Klíčová slova ENG:	Thick film technology, electrochemical sensor, semiconductor chip, electrode, cyclic voltammetry
Typ závěrečné práce:	diplomová práce
Datový formát elektronické verze:	pdf
Jazyk závěrečné práce:	čeština
Přidělovaný titul:	Ing.
Vedoucí závěrečné práce:	Ing. Martin Adámek, Ph.D.
Škola:	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta:	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav:	Ústav mikroelektroniky
Studijní program:	Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika
Studijní obor:	Mikroelektronika

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Úvod do elektrochemie</b> .....	<b>3</b>
2.1	Cyklická voltametrie .....	3
2.1.1	Teoretický úvod .....	3
2.1.2	Princip stejnosměrné a cyklické voltametrie .....	4
2.2	Elektroforéza .....	4
2.2.1	Princip elektroforézy .....	4
2.2.2	Volná elektroforéza .....	4
2.2.3	Elektroforéza na nosičích .....	5
<b>3</b>	<b>Technologie tlustých vrstev</b> .....	<b>6</b>
3.1	Teoretický úvod .....	6
3.2	Technologický proces výroby tlustovrstvé aplikace .....	6
3.3	Sítotiskové pasty používané v tlustovrstvé technologii .....	12
3.3.1	Obecné vlastnosti past .....	12
3.3.2	Materiálové složení tlustovrstvých past .....	13
3.3.3	Pasty použité při výrobě senzoru .....	15
<b>4</b>	<b>Kontaktování a pouzdření polovodičových čipů</b> .....	<b>17</b>
4.1	Teoretický úvod .....	17
4.2	Technologie kontaktování polovodičových čipů .....	17
4.2.1	Technologie wirebonding .....	18
4.2.1.1	Metoda termokomprese .....	18
4.2.1.2	Metoda ultrazvukového kontaktování .....	19
4.2.2	Technologie TAB (Tape-Automated-Bonding) .....	20
4.2.3	Technologie kontaktování Flip-Chip .....	21
4.3	Pouzďení čipů .....	22
4.3.1	Teoretický úvod .....	22
4.3.2	Příklady zapouzďených čipů .....	23
<b>5</b>	<b>Čip IMAM – integrace potenciostatického systému</b> .....	<b>24</b>
5.1	Teoretický úvod .....	24
5.2	Obecná charakteristika obvodů ASIC .....	24
5.3	Popis funkce potenciostatického systému .....	25
5.3.1	Základní parametry čipu IMAM .....	25
5.3.2	Popis obvodového řešení čipu IMAM .....	26
5.3.3	Požadované parametry měřící jednotky .....	29
<b>6</b>	<b>Návrhový software – AutoCAD 2007</b> .....	<b>30</b>
6.1	Teoretický úvod .....	30
6.2	Vlastnosti softwaru a efektivita návrhu .....	31
<b>7</b>	<b>Návrh a optimalizace elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem</b> .....	<b>32</b>
7.1	Teoretický úvod .....	32
7.2	Konstrukce a optimalizace senzoru .....	32

7.2.1	Konstrukce.....	32
7.2.2	Optimalizace.....	33
7.3	Návrhová pravidla elektrod.....	34
7.3.1	Rozložení topologie elektrod.....	34
7.3.2	Dosažení efektivní plochy elektrod.....	35
7.4	Návrh designu elektrochemického senzoru.....	36
7.4.1	Design elektrochemického senzoru s optimalizovanou topologií elektrod.....	36
7.4.2	Design elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod.....	39
7.5	Popis funkčních hladin navrženého senzoru.....	41
7.6	Návrh dalších testovacích elektrodových systémů.....	42
7.6.1	Teoretický úvod.....	42
7.6.2	Konstrukce elektrodových systémů.....	43
7.7	Experimentální metoda zvýšení plochy elektrody.....	44
7.7.1	Teoretický úvod.....	44
7.7.2	Výpočet zvýšení efektivní plochy elektrody.....	45
7.8	Fotogalerie.....	46
<b>8</b>	<b>Experimentální část projektu.....</b>	<b>48</b>
8.1	Úvod do experimentální části.....	48
8.2	Popis měřicí aparatury.....	48
8.3	Experimentální měření proudové odezvy elektrochemického senzoru.....	51
8.3.1	Měření proudové odezvy senzoru s peroxidem vodíku.....	51
8.3.1.1	Metodika měření.....	51
8.3.1.2	Výsledky měření senzoru.....	52
8.3.2	Měření proudové odezvy senzoru s ferro-ferrikyanidem draselným.....	55
8.3.2.1	Metodika měření.....	55
8.3.2.2	Výsledky měření senzoru.....	56
<b>9</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>58</b>
	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>61</b>
	<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Konektor senzoru.....</b>	<b>2</b>
1.1	Teoretický úvod.....	2
1.2	Specifikace konektoru.....	2
1.3	Design a popis konektoru.....	3
<b>2</b>	<b>Funkční dodatky k čipu IMAM.....</b>	<b>5</b>
2.1	Elektrická specifikace.....	5
2.2	Funkční popis pouzdra.....	6
2.3	Blokové schéma a layout.....	7
<b>3</b>	<b>Přehled vlastností použitých síťotiskových past.....</b>	<b>10</b>

## Seznam ilustrací

<b>Obr. 3.1:</b> <i>Proces tvorby tlustovrstvého motivu síťotiskovou metodou (1. krok: Stav systému před procesem síťotisku, 2. krok: Okamžik přenosu definovaného množství pasty přes síto na substrát, 3. krok: Stav systému po ukončení procesu síťotisku).</i>	9
<b>Obr. 3.2:</b> <i>Schématicky znázorněná průběžná pec s jednotlivými teplotními zónami a doporučenými pracovními teplotami, [7].</i>	11
<b>Obr. 3.3:</b> <i>Podélný teplotní profil pro výpal tlustých vrstev, [7].</i>	11
<b>Obr. 4.1:</b> <i>Metoda termokompresce – technologický proces, [7].</i>	18
<b>Obr. 4.2:</b> <i>Metoda termokompresce, tzv. na kuličku – reálný výsledek, [11].</i>	19
<b>Obr. 4.3:</b> <i>Metoda termokompresce, tzv. na hranu – reálný výsledek, [11].</i>	19
<b>Obr. 4.4:</b> <i>Metoda ultrazvukového kontaktování – technologický proces, [7].</i>	20
<b>Obr. 4.5:</b> <i>Integrovaný obvod nakontaktovaný technikou ultrazvukového svařování, [13].</i>	20
<b>Obr. 4.6:</b> <i>Princip metody TAB, [11].</i>	21
<b>Obr. 4.7:</b> <i>Technologický rozdíl mezi technologií Flip-Chip a Wire-Bonding. Obrázek je převzat z [12], kde uvedené pojmy znamenají: Mold compound – ochranné pouzdro čipu, Die – polovodičový čip, Die attach – upevnění polovodičového čipu, Wire bond – spoj realizovaný drátkem, Solder ball – kulička pájky, Rigid laminate substrate – tuhý a neohebný substrát, Epoxy under-fill – epoxidové vyplnění, Mold cap – ochranné pouzdro čipu.</i>	22
<b>Obr. 4.8:</b> <i>Přehled standardních typů pouzder, [14].</i>	23
<b>Obr. 5.1:</b> <i>Obvodová realizace měření proudu <math>I_{WE}</math> z pracovní elektrody WE, [1].</i>	28
<b>Obr. 5.2:</b> <i>Testovací zapojení simulující přítomnost tříelektrodového systému senzoru, <math>R_1 = 0\Omega - 10k\Omega</math>, <math>R_2 = 1k\Omega - 10M\Omega</math>, <math>R_m = 1,5k\Omega</math>, <math>U_{VST}</math> = trojúhelníkový signál s amplitudou 2V a offsetem 2,5V, [1].</i>	29
<b>Obr. 6.1:</b> <i>Uživatelské rozhraní softwaru AutoCAD 2007.</i>	31
<b>Obr. 7.1:</b> <i>Navržená topologie elektrochemického senzoru s testovacími elektrodami – zobrazeno bez hladin kótovacího a popisového stylu.</i>	36
<b>Obr. 7.2:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou vodivých cest (conductive_layer) a hladinou pro čip IMAM (ASIC_layer).</i>	37
<b>Obr. 7.3:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou pro čip IMAM (ASIC_layer).</i>	37
<b>Obr. 7.4:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou vodivých cest (conductive_layer).</i>	37
<b>Obr. 7.5:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou dielektrika (dielectric_layer).</i>	38
<b>Obr. 7.6:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou pracovní elektrody – working electrode (electrode_WE_layer).</i>	39
<b>Obr. 7.7:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou referenční elektrody – reference electrode (electrode_RE_layer).</i>	39
<b>Obr. 7.8:</b> <i>Maska: substrát (substrate_layer) s hladinou pomocné elektrody – auxiliary electrode (electrode_AU_layer).</i>	39
<b>Obr. 7.9:</b> <i>Navržená topologie elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod – zobrazeno bez hladin kótovacího a popisového stylu, [20].</i>	40

<b>Obr. 7.10:</b> Topologie elektrodového systému. Pracovní elektroda – zelený kruh uprostřed. Pomocná elektroda je tvořena vnějším obrazcem. Mezi pracovní a pomocnou elektrodou je elektroda referenční, která je tvořena dvěma černými soustřednými kružnicemi. Tmavě modré polygony znázorňují krycí dielektrickou vrstvu, [20].	40
<b>Obr. 7.11:</b> Design elektrodového systému – testovací konstrukce 1 (modrá křivka - pomocná elektroda, zelená křivka - referenční elektroda, červená křivka - pracovní elektroda).	43
<b>Obr. 7.12:</b> Design elektrodového systému – testovací konstrukce 2 (modrá křivka - pomocná elektroda, zelená křivka - referenční elektroda, červená křivka - pracovní elektroda).	44
<b>Obr. 7.13:</b> Výpočet plošné změny elektrody před a po aplikaci metody zvýšení rozměru elektrody.	45
<b>Obr. 7.14:</b> Masky, které byly využity k výrobě elektrochemického senzoru.	46
<b>Obr. 7.15:</b> Pohled na substrát tlustovrstvých senzorů.	47
<b>Obr. 7.16:</b> Nakontaktovaný čip IMAM na korundovém substrátu k vodivému motivu senzoru.	47
<b>Obr. 7.17:</b> Elektrochemický senzor realizovaný technologií tlustých vrstev se zakápnutým čipem IMAM.	47
<b>Obr. 8.1:</b> Měřicí přípravek použitý k propojení elektrochemického senzoru s integrovaným potenciostatem a počítačového softwaru, který je určen pro voltametrická měření.	49
<b>Obr. 8.2:</b> Grafické rozhraní softwaru určeného pro voltametrická měření.	49
<b>Obr. 8.3:</b> Vstupní pilovitý signál.	50
<b>Obr. 8.4:</b> Výstupní proudová odezva senzoru 1.	52
<b>Obr. 8.5:</b> Kalibrační křivky senzoru 1.	53
<b>Obr. 8.6:</b> Výstupní proudová odezva senzoru 2.	54
<b>Obr. 8.7:</b> Kalibrační křivky senzoru 2.	55
<b>Obr. 8.8:</b> Grafická závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu – senzor 1.	57
<b>Obr. 8.9:</b> Grafická závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu – senzor 2.	57

## Seznam tabulek

<b>Tab. 3.1:</b> Přehled substrátů užívaných pro tlustovrstvou technologii.	7
<b>Tab. 3.2:</b> Základní vlastnosti a nastavení ND/Yang laseru.	8
<b>Tab. 3.3:</b> Vlastnosti keramického materiálu 96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [7].	8
<b>Tab. 3.4:</b> Vlastnosti vodivých past, [7].	13
<b>Tab. 3.5:</b> Vlastnosti odporových past, [7].	13
<b>Tab. 3.6:</b> Přehled standardních (komerčních) past využívaných v senzorických aplikacích, [8].	14
<b>Tab. 3.7:</b> Přehled speciálních past využívaných v senzorických aplikacích, [8].	14
<b>Tab. 8.1:</b> Funkční popis GUI.	50
<b>Tab. 8.2:</b> Nastavení GUI pro měření proudové odezvy senzoru na peroxidu vodíku.	51
<b>Tab. 8.3:</b> Hodnoty přidávaných koncentrací peroxidu vodíku.	51
<b>Tab. 8.4:</b> Nastavení GUI pro měření proudové odezvy senzoru s FFK.	56

# 1 Úvod

V současné době je velmi důležité a především vyžadované vytvářet aplikace, jejichž konečné vlastnosti jsou neměnné s časem a vzhledem ke všem okolním vlivům stabilní. Takové zařízení by mělo být navrhováno s maximální pečlivostí a znalostí problematiky, která se k dané aplikaci váže. Diplomová práce s názvem Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem je projektem, ve kterém je snahou vytvořit design senzorické aplikace založené na technologii tlustých vrstev, dále tuto aplikaci realizovat a využít již existujícího aplikačně specifického obvodu (ASIC – application-specific integrated circuit) k měření proudové odezvy senzoru.

Aplikačně specifický obvod určený k měření výstupní proudové odezvy elektrochemických senzorů byl navržen na Ústavu mikroelektroniky (UMEL) kolektivem autorů v grantovém projektu GA ČR 102/03/0619 – IMAM Inteligentní mikrosenzory a mikrosystémy pro měření, regulaci a životní prostředí (2002 – 2005). Obvod ASIC (dále čip IMAM) představuje integrovaný potenciostat se čtyřmi měřícími rozsahy. Návrh čipu IMAM je popsán v disertační práci Ing. Pavla Šteffana, Ph.D. – Optimalizace mikroelektronických obvodů pro inteligentní mikrosystémy (2006), [2]. Čip IMAM bude použit jako základní aktivní prvek pro navrhovaný elektrochemický senzor.

Úkolem potenciostatu je nastavení potenciálu napětí a následné měření protékajících velmi malých proudů, které jsou detekovány senzorem a jejichž rozsah se pohybuje v desítkách nanoampérů [nA]. Analytické elektrochemické metody, které jsou určeny k měření malých proudů, jsou blíže popsány ve druhé kapitole nazvané Úvod do elektrochemie.

Cílem diplomové práce je vytvořit funkční elektrochemický senzor s podporou integrovaného potenciostatu a stanovit, zda je zvýšení proudové odezvy senzoru a tím i nárůst výsledné citlivosti důsledkem integrace potenciostatického systému v čipu IMAM. Je patrné, že hlavním úkolem projektu je vytvořit aplikaci vhodnou k měření co nejmenších koncentrací látek v daném roztoku.

Design tlustovrstvého senzoru bude navržen s podporou softwaru AutoCAD 2007 od společnosti Autodesk. Tento sofistikovaný software, který je určen především pro aplikační konstruování, je optimalizován pro práci s návrhy aplikací v několika funkčních hladinách.

Praktickým přínosem této aplikace by mělo být zvýšení rozlišovací schopnosti senzoru. Vzhledem k efektivnímu a reprodukovatelnému měření elektrických proudů, jejichž hodnoty se pohybují v desítkách nanoampérů [nA], by měl být potenciostat schopen detekovat proudy až na hranici pikoampérů [pA]. Tohoto bude dosaženo integrací potenciostatu přímo na povrchu senzoru. Koncepce projektu je založena na známém faktu, že vodiče určené k přenosu výstupního signálu ze senzoru do potenciostatu na sebe vážou parazitní proudy a šum z okolních elektrických vedení. Optimalizace tohoto konceptu spočívá ve výše jmenované integraci potenciostatu na senzor, která vede k výraznému zkrácení délky stíněných vodičů. Vodiče mohou být při použití klasické koncepce zařízení, tj. samostatný potenciostat k němuž je připojen senzor, až 2 metry dlouhé. Po optimalizaci jsou spojovací vodiče mezi elektrodami senzoru a samotným potenciostatem tvořeny pouze vodivými cestami na korundovém substrátu, jejichž délka se tímto výrazně snížila. Vzhledem k tomu, že senzor bude vytvořen na substrátu o velikosti 2 x 2", tj. 50,8 mm x 50,8 mm, je tato délka minimalizována na délku přibližně 35 mm.

## 2 Úvod do elektrochemie

V oboru elektrochemie je voltametrie definována jako soubor elektroanalytických metod sloužících k detekci látky, kde se používá elektrochemických článků, které jsou tvořeny pracovní polarizovatelnou elektrodou a referenční nepolarizovatelnou elektrodou. Měří se zde závislost elektrického proudu protékajícího mezi pracovní a pomocnou elektrodou na napěťovém potenciálu, který je nastaven potenciostatem mezi pracovní a referenční elektrodou. Velikost proudu, který protéká elektrodou v přítomnosti analytu, je funkcí jeho koncentrace. Oproti tomu elektroforézu definujeme jako soubor separačních metod, které využívají k dělení látek jejich odlišnou pohyblivost ve stejnosměrném elektrickém poli.

### 2.1 Cyklická voltametrie

#### 2.1.1 Teoretický úvod

Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Tento typ experimentálních metod doznal v posledních desetiletích na poli vědeckého vývoje velký rozvoj. Velkým přínosem pro rozvoj nových aplikací bylo rychlé rozšíření těchto metod do laboratorní praxe. Rozvoj počítačem kontrolovaných experimentálních zařízení s automatizovaným sběrem dat a rozvoj matematického popisu potenciodynamických křivek jsou hlavními příčinami rychlého průniku těchto metod do prakticky zaměřených oblastí výzkumu a vývoje lidem prospěšných aplikací, [3].

Pomocí cyklické voltametrie lze efektivně a poměrně rychle získávat základní charakteristiky studovaného systému, přičemž je brán ohled na mechanismus daného elektrodového děje a jeho kinetické parametry.

Cyklická voltametrie je popisována jako plynulý nárůst potenciálu měnícím se v čase na pracovní elektrodě z jedné krajní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Zaznamenáváme proud procházející elektrodami v závislosti na vloženém potenciálu. Základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost posuvu napěťového potenciálu, dále je možno ovlivňovat vlastnosti analytu. Zjišťována je koncentrace elektroaktivní látky.

Odezvou zkoumaného systému je tzv. polarizační křivka, někdy označována jako elektrochemické spektrum systému. Tato křivka reprezentuje závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu.

### **2.1.2 Princip stejnosměrné a cyklické voltametrie**

Metoda stejnosměrné voltametrie je založena na pozorování závislosti elektrického proudu na lineárně rostoucím napěťovém potenciálu, který je vkládán na elektrody senzoru. Napěťový potenciál roste při měření z výchozí hodnoty do koncové, přičemž mezní hodnoty jsou zadány obsluhou zařízení, na kterém je samotné měření prováděno. Elektrický proud je na počátku blízký nulové hodnotě, avšak od jisté hodnoty potenciálu se začne zvyšovat. Fyzikálním vysvětlením uvedeného jevu je dosažení hodnoty rozkladného potenciálu dané elektroaktivní látky, která je obsažena v měřeném roztoku. Důsledkem popisovaného jevu je depolarizace elektrody. Elektroaktivní látka bývá označována jako depolarizátor. Po vyčerpání elektroaktivní látky v prostoru elektrody je elektrický proud řízen přísunem elektroaktivní látky k elektrodě, [4].

Oproti tomu metoda cyklické voltametrie je založena na sledování proudové odezvy z elektrodového systému na napěťovém potenciálu signálu pilovitého tvaru. Stejně jako u výše popisované stejnosměrné voltametrie, lze i zde z tvaru výstupní voltametrické vlny, která reprezentuje proudovou odezvu analyzovaného systému, analyzovanou látku charakterizovat a z její výšky určit koncentraci analyzované látky. Odezva je závislá nejen na samotné chemické reakci, ale též na vlastnostech měřicí soustavy, které si experimentátor pro měření nastaví. Tj. meze napěťového potenciálu, rychlost náběhu, počet cyklů, atd., [4].

## **2.2 Elektroforéza**

### **2.2.1 Princip elektroforézy**

Principem elektroforézy je využití schopností nabitých částic pohybovat se v elektrickém poli. Jelikož je rychlost pohybu částic závislá na velikosti náboje a velikosti samotné molekuly, pak se různě velké a různě nabitě molekuly budou pohybovat odlišnou rychlostí. Metodu elektroforézy můžeme proto využívat k separaci látek a to hlavně pro analytické účely. Kromě analytických účelů se užívá elektroforézy i k účelům preparativním, [5]. Níže jsou uvedeny dva typy elektroforézy.

### **2.2.2 Volná elektroforéza**

Metoda volné elektroforézy se provádí ve vodných tlumivých roztocích (*elektrolytech*) a částice zde putují směrem k elektrodě s opačnou polaritou rychlostmi, které jsou úměrné

velikosti jejich náboje. Rychlost migrace a vzájemné oddělování částic je dáno též použitým gradientem napětí.

Metoda volné elektroforézy patří mezi velmi jednoduché. Ovšem její značnou nevýhodou je, že se separace snadno poruší konvenčními proudy v kapalině, které vznikají vlivem tepla. Z tohoto důvodu je tato metoda užívána jen velmi zřídka, [5].

### **2.2.3 Elektroforéza na nosičích**

Pro nedostatky metody volné elektroforézy, tj. vznik konvenčních proudů a difúze, které výrazně zhoršují výsledky elektroforetické separace, se začala využívat elektroforéza na nosičích, někdy nazývaná také zonální elektroforéza.

Nosiče, které jsou využívány při elektroforéze musí mít obdobné vlastnosti jako nosiče pro separační chromatografii, tj. musí být hydrofilní, nerozpustné ve vodě a adsorpční schopnosti by měli mít co nejmenší. V minulosti se jako nosiče využívaly následující materiály:

- chromatografický papír,
- acetát celulosy,
- nezglavatěný škrob,
- celuloza.

V současné době se však jako nosiče používají hlavně gely. Mezi nejdůležitější můžeme zařadit následující:

- agarosový gel,
- škrobový gel,
- polyakrylamidový gel (*nejčastěji využívaná metoda*).

Elektroforézu na nosičích můžeme rozdělit na následující metody:

1. elektroforéza v polyakrylamidovém gelu (PAGE),
2. elektroforéza SDS (dodecylsulfát sodný),
3. izoelektrická fokusace (IEF),
4. dvojrozměrná elektroforéza.

## 3 Technologie tlustých vrstev

### 3.1 Teoretický úvod

Technologie tlustých vrstev (dále TLV) je využívána zejména pro výrobu speciálních nekonvenčních obvodů, prototypů a malých sérií v aplikacích, kde není možné použít monolitické integrované obvody. Důvodem použití této technologie je relativně levný a především nevakuový způsob vytváření vrstev specifických vlastností, dále její vysoká mechanická a elektrická odolnost. Mezi další výhody tlustovrstvé technologie patří její snadná kombinace s elektronickými součástkami nebo obvody, dobré elektrické a mechanické vlastnosti, snadný způsob výroby atd. Z důvodu pokračující integrace elektronických obvodů na polovodičových čípech a rozšíření aplikačních možností v důsledku nových technologií došlo ke změně orientace vrstevových technologií na využití ve speciálních a nekonvenčních aplikacích.

### 3.2 Technologický proces výroby tlustovrstvé aplikace

Tlustovrstvou technologií je možno rozlišit na technologii cermetovou a polymerní. Polymerní technologie je založena na polymerech a polymerních sloučeninách s nízkou vytvrzovací teplotou, zatímco cermetová technologie využívá skel na anorganické bázi s relativně vysokou vypalovací teplotou.

Tlustovrstvá technologie na počátku sloužila a ještě neustále v menším měřítku slouží k vytváření pasivních sítí, vodivých cest, odporů a kondenzátorů v hybridních integrovaných obvodech (HIO). Tyto aplikace se sice neustále vytvářejí pomocí TLV technologie, ale s postupem času našla tato technologie širší uplatnění ve více specifických technických odvětvích. V oblasti nekonvenčních aplikací lze mezi nejvýznamnější využití tlustých vrstev v současnosti zahrnout oblast optických displejů, topných elementů, solárních článků, antén pro čipové karty, vysokonapěťové izolace, rychlých tlustovrstvých pojistek, vysokoteplotních supravodičů, piezoreproduktorů, sensorové techniky, atd.

Výroba tlustovrstvých aplikací je realizována pomocí past vhodného složení a zrnitosti. Tyto pasty mohou být určeny buď pro standardní použití, tzn. pasty odporové, dielektrické či vodivé, a nebo může jít o pasty speciální, které jsou připravovány pro danou speciální aplikaci a mají specifické vlastnosti. Pasty jsou aplikovány na vakuově upevněnou keramickou nebo kovovou destičku, viz. **tab. 3.1**, přes vhodný typ síta.

**Tab. 3.1:** Přehled substrátů užívaných pro tlustovrstvou technologii.

<b>ANORGANICKÉ:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keramika – 96% <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> (korund), <math>\text{AlN}</math>, 99% <math>\text{BeO}</math>, <b>LTCC</b> (Low Temperature Cofired Ceramic) materiály, atd.</li> <li>• zirkoniové substráty <math>\text{ZrO}_2</math></li> <li>• sklo</li> <li>• ocel (s izolační dielektrickou pastou)</li> </ul>
<b>ORGANICKÉ:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polymery – polystyren (Mylar), polyamid (Kapton) a další</li> <li>• FR4 – pro polymerní pasty, méně časté</li> </ul>

Síto se skládá z ocelového rámu a sítotiskové tkaniny natažené uvnitř tohoto rámu. Materiál vláken je nejčastěji nerezavějící ocel, polyester nebo nylon. Síťovina by měla být odolná vůči oděru, jelikož přes ni budeme nanášet na substrát tlustovrstvé pasty s metalickými příměsemi. Motiv síta, který určuje tvar jednotlivých natištěných vrstev, se vytváří pomocí světlocitlivých emulzí technikou fotolitografie. Emulze je na síto nanášena na tu stranu, na které není prováděn sítotisk. Po zasušení světlocitlivé emulze se na síto osvitom UV záření nakopíruje sítotiskový motiv navržené předlohy. Po osvitu následuje vyvolání motivu. Pokud je použita pozitivní předloha motivu a negativní typ světlocitlivé emulze, pak jsou osvětlená místa vytvrzena (zpolymerovala) a neosvětlená odplavena.

Mezi nejzákladnější parametry sít používaných pro sítotiskovou metodu nanášení pasty patří především světlost oka, průměr vlákna, otevřená plocha síta, tloušťka síťoviny a hustota ok (MESH = hustota ok na palec), [6]. Níže je uveden vztah pro výpočet počtu ok síta na délkovou jednotku, v tomto případě na centimetry [cm]. Hustota tkaniny je:

$$n = \frac{10}{w + d} \quad (1)$$

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

Obecně platí zásada, která zajišťuje bezproblémový tisk pasty, tj. velikost částic pasty by neměla být větší než 1/3 světlosti oka síťoviny. V praxi to znamená, že pokud je aplikována pasta o zrnitosti částic cca 50  $\mu\text{m}$ , pak bude použito síto s rozměrem oka 150  $\mu\text{m}$ , [6].

Standardním rozměrem korundového substrátu je velikost 50,8 mm x 50,8 mm, tj. 2 x 2". Tento rozměr se zpravidla po vytvoření dané aplikace může rozřezávat na menší kusy. Důvodem je, že na povrchu jednoho substrátu může být vytvořeno více aplikací jednoho druhu. K rozřezání keramického substrátu se nejčastěji využívá laser. Substrát je zpravidla řezán na poloviny, třetiny, čtvrtiny, a nebo na jiné jeho celistvé násobky. Základní

vlastnosti laseru, který bude použit k rozřezání substrátu, na jehož povrchu budou vyrobeny jednotlivé senzory, jsou uvedeny v **tab. 3.2**.

**Tab. 3.2:** Základní vlastnosti a nastavení ND/Yang laseru.

Vlastnost laseru	Hodnoty
Typ laseru:	ND/Yang
Šířka řezu:	100 $\mu\text{m}$
Nastavený kmitočet pulzu:	f = 1kHz
Frekvence opakování pulzů: (Pulse Repetition Frequency – PRF)	0 – 10kHz
Elektrický proud pulzu :	I = 15A (řezání keramiky) I = 7A (klidový stav zařízení)
Vlnová délka paprsku:	$\lambda = 1,06 \mu\text{m}$
Polarizace paprsku:	Random (nesouvislá)
Výkon laserového paprsku: (Multimode beam power)	$P_{\text{MAX}} = 10 \div 25 \text{ W}$

Na nosné podložky, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v **tab. 3.3**, tvořící základní nosný materiál vytvářené aplikace, jsou kladeny určité požadavky:

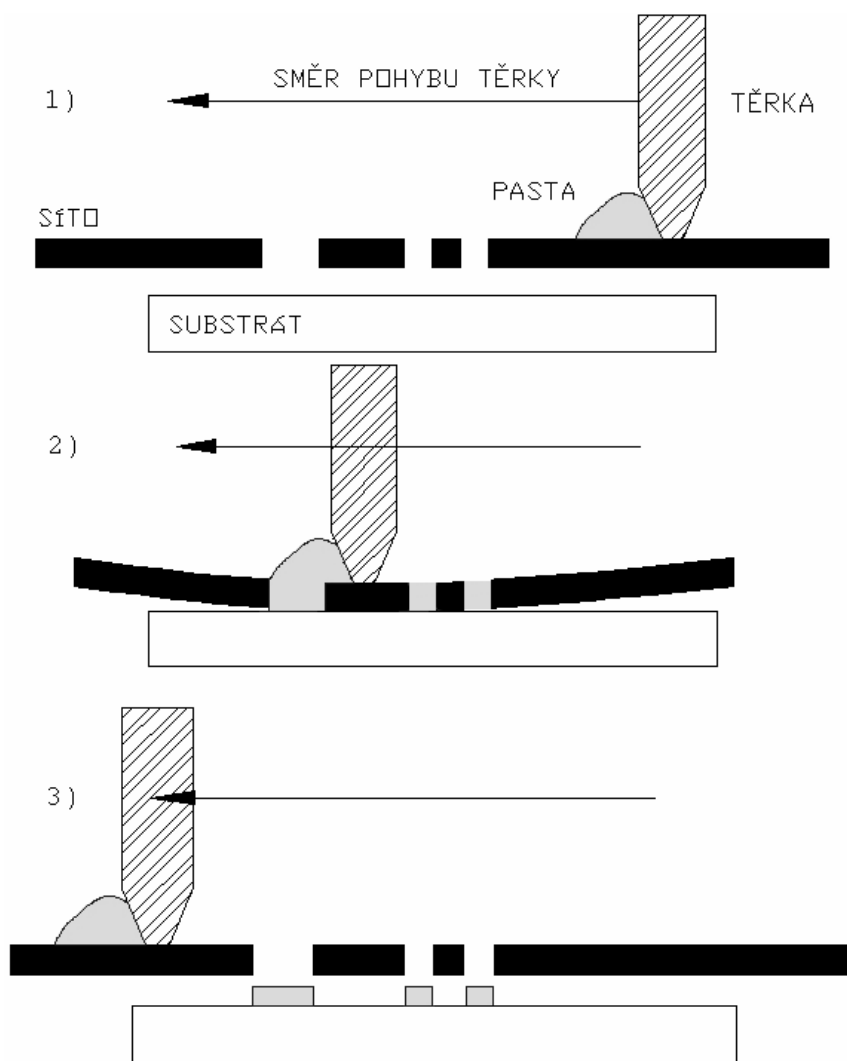
- vhodná hodnota relativní permitivity  $\epsilon_r$  [-], která je konstantní v celém používaném kmitočtovém pásmu a příslušném teplotním rozsahu,
- malé dielektrické ztráty, resp. nízký ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  [-],
- minimální drsnost povrchu a co nejdokonalější rovinnost.

Elektricky musí být tento materiál izolantem k odizolování vodivých cest obvodu a musí mít dostatečnou tepelnou vodivost k odvedení tepla vytvořeného součástkami obvodu.

**Tab. 3.3:** Vlastnosti keramického materiálu 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [7].

Parametr / Materiál	96 % $\text{Al}_2\text{O}_3$
Tepelná vodivost [ $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	35
Součinitel teplotní roztažnosti [ $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	6,4
Elektrická pevnost [ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ]	8
Měrný odpor [ $\Omega\cdot\text{mm}$ ]	$7\cdot 10^{13}$
Tangenta ztrátového činitele 100MHz [%]	0,55
Relativní permitivita $\epsilon_r$	9

Proces nanášení tlustých vrstev metodou sítotisku je znázorněn na níže uvedeném obr. 3.1.



**Obr. 3.1:** Proces tvorby tlustovrstvého motivu sítotiskovou metodou (1. krok: Stav systému před procesem sítotisku, 2. krok: Okamžik přenosu definovaného množství pasty přes síto na substrát, 3. krok: Stav systému po ukončení procesu sítotisku).

Z výše uvedených obrázků si můžeme všimnout, že na síto bylo nanášeno malé množství sítotiskové pasty, která je pohybem těrky s rychlostí  $V_s$  [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ] a při působení síly  $F_s$  [N] protlačena přes oka síta. V důsledku napnutí síťoviny uvnitř rámu dochází po zpětném návratu těrky do krajní polohy k jeho odskoku do původního stavu a vlivem rheologických vlastností pasty dochází k přenesení sítotiskové pasty z ok síťky na podložku, a tím i k vytvoření požadovaného motivu, [7].

Proces sítotisku je provázen technologickými vlivy, které můžeme rozdělit na vnější a vnitřní. Mezi vnější řadíme vlivy, jež jsou způsobeny faktory, které vstupují do procesu

sítotisku jako výrobní předměty či prostředky. Existují ještě před provedením vlastního tisku a v jeho průběhu je nelze nastavovat. Mezi vnější vlivy zejména patří:

- drsnost podložky tvořící substrát, která by měla být menší než  $0,8 \mu\text{m}$  a její rozměrové tolerance,
- vliv technologického zpracování sítotiskového síta,
- vliv sítotiskové pasty.

Mezi vnitřní řadíme vlivy, které působí v průběhu procesu sítotisku a jsou dány nastavením parametrů vlastního sítotiskového mechanismu. Tyto vlivy ovlivňují konečné vlastnosti natištěných vrstev. Mezi vnitřní vlivy zejména patří:

- vliv výšky odtrhu sítky od podložky, na kterou je obrazec přenášen, optimalizovaná velikost této vzdálenosti je cca  $0,5$  až  $0,8 \text{ mm}$ ,
- působení síly na těrku  $F_S$  [N],
- rychlost těrky  $V_S$  by měla být přibližně  $120$  až  $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,
- vliv úhlu těrky, měl by být zvolen v intervalu  $35^\circ$  až  $45^\circ$ .

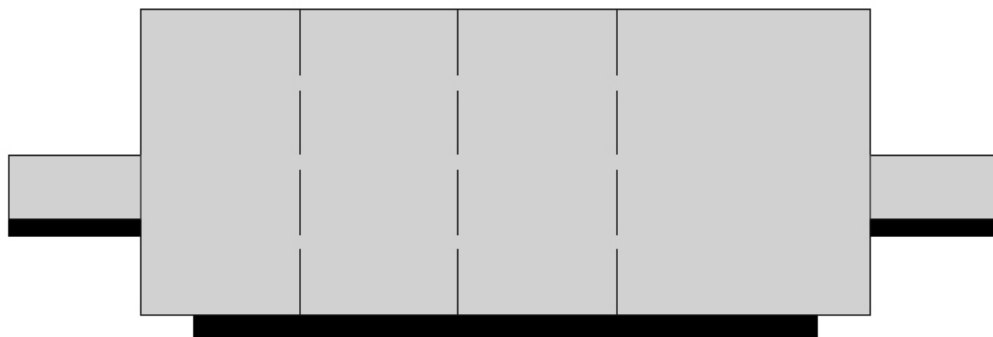
Po tisku pasty na substrát musí být pasta před samotným vypálením zasušena. Teplota se při sušení pohybuje od  $70$  do  $150^\circ\text{C}$ , doba sušení je  $15$  až  $30$  minut. Při tomto procesu dochází k úniku organických ředidel těkavého charakteru z nanesené pasty. Tloušťka vrstvy po zasušení by měla být kolem  $25 \mu\text{m}$ .

Při výpalu dochází k natavení vazební složky pasty (nizkotavného skla ve formě frit) a vytvoření skelné vazby se základním materiálem podložky. Základní vlastnosti vypálených vrstev závisí na parametrech výpalu. Důležitým faktorem při výpalu je vhodně nastavený teplotní profil tlustovrstvé pece, viz. **obr. 3.2** a **obr. 3.3**, a její ochranná atmosféra. Nejrozšířenějším typem ochranné atmosféry je atmosféra vzduchová. Pokud ovšem používáme materiály, které mají sklon k oxidaci, pak je třeba použít atmosféru dusíkovou.

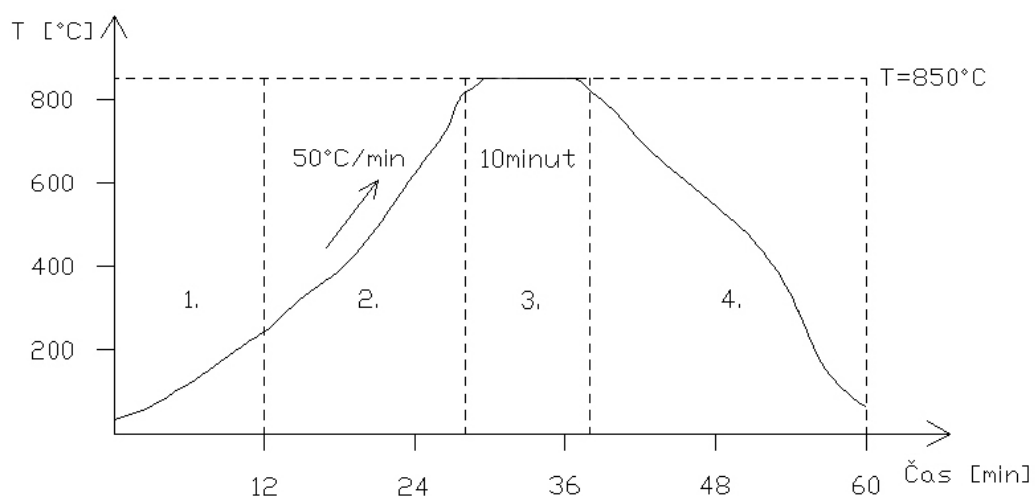
Vlastní proces výpalu tlustých vrstev, kterému předchází proces zasušení, je rozdělován na 3 základní fáze, které jsou uvedeny níže.

1. **Fáze přehřívací:** teplota se pohybuje kolem  $350^\circ\text{C}$  a dochází k odpaření zbylých organických rozpouštědel.
2. **Fáze vypalovací:** teplota se pohybuje kolem  $850^\circ\text{C}$ .
3. **Fáze chladící:** zde dochází k ochlazení podložky postupně až na teplotu okolí a tuhne roztavená skelná fáze ve vrstvě.

Zóna:	Z1	Z2	Z3	Z4
Sel. temp [°C]:	600	720	840	860
Act. temp [°C]:	600	719	841	860



**Obr. 3.2:** Schématicky znázorněná průběžná pec s jednotlivými teplotními zónami a doporučenými pracovními teplotami, [7].



**Obr. 3.3:** Podélný teplotní profil pro výpal tlustých vrstev, [7].

### 3.3 Sítotiskové pasty používané v tlustovrstvé technologii

#### 3.3.1 Obecné vlastnosti past

Materiály, které se používají pro tvorbu tlustých vrstev jsou komerčně dostupné ve formě past. Pasty se skládají z těchto složek:

- **Funkční fáze** je tvořena kovovým práškem (Pt, Pd, Ag, Au, atd.) ve vodivých pastách, kovy nebo kovovými oxidy ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ) v odporových pastách, a keramikou a sklem ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , skelná fritra, aj.) v dielektrických pastách.
- **Anorganické vazební materiály (tavivová složka)** jsou zde přítomny v práškové formě – nízkotavná skla a oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , aj.), které vytvářejí při výpalu oxidovou nebo skelnou vazbu se substrátem.
- **Organické pojivové prostředky**, které slouží jako tixotropní nosič (pojivo) pro práškové anorganické složky před vypálením pasty. Jsou tvořeny z těkavých (rozpouštědla) a netěkavých (polymery) organických látek. Tato složka je odstraněna během vypalovacího procesu.
- **Modifikační materiály** tvoří malé množství speciálních aditiv (přísad), které řídí chování past před a po jejich zpracování [8].

#### Vodivé pasty:

Prášky drahých kovů, jejichž směsi nebo slitiny (AgPd, AuPd, AuPt, Au) tvoří funkční složku tohoto typu past. Druhý kov, který je do pasty přidán, upravuje konečné vlastnosti vrstvy, která je pomocí dané pasty vytvářena. Např. snižuje celkovou rozpustnost v pájce, a to hlavně u zlata (Au), dále může snižovat elektromigraci, především u stříbra (Ag). Kompozice na bázi stříbra (Ag) jsou charakterizovány velmi dobrou vodivostí a výbornou smáčitelností vrstev pájkou. Oproti tomu vrstvy zlata (Au) jsou ideální spíše pro eutektické pájení slitinou Au-Si a termokompresní sváření. Naproti tomu však nelze zlaté vrstvy pájet pájkou s obsahem cínu, zde se totiž velmi rychle rozpouštějí.

Teplota výpalu vodivých past se pohybuje v teplotním intervalu  $\vartheta = (760 ; 1000)^\circ\text{C}$ , dle typu pasty. Vodivé pasty se využívají tvorbu kontaktních systémů rezistorů, propojovacích vodivých sítí, pájecích plošek a dále pro senzory a jiné nekonvenční aplikace, [7]. Vlastnosti vodivých past jsou uvedeny v **tab. 3.4**.

**Tab. 3.4:** Vlastnosti vodivých past, [7].

Vlastnost:	Ag-Pd	Au-Pd	Au-Pt	Au
Teplota výpalu [°C]	760 – 1000	760 – 1000	800 – 1000	760 – 1000
Rozlišení [μm]	50 – 400	50 – 400	50 – 400	50 – 400
Plošný odpor $R_p$ [Ω]	0,01 – 0,06	0,05 – 0,1	0,08 – 0,1	0,003 – 0,01

### Odporové pasty:

Odporové cermetové vrstvy se realizují odporovými pastami, přičemž cermetová vrstva je založena na kombinaci práškového vodivého pigmentu a skelné boritokřemičité frity. Pokud požadujeme jistou hodnotu odporu, pak jí lze dosáhnout vhodnou volbou koncentrace vodivých částic. Kvalita a reprodukovatelnost konečných vlastností odporových vrstev závisí na dodržení technologických podmínek, tj. především teploty a doby jejich výpalu. Celková doba výpalu je 60 minut při konstantní teplotě 850 °C, [7]. Vlastnosti odporových past jsou uvedeny v **tab. 3.5**.

**Tab. 3.5:** Vlastnosti odporových past, [7].

Vlastnost:	Pd-Ag	RuO <sub>2</sub>	Ruteničitany
Plošný odpor $R_p$ [Ω]	$10 - 10^3$	$1 - 10^7$	$10 - 10^7$
Rozptyl odporu při výpalu [%]	30	10	10 – 25
Teplotní součinitel -55 až +125 °C [K <sup>-1</sup> ]	$300 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	$50 - 250 \cdot 10^{-5}$
Napěťový součinitel [V <sup>-1</sup> ]	$150 \cdot 10^{-5}$	$400 \cdot 10^{-5}$	$-19 \cdot 10^{-5}$
Vypalovací teplota [°C]	850	980	850
Doba výpalu [min]	60	45	60

### Dielektrické pasty:

Dielektrické pasty můžeme rozdělit do tří základní skupin. První skupinu tvoří pasty pro vytváření kapacitorů, druhou pro izolaci křížících se vodičů, a třetí pro krytí a pouzdření pasivních sítí, především rezistorů, [7].

#### 3.3.2 Materiálové složení tlustovrstvých past

Složení pasty se liší podle funkce vrstvy, kterou má vrstva vykonávat. Pasty rozeznáváme standardní (*vodivé, odporové, dielektrické*) a speciální (*termorezistivní, biocitlivé, piezoelektrické, apod.*). Níže je uveden stručný přehled standardních (*komerčních*) a speciálních past používaných v senzorické technice, viz. **tab. 3.6** a **tab. 3.7**.

Tab. 3.6: Přehled standardních (komerčních) past využívaných v senzorických aplikacích, [8].

<b>STANDARDNÍ (KOMERČNÍ) PASTY</b>	
<b>vodivé pasty</b> (vodiče, kontakty, el. propojení):	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>cermetové</b> na bázi Ag (Ag, PdAg, PtAg), na bázi Au (Au, AuPt, PdAu), na bázi Pt, Mo, W, Cu, Ni, ...</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>polymerní</b> směs aktivních vodivých materiálů Ag, Ni, Cu, C a pojivové složky tvořené organickými polymery (polyester, epoxid, vinyl, acryl)</li> </ul>
<b>rezistorové pasty:</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>cermetové</b> složené z drahých kovů, oxidů a nízkotavných skel (RuO<sub>2</sub>, Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pd, Ag, ...)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>polymerní rezistorové pasty</b> pasty pro vypalování při nižších teplotách</li> </ul>
<b>dielektrické, krycí a izolační pasty:</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>keramika a sklo</b> (oxidy kovů a skla) pasty pro dielektrika kondenzátorů, izolace mezi hladinami, ochranné a krycí vrstvy, atd.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>polymery</b> vícevrstvé obvody, ochranné povlaky pro nepříznivé počasí (termosety), atd.</li> </ul>

Tab. 3.7: Přehled speciálních past využívaných v senzorických aplikacích, [8].

<b>SPECIÁLNÍ PASTY</b>	
<b>Termorezistivní:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>NTC termistorové pasty: oxidy na bázi Mn, Co, Cu, Ni, Fe, Ti, Mg, Cr</li> <li>PTC termistorové pasty: na bázi BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>pasty pro RTD na bázi Pt, Ni, ...</li> <li>nízkoteplotní termistory: RuO<sub>2</sub> (magnetorezistivní vlastnosti)</li> </ul>	<b>Magnetorezistivní:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>na bázi niklu (Ni)</li> </ul>
	<b>Feromagnetické:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>obsahující feromagnetické látky</li> </ul>
	<b>Pyroelektrické:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>polymerní – PVDF</li> </ul>
<b>Citlivé na vlhkost:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>polymerní sloučeniny</li> <li>hydrotalcitní protonické vodiče</li> <li>cermetové pasty: SnO<sub>2</sub></li> </ul>	<b>Piezorezistivní:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>cermetové piezorezistivní pasty</li> <li>PTF: C a Ag polymerní sloučeniny</li> </ul>
<b>Chemicky citlivé:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>pevné elektrolyty: ZrO<sub>2</sub></li> <li>pasty na bázi oxidů kovů: SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ...</li> <li>polymery: polyelektrolyty, uhlíkové polymerní vrstvy, polyetheruretan</li> </ul>	<b>Piezoelektrické:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>na bázi BaTiO<sub>3</sub></li> <li>na bázi PZT (olovo, zirkon, titan), vykazují i feroelektrické vlastnosti</li> <li>piezoelektrické polymery: PVDF</li> </ul>
<b>Biocitlivé:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>polymerní lože s receptorovými vlastnostmi</li> </ul>	Další oblasti (např. vysokoteplotní supravodiče, atd.)

Speciální pasty se vyrábí pro příslušný typ aplikace záměrným přidáním funkčních látek, které se vyznačují požadovanými vlastnostmi, do základního materiálu, případně použitím zcela nových materiálů nebo technologického zpracování. Pro fyzikální senzory mají uplatnění např. termorezistivní, piezorezistivní, magnetorezistivní a další materiály. V chemických senzorech se využívá speciálních past pro měření vlhkosti, iontové koncentrace a složek plynů, [8].

### **3.3.3 Pasty použité při výrobě senzoru**

Tato kapitola je zaměřena na popis vlastností, specifikací a charakteristických rysů sítotiskových past výrobce **ESL Electroscience**, které budou použity při výrobě tlustovrstvého senzoru. Tabulky zmiňovaných charakteristických vlastností past výrobce **ESL Electroscience** jsou uvedeny ve třetí příloze této práce.

#### **Specifikace pasty: CERMET SILVER CONDUCTOR**

*(Lead, Cadmium and Nickel-Free, Excellent Fine-Line Capability)*

Pasta typu **ESL 9912-K FL** je určena pro vytváření aplikací široké škály využití. Můžeme zde zařadit rezistory, potenciometry, topná tělesa a vodivá propojení. Tato pasta obsahující funkční složku stříbra disponuje velmi dobrou rozlišovací schopností 75  $\mu\text{m}$ , tzn. lze s ní vytvořit 75  $\mu\text{m}$  široké vrstvy. Díky velkému rozsahu vypalovacích teplot, mohou být tyto pasty využívány na různorodých typech substrátů, tj. sklo, porcelán, korund a speciální keramika, [9].

Tato pasta bude využita při výrobě senzoru na vodivá propojení (*Conductive layers*) a referenční elektrodu (*Re electrode*).

#### **Specifikace pasty: MULTILAYER DIELECTRIC COMPOSITION**

Pasta typu **ESL 4905-C** je určena pro vytváření dielektrických vrstev. Jedná se o pastu modré barvy, která není porézní a lze s ní vytvářet několikavrstvé aplikace. Teplotní koeficient délkové roztažnosti této pasty je na 96% duplicitní s TCE korundového substrátu, [9].

Tato pasta bude využita při výrobě senzoru k vytvoření dielektrické stínící vrstvy (*Dielectric layer*).

## **Specifikace pasty: CERMET PLATINUM CONDUCTOR**

**(For Heating Elements and Sensors)**

Pasta typu **ESL 5545** je určena pro vytváření polovodivých vrstev na korundovém substrátu. Tato pasta je vhodná k využití při tvorbě topných článků. Výsledné aplikace jsou stabilní při teplotách až  $\vartheta = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a pokud je obklopena dusíkovou atmosférou, pak nedochází k významné degradaci adheze. Podmínkou je však její vypálení při  $\vartheta = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , [9].

Tato pasta bude využita při výrobě senzoru k vytvoření pomocné elektrody (*Auxiliary electrode*).

## **Specifikace pasty: CERMET GOLD CONDUCTOR**

**(Cadmium & Lead-Free)**

Pasta typu **ESL 8844-G** je ekonomický produkt univerzálního využití. Je určena pro vytváření vodivých vrstev, kde je nutná přítomnost příměsi zlata. Byla navržena za účelem poskytnout možnost výroby tenkých, hladkých, tuhých a neproniknutelných vrstev s reprodukovatelnými výsledky. Tloušťka vypálených vrstev je 7 až 9  $\mu\text{m}$ . Dosažení vynikajících výsledků je možné při jejím využití při thermosonickém kontaktování zlatými vodiči, [9].

Tato pasta bude využita při výrobě senzoru k vytvoření pracovní elektrody (*Working electrode*).

## 4 Kontaktování a pouzdření polovodičových čipů

### 4.1 Teoretický úvod

Výzkum a vývoj v oblasti polovodičových čipů nepřetržitě pokračuje a směřuje k neustálému zvyšování zástavbové hustoty prvků na čipu. Logickým průvodním jevem je samozřejmě i rostoucí počet vývodů a jejich vlastní provedení. Tyto technologické aspekty výrazným způsobem ovlivňují parametry nejen samotného čipu, ale i celé obvodové topologie, [10]. Vzhledem k náročným požadavkům, které musejí technologové splnit při hledání možností kontaktování typově nových čipů, které jsou zapouzdřeny v neustále menších pouzdrech s velmi nízkou roztečí vývodů (ultra fine pitch aplikace – UFP), je nezbytně nutné, aby byly všechny požadavky, které jsou kladeny na zapouzdření nově vyvinutého modelu čipu a jeho následného kontaktování, splněny s největší přesností.

Níže uvedené kapitoly jsou zaměřeny především na moderní postupy a metody kontaktování polovodičových čipů a jejich pouzdření.

### 4.2 Technologie kontaktování polovodičových čipů

Polovodičové čipy se mohou do elektrického obvodu obvykle vsadit dvěma způsoby, tj. nalepením pomocí vodivého lepidla nebo eutektickým pájením. Poté se propojují jednotlivé kontaktní plošky termokompresním nebo ultrazvukovým svařováním na povrchu čipu s patričnými vodivými ploškami na podložce.

Metoda eutektického pájení je založena na skutečnosti, že teplota tavení eutektické slitiny Si–Au je  $\vartheta = 370$  °C, přestože teplota tavení jednotlivých prvků je vyšší. Teplota tavení zlata je  $\vartheta = 1063$  °C a křemíku je  $\vartheta = 1404$  °C. Výsledkem eutektického pájení je vznik slitiny křemíku a zlata, která má velmi dobré elektrické a mechanické vlastnosti.

Čip IMAM představující integrovaný potenciostat je polovodičový čip, který bude na povrch substrátu nejprve přilepen pomocí speciálního lepidla. Po jeho přilepení bude k jednotlivým vodivým ploškám senzoru nakontaktován metodou ultrazvukového kontaktování; blíže je o této metodě pojednáno v kapitole **4.2.1.2 Metoda ultrazvukového svařování**. Informace o procesu lepení čipu a jeho přesném umístění na korundovém substrátu je možno nalézt v kapitole **7.4 Návrh designu elektrochemického senzoru**.

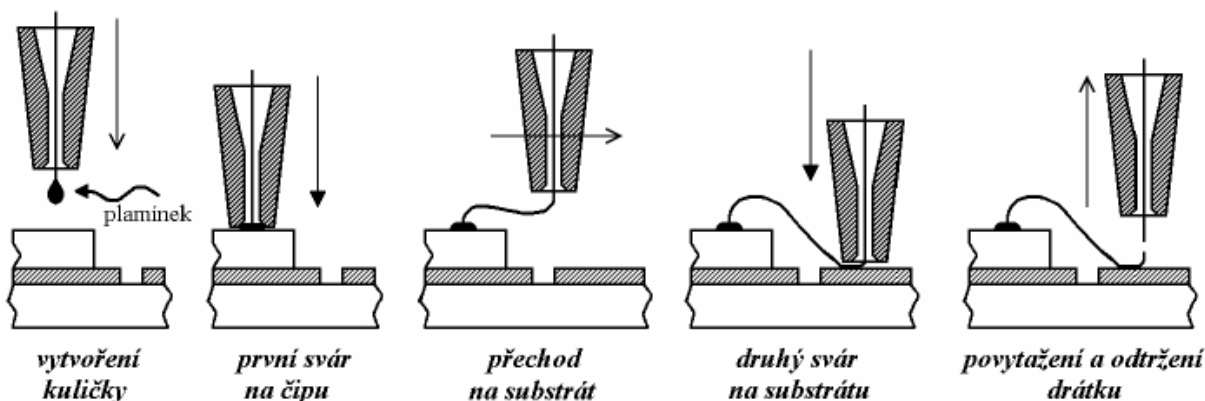
### 4.2.1 Technologie wirebonding

Technologie wirebonding, neboli kontaktování čipu pomocí mikrodrátků na kontakty základny, je metodou, kde kontakty jsou realizovány pomocí zlatých, hliníkových nebo měděných drátků běžně o průměru 25  $\mu\text{m}$ . Vlastní připojení je provedeno pomocí metod:

- termokompresa (viz. kapitola 4.2.1.1 **Metoda termokompresa**),
- ultrazvukové kontaktování (viz. kapitola 4.2.1.2 **Metoda ultrazvukového kontaktování**),
- ultrasonické kontaktování – metoda, jež je kombinací termokompresa a ultrazvukového kontaktování. Čip je při kontaktování ohříván a připojovaný drátek je současně rozkmitáván kontaktovací hlavou, [11].

#### 4.2.1.1 Metoda termokompresa

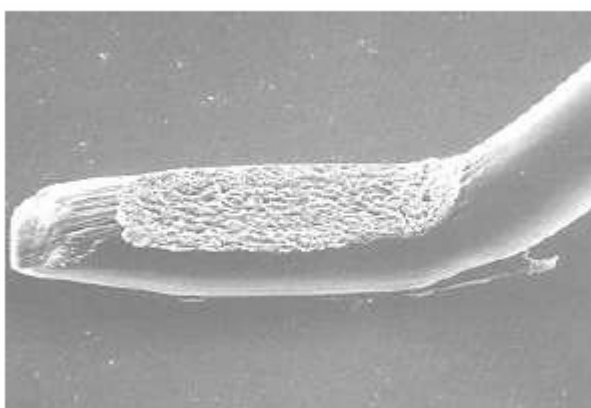
Metoda termokompresa je založena na principu dostavení polovodičového čipu na teplotu vyšší než je interval  $\Theta = (200 \div 250) \text{ }^\circ\text{C}$ , ohřátý je i kontakt na čipu, ke kterému se bude připojovat mikrodrátek, viz. **obr. 4.1**. Tato teplota však nestačí k tomu, aby došlo ke svaření mikrodrátku s kontaktem na čipu. Potřebná energie ke svaření je dodána tlakem, který zajistí vzájemnou difúzi mřížek materiálu drátku a daného kontaktu. Tím dochází ke vzniku sváru. Je zřejmé, že v tomto případě může být připojován pouze drátek z materiálu, který neoxiduje. Takovým materiálem je zlato. Kontaktování se provádí tzv. „na kuličku“ – na straně čipu, viz. **obr. 4.2**, kdy je na konci připojovaného drátku vytvořena kulička buď elektrickým výbojem z kondenzátoru, nebo pomocí kyslíko-vodíkového plamene, a tzv. „na hranu“ – na straně substrátu, viz. **obr. 4.3**, [11].



**Obr. 4.1:** Metoda termokompresa – technologický proces, [7].



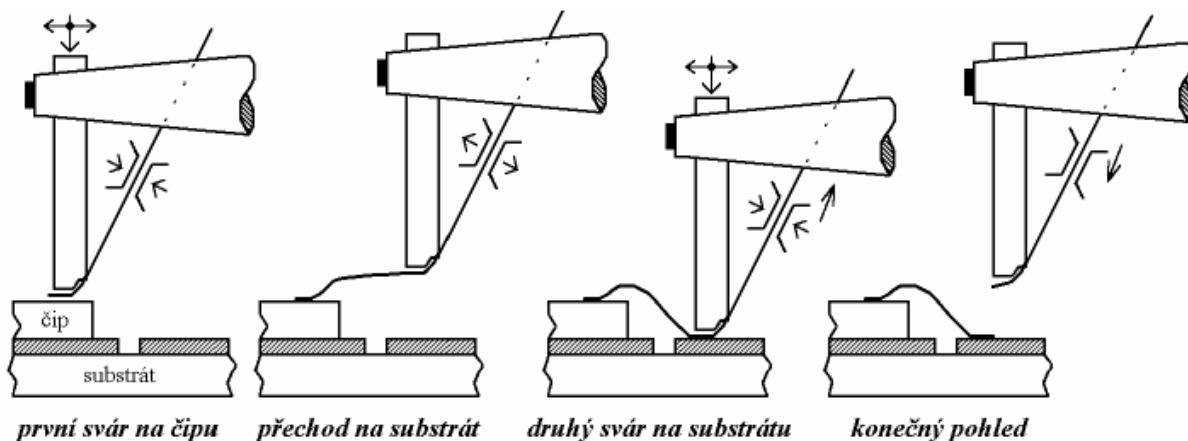
**Obr. 4.2:** Metoda termokompresie, tzv. na kuličku – reálný výsledek, [11].



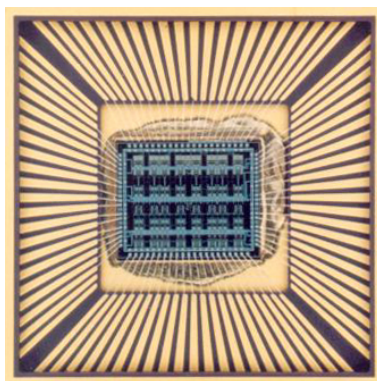
**Obr. 4.3:** Metoda termokompresie, tzv. na hranu – reálný výsledek, [11].

#### **4.2.1.2 Metoda ultrazvukového kontaktování**

Metoda ultrazvukového kontaktování využívá hliníkového mikrodrátku, jehož průměr je obvykle 25  $\mu\text{m}$ . Na povrchu hliníku se na vzduchu vytváří vrstva oxidu, který by bránil připojení při kontaktování termokompresí, proto je připojování prováděno kontaktní hlavou, která je rozkmitávána zpravidla piezokeramickým nebo magnetostrikčním měničem o kmitočtu přibližně  $f = 60 \text{ kHz}$ . Kontaktní hlava tlačí drátek na kontakt na čipu a zároveň ho rozkmitává. Třením vzniká teplo potřebné ke vzájemnému spojení kontaktu a drátku a současně je oxid vytlačován mimo vlastní spoj. V tomto případě není třeba kontakt ani drátek zahřívat, protože potřebné teplo se vytvoří třením drátku o kontakt. Celý tento proces probíhá při pokojové teplotě a jeho kroky jsou zobrazeny na **obr. 4.4**, praktický výsledek je na **obr. 4.5**, [11].



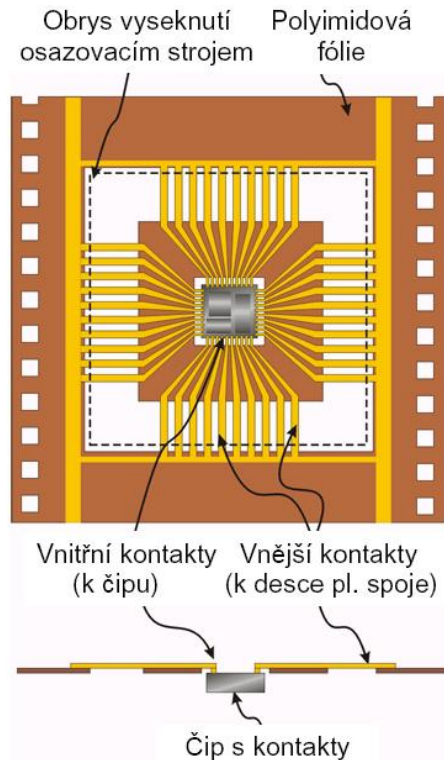
**Obr. 4.4:** Metoda ultrazvukového kontaktování – technologický proces, [7].



**Obr. 4.5:** Integrovaný obvod nakontaktovaný technikou ultrazvukového svařování, [13].

#### 4.2.2 Technologie TAB (Tape-Automated-Bonding)

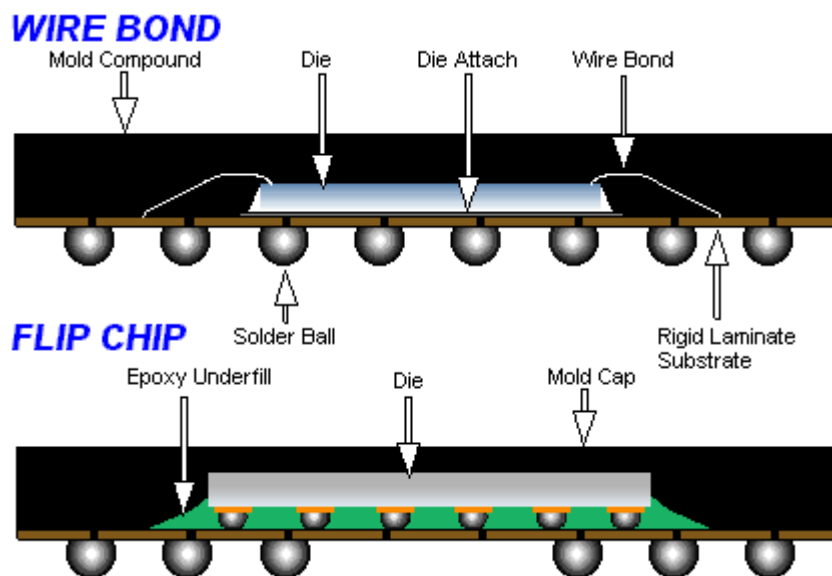
V technologii TAB jsou nejprve na fólii z plastu, která má vodící otvory pro osazovací stroj, takže připomíná filmový pás, vytvořeny kontakty pro kontaktování čipu, viz. **obr. 4.6**. Tyto kontakty jsou připojeny na kontaktovací plošky, které slouží k připojení obvodu TAB na desku plošného spoje. Z pásu osazovací stroj vysekne obvod včetně plastové fólie s vytvořenými kontakty čipu. Kontakty jsou následně připojeny na desku plošného spoje, [11].



**Obr. 4.6:** Princip metody TAB, [11].

### 4.2.3 Technologie kontaktování Flip-Chip

Při využití kontaktování Flip-Chip jsou nejprve vytvořeny na polovodičovém čipu z horní strany kontakty z pájky přibližně půlkulového tvaru, tzv. **bumps**. Poté se čip otočí kontakty dolů a je připojen roztavením pájky na kontaktech a jejich připájením na kontaktovací plošky plošného spoje (případně základny pouzdra integrovaného obvodu), [11]. Praktický rozdíl mezi technologií Wirebonding a Flip-Chip je uveden na **obr. 4.7**.



**Obr. 4.7:** Technologický rozdíl mezi technologií Flip-Chip a Wire-Bonding. Obrázek je převzat z [12], kde uvedené pojmy znamenají: Mold compound – ochranné pouzdro čipu, Die – polovodičový čip, Die attach – upevnění polovodičového čipu, Wire bond – spoj realizovaný drátkem, Solder ball – kulička pájky, Rigid laminate substrate – tuhý a neohebný substrát, Epoxy under-fill – epoxidové vyplnění, Mold cap – ochranné pouzdro čipu.

## 4.3 Pouzdření čipů

### 4.3.1 Teoretický úvod

Pro zapouzdření polovodičového čipu do daného typu pouzdra má zákazník možnost výběru z rozsáhlého sortimentu pouzder. Volba typu pouzdra je omezena pouze:

- počtem vývodů čipu a pouzdra,
- rozměry čipu (zvolené pouzdro musí být takové, aby bylo možné do něj čip umístit při zachování technologických pravidel),
- možnostmi kontaktování (kontaktní plochy vývodu pouzdra musí být propojitelné s odpovídajícími vývody na čipu), [14].

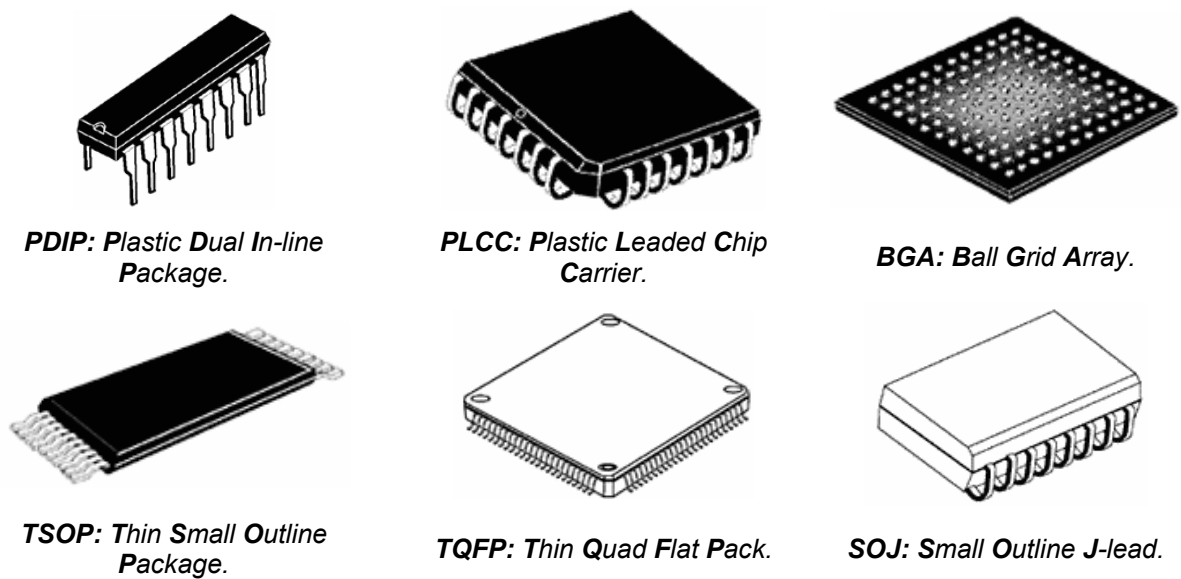
Dále samotné pouzdro musí splňovat následující funkce:

- efektivně odvádět teplo ze všech použitých čipů, pokud se jedná o tzv. multičipové pouzdření,
- pro zadanou obvodovou složitost poskytnout propojení mezi čipem popř. čipy s co nejvyšší výkonností obvodu dostupnou na zvoleném typu substrátu,

- poskytnout propojení vysoce vodivým kovem při dané propojovací hustotě tak, aby byla zachována co nejmenší vzdálenost, buď mezi čipy, nebo mezi čipem a kontakty pouzdra,
- jedná-li se o multičipové pouzdření, pak poskytnout ochranu pro všechny čipy i samotný multičipový substrát, [15].

### 4.3.2 Příklady zapouzdřených čipů

Níže na **obr. 4.8** je uveden přehled standardních typů pouzder pro polovodičové čipy.



**Obr. 4.8:** Přehled standardních typů pouzder, [14].

Polovodičové čipy nemusejí být však vždy nutně zapouzdřeny pomocí určitého typu plastového pouzdra. Pouzdření je možné provádět i nevodivými lepidly nebo epoxidovou pryskyřicí. Čip IMAM bude pouzdřen zakápnutím nevodivým lepidlem, viz. **obr. 7.16**.

## 5 Čip IMAM – integrace potenciostatického systému

### 5.1 Teoretický úvod

Ještě v sedmdesátých letech přetrvával názor, že návrh integrovaných obvodů (dále IO) bude výhradně záležitostí poměrně úzkého okruhu návrhářů přímo ve firmách, které IO vyrábějí. Do tohoto stavu však přinesl zásadní zvrát prudký rozvoj jak mikroelektronických technologií, tak rozvoj výpočetní techniky. Tím se vytvořily podmínky pro to, aby se návrh IO alespoň částečně přesunul k uživatelům IO. Úsilí technologických výrobců se zde nezaměřuje na konstrukci co nejuniverzálnějších IO vyráběných ve velkých sériích, ale na obvody přesně přizpůsobené požadovanému účelu, tzv. aplikačně specifické IO, označované zkratkou **ASIC** (*Application Specific Integrated Circuit*).

Proti klasickým konstrukcím elektronických systémů na bázi standardních elektronických součástek přináší ASIC významné přednosti – zmenšení rozměrů, snížení elektrického příkonu, snížení počtu součástek a pájených míst. To s sebou přináší vyšší spolehlivost, úsporu nákladů na plošné spoje, úspory konektorů, nižší vliv parazitních prvků a následně lepší dynamické vlastnosti. Významná je i podstatně kratší doba od zadání do realizace výsledného obvodu a možnost pružně měnit funkce obvodu s jeho vývojem [14].

### 5.2 Obecná charakteristika obvodů ASIC

Obvody ASIC je možno rozdělit do následujících kategorií:

1. **Zakázkové integrované obvody** (*Custom Integrated Circuits*), pro které se všechny masky technologického procesu navrhují podle zadání uživatele.
2. **Polo-zakázkové integrované obvody** (*Semi-custom Integrated Circuits*), u kterých se podle zadání uživatele navrhují jen propojovací masky; ostatní masky technologického procesu jsou univerzální.
3. **Programovatelné integrované obvody** (*Programmable Devices*), které může uživatel sám programovat, např. elektricky přerušováním propojek nebo jiným způsobem (ne však programem prostřednictvím instrukcí); vlastní technologický proces u výrobce není závislý na budoucím použití.

Výběr druhu obvodu ASIC závisí především na předpokládané výrobní sérii. Je zřejmé, že cena vývoje plně zakázkového obvodu bude mnohem vyšší než u programovatelných

obvodů a je nutné ji rozpočítat do počtu vyrobených kusů. Vlastní náklady na vyrobený kus však pak budou oproti programovatelným součástkám velmi nízké. Díky dokonalému využití možností polovodičové technologie je dosaženo u zakázkových obvodů menší plochy čipu a tím i lepších funkčních parametrů. Jakákoliv budoucí změna funkce obvodu je ale bez návrhu nových masek nemožná. Výhodou programovatelných součástek je zejména jejich snadná dostupnost a relativně jednoduchý návrh. Pro snazší orientaci je možné jejich architektury rozdělit na:

1. **PLD** (*Programmable Logic Device*) - programovatelná logická součástka, která má pevně danou strukturu typu:

Vstup → součinnové pole (AND) → součtové pole (OR) → výstup.

Podle toho, která část obvodu je programovatelná, a která je pevně propojena výrobcem, lze mezi PLD obvody rozlišovat tři základní podskupiny obvodů:

- paměti **PROM** (*Programmable Read Only Memory*) – programovatelné pole OR,
- obvody **PAL** (*Programmable Array Logic*) – programovatelné pole AND,
- obvody **FPLA** (*Field Programmable Logic Array*) – programovatelné pole AND i OR.

2. **CPLD** (*Complex PLD*) – složitější architektury vycházející z obvodů PLD (vrstevnaté struktury s centrální propojovací maticí, apod.)
3. **FPGA** (*Field Programmable Gate Array*) – hradlová pole programovaná uživatelem, v jejichž architektuře lze rozlišit pravidelnou (např. maticovou) strukturu programovatelných logických bloků doplněnou programovatelným systémem propojovacích vodičů [14].

## 5.3 Popis funkce potenciostatického systému

### 5.3.1 Základní parametry čipu IMAM

Potenciostatický systém, který byl integrován do aplikačně definovaného čipu IMAM, je vyroben v technologii AMIS CMOS 0,7 μm. Čip IMAM je primárně určen k integraci v přenosných elektrochemických zařízeních, která jsou využívána pro voltametrická měření. Sekundárním cílem při návrhu čipu IMAM je umožnění měření výstupní proudové odezvy elektrochemických senzorů vyrobených tlustovrstvou technologií.

Plocha křemíkového substrátu čipu IMAM má velikost  $6,8 \text{ mm}^2$ , přičemž je uživateli k dispozici celkem 16 vývodů, detailnější popis těchto pinů je uveden ve druhé příloze této práce. Vývody pouzdra dělíme podle funkce do čtyř skupin, tj. programovatelné (počet: 4), testovací (počet: 3), měřicí (počet: 3) a řídicí (počet: 6).

Architektura čipu IMAM je rozdělena na analogovou a digitální část. Analogová část zajišťuje zpracování analogových veličin včetně měronosného signálu ze senzoru. Jejimi základními částmi jsou měřicí operační zesilovače, které zajišťují korektní nastavení napětového potenciálu na senzoru a následné měření procházejícího elektrického proudu. Tato část potenciostatu má největší vliv na dosaženou přesnost měření, [1].

Digitální část řídí nastavení analogové části a zajišťuje přechod mezi měřicími módy. Integrovaný potenciostat je vybaven pamětí typu PROM s kapacitou 48 bitů. Tato paměť může být využívána pro uložení výrobních kalibračních konstant, data a času výroby čipu. Běžný uživatel potenciostatu používá pouze řídicí vývody, pomocí kterých je zajištěno napájení čipu, jeho kalibrace, změny rozsahu a čtení informací z vnitřní paměti, [16].

#### Elektrická charakteristika čipu IMAM:

- možnost měření při čtyřech proudových rozsazích (1 mA, 100  $\mu\text{A}$ , 10  $\mu\text{A}$ , 1  $\mu\text{A}$ ).
- minimální měřený elektrický proud je 100 nA,
- přítomnost automatického resetu při zapnutí obvodu,
- napájecí napětí  $V_{DD} = 5 \text{ V}$ ,
- vnitřní integrovaná paměť o velikosti 48b,
- proudový rozsah měřicí jednotky je  $I = (-100 ; +100) \text{ nA}$  s rozsahem napětového potenciálu  $U = (-1,2 ; +0,8) \text{ V}$ , [16].

#### Tepelná charakteristika čipu IMAM:

- Pracovní teplota:  $\vartheta = ( 0 ; +60 ) \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Teplota křemíku:  $\vartheta = ( 0 ; +80 ) \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Teplota skladování:  $\vartheta = ( -65 ; +150 ) \text{ }^\circ\text{C}$ . [16].

### **5.3.2 Popis obvodového řešení čipu IMAM**

Základní funkce integrovaného potenciostatického systému je kontrola nastaveného potenciálu a měření proudové odezvy. Obvykle se využívají systémy, které disponují třemi elektrodami, tj. pracovní, referenční a pomocnou. Referenční elektroda slouží k nastavení

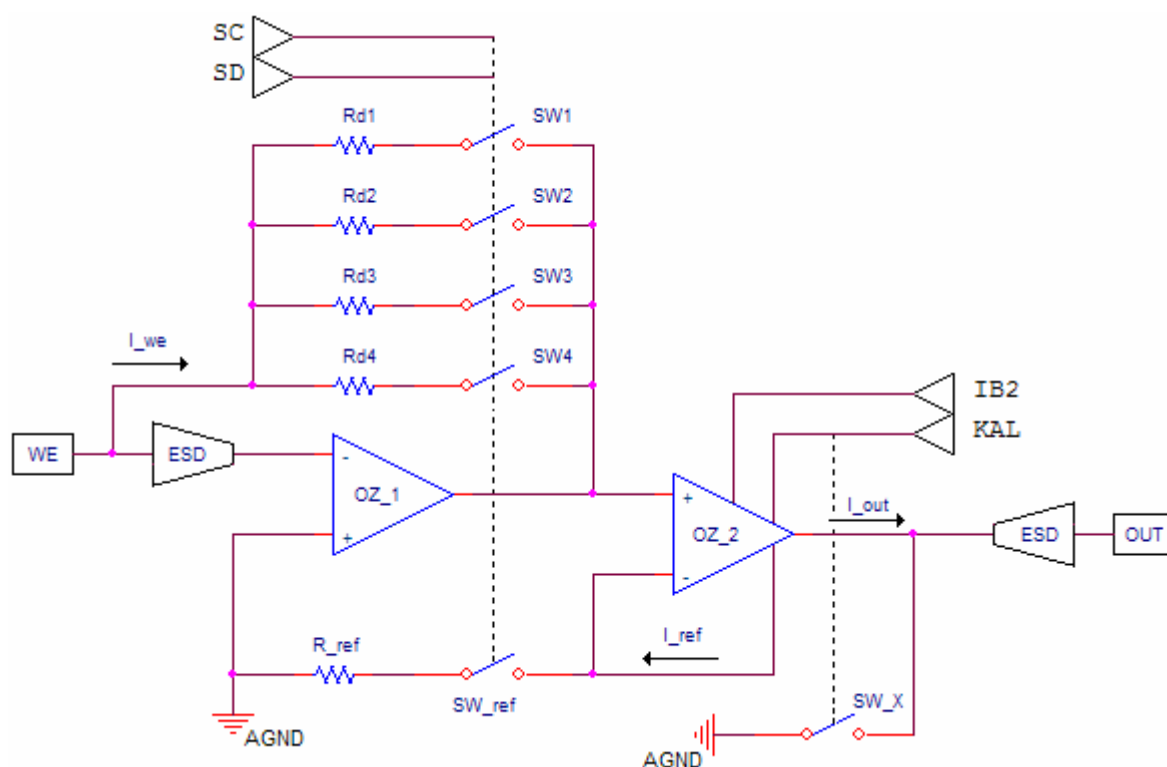
potenciálu a zároveň tvoří zpětnou vazbu při měření. Měřený elektrický proud prochází mezi elektrodou pracovní a pomocnou. Referenční elektroda by měla být umístěna co nejbližší k elektrodě pracovní. Měřený proud protéká mezi pracovní a pomocnou elektrodou, jelikož pracovní a referenční elektroda představují spojený obvod s odporem větším jak  $10^{11}\Omega$ . Tento proud je sledován pomocí proudového sledovače. Výhodou potenciostatu využívajícího tříelektrode systémů senzorů je automatická kompenzace odporu roztoku mezi pomocnou a referenční elektrodou. Tento aspekt umožňuje využívat i nepříliš vhodné roztoky s vysokým odporem, resp. zředěné vodné roztoky. Jelikož jsou měřené proudy detekovány v rozsahu nanoampérů, je nutné využívat vhodné ESD elektrostatické ochrany, [1].

Senzory založené na technologii tlustých vrstev se sice vyrábějí v sériích, ale jejich vzájemné chování může být rozdílné. Charakteristické parametry ovlivňující výstupní chování senzoru je teplota, vlhkost, podmínky skladování, okolní vlivy a stáří. Z tohoto důvodu byla do obvodu ASIC implementována digitální paměť, která jednoznačně identifikuje výrobní sérii, kalibrační koeficienty a tím i její vlastnosti, [1]. Pro záznam těchto dat do paměti čipu se využívají programovatelné piny VPP a BCTRL, jejichž funkce je blíže popsána ve druhé příloze této práce.

Nejdůležitějším blokem potenciostatu je měřicí část, která zajišťuje požadovanou přesnost měření a především zpracování měřeného elektrického proudu protékajícího pracovní elektrodou, tj.  $I_{WE}$ . Rozsah tohoto proudu se může pohybovat v rozsahu desítek nanoampérů až k maximální detekovatelné hodnotě jednoho miliampéru. Měření  $I_{WE}$  je realizováno pomocí dvou operačních zesilovačů  $OZ_1$  a  $OZ_2$ , viz. **obr. 5.1**. Operační zesilovač označený jako  $OZ_1$  je zapojen jako převodník proudu na napětí. Aby nedocházelo ke zkreslení měřeného signálu na vývodu WE je měřený signál vyveden do zpětné vazby před elektrostatickou (ESD) ochranou, [1]. Elektrostatická ochrana napojená na pin pracovní elektrody WE chrání vstupní hradla operačního zesilovače  $OZ_1$ . Měřený proud  $I_{WE}$  teče dále do zpětnovazební rezistorové sítě, která je navržena pro čtyři měřicí rozsahy, přičemž jsou odstupňovány v poměru 1:10:100:1000. V absolutních hodnotách mají tyto rezistory následující hodnoty odporu: 1,5k $\Omega$ , 15k $\Omega$ , 150k $\Omega$  a 1,5M $\Omega$ .

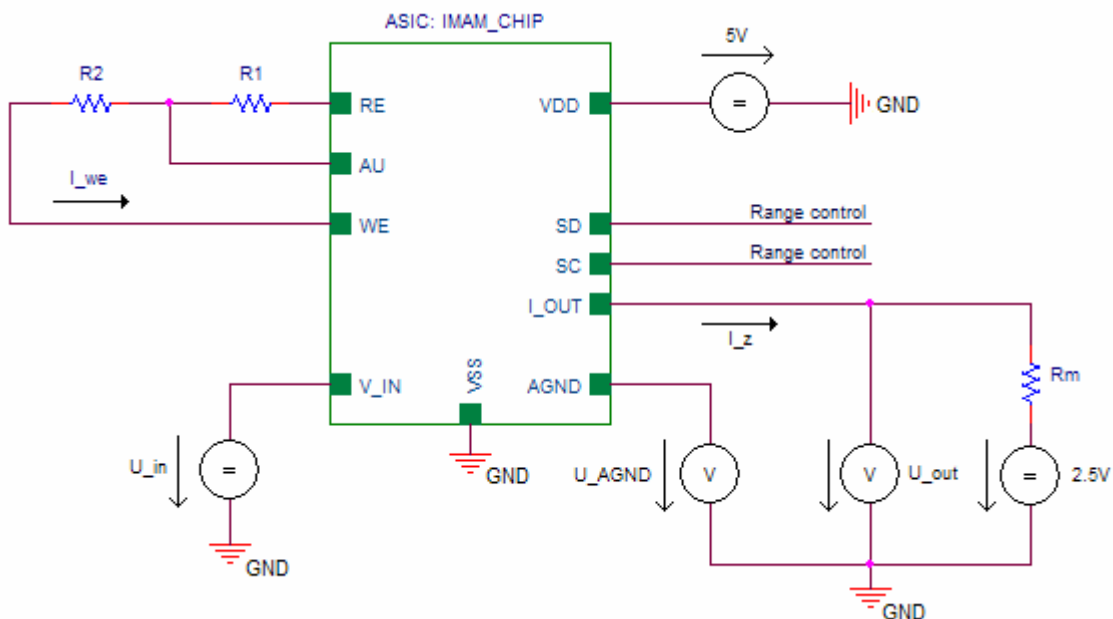
Výroba součástek je však z technologického hlediska nepříliš dokonalá a z tohoto důvodu se může reálná hodnota odporu na rezistoru vlivem teploty měnit přibližně v rozsahu  $\pm 20\%$ . Logickým důsledkem tohoto jevu je ztráta požadované přesnosti měřicího systému. Vzhledem k tomuto bylo obvodové schéma rozšířeno o druhý operační zesilovač  $OZ_2$ . Tento

operační zesilovač převádí výstupní napětí z  $OZ_1$  na referenční proud  $I_{REF}$ . Převod je realizován přes stejný typ rezistoru a spínače, které jsou použity ve zpětnovazební síti prvního stupně. Díky této obvodové úpravě byl do měřícího obvodu zaveden tzv. poměrový princip a změna velikosti např. odporu součástky absolutních hodnotách neovlivní přesnost měření proudu  $I_{WE}$ , [1].



**Obr. 5.1:** Obvodová realizace měření proudu  $I_{WE}$  z pracovní elektrody WE, [1].

Níže na **obr. 5.2** je uvedeno testovací zapojení čipu IMAM se simultánním zapojením třielektrodeového systému k daným vývodům obvodu. Tímto je provedeno otestování očekávaných výstupních parametrů navrženého integrovaného potenciostatu.



**Obr. 5.2:** Testovací zapojení simulující přítomnost tříelektrodového systému senzoru,  $R_1 = 0\Omega - 10k\Omega$ ,  $R_2 = 1k\Omega - 10M\Omega$ ,  $R_m = 1,5k\Omega$ ,  $U_{VST}$  = trojúhelníkový signál s amplitudou 2V a offsetem 2,5V, [1].

### 5.3.3 Požadované parametry měřící jednotky

**Rychlost měření:** chemické reakce, které probíhají v průběhu měření jsou rychlé, a z tohoto důvodu musí být potenciostat schopen včas zareagovat a danou změnu proudové odezvy zachytit. Rychlost měření závisí na šířce kmitočtového pásma. Šířka pásma je dána konstrukcí měřící jednotky, přičemž obvyklé pracovní kmitočtové pásmo potenciostatu je v rozsahu od  $f = 100\text{kHz}$  do několika MHz.

**Přesnost měření:** tento parametr je velmi důležitý u potenciostatů, jejichž využití je určeno pro měření mikroelektrodových systémů. Elektrody někdy poskytují signál až v desítkách nanoampérů, což však znamená, že rozlišení potenciostatu musí být řádově pikoampéry. Tento požadavek klade velký důraz na konstrukci měřící jednotky, kterou je potřeba navrhnout tak, aby se co nejvíce omezily svodové proudy, které by mohly zkreslit měření, [17].

**Šum:** elektronický šum je daný součtem všech rušivých signálů, které jsou generovány obvodem. Největším zdrojem šumu bývají rezistory, ve kterých šum vzniká tepelným účinkem procházejícího elektrického proudu, a polovodičové součástky. Potenciostat, který se skládá z mnoha vnitřních elektronických obvodů, je na šum nejcitlivější v oblasti své vstupní jednotky, která detekuje proudovou odezvu pracovní elektrody. Z tohoto důvodu by měly vstupní jednotku tvořit nízkošumové rezistory a operační zesilovače.

## 6 Návrhový software – AutoCAD 2007

### 6.1 Teoretický úvod

Pro návrh topologie elektrochemického senzoru s potenciostatickým systémem byl použit software AutoCAD, verze 2007, od společnosti Autodesk. Software AutoCAD představuje světovou špičku mezi CAD programy, které jsou užívány pro aplikační konstruování a tvorbě technické dokumentace, viz. **obr. 6.1**. Tento software je úspěšně využíván v celé škále technických i netechnických odvětví a oborů, ve kterých je nutno využívat interaktivního konstruování dané aplikace. Mezi nejvýznamnější odvětví je možno zařadit především: strojírenství, stavebnictví, architektura, geodézie, elektrotechnika, chemie a třeba i astronomie.

AutoCAD 2007, který je využit při návrhu topologie elektrochemického senzoru doznal největší míru upgradu od verze 2000. Je orientován především na rychlost tvorby výkresů technické dokumentace, snadnost sdílení návrhových dat mezi členy týmu a efektivní správu licencí.

Formát „*DWG*“ je přibližně o polovinu menší než předchozí užívané formáty a podporuje šifrování, ochranu heslem a digitální podpisy pro bezpečnost dat. AutoCAD 2007 nabízí vylepšené nástroje pro prezentaci dat, pro internetovou a intranetovou spolupráci mezi členy týmu – „internetové navrhování“, nástroje pro dodržování firemních standardů a nové nástroje pro instalaci a správu síťových licencí, [19].

Volba návrhového prostředí AutoCAD 2007, viz. **obr. 6.1**, byla provedena vzhledem k níže uvedeným vlastnostem softwaru.

1. Možnost návrhu senzoru v několika funkčních hladinách, které mohou být podle potřeby návrháře zviditelněny či naopak, tento aspekt je důležitý pro následnou tvorbu masek senzoru.
2. Provedení úprav geometrických rozměrů je velmi efektivní.



## 7 Návrh a optimalizace elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem

### 7.1 Teoretický úvod

Návrh topologie senzoru je vytvořen v návrhovém prostředí AutoCAD, verze 2007. Tento software obsahuje sofistikované návrhové rozhraní umožňující vytvářet technickou dokumentaci v několika funkčních hladinách, což byl jeden z hlavních důvodů výběru právě této CAD aplikace. Možnost zobrazení jednotlivých hladin, ze kterých se topologie elektrochemického senzoru skládá, velmi urychluje práci nejen samotnému návrháři dané aplikace, ale je i prospěšná k vytvoření tlustovrstvých masek pro následující výrobu senzoru sítotiskovou metodou.

Senzor je navrhován vzhledem k předdefinované velikosti substrátu, tj. 50,8 mm x 50,8 mm, tj. 2 x 2". Z uvedeného vyplývá, že samotná velikost senzoru bude vycházet z těchto rozměrů. Délka senzoru bude 50,8 mm (implicitně dle délky substrátu) a jeho šířka přibližně 10 mm. Z tohoto lze říci, že na jednom substrátu korundu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bude umístěno 5 senzorů.

### 7.2 Konstrukce a optimalizace senzoru

#### 7.2.1 Konstrukce

Koncepce elektrochemického senzoru založeného na technologii tlustých vrstev se nejčastěji skládá ze tří níže uvedených částí.

**Elektrodová část:** důležitá část senzoru obsahující elektrodový systém, který je v přímém kontaktu s analyzovanou látkou. Oblast elektrod, jež je v kontaktu s analyzovanou látkou, musí být chemicky vůči ní odolná. To proto, aby nedocházelo k nežádoucím chemickým reakcím, jenž by mohly negativně ovlivnit měření nebo zničit samotné elektrody. V tomto případě se jedná o systém tří elektrod, tj. pracovní elektroda (*working electrode*), referenční elektroda (*reference electrode*) a pomocná elektroda (*auxiliary electrode*).

**Kontaktní část:** připojení senzoru přes kontaktní vývody k měřicímu obvodu díky připojovacímu kabelu je realizováno právě kontaktní částí senzoru. Konektorová část jednotlivých typů senzorů se liší dle typu použitého konektoru a počtu vývodů senzoru. Zde nemusí jít pouze o vývody z elektrodové části, ale o vývody např. z obvodů pro zpracování

signálů umístěných na senzoru, [4]. Nejlevnějším a nejběžnějším způsobem připojení senzoru k měřicí soustavě je připojení přes konektor a stíněný kabel.

**Propojovací část:** realizuje vodivé propojení vlastních elektrod s kontakty popř. obvody určených pro zpracování měřícího signálu. Tato část senzoru musí být dostatečně dlouhá, aby vlivem manipulace nebo při vlastním měření nedošlo ke kontaktu měřeného analytu s kontaktní nebo obvodovou částí senzoru (např. vzlínáním analytu ke kontaktům po povrchu senzoru). Praktickým důvodem přítomnosti této části senzoru je možnost vzniku závažných rušivých vlivů, které by mohly působit na výstupní signál, a to by mohlo vést až ke zničení měřících obvodů, v tomto případě se jedná o čip IMAM, [4].

### **7.2.2 Optimalizace**

Optimalizace měřícího systému spočívá v implementaci čipu IMAM na povrch elektrochemického senzoru vyrobeného technologií tlustých vrstev. Ze senzoru pak dále vedou přírodní stíněné signální kabely, jejichž délka může dosahovat až ke dvěma metrům. Toto řešení s sebou samozřejmě přináší i několik parazitních vlastností měřícího systému, které je snahou minimalizovat nebo úplně odstranit. Ty, které nejvíce ovlivňují přesnost a reprodukovatelnost měření jsou uvedeny níže.

Přírodní kabely, které jsou vedeny mezi senzorem a potenciostatem, jsou zdrojem hned několika parazitních jevů. Patří zde především indukce vířivých proudů a vysokého stupně šumu z okolních elektrických vedení. Vzhledem k tomu, že nosný signál, který je zpracováván, má velikost řádově desítky nanoampérů, je pak zcela logické, že tento signál po průchodu tímto kabelovým vedením bude zkreslen a zdeformován. Z tohoto lze usuzovat, že rozlišení měřícího systému bude díky tomu velmi sníženo. Nesmí být opomenut i fakt, že samotné přírodní kabely nejsou technologicky dokonalé a disponují tzv. signálovým útlumem, který je vztažen k jeho délce a jeho jednotkou je decibel [dB].

Integrace potenciostatického systému (čip IMAM) na substrát senzoru je provedena pomocí ultrazvukového kontaktování jeho vývodů k příslušným vodivým cestám senzoru, viz. **obr. 7.16**. Tímto krokem byl elektrochemický měřící systém doplněn o vyhodnocovací čip IMAM, čili potenciostatický systém. Díky tomuto kroku bylo výrazně zkráceno elektrické vedení mezi senzorem a potenciostatem na několik milimetrů, které již v tomto případě není zdrojem takové hodnoty útlumu signálu. Přítomnost čipu IMAM na povrchu senzoru způsobila rovněž i jeho délkové prodloužení. Praktickým důvodem délkového prodloužení

senzoru je vyloučení případného kontaktu analyzovaného roztoku s propojovací a kontaktovací částí senzoru. Část senzoru, která může být ponořena tvoří přibližně 65% jeho délky, což by mělo být dostatečné pro eliminování případného namočení.

## 7.3 Návrhová pravidla elektrod

Při návrhu topologie elektrod je nutné vycházet z platných návrhových pravidel, které vyplývají z oboru elektrochemie. Návrh elektrodové části tlustovrstvého senzoru je teoreticky popsán v níže uvedených kapitolách.

### 7.3.1 Rozložení topologie elektrod

Topologie elektrodové části se liší podle použité měřicí metody, účelu měření a typu měřicího systému, ve kterém bude senzor použit. Nejčastější elektrodovou topologií u tlustovrstvých senzorů určených pro voltametrické metody je topologie částečně kruhová se dvěma nebo třemi elektrodami.

#### 1. Pracovní elektroda

Pracovní elektroda, kterou lze považovat za ideální, by měla mít dokonale čistý metalický povrch s přesně definovanými vlastnostmi a rozměry. Elektrochemická stabilita této elektrody by měla obsáhnout široký rozsah potenciálů napětí. Z tohoto hlediska jsou tyto elektrody zpravidla tvořeny kovy jako zlato, stříbro nebo paladium. Voltametrická charakteristika je ovlivněna především tvarem a velikostí navržené elektrody. Velikost elektrického proudu, který protéká elektrodou, je přímo úměrná ploše elektrody.

Elektrody, jejichž plošný obsah překračuje velikost  $100 \mu\text{m}^2$ , jsou nazývány makroelektrodami. Proud, který protéká tímto typem elektrody se pohybuje v rozmezí nanoampérů až miliampérů. Zatímco plošný obsah  $100 \mu\text{m}^2$  a menší odpovídá tzv. mikroelektrodám a proud protékající elektrodou se pohybuje v rozsahu pikoampérů až nanoampérů, [17].

Pracovní elektroda by měla být ovlivněna referenční elektrodou co nejvíce. Z tohoto důvodu se nachází nejčastěji uprostřed, je-li uvažována částečně kruhová topologie elektrod. V tomto případě je pracovní elektroda uprostřed elektrodového systému a má tvar kruhu. Pracovní elektroda je obklopena elektrodou referenční, která má tvar mezikruží. Je-li systém elektrod složen ze tří elektrod, pak pomocná elektroda obklopuje elektrodu referenční, [4]. Měřená proudová odezva je detekována mezi elektrodou pracovní a pomocnou, tj. těmito

elektrodami protéká elektrický proud. Mezi elektrodou pracovní a referenční žádný proud neprotéká, jelikož představují spojený obvod s odporem větším jak  $10^{11}\Omega$ , [1].

## 2. Referenční elektroda

Referenční elektroda by měla být umístěna co nejbližší pracovní elektrodě, a to z důvodu zajištění dostatečného působení referenční elektrody na elektrodu pracovní. Snahou je dosáhnout stavu, kdy je rozdíl potenciálů mezi pracovní a referenční elektrodou roven potenciálu nastaveného obsluhou na měřicím přístroji (potenciostatu). Referenční elektroda je nepolarizovaná. Tento faktor je zajištěn dostatečnou elektrickou izolací mezi pracovní a referenční elektrodou, tj. při návrhu senzoru musí být počítáno s dostatečnou izolační mezerou mezi elektrodami, aby nedocházelo ke zkratům. Referenční elektroda slouží k nastavení potenciálu napětí a současně tvoří zpětnou vazbu při měření.

Z tohoto lze říci, že při voltametrickém měření je potenciál pracovní elektrody vztažen k elektrodě referenční. Pokud referenční elektrodou neprotéká proud má konstantní elektrochemický potenciál, [17].

## 3. Pomocná elektroda

Pokud je potenciostatický měřicí systém realizován pouze pomocí dvou elektrod, tj. pracovní a referenční elektrody, pak o těchto systémech říkáme, že jsou dvuelektrodové. Uvedené uspořádání má však v tomto případě jistou nevýhodu, jelikož zde elektrický proud teče referenční elektrodou a tudíž může dojít ke změně její polarizace, a tím i velikosti proudu, který ní protéká. Proto je dobré zajistit, aby proud touto elektrodou netekl. Moderní konstrukce potenciostatů jsou tří až čtyřelektrodové a pomocí pomocné elektrody mají zavedenu zpětnou vazbu. Zpětná vazba zajišťuje průchod elektrického proudu pouze elektrodou pracovní a pomocnou. Tímto řešením je dosaženo velmi malého konstantního proudu, který protéká referenční elektrodou.

### 7.3.2 Dosažení efektivní plochy elektrod

**Plocha pracovní elektrody:** výstupní proudová odezva senzorů založených na tlustovrstvé technologii je pro běžné měřicí systémy nízká, jedná se o interval (fA ; nA), tj. jeden z hlavních důvodů malého využití těchto senzorů. Se zvětšováním plochy  $S$  pracovní elektrody **WE** (*working electrode*) vzrůstá výstupní proudová odezva senzoru  $I_{OUT}$ , pak lze zavést funkční závislost  $I_{OUT} = f(S_{WE})$ . V klasické elektrochemii je tato závislost lineární. Svou roli zde sehrává i fakt, že elektrody s malým povrchem jsou lépe polarizovatelné, [4].

**Plocha referenční a pomocné elektrody:** ideální referenční elektroda **RE** je nepolarizovatelná, tzn. nemění svůj potenciál vlivem procházejícího proudu. V praxi se dá tohoto stavu dosáhnout několikanásobným zvětšením plochy elektrody referenční proti ploše pracovní elektrody. U senzorů, kde je návrhář limitován plochou substrátu, bývá tento poměr přibližně **1:20**. Plocha pomocné elektrody **AU** se volí mezi velikostí plochy pracovní elektrody a referenční elektrody, [4].

## 7.4 Návrh designu elektrochemického senzoru

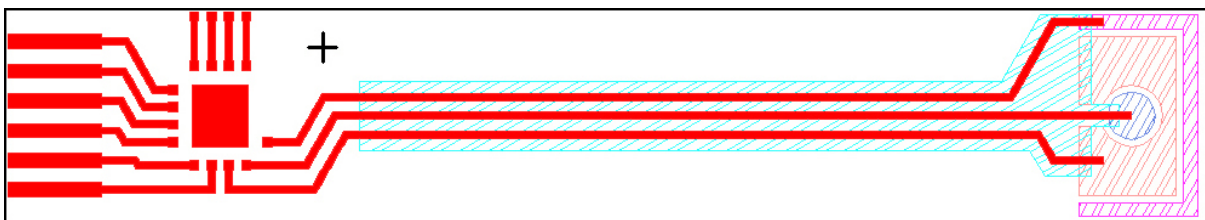
### 7.4.1 Design elektrochemického senzoru s optimalizovanou topologií elektrod

Kapitola nazvaná Design elektrochemického senzoru s optimalizovanou topologií elektrod se bude podrobně zabývat CAD návrhem topologie elektrochemického senzoru s integrovaným potenciostatickým systémem. Tato topologie je specifická tím, že čip IMAM bude na korundový substrát  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nalepen pomocí lepidla určeného pro tento typ senzorických aplikací.

Při pohledu na topologii senzoru, viz. **obr. 7.1**, je patrné, že je funkčně rozdělena na čtyři základní části. Kapitola **7.2.1 Konstrukce** je blíže zaměřena na teoretický popis prvních tří funkčních částí navrhovaného senzoru, tj. část elektrodovou, propojovací a kontaktní. Čtvrtou funkční částí senzoru je část vyhodnocovací, která je tvořena čipem IMAM.

Tato kapitola se bude blíže zabývat praktickým návrhem a funkčním popisem jednotlivých hladin navrhovaného senzoru. V kapitole **7.5 Popis funkčních hladin navrženého senzoru** jsou pak uvedeny a popsány všechny navržené a podpůrné hladiny senzoru, jejich praktické využití popřípadě definované rozměry.

Optimalizace topologie elektrod proběhla dle základních návrhových pravidel, které jsou uvedeny výše.

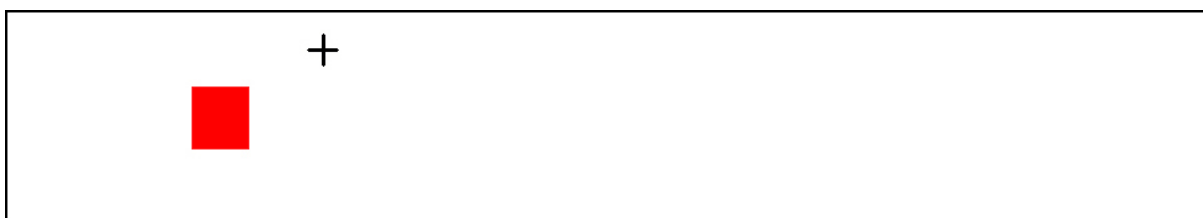


**Obr. 7.1:** Navržená topologie elektrochemického senzoru s testovacími elektrodami – zobrazeno bez hladin kótovacího a popisového stylu.

Pro větší názornost a představu, jakým způsobem se s hladinami a jejich vzájemnou sousledností pracuje v softwaru AutoCAD 2007, jsou níže uvedeny jednotlivé hladiny s jejich identifikací a soutiskovým znakem (*černý kříž*), viz. **obr. 7.2**.

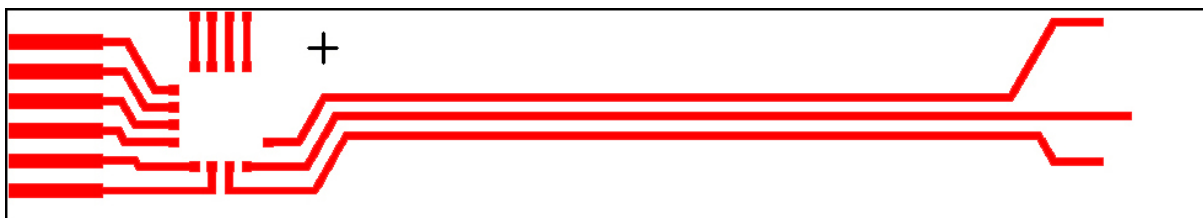


**Obr. 7.2:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou vodivých cest (*conductive\_layer*) a hladinou pro čip IMAM (*ASIC\_layer*).



**Obr. 7.3:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou pro čip IMAM (*ASIC\_layer*).

Výše uvedená maska, viz. **obr. 7.3**, zobrazuje umístění čipu IMAM na substrátu, kam bude nalepen pomocí lepidla. Důvodem zobrazení této hladiny, který zde není na první pohled patrný, je technologický aspekt nalepení čipu IMAM na substrát korundu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nalepení čipu IMAM na samotný substrát není po technologické stránce příliš vhodné. Procesu nalepení čipu IMAM bude proto předcházet nejprve nátisk vodivé pasty, užívané v tlustovrstvé technologii, na výše definované místo, a posléze provedeno nalepení obvodu. Po nalepení čipu IMAM bude provedeno jeho kontaktování ultrazvukovým svařováním a dále zapouzdření. Vhodnou metodou pro zapouzdření čipu IMAM by mohlo být jeho zakápnutí dielektrickým materiálem.

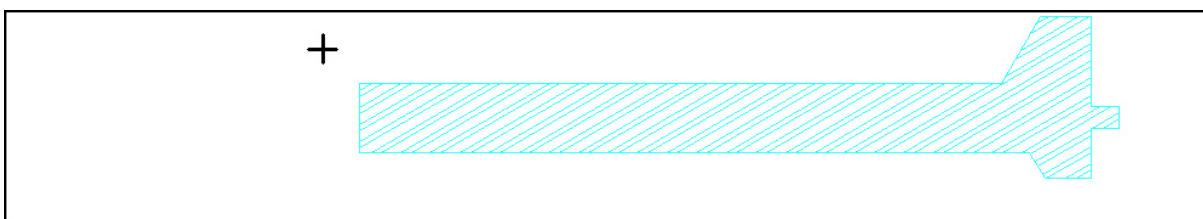


**Obr. 7.4:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou vodivých cest (*conductive\_layer*).

Výše uvedená maska, viz. **obr. 7.4**, zobrazuje topologii vodivých cest, kterými bude přenášén signál ze tříelektrodevého systému k čipu IMAM. Čip IMAM bude dle předem

definovaného algoritmu zpracovávat vstupní signál z elektrodového systému a exportovat jej pomocí šesti vlevo navržených pinů do vstupního obvodu měřícího přípravku, viz. **obr. 8.1**, který je připojen přes stíněný kabel a konektor (viz. první příloha této práce: Konektor senzoru). Funkce jednotlivých výstupních pinů na substrátu jsou uvedeny níže. Piny jsou uvedeny od horního ke spodnímu pinu dle **obr. 7.4**.

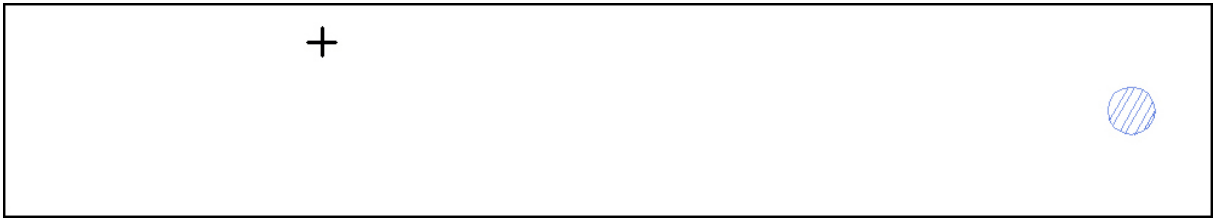
- SC (horní pin),
- SD,
- $V_{SS}$ ,
- $V_{DD}$ ,
- $V_{IN}$ ,
- $I_{OUT}$  (spodní pin).



**Obr. 7.5:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou dielektrika (*dielectric\_layer*).

Na **obr. 7.5** je uvedena maska dielektrika, která představuje krycí vrstvu pro hladinu vodivých cest a míst, kde je v soutisku hladina elektrod a vodivých cest. Hladina dielektrika byla na elektrochemickém senzoru navržena z důvodu, že elektrochemický senzor bude jistou svou částí ponořen do analyzovaného roztoku, ve kterém bude prováděno dané měření. Pokud bychom hladinu dielektrika zanedbali, mohlo by to mít za následek vytvoření parazitních signálů nebo zkratů při kontaktu vodivých cest s analytem. Tím by bylo celkově znemožněno odpovídající měření proudové odezvy.

Níže je dále uveden optimalizovaný elektrodový systém navrhovaného senzoru, viz. **obr. 7.6**, **obr. 7.7** a **obr. 7.8**.



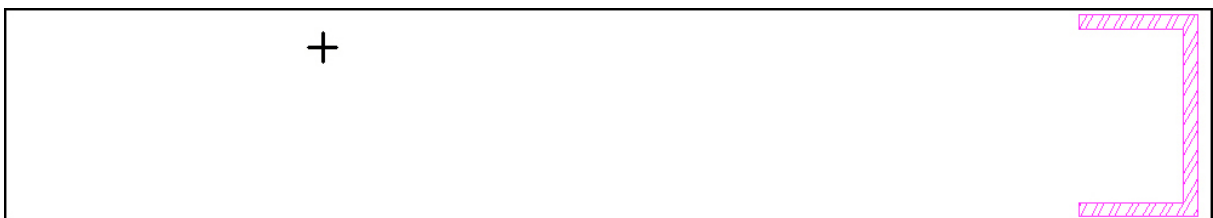
**Obr. 7.6:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou pracovní elektrody – working electrode (*electrode\_WE\_layer*).

Pracovní elektroda, viz. **obr. 7.6**, navržená pro senzor s optimalizovanou topologií elektrod má plošný obsah  $S_{WE} = 1,54 \text{ mm}^2$ .



**Obr. 7.7:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou referenční elektrody – reference electrode (*electrode\_RE\_layer*).

Referenční elektroda, viz. **obr. 7.7**, navržená pro senzor s optimalizovanou topologií elektrod má plošný obsah  $S_{RE} = 18,10 \text{ mm}^2$ .



**Obr. 7.8:** Maska: substrát (*substrate\_layer*) s hladinou pomocné elektrody – auxiliary electrode (*electrode\_AU\_layer*).

Pomocná elektroda, viz. **obr. 7.8**, navržená pro senzor s optimalizovanou topologií elektrod má plošný obsah  $S_{AU} = 17,93 \text{ mm}^2$ .

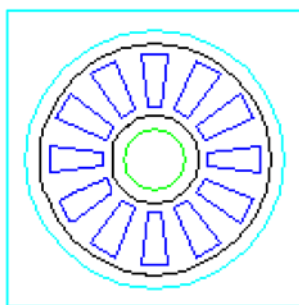
#### **7.4.2 Design elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod**

V kapitole zabývající se návrhem elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod bude uvedena topologie, viz. **obr. 7.9**, která byla autorovi diplomové práce doporučena vedoucím práce, z důvodu možnosti porovnání výstupní odezvy senzoru s dříve

vyráběným typem senzoru **S2**. Sensory typu S2 byly již realizovány, testovány a prokázaly svou funkčnost při praktickém použití v podobně koncipovaných měřicích systémech. Topologie senzoru je naprosto totožná s návrhem uvedeným v předcházející kapitole s výjimkou elektrodové části, viz. **obr. 7.10**, která je převzata se svolením autora ze senzoru typu S2, [20]. Z těchto důvodů je zde uveden pouze celkový design senzoru a jeho elektrodová část.



**Obr. 7.9:** Navržená topologie elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod – zobrazeno bez hladin kótovacího a popisového stylu, [20].



**Obr. 7.10:** Topologie elektrodového systému. Pracovní elektroda – zelený kruh uprostřed. Pomocná elektroda je tvořena vnějším obrazcem. Mezi pracovní a pomocnou elektrodou je elektroda referenční, která je tvořena dvěma černými soustřednými kružnicemi. Tmavě modré polygony znázorňují krycí dielektrickou vrstvu, [20].

V **kapitolách 7.4.1 a 7.4.2** jsou uvedeny dvě topologie senzoru, které se liší pouze použitým elektrodovým systémem. Senzor popsán v **kapitole 7.4.1** byl celý navržen autorem této diplomové práce za odborného dohledu Ing. Martina Adámka, Ph.D. Vyroben byl však senzor s již dříve otestovaným elektrodovým systémem, tedy senzor v **kapitole 7.4.2**. Praktickým důvodem je možnost porovnání naměřených výsledků s již dříve vyrobenými senzory, u kterých bylo výše uvedené uspořádání elektrod využito.

## 7.5 Popis funkčních hladin navrženého senzoru

Níže je uveden funkční popis jednotlivých hladin, které byly využity při CAD návrhu elektrochemického senzoru s optimalizovanou topologií elektrod, viz. **kapitola 7.4.1**.

### **Hladina: ASIC\_layer**

Vrstva reprezentující integrovaný obvod IMAM je vrstvou podkladovou, která tvoří rozměrově definovanou plochu pro jeho nalepení. Při vytváření této vrstvy byl brán v potaz poznatek o dané viskozitě a vlastnostech použitého lepidla. Vzhledem k těmto aspektům je rozměr mezery mezi piny a hladinou ASIC 0,6 mm. Rozměr obrazce znázorňujícího obvod ASIC je 2,6 mm vertikálně a 2,4 mm horizontálně.

### **Hladina: Conductive\_layer**

Hladina definující vodivé cesty na povrchu senzoru. Šířka vytvořených vodivých cest této hladiny je 0,3 mm a křivky jsou klenuty pod konstantním úhlem 60°. Minimální vzájemná vzdálenost vodivých cest je vždy alespoň 0,3 mm horizontálně i vertikálně.

### **Hladina: Dielectric\_layer**

Dielektrická vrstva slouží jako izolační element, který zabraňuje proniknutí kapaliny k vodivé vrstvě (*conductive\_layer*) při nadměrném ponoření senzoru. Díky přítomnosti dielektrika nedochází k degradaci, zkratům a ztrátě signálového toku, který je veden vodivou vrstvou z elektrodové části senzoru k čipu IMAM. Rozměry této vrstvy jsou cca 30,9 mm horizontálně, 2,9 mm vertikálně z levé strany a 6,8 mm vertikálně ze strany pravé.

Parametry vrstvy dielektrika, tj. tvar, délka a šířka, jsou dány několika důležitými konstrukčními a ekonomickými aspekty. K těm konstrukčním řadíme především délku a šířku. Tyto parametry dielektrika definují její rozměr, který je dostatečný pro izolaci hladiny vodivých cest, přičemž tvar této hladiny je optimalizován pro ekonomicky využitě množství materiálu dielektrické pasty na ploše senzoru.

### **Hladina: Electrode\_WE, \_RE, \_AU**

Elektrodová část senzoru se skládá ze tří níže uvedených elektrod:

- electrode\_WE (pracovní elektroda – *working electrode*),
- electrode\_RE (referenční elektroda – *reference electrode*),
- electrode\_AU (pomocná elektroda – *auxiliary electrode*).

**Hladina: Quotation**

Hladina, která slouží k vyznačení délkových rozměrů objektů či rozměrů mezi jednotlivými objekty, tzv. kótovací hladina. Tuto hladinu je možné si zobrazit v CAD návrhu senzoru, který je přiložen na datovém disku CD v zadní části desek diplomové práce.

**Hladina: Substrate**

Hladina definovaná pro korundový substrát  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jedná se o hladinu, na které budou natisknuty všechny tlustovrstvé motivy reprezentující danou funkční část senzoru. Velikost plochy substrátu určené pro jeden vzorek senzoru je 50,8 mm horizontálně a 8,8 mm vertikálně (substrát má celkovou velikost 50,8 mm x 50,8 mm, tzn. na jeden substrát lze natisknout 5 vzorků senzorů). Minimální odsazení funkčních bloků senzoru od okraje substrátu je 0,15 mm, to kvůli zachování bezpečné vzdálenosti při nepřesném soutisku masek vůči sobě nebo substrátu.

**Hladina: Text**

Hladina, která obsahuje textové popisky a poznámky k dané části senzoru. Nastavení písma: velikost 0,3 mm vertikálně, font TXT (implicitní font AutoCADu).

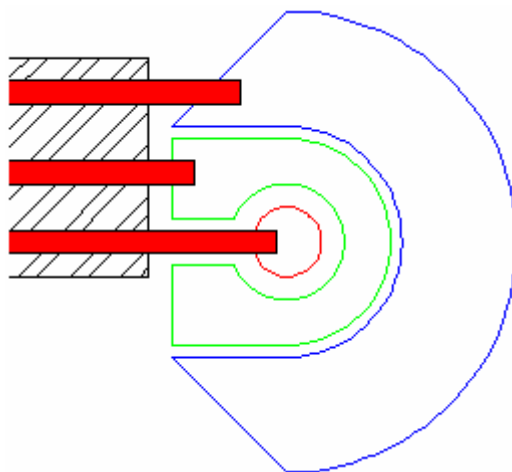
## **7.6 Návrh dalších testovacích elektrodoých systémů**

### **7.6.1 Teoretický úvod**

Návrhy dalších testovacích konstrukcí elektrodoých systémů pro elektrochemický senzor s integrovaným potenciostatickým systémem, jsou důležitým aspektem projektu, jelikož bude možné teoreticky porovnat navržené topologie z pohledu vhodnosti jejich realizace. Motivы elektrod uvedené v **kapitole 7.6.2** jsou navrženy za účelem srovnání jejich parametrů a vlastností vzhledem k elektrodám, které jsou uvedeny v kapitole **7.4.2 Design elektrochemického senzoru s doporučenou topologií elektrod** na **obr. 7.10**, nikoliv kvůli jejich praktické realizaci.

## 7.6.2 Konstrukce elektrodových systémů

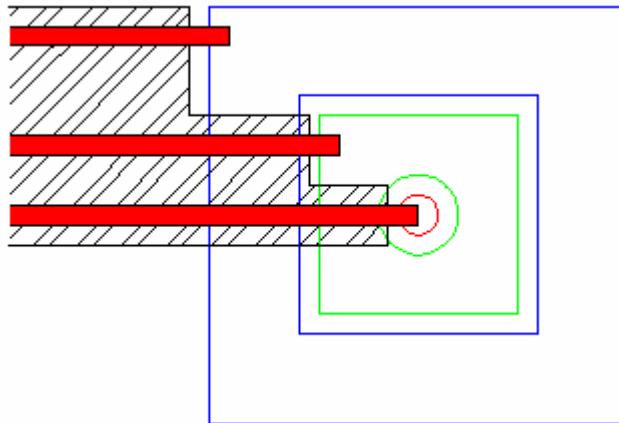
V této kapitole budou uvedeny dva testovací motivy elektrodových systémů.



**Obr. 7.11:** Design elektrodového systému – testovací konstrukce 1 (modrá křivka - pomocná elektroda, zelená křivka - referenční elektroda, červená křivka - pracovní elektroda).

### POPIS TESTOVACÍ KONSTRUKCE 1

Topologie elektrodového systému 1, viz. **obr. 7.11**, je částečně půlkruhového tvaru a její výhoda spočívá v jednoduchosti výroby dielektrické masky. Tento aspekt je zřetelný při srovnání s níže uvedenou testovací konstrukcí 2 a designem použitého elektrodového systému, který je blíže popsán v **kapitole 7.4.2**. Výhodou tohoto systému elektrod bude zřetelně lepší nastavení napěťového potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou než by tomu bylo u ortogonálních topologií. Tohoto aspektu bylo využito u všech v této práci uvedených elektrodových systémů. Nevýhoda tohoto elektrodového systému naopak spočívá ve snížení detekce elektrického proudu, který protéká mezi pomocnou a pracovní elektrodou. Příčinou je použitá půlkruhová topologie elektrod. Pokud bychom využili topologie kruhové, jak je tomu u otestovaného elektrodového systému v **kapitole 7.4.2**, jistě bychom dosáhli vyšší proudové odezvy na výstupu.



**Obr. 7.12:** Design elektrodového systému – testovací konstrukce 2 (modrá křivka - pomocná elektroda, zelená křivka - referenční elektroda, červená křivka - pracovní elektroda).

## **POPIS TESTOVACÍ KONSTRUKCE 2**

Tento elektrodový systém, viz. **obr. 7.12**, je založen na poznatku využití největší plochy elektrody, která může zajistit co nejvyšší míru detekovatelnosti dané fyzikální veličiny. Nevýhodou konstrukce je složitější tvar dielektrické vrstvy z pohledu vzájemného soutuisku jednotlivých vrstev senzoru. Zde by při špatném soutuisku mohlo dojít ke vzniku zkratů mezi vrstvami.

Porovnáme-li elektrodový systém v **kapitole 7.4.2** s tímto, je zřejmé, že napěťový potenciál měřený mezi kruhovou topologií bude nabývat konstantnějších hodnot ve všech svých místech než u elektrod sestávajících se z ortogonálních polygonů. Potenciál mezi přímými liniemi bude totiž odlišný od potenciálu, který by byl naměřen u pravoúhlých či jiných linií tvořících rozhraní dvou elektrod.

## **7.7 Experimentální metoda zvýšení plochy elektrody**

### **7.7.1 Teoretický úvod**

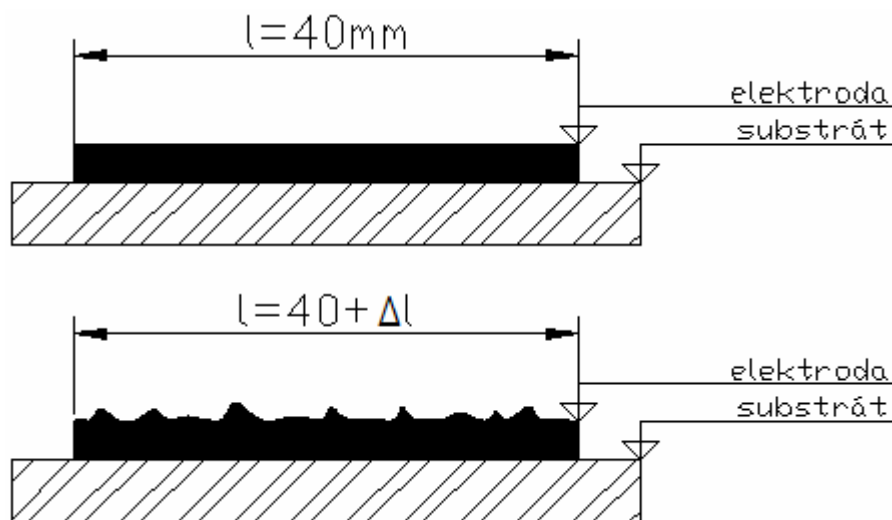
Trend miniaturizace v současné době vede k vytváření nových metod a principů tvorby mikroelektronických zařízení, díky nimž je možné takové aplikace nejen realizovat, ale i zlepšovat jejich výstupní vlastnosti. Oblast vývoje senzorických aplikací vytvářených na bázi tlustých vrstev patří rovněž mezi tento typ miniaturizovaných zařízení. I zde dochází k neustálému zmenšování jak senzorů samotných, tak i jejich funkčních prvků. Uvážíme-li, že výroba senzoru založeného na technologii tlustých vrstev musí být řízena technologickými aspekty vyrobiteľnosti a především následně efektivní reprodukovatelnosti zařízení, je velmi důležité mít na paměti, co je a co již není v praxi realizovatelné. Vlivy viskozity a adheze

tlustovrstvých past nebo vzájemného soutuisku jednotlivých vrstev senzoru jsou hlavními omezujícími faktory při návrhu a realizaci takového typu aplikace. Pokud je to možné, vždy se výrobce snaží s maximálním úsilím využít technologické maximum daného výrobního procesu.

### 7.7.2 Výpočet zvýšení efektivní plochy elektrody

Zmenšování efektivní plochy elektrod velmi významně ovlivňuje jejich citlivost při měření a tím i celkové vlastnosti měřícího systému.

Návrhář tohoto typu aplikací musí tudíž nalézt odpovídající kompromis mezi miniaturizací a požadovanými výstupními vlastnostmi, kterými má senzor disponovat. Cílem je dosáhnout efektu, kdy plocha elektrody je zmenšena, ale beze ztráty žádaných vlastností. Žádaného efektu bude dosaženo, jestliže bude v procesu návrhu senzoru uvažováno trojrozměrně. Zvrásněním popřípadě zvlněním povrchu elektrody je v praxi možné zachovat rozměrové vlastnosti objektu, ale plošně jej zvětšit. V praxi se k tomuto využívají např. tlustovrstvé pasty s vyšší zrnitostí pevných kovových částic nebo s jejich větším průměrem. Na **obr. 7.13** je uveden teoretický výpočet délkového zvýšení plochy elektrody s využitím pasty o vyšší zrnitosti kovových částic.

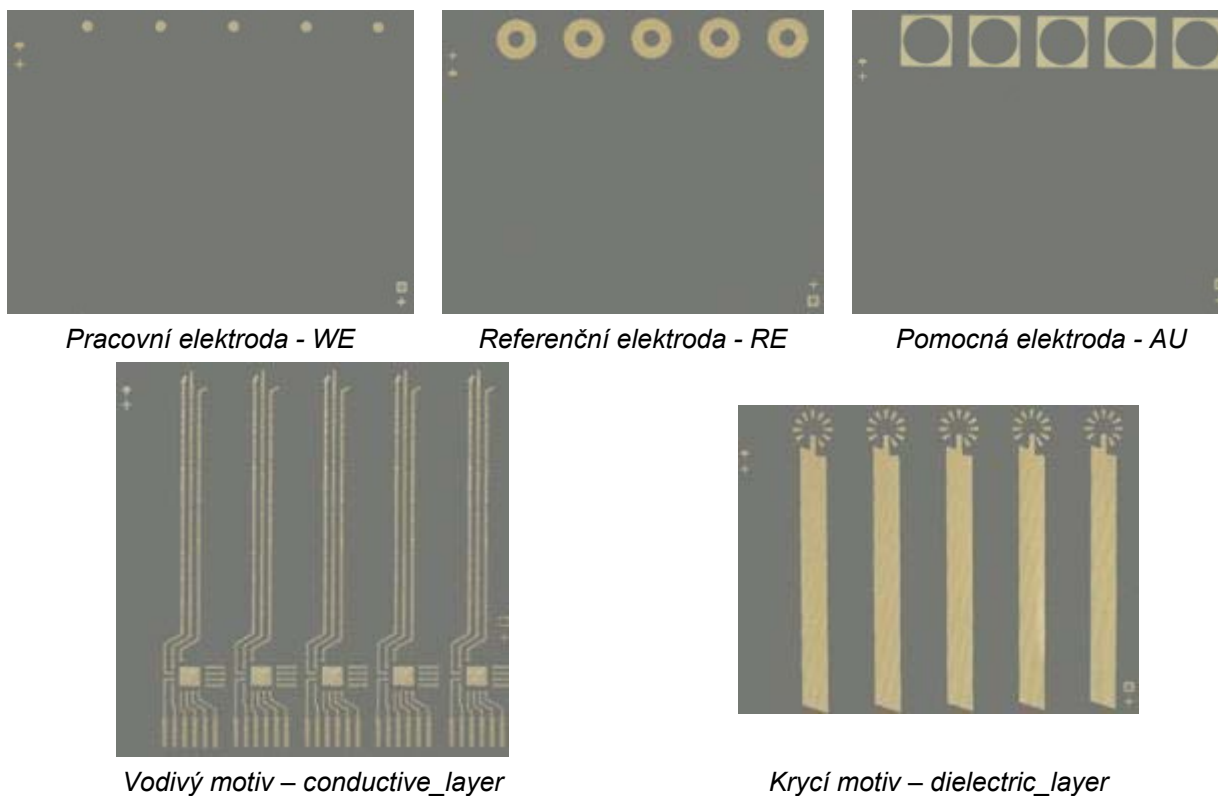


**Obr. 7.13:** Výpočet plošné změny elektrody před a po aplikaci metody zvýšení rozměru elektrody.

**Obr. 7.13** zobrazuje dva boční profily elektrod, které jsou umístěné na korundovém substrátu. V prvním případě je délka profilu elektrody  $l = 40$  mm, v tom druhém je tento rozměr zvětšen o koeficient  $\Delta l$ . Koeficient reprezentuje změnu celkové plochy elektrody v kladných hodnotách, tj. délkové zakřivení plochy.

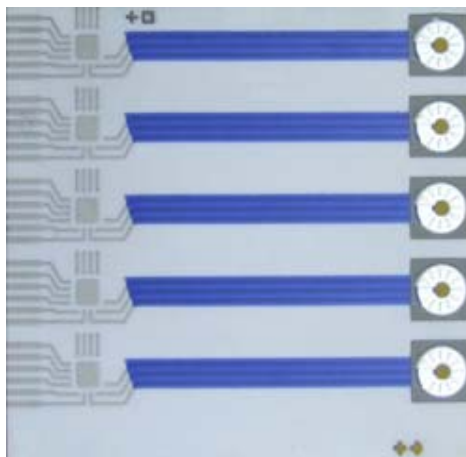
## 7.8 Fotogalerie

V této kapitole budou uvedeny praktické výsledky při postupné realizaci elektrochemického senzoru s integrovaným potenciostatickým systémem. Níže na **obr. 7.14** jsou zobrazeny jednotlivé masky, které byly použity při tvorbě tlustovrstvého senzoru s doporučenou topologií elektrod.



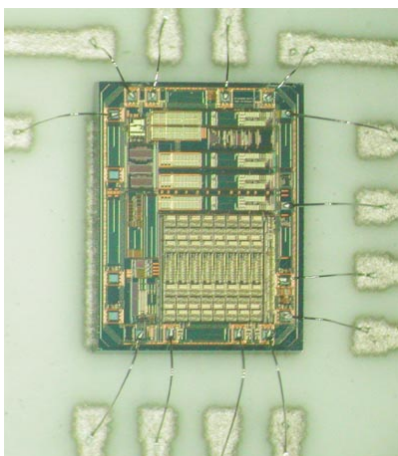
**Obr. 7.14:** Masky, které byly využity k výrobě elektrochemického senzoru.

Na **obr. 7.15** je uvedena jedna série již vypálených tlustovrstvých senzorů na keramickém substrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez nalepeného a nakontaktovaného čipu IMAM.



**Obr. 7.15:** Pohled na substrát tlustvrstevých senzorů.

Na **obr. 7.16** je zobrazen detail již nalepeného a nakontaktovaného čipu IMAM na korundovém substrátu. Kontaktování bylo provedeno metodou ultrazvukového svařování (viz. blíže v kapitole **4.2.1.2 Metoda ultrazvukového kontaktování**).



**Obr. 7.16:** Nakontaktovaný čip IMAM na korundovém substrátu k vodivému motivu senzoru.

Konečný výsledek praktické části diplomové práce je uveden na **obr. 7.17**.



**Obr. 7.17:** Elektrochemický senzor realizovaný technologií tlustých vrstev se zakápnutým čipem IMAM.

## 8 Experimentální část projektu

### 8.1 Úvod do experimentální části

Experimentální část diplomové práce si klade za cíl vytvořit přehledný soubor informací, který bude obsahovat postup a výsledky měření s elektrochemickým senzorem s integrovaným potenciostatickým systémem. Ze získaných dat budou poté vytvořeny grafy, které budou reprezentovat významnost integrace potenciostatického systému na povrch senzoru. Získané voltametrické průběhy by měly sloužit pro vzájemné porovnání s již dříve změřenými voltametrickými průběhy senzorů s totožným elektrodovým systémem a topologií, jejichž vlastnosti jsou měřeny externím potenciostatem.

Vlastnosti elektrochemického senzoru s integrovaným potenciostatickým systémem, který je praktickým výsledkem této diplomové práce, budou měřeny pomocí dvou různých roztoků, viz. níže.

1. Peroxid vodíku –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (je to čirá kapalina, má silné oxidační a redukční vlastnosti. Často se používá jako dezinfekce).
2. Ferro-ferrikyanid draselný –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  v KOH (toxický prvek, jehož účinky na elektrodové systémy jsou degradující).

Peroxid vodíku bude ředěn tzv. pufrům,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (hydrogen fosforečnan draselný). Pufr je nosný roztok s konstantní vodivostí a stabilitou v čase, do něhož je přidávána jistá koncentrace analyzovaného roztoku. Charakteristickou vlastností pufru je, že zvyšuje vodivost, ale elektrodových reakcí se nezúčastňuje.

Měření bude provedeno na třech vzorcích elektrochemických senzorů.

### 8.2 Popis měřící aparatury

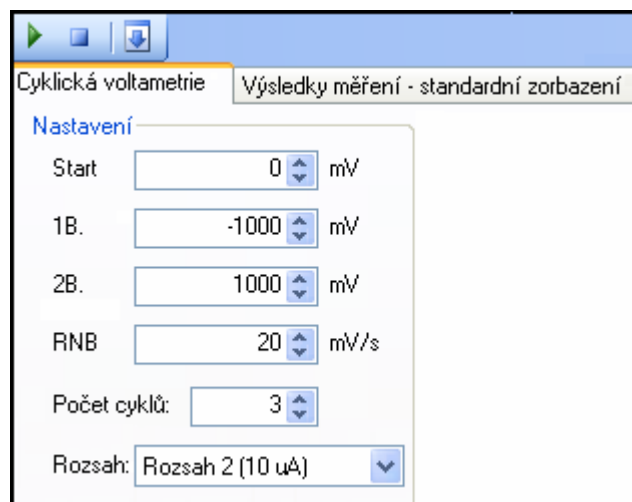
Senzory budou měřeny metodou cyklické voltametrie pomocí níže uvedené měřící aparatury.

1. Tlustovrstvý senzor s nakontaktovaným polovodičovým čipem IMAM, který představuje integrovaný potenciostatický systém, viz. **obr. 7.17**.
2. Měřící přípravek, který je uveden na **obr. 8.1**.
3. Počítačový software, viz. **obr. 8.2**, určený pro voltametrická měření. Měřící rozsah senzoru je odstupňován čtyřmi možnými hodnotami detekovaného proudu:

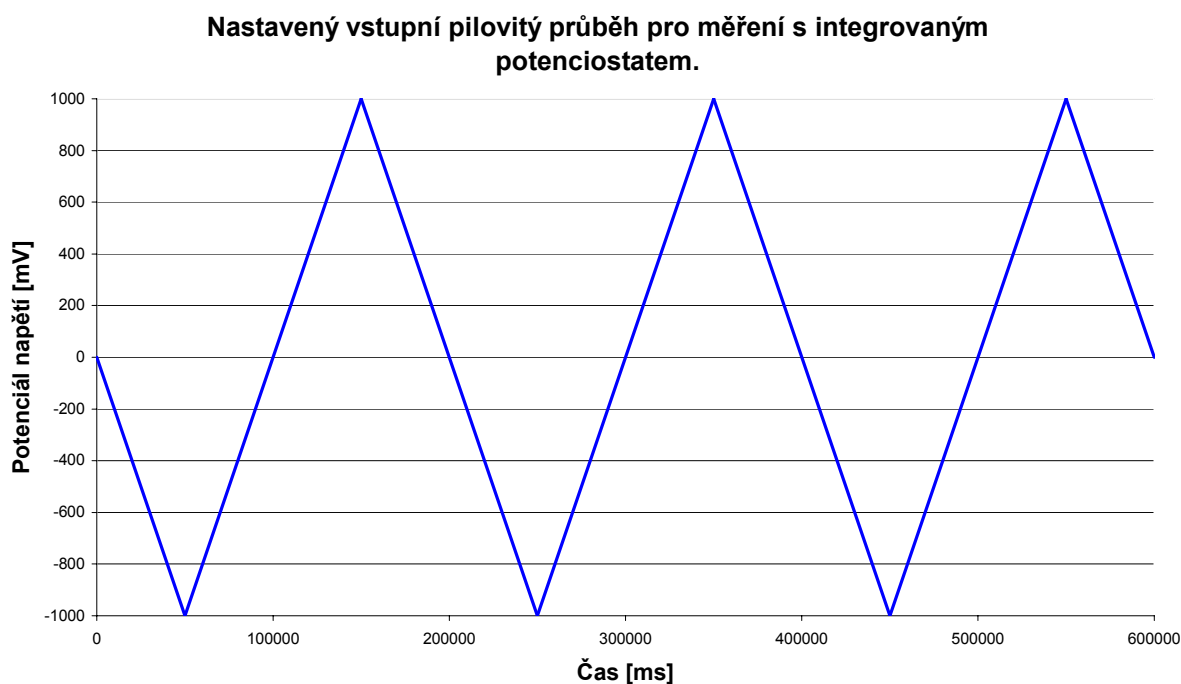
- Rozsah 1: 1 mA.
  - Rozsah 2: 100  $\mu$ A.
  - Rozsah 3: 10  $\mu$ A.
  - Rozsah 4: 1  $\mu$ A.
4. Datový kabel: USB typ A – USB typ Mini-B, k propojení měřícího přípravku a počítače.
  5. Konektor ke kontaktní části senzoru, viz. blíže v Příloze č. 1 diplomové práce.
  6. Kabel k propojení měřícího přípravku a konektoru senzoru.



**Obr. 8.1:** Měřící přípravek použitý k propojení elektrochemického senzoru s integrovaným potenciostatem a počítačového softwaru, který je určen pro voltametrická měření.






**Obr. 8.2:** Grafické rozhraní softwaru určeného pro voltametrická měření.



**Obr. 8.3:** Vstupní pilovitý signál.

Průběh výše uvedeného pilovitého signálu, viz. **obr. 8.3**, odpovídá vstupnímu nastavení softwaru, jehož grafické uživatelské rozhraní (dále GUI – Graphic User Interface) je uvedeno na **obr. 8.2**. Parametry uvedeného průběhu jsou blíže vysvětleny v **tab. 8.1** a odpovídají nastavení GUI.

**Tab. 8.1:** Funkční popis GUI.

Parametr:	Vysvětlení:
Start	Výchozí bod měření.
1B	Těmito parametry je určen interval potenciálu napětí, ve kterém měříme proudovou odezvu elektrodového systému.
2B	
RNB	Doba náběhu. Tento parametr určuje rychlost, jakou je měření provedeno.
Počet cyklů	Hodnota počtu period pilovitého signálu.
Rozsah	Nastavení měřicího rozsahu.
	Tlačítko „Start“ měření.
	Tlačítko „Stop“ měření.
	Tlačítko pro implementaci měřicího nastavení.

## 8.3 Experimentální měření proudové odezvy elektrochemického senzoru

### 8.3.1 Měření proudové odezvy senzoru s peroxidem vodíku

#### 8.3.1.1 Metodika měření

Měření proudové odezvy elektrodového systému senzoru s roztokem peroxidu vodíku bude provedeno tímto postupem. Do roztoku  $K_2 HPO_4$  (hydrogen fosforečnan draselný), tzv. pufr, jehož počáteční objem je  $V_1 = 10\text{ml}$ , budou postupně přidávány vždy tři po sobě jdoucí přídatky peroxidu vodíku o stejné molární koncentraci a objemu  $V_2 = 10 \mu\text{l}$ . Takto budou provedena tři měření a získány tři průběhy proudové odezvy elektrodového systému. Poté koncentraci zvýšíme o jednu dekádu a měření je opakováno. Nastavení měřícího softwaru je uvedeno v **tab. 8.2**. Jednotlivé koncentrace jsou uvedeny v **tab. 8.3**.

**Tab. 8.2:** Nastavení GUI pro měření proudové odezvy senzoru s peroxidem vodíku.

Parametr:	Hodnota:
Start	0
U = ( 1B ; 2B )	( -1000 mV ; +1000 mV )
RNB	20 mV/s
Počet cyklů	3
Rozsah	10 $\mu\text{A}$

**Tab. 8.3:** Hodnoty přidávaných koncentrací peroxidu vodíku.

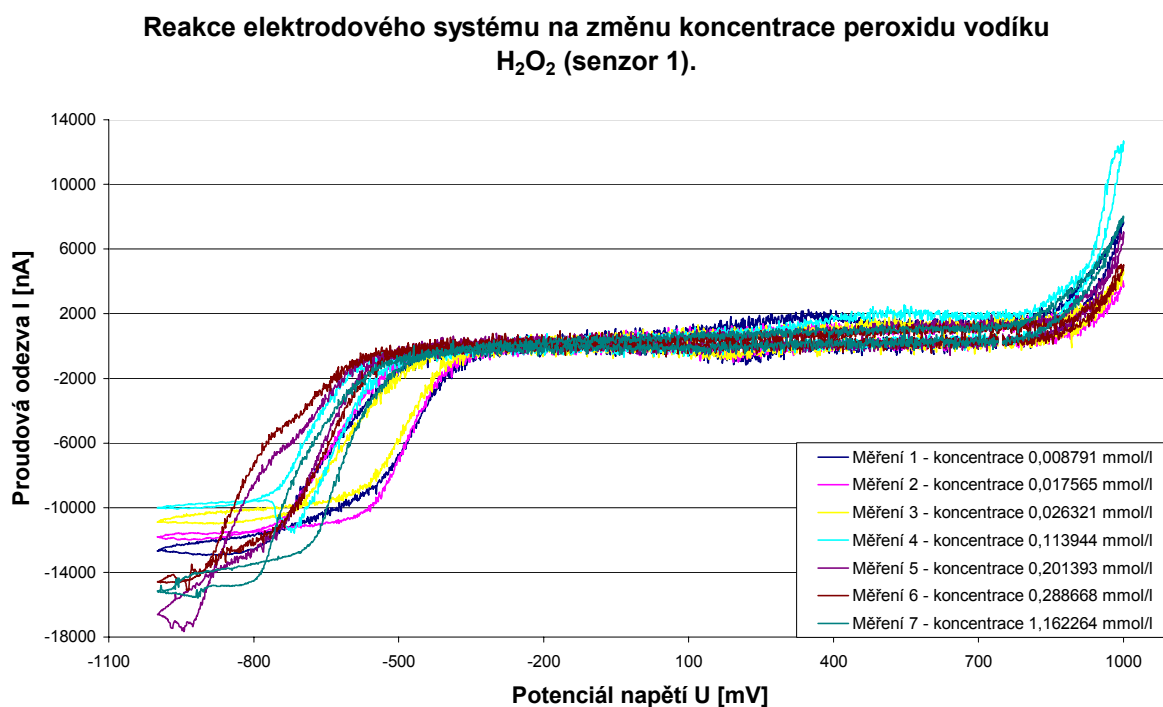
Objem:		Koncentrace:	
Vzorek [ml]	Kádinka [ml]	Vzorek [mmol/l]	Kádinka [mmol/l]
0,01	10,01	8,8	0,008791
0,01	10,02	8,8	0,017565
0,01	10,03	8,8	0,026321
0,01	10,04	88	0,113944
0,01	10,05	88	0,201393
0,01	10,06	88	0,288668
0,01	10,07	880	1,162264
0,01	10,08	880	2,034127
0,01	10,09	880	2,904262

### 8.3.1.2 Výsledky měření senzoru

#### Vyhodnocení měřících vlastností senzoru 1:

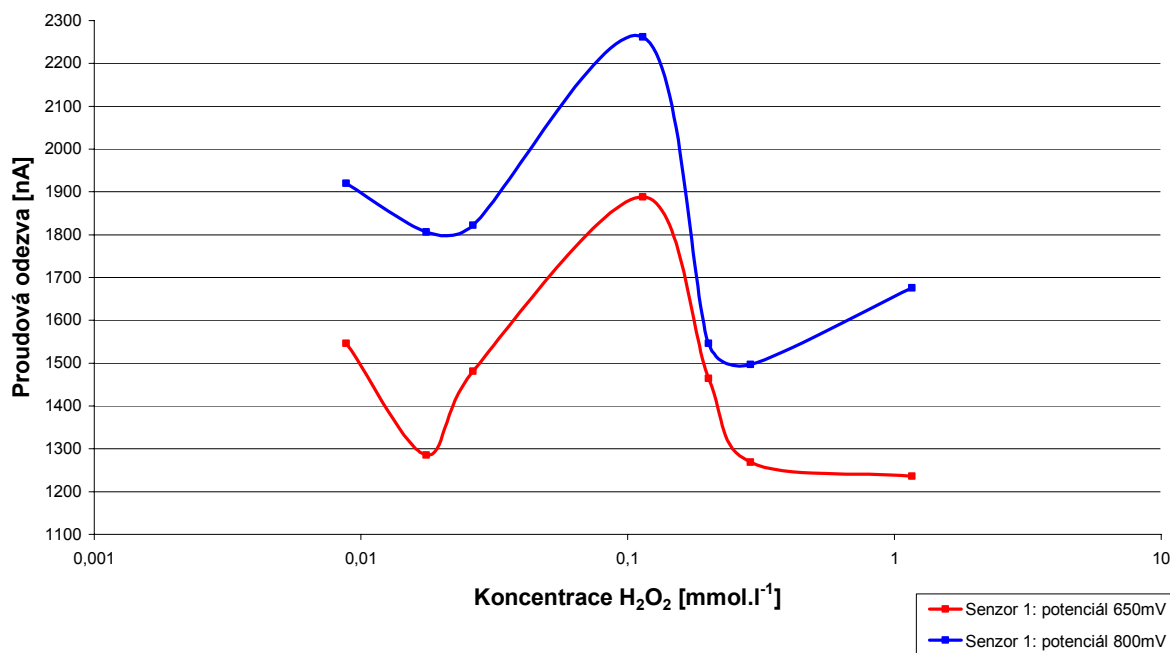
Z **obr. 8.4** je patrné, že měřící vlastnosti tohoto vzorku senzoru jsou minimální. Senzor je pravděpodobně nefunkční, což dokládají i velikosti proudových odezev a především zobrazené kalibrační křivky v **obr. 8.5**. Nefunkčnost senzoru je nejspíše způsobena chybným kontaktováním čipu nebo utržením jednoho z nakontaktovaných drátků. Další možností proč senzor nedetekuje správnou úroveň proudové odezvy může být špatně zvolený postup při zakápnutí čipu nevodivým lepidlem, tj. hmotnost lepidla mohla způsobit utržení nakontaktovaného drátku.

Uvedený výsledek měření (viz. **obr. 8.4**) je, vzhledem k jeho praktické nepoužitelnosti, pouze informativní. Důvodem je, že senzor vykazuje na svém výstupu velmi malou hodnotu proudové odezvy, což je pro praktické aplikace nepoužitelné.



**Obr. 8.4:** Výstupní proudová odezva senzoru 1.

**Kalibrační křivky senzoru 1 pro potenciál  $U = 650\text{mV}$  a  $U = 800\text{mV}$ .**



**Obr. 8.5:** Kalibrační křivky senzoru 1.

### Vyhodnocení měřících vlastností senzoru 2:

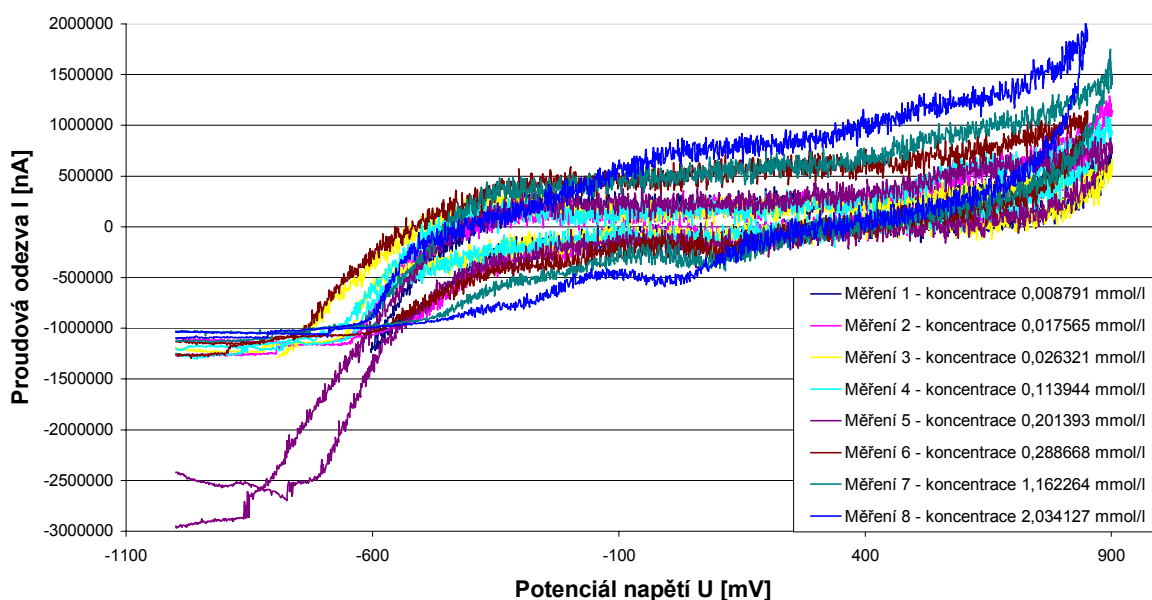
Naměřené výsledky se senzorem 2 lze považovat za správné. Při pohledu na kalibrační křivky na **obr. 8.7** je zřetelně vidět stoupající úroveň proudové odezvy senzoru při zvyšování koncentrace peroxidu vodíku v analytu. Přestože nejsou obě křivky v celém svém průběhu lineární, lze považovat tyto průběhy za referenční a srovnání schopné s průběhy, které byly získány měřením s externím potenciostatem. Počáteční nelinearitu křivek lze přisuzovat zvolené kapkové metodě měření (tj. manuální rozprostření analytu po ploše elektrod). Kapková metoda není sice tou nejspolehlivější metodou měření proudové odezvy, ale vzhledem k nedostatečnému dimenzování proudových rozsahů integrovaného potenciostatu, bylo nutné na elektrodový systém nanášet pouze malá množství analytu. Pokud byl elektrodový systém senzoru ponořen do analytu, pak detekované proudy vysoce přesáhly proudový rozsah integrovaného potenciostatu a došlo k jeho rozkmitání a tudíž k znehodnocení celého měření.

Z **obr. 8.6** je názorně vidět závislost změny koncentrace peroxidu vodíku v měřeném roztoku na velikosti proudové odezvy senzoru. Tento typ průběhů byl očekáván i v případě senzoru 1. Kalibrační křivky vynesené v **obr. 8.6** jsou realizovány pro dva napětěvé

potenciály, tj.  $U_1 = 650 \text{ mV}$  a  $U_2 = 800 \text{ mV}$ . Důvodem je sledovaná největší proudová změna detekovaného signálu.

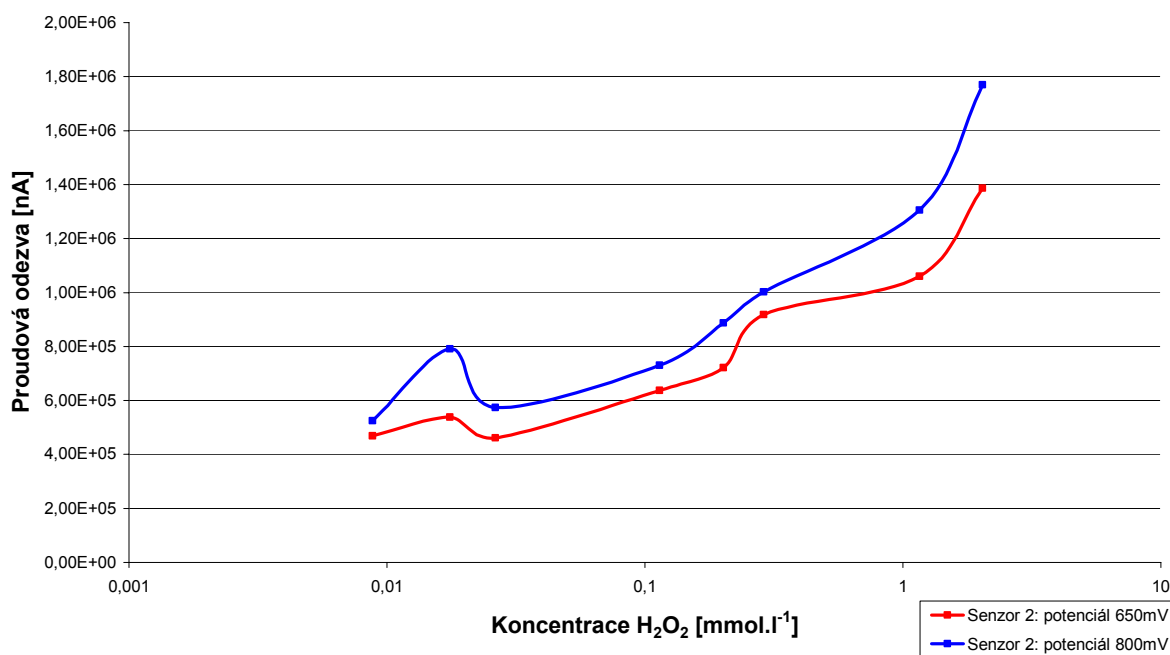
Po zahájení měření senzoru 3 bylo bohužel zjištěno, že je tento vzorek celkově nefunkční. Příčina závady nebyla sice odhalena, ale nefunkčnost senzoru, kdy byla na výstupu snímána pouze nulová proudová odezva s výrazným šumem, byla zřetelná. Z tohoto bylo usouzeno, že nejpravděpodobnější příčinou závady je vadně vyrobený polovodičový čip nebo jeho kontaktování k substrátu senzoru. V dalších měřeních je pokračováno pouze se dvěma vzorky senzoru, tj. senzor 1 a 2.

### Reakce elektrodového systému na změnu koncentrace peroxidu vodíku $\text{H}_2\text{O}_2$ (senzor 2).



**Obr. 8.6:** Výstupní proudová odezva senzoru 2.

**Kalibrační křivky senzoru 2 pro potenciál  $U = 650\text{mV}$  a  $U = 800\text{mV}$ .**



**Obr. 8.7:** Kalibrační křivky senzoru 2.

### **8.3.2 Měření proudové odezvy senzoru s ferro-ferrikyanidem draselným**

#### **8.3.2.1 Metodika měření**

Metodika měření proudové odezvy senzorů při použití roztoku ferro-ferrikyanidu draselného (dále FFK) je následující. Jako nosný roztok, pufr, je opět použit  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (hydrogen fosforečnan draselný), jehož počáteční objem je  $V_1 = 10\text{ ml}$  a do něj je přidán objem  $V_2 = 1\text{ ml}$  roztoku FFK ( $10\text{ mmol.l}^{-1}\text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a  $10\text{ mmol.l}^{-1}\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  v  $40\text{ mmol.l}^{-1}\text{ KOH}$ ). Roztok bude tímto postupem naředěn v poměru 1:10. Naředění bude provedeno z důvodu snížení koncentrace FFK a tím snížení hodnoty proudové odezvy, jež je detekována elektrodami a odpovídá měřicímu rozsahu integrovaného potenciostatu.

Na počátku měření je namíchán výše uvedený analyt a poté je používán po celou dobu měření beze změny jeho koncentrace. Podstatou měření proudové odezvy senzoru na FFK není změna jeho koncentrace, jako tomu bylo u měření s peroxidem vodíku, ale sledování změny proudové odezvy na změně rychlosti náběhu (dále RNB). Parametr RNB bude rozmítán v rozsahu, který je uveden níže.

1.  $RNB_1 = 5 \text{ mV/s}$ ,
2.  $RNB_2 = 10 \text{ mV/s}$ ,
3.  $RNB_3 = 20 \text{ mV/s}$ ,
4.  $RNB_4 = 50 \text{ mV/s}$ ,
5.  $RNB_5 = 100 \text{ mV/s}$ .

Nižší hodnoty RNB nebyly možné použít z důvodu odpařování FFK. Časová konstanta měření je v tomto případě velmi vysoká a v průběhu měření proudové odezvy dojde k jeho odpaření.

Vyšší hodnoty RNB nebyly použity kvůli příliš vysoké rychlosti měření. Vzhledem k použití kapkové metody nebylo možné tak rychle rozprostřít analyt po celé ploše elektrodového systému a efektivně zachytit průběhy všech tří cyklů měření.

Nastavení GUI pro tento typ měření je uvedeno níže, viz. **tab. 8.4**.

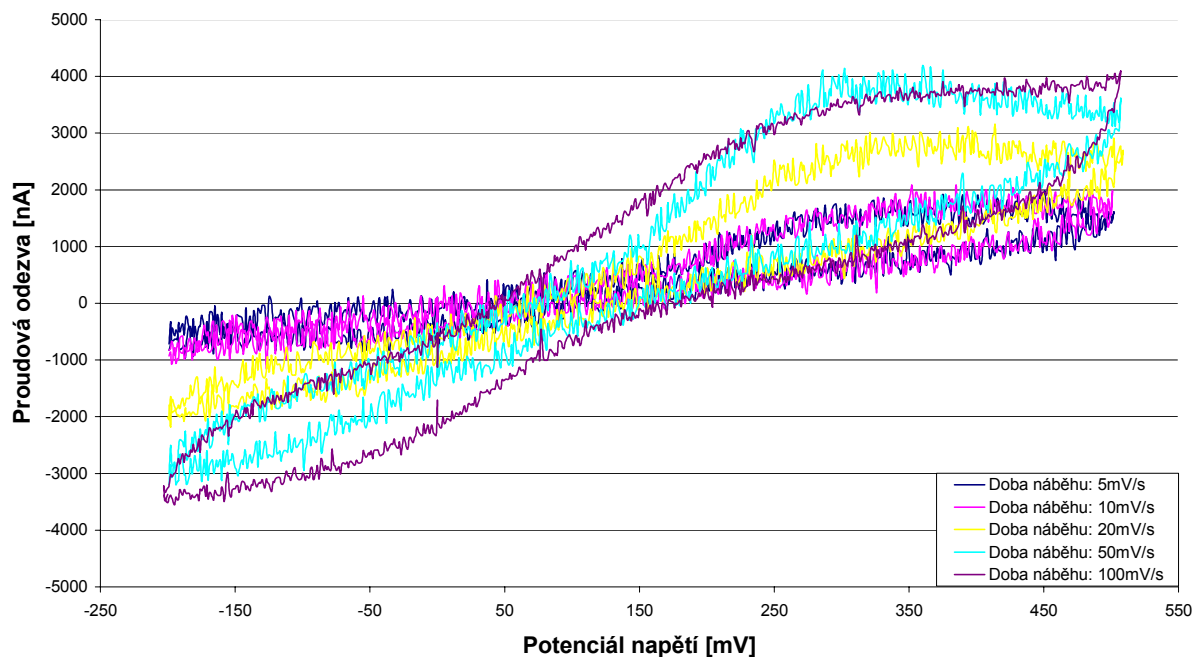
**Tab. 8.4:** Nastavení GUI pro měření proudové odezvy senzoru s FFK.

Parametr:	Hodnota:
Start	0
U = ( 1B ; 2B )	( -200 mV ; +500 mV )
RNB	5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100mV/s
Počet cyklů	3
Rozsah	10 $\mu\text{A}$

### 8.3.2.2 Výsledky měření senzoru

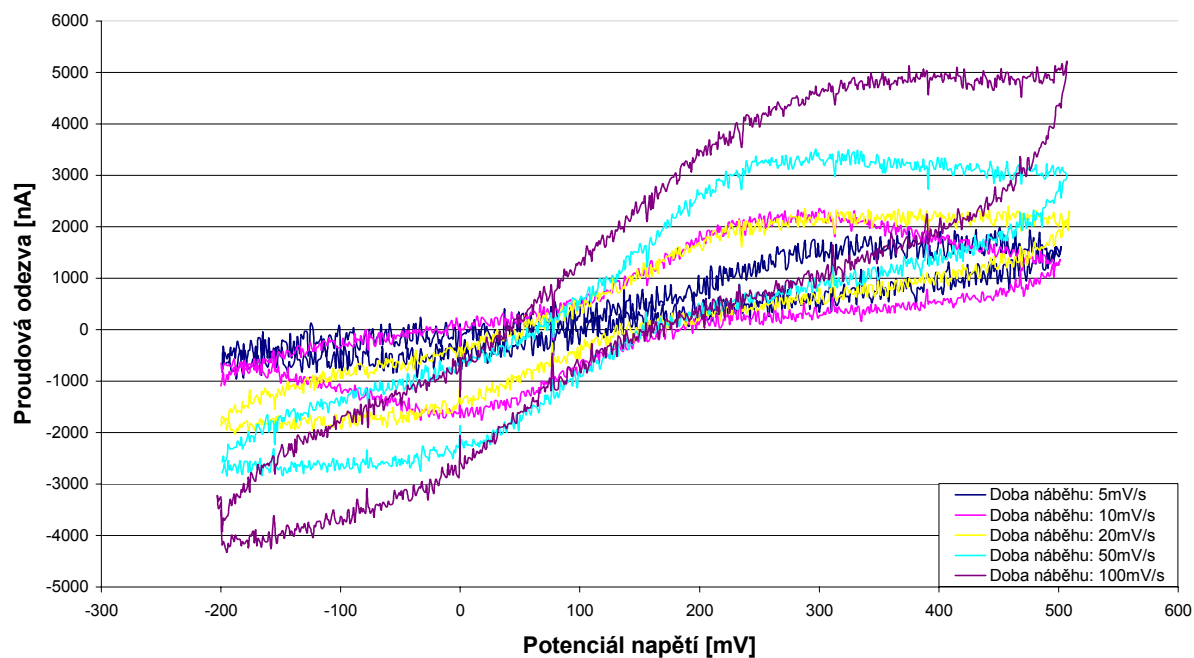
Výsledky měření proudových odezev u obou senzorů vyšly velmi dobře. Na **obr. 8.8** a **obr. 8.9** je názorně vidět přibližně lineární závislost velikosti proudové odezvy na změně parametru RNB, tj. při postupném nárůstu doby náběhu se zvyšuje i hodnota proudové odezvy senzoru. Důležitým aspektem tohoto měření je i detekovaný proudový rozsah, který je u obou vzorků řádově stejný.

### Závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu u senzoru 1.



*Obr. 8.8: Grafická závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu – senzor 1.*

### Závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu u senzoru 2.



*Obr. 8.9: Grafická závislost velikosti proudové odezvy na změně doby náběhu – senzor 2.*

## 9 Závěr

Cílem diplomové práce s názvem Návrh elektrochemických senzorů s integrovaným potenciostatickým systémem bylo vytvořit návrh elektrochemického senzoru (viz. blíže sedmá kapitola) založeného na technologii tlustých vrstev. Dále jej realizovat a využít již existujícího aplikačně specifického čipu IMAM k měření proudové odezvy senzoru.

Návrh elektrochemického senzoru byl vytvořen pomocí sofistikovaného softwaru AutoCAD 2007 od společnosti Autodesk, jehož parametry jsou blíže popsány v šesté kapitole. Senzor, jehož topologie byla optimalizována pro pozdější implementaci integrovaného potenciostatu, byl navrhován v několika funkčních hladinách. Tyto hladiny později posloužily jako vzorové matrice pro výrobu tlustovrstvých sít, přes které byly jednotlivé vrstvy tisknuty na korundový substrát  $Al_2O_3$ .

Technologie tlustých vrstev je považována za velmi perspektivní technologii výroby senzorických aplikací, jejíž využití lze nalézt i v oboru elektrochemie. Důvodem je jednoduchý, ekonomicky dostupný a především nevakuový způsob tvorby tlustých vrstev s různou funkcí a jejich snadná integrace do elektronických systémů. Problematika technologie tlustých vrstev je řešena ve třetí kapitole této práce. Je zde detailně popsán technologický proces výroby a následného výpalu tlustovrstvé aplikace společně se všemi technickými aspekty procesu nanášení tlustých vrstev metodou sítotisku a vlastnostmi materiálů, které byly využity k její praktické realizaci.

Po dokončení výroby senzoru bylo nutné implementovat na povrch senzoru čip IMAM, jehož bližší popis lze nalézt v páté kapitole. Již při návrhu senzoru byla definována plocha, kam bude obvod umístěn. Na stanovenou plošku byl nejprve obvod nalepen speciálním nevodivým lepidlem a poté kontaktován metodou ultrazvukového svařování (viz. čtvrtá kapitola). V průběhu příprav procesu kontaktování čipu bylo však zjištěno, že vlivem špatného uskladnění došlo vlivem vzdušné vlhkosti k vytvoření silné oxidové vrstvy na jeho povrchu. Z tohoto důvodu bylo nemožné nakontaktovat plošky hliníkovými drátky na povrchu čipu. Vrstvu oxidu je možné odstranit pomocí ultrazvuku, který rozkmitává ozařované médium sice v malé amplitudě, ale při velkém zrychlení. Jelikož byl oxid poměrně velké tloušťky a vzhledem k sekundárním účinkům ultrazvuku (tepelné zahřívání, změna struktury a deformace média) nebylo možné použít tuto metodu v plném rozsahu. Čip byl tedy vložen do tlustovrstvé průběžné pece, která byla vyhřáta na teplotu  $\vartheta = 100\text{ °C}$  po dobu

přibližně 10 minut. I nyní byl čip velmi těžko kontaktovatelný vzhledem ke zbytkové vrstvě oxidu.

Po kompletním dokončení sady vzorků elektrochemických senzorů byly tři vybrané vzorky testovány metodou cyklické voltametrie (teoreticky zpracováno v druhé kapitole). Hodnoty proudových odezev senzorů byly otestovány ve dvou různých roztocích, tj. peroxidu vodíku a ferro-ferrikyanidu draselném. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v osmé kapitole této práce. Měření proudové odezvy bylo plánováno i s roztokem chloridu kademnatého. Kvůli složitosti měření a nedostatku času nebylo provedeno. Měření s tímto roztokem je však v budoucnu plánováno.

Po zahájení měření se sadou senzorů bylo zjištěno, že vzorek označený pořadovým číslem 3, nefunguje. Příčina závady nebyla sice odhalena, ale nefunkčnost senzoru, byla prokázána provedeným měřením, kdy byla na výstupu detekována pouze nulová hodnota proudové odezvy. Nejpravděpodobnější příčinou nefunkčnosti vzorku bude buď vadně vyrobený čip, nebo špatně nakontaktovaný drátek k plošce čipu nebo vodivé cestě senzoru.

Významnost integrace potenciostatického systému dokazují provedená voltametrická měření. Hodnoty proudových odezev, jež byly změřeny senzorem 2, dokazují, že integrace potenciostatického systému ve formě polovodičového čipu, umístěného na povrchu senzoru, má budoucnost a své opodstatnění. Mobilita a okamžitá možnost měření v terénu je neocenitelnou vlastností každé vyvíjející se aplikace. Cílem projektu je nalézt optimální spojení elektrochemických senzorů, jež jsou schopny detekovat malé proudy v analytu, a potenciostatických systémů, které je budou zpracovávat. Potenciostat ve formě polovodičového čipu ve spojení s elektrochemickým senzorem je aplikací novou a blíže neprozkoumanou. Ovšem potenciál takového spojení je vysoký.

V průběhu realizace senzorické aplikace s integrovaným potenciostatickým systémem a měření proudových odezev zmiňovaných senzorů byly zjištěny následující okolnosti, které by po optimalizaci vedly k výraznému zvýšení reprodukovatelnosti a přesnosti měření. Návrhy pro zmíněné optimalizace jsou uvedené níže.

1. Zvýšením proudového rozsahu čipu IMAM by bylo dosaženo větší reprodukovatelnosti měření. Vzhledem k tomu, že elektrodový systém senzoru nemohl být ponořen do analytu, jelikož elektrodami detekované proudy dalece přesahovaly bezpečný měřicí rozsah a způsobovaly rozkmitávání čipu IMAM a tudíž znehodnocování měření, musela být použita nepříliš prozkoumaná kapková metoda nanášení analytu na elektrody.

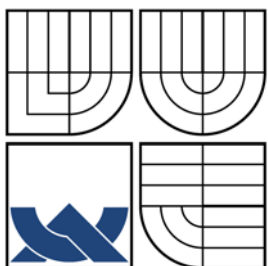
Kapková metoda nanášení analytu na elektrody mohla být zdrojem určité chyby měření a mohla způsobovat nižší linearitu měřených křivek.

2. Zvětšení rozměrů kontaktovacích plošek na čipu pro zlepšení kontaktování přívodních drátků.

## Použitá literatura

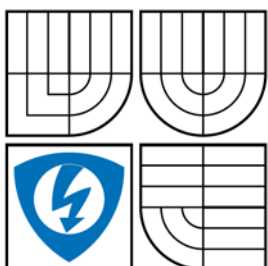
- [1] ŠTEFFAN, Pavel. *Optimalizace mikroelektronických obvodů pro inteligentní mikrosystémy : zkrácená verze PHD Thesis*. [cit. 2007-11-08], 2006.
- [2] VRBA, R., ŠTEFFAN, P., HÁZE, J., FUJCIK, L., SKOČDOPOLE, M., PROKOP, R. *IMAM Inteligentní mikrosenzory a mikrosystémy pro měření, regulaci a životní prostředí*. GA ČR. Brno, Praha: GAČR, 2004. s. 1-55.
- [3] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : VSCHT [online]. [cit. 2006-12-26]. Dostupné z WWW: [http://www.vscht.cz/kat/download/lab07\\_cyklovoltametrie.pdf](http://www.vscht.cz/kat/download/lab07_cyklovoltametrie.pdf).
- [4] ADÁMEK, Martin. *OPTIMALIZACE VLASTNOSTÍ CHEMICKÝCH TLUSTOVRSTVÝCH SENZORŮ : PHD Thesis*, s. 36-47. [cit. 2007-05-06].
- [5] ROWAN Design, Biochemical Web : Biochemical Web [online]. c2002-2006 [cit. 2006-12-30].  
Dostupné z WWW: <http://sweb.cz/biochemie/x/metody/elektroforeza.htm#fSDS>.
- [6] STARÝ, Jiří. *Plošné spoje a povrchová montáž*. 1.vyd. Brno: VUTIUM, 2003.
- [7] Szendiuch, Ivan. *Mikroelektronika a technologie součástek – Laboratorní cvičení*. 1.vyd. Brno: VUTIUM, 2003.
- [8] ADÁMEK, Martin; HUBÁLEK, Jaromír. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy*. 1.vyd. Brno: VUTIUM, 2004.
- [9] ESL Electrosience – Thick film materials and ceramic tapes: ESL [online]. [cit. 2007-11-27].  
Dostupné z WWW: <http://www.electrosience.com/>.
- [10] MICHLÍČEK, P. *Pouzdrění polovodičových čipů*. Brno, 2007. [cit. 2007-04-26].  
Dostupné z WWW: <http://www.valachnet.cz/michlicekp/mvsk//prednes/08.html>.
- [11] MACH, L. *Metody kontaktování čipů*. [cit. 2007-04-26]. Dostupné z WWW: <http://martin.feld.cvut.cz/~mach/vyuka/X13MTV/Kontaktovani%20cipu.pdf>.
- [12] The Free Dictionary – Computer Desktop Encyklopedia: Flip Chip [online]. [cit. 2007-11-05]. Dostupné z WWW: <http://www.tt-hardware.com/modules.php?name=News&file=article&sid=3493&mode=&order=0&thold>.
- [13] Ruprecht – Karls – Universität Heidelberg – Physikalisches Institut [online]. [cit. 2007-11-08].  
Dostupné z WWW: <http://www.physi.uni-heidelberg.de/physi/ceres/photos/asic-preamp.jpg>.

- [14] ASIC Centrum : asicentrum [online]. c2000-2007 [cit. 2007-04-27].  
Dostupné z WWW: [http://www.asicentrum.cz/cz\\_01\\_04\\_01\\_08.php](http://www.asicentrum.cz/cz_01_04_01_08.php).  
Dostupné z WWW: [http://www.asicentrum.cz/cz\\_01\\_01.php](http://www.asicentrum.cz/cz_01_01.php).
- [15] MICHLÍČEK, P. *Pouzdření polovodičových čipů*. Brno, 2007. [cit. 2007-04-26].  
Dostupné z WWW: <http://www.valachnet.cz/michlicekp/mvsk//prednes/07.html#1>.
- [16] ŠTEFFAN, Pavel. *IMAM CHIP : katalogový list*. [cit. 2007-11-23]. Brno, 2007.
- [17] ŠTEFFAN, P., VRBA, R. Potenciostat for Electrochemistry Microsensors. In *Proceedings of 9th Conference and Competition Student EEICT 2003*. Brno: Ing. Zdeněk Novotný CSc., 2003. s. 148-150. ISBN: 80-214-2377-3.
- [18] Cadence Design Systems : The Virtuoso custom design platform [online]. [cit. 2008-01-08].  
Dostupné z WWW: [http://www.cadence.com/products/custom\\_ic/index.aspx?lid=cic](http://www.cadence.com/products/custom_ic/index.aspx?lid=cic).
- [19] XANADU – computer technology : XANADU [online]. c2000-2006 [cit. 2006-12-29].  
Dostupné z WWW: <http://www.xanadu.cz/autocad-stars-1-verze.asp>.
- [20] ADÁMEK, Martin; PRÁŠEK, Jan. *3-D Electrodes Design for Thick-film Sensors*. *Electronics*, 2007, roč. 16, č. 4, s. 153-158. ISSN: 1313-1842. Dostupné z WWW: [http://ecad.tu-sofia.bg/et/2007/ET2007%20Book4/Technologies%20in%20Electronics/153-Paper-M\\_Adamek2.pdf](http://ecad.tu-sofia.bg/et/2007/ET2007%20Book4/Technologies%20in%20Electronics/153-Paper-M_Adamek2.pdf).
- [21] RS Alfatronic : 6way, r-a, FFC, thru-hole connector, 1.25 mm [online]. [cit. 2007-11-11]. Dostupné z WWW: <http://www.rsczech.com/cgi-bin/bv/rswww/home.do?returningUser=N&cacheID=cznetscape>.



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELEKCTRONICS

## **PŘÍLOHY**

# **NÁVRH ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ S INTEGROVANÝM POTENCIOSTATICKÝM SYSTÉMEM**

THE DESIGN OF ELECTROCHEMICAL SENSOR WITH INTEGRATED POTENTIOSTAT CHIP

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**  
MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**Bc. MARTIN UHLÁR**

**VEDOUcí PRÁCE**  
SUPERVISOR

**Ing. MARTIN ADÁMEK, Ph.D.**

BRNO 2007

# Příloha 1

## 1 Konektor senzoru

### 1.1 Teoretický úvod

Konektor senzoru představuje kompaktní a spolehlivé rozhraní, které zajišťuje vzájemné propojení mezi senzorem a zařízením detekující výstupní fyzikální veličiny měřené elektrodami senzoru. K jeho hlavním přednostem patří jednoduchá instalace a vytvoření pevné vazby mezi konektorem a senzorem.

### 1.2 Specifikace konektoru

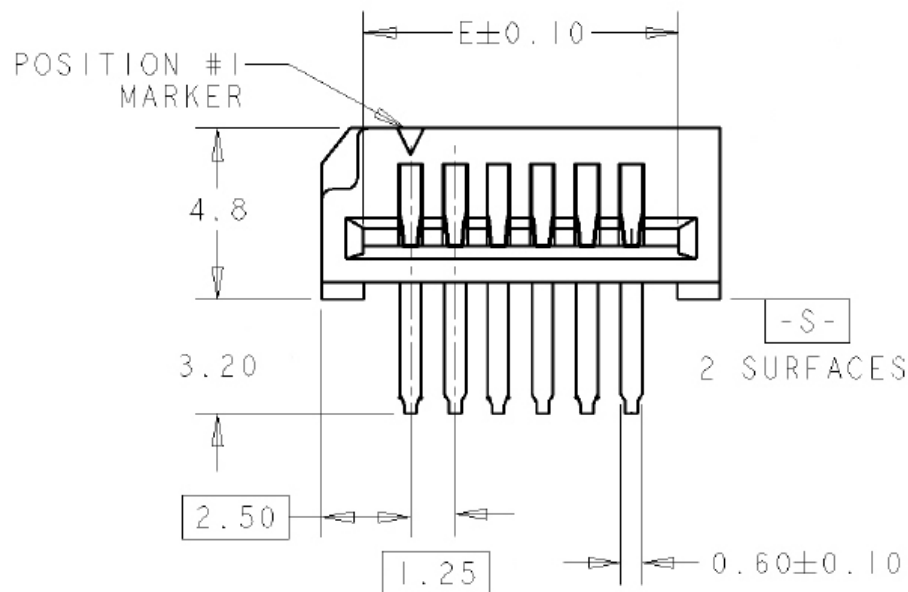
**Tab. 1.1:** Atributy konektoru.

<b>Connector, Multipole, FFC, 1.25 mm pitch, thru-hole, right-angle, 6way</b>	
Multipole connector:	<i>Signální konektor je vícepólový, tzv. vícenásobný konektor.</i>
FFC:	<i>FFC kontakt je typ kontaktu pro pružný páskový vývod (Flexible – Flat – Cable)</i>
1,25 mm pitch:	<i>Rozteč „střed – střed“ dvou pinů.</i>
Thru-hole:	<i>Výstupní piny jsou určeny pro průchozí technologie (THT = thru – hole - technology).</i>
Right angle:	<i>Parametr definující pravý úhel mezi konektorem a jeho výstupními vývody.</i>
6way:	<i>Počet pinů konektoru je 6.</i>
Materiál kontaktu:	<i>Fosfor a bronz.</i>
Povrchová úprava:	<i>Bezolovnatá povrchová úprava</i>

**Tab. 1.2:** Technická specifikace konektoru.

Proudová zatížitelnost:	$I = 1A$
Napěťová zatížitelnost	$U = 200V$
Ohmický odpor kontaktu:	$R_{MAX} = 200m\Omega$
Rozsah pracovních teplot:	$\vartheta = (-20 ; +85) \text{ }^{\circ}\text{C}$

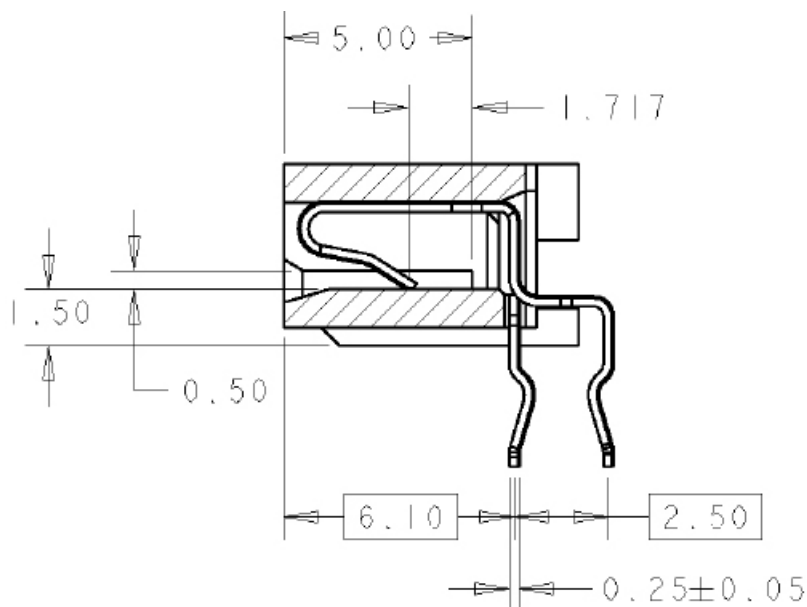
### 1.3 Design a popis konektoru



**Obr. 1.1:** Design konektoru vytvořený v softwaru AutoCAD, čelní pohled, [21].

**Funkční popis kótovacího stylu (popis je proveden zprava proti směru hodin), viz. obr. 1.1:**

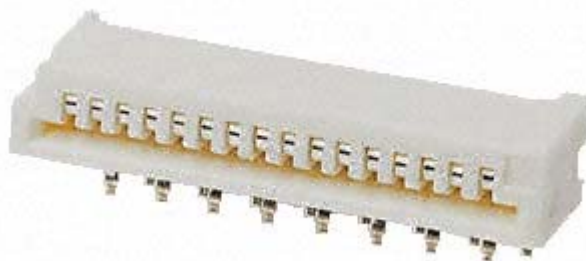
- Kóta “S”: na povrchu konektoru je vytvořena povrchová úprava ze dvou funkčních prvků, tj. fosfor a bronz.
- Kóta “ $E \pm 0,10$ ”: šířka vstupu konektoru pro substrát senzoru podle kóty E s tolerancí  $\pm 0,10$  mm je 8,90 mm.
- Position marker: poziční značka.
- Kóta 4,8: celková výška těla konektoru je 4,8 mm.
- Kóta 3,20: délka vývodu pinu od těla konektoru je 3,20 mm.
- Kóta 2,50: vzdálenost koncové části těla konektoru od středu krajního vývodu je 2,50 mm.
- Kóta 1,25: rozteč “střed – střed” dvou sousedních pinů je 1,25 mm.
- Kóta  $0,60 \pm 0,10$ : šířka pinu je 0,60 mm s tolerancí 0,10 mm.
- Vypočtená vzdálenost dvou sousedních pinů od jejich vzájemných nejbližších krajů je 0,65 mm.
- Vypočtená vzdálenost konce konektivní části konektoru pro substrát senzoru a krajní strany koncového vývodu konektoru je 1,025 mm.
- Celková rozteč 6 pinů “střed - střed” je 6,25 mm.
- Celková délka těla konektoru je 11,25 mm.



**Obr. 1.2:** Design konektoru vytvořený v softwaru AutoCAD, boční pohled, [21].

**Funkční popis kótovacího stylu (popis je proveden zleva ve směru hodin), viz. obr. 1.2:**

- Kóta 1,50: vzdálenost mezi spodní částí těla konektoru a spodní částí vstupu konektoru pro substrát senzoru je 1,50 mm.
- Kóta 0,50: výška vstupu konektoru pro korundový substrát senzoru je 0,50 mm.
- Kóta 6,10: vzdálenost mezi koncovou částí těla konektoru a krajní částí vývodu je 6,10 mm při bočním pohledu.
- Kóta  $0,25 \pm 0,05$ : šířka vývodu je 0,25 mm s tolerancí 0,05 mm.
- Kóta 2,50: rozteč mezi dvěma vývody “střed – střed” je 2,50 mm.
- Kóta 5,00: celková hloubka zanoření substrátu do těla konektoru je 5,00 mm.
- Kóta 1,717: vzdálenost mezi koncovou částí zanoření substrátu v konektoru a krajním bodem kontaktačního pinu konektoru s piny umístěnými na senzoru je 1,717 mm.



**Obr. 1.3:** Fotografie konektoru, [21].

## Příloha 2

### 2 Funkční dodatky k čipu IMAM

#### 2.1 Elektrická specifikace

Tab. 2.1: Specifikace analogové části obvodu, [16].

Symbol	Popis	Hodnota elektrické veličiny		
		Minimální	Typická	Maximální
$V_{IOUT}$	Výstupní napětí (proti $V_{SS}$ )	–	0,5 – 4,5 V	–
$V_{IN}$	Vstupní napětí (proti $V_{SS}$ )	–	0,5 – 4,5 V	–
$V_{AGND}$	Analogová zem	–	$\frac{1}{2} V_{DD}$	–
$I_{AGND}$	Zatížitelnost AGND	–	0,1mA	0,5mA
$I_{IOUT}$	Zatížitelnost $I_{OUT}$ (proti AGND)	–	1mA	2mA
ESD	Elektrostatická ochrana HBM	–	4000V	–

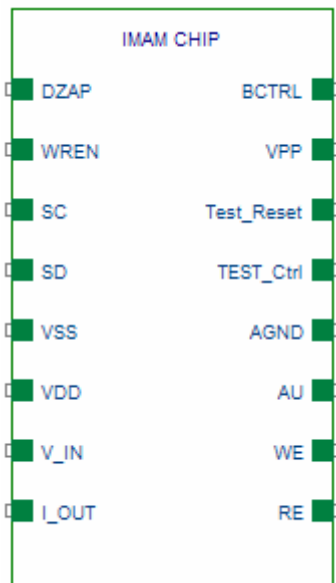
Tab. 2.2: Specifikace digitální části obvodu, [16].

Symbol	Popis	Hodnota elektrické veličiny		
		Minimální	Typická	Maximální
$V_{IL}$	Vstupní pin (log. úroveň L) SD	–	–	0,7V
$V_{IH}$	Vstupní pin (log. úroveň H) SD	4V	–	5,1V
$V_{IL}$	Vstupní pin SC, DZAP, WREN, Test_Ctrl, Test_Reset, BCTRL	–	–	0,7V
$V_{IH}$	Vstupní pin SC, DZAP, WREN, Test_Ctrl, Test_Reset, BCTRL	2,3V	–	5,1V
$I_{OH}$	Výstupní proud, pin SD	–	–	2mA
ESD	Elektrostatická ochrana HBM	–	4000V	–

Tab. 2.3: Specifikace napájecí části obvodu, [16].

Symbol	Popis	Hodnota elektrické veličiny		
		Minimální	Typická	Maximální
$V_{DD}$	Kladné napájecí napětí	4,95V	5V	5,05V
$V_{SS}$	Záporné napájecí napětí	–	0V	–

## 2.2 Funkční popis pouzdra



**Obr. 2.1:** Pouzdro čipu IMAM s popisem vývodů.

**Tab. 2.4:** Popis jednotlivých pinů pouzdra čipu IMAM – design pouzdra uveden na obr. 2.1, [16].

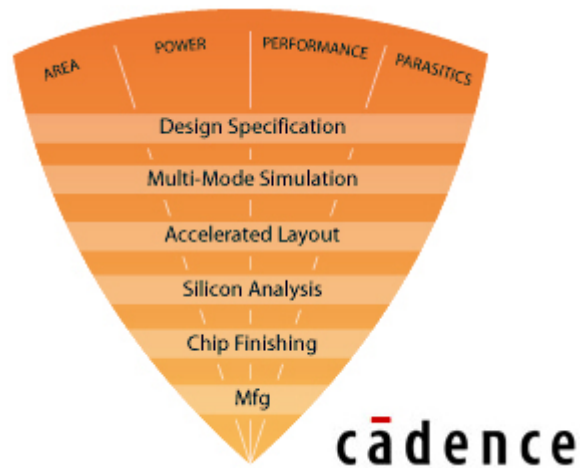
Název pinu	Popis	Funkce
DZAP	Vstupní	Vývod umožňuje zápis dat do posuvného registru a je ošetřen vnitřním pull down rezistorem.
WREN	Vstupní	Provedení zápisu do OTP buněk (One-Time-Programmable), je ošetřen vnitřním pull down rezistorem.
SC	Vstupní	Vývod má dvě funkce podle toho v jakém módu se obvod nachází. V programovacím módu slouží pro připojení hodinového signálu. V měřicím módu slouží k nastavení měřicího rozsahu.
SD	Vstupně / Výstupní	Ve funkci vstupu je zapojen jako signál DEN a zapisuje data posuvného registru do OTP buněk. Signál je zpracován přes dva invertory. Vývod slouží také jako výstup posuvného registru. Na tomto vývodu je možné číst obsah vnitřní EPROM paměti. V měřicím módu slouží k nastavení měřicího rozsahu.
V <sub>SS</sub>	Napájení GND	Záporné napájení, standardně napojeno na nulový potenciál.
V <sub>DD</sub>	Napájení +5V	Kladné napájení.
V <sub>IN</sub>	Vstupní externí	Na vývod V <sub>IN</sub> je nutné přivést požadovaný potenciál, který má být na referenční elektrodě. Vstupní napětí se může pohybovat v rozmezí od +0,5V do 4,5V. Toto napětí odpovídá potenciálu na referenční elektrodě -2V až +2V.

I_OUT	Výstupní externí	<i>Proudový výstup, na kterém lze změřit úměrný proud procházející pracovní elektrodou. Na tento výstup je nutné připojit rezistor <math>R_g = 1,5k\Omega</math>, proti potenciálu AGND. Na rezistoru <math>R_g</math> je možné snímat úbytek napětí, který odpovídá měřenému proudu pracovní elektrodou.</i>
RE	Připojení senzoru (referenční elektroda)	<i>Vstupní pin sloužící k dorovnání a sledování referenčního napětí senzoru na referenční elektrodě.</i>
WE	Připojení senzoru (pracovní elektroda)	<i>Vstupní pin sloužící pro zpracování měřeného proudu z pracovní elektrody senzoru WE. Je položen na potenciálu AGND.</i>
AU	Připojení senzoru (pomocná elektroda)	<i>Výstupní pin pro řízení potenciálu na pomocné elektrodě senzoru AU.</i>
AGND	Výstupní	<i>Test virtuální analogové země.</i>
TEST_Ctrl	Vstupní	<i>Testovací vývod, pomocí kterého lze přeskočit startovací sekvenci a přejít rovnou k analogovému měření. Vývod je ošetřen vnitřním pull down rezistorem.</i>
TEST_Reset	Vstupní	<i>Externí reset čipu. Vývod je ošetřen vnitřním pull down rezistorem.</i>
VPP	Vstupní	<i>Programovací pin.</i>
BCTRL	Vstupní	<i>Vstupní vývod, který řídí sepnutí programovacího napětí VPP. Vývod je ošetřen vnitřním pull down rezistorem.</i>

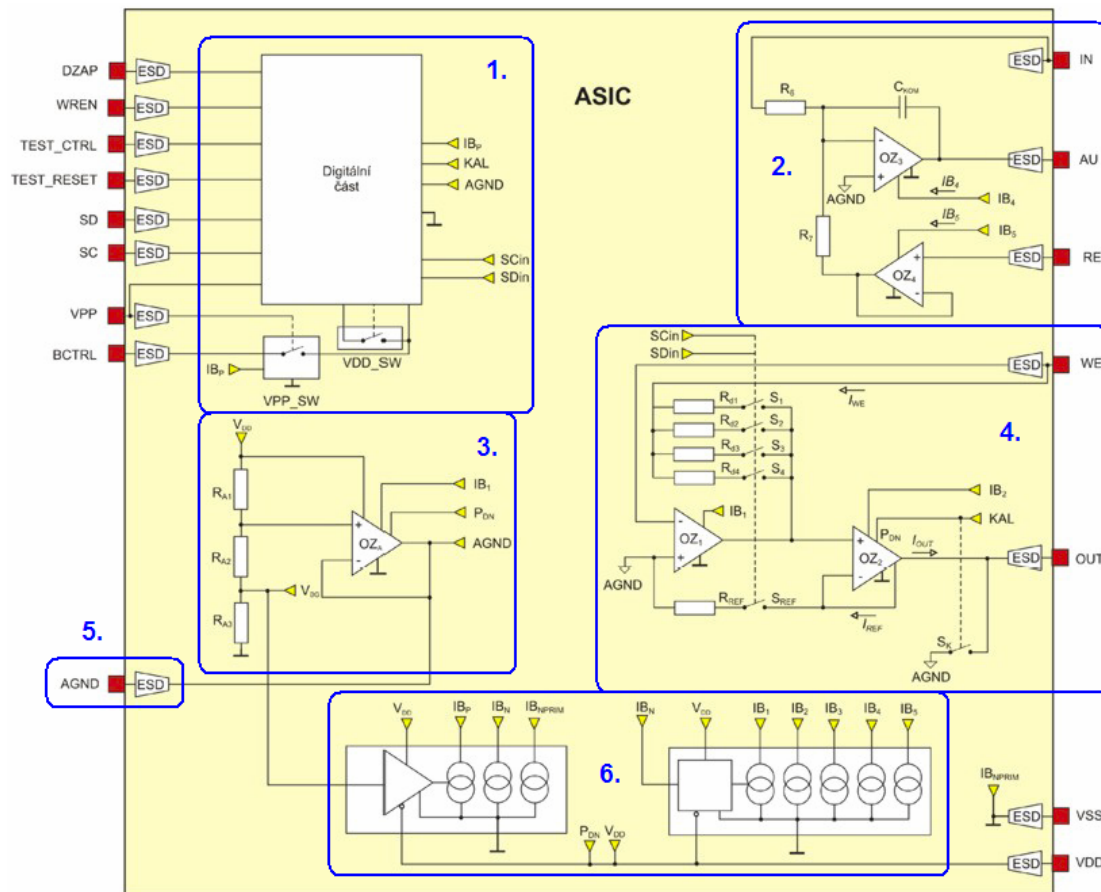
## 2.3 Blokové schéma a layout

Blokové schéma zobrazující architekturu funkčně důležitých částí čipu IMAM je uvedeno na **obr. 2.3**. Jelikož nebylo náplní této práce vytvořit design čipu IMAM, nejsou zde uvedena schémata na tranzistorové úrovni.

Pojem *layout* lze definovat jako objektové pozicování a následné propojování jednotlivých funkčních bloků pomocí různých vrstev s přesně definovanými vlastnostmi. Tyto bloky reprezentují součástkovou základnu, která byla použita v obvodovém návrhu obvodu, říkáme *schematic*. Proces *layout* je součástí velmi komplexního „process-flow“ vytváření konečného integrovaného obvodu. Softwarovou podporou návrhu integrovaných obvodů se zabývá společnost **Cadence Design Systems** (design-flow tohoto softwaru je zobrazen na **obr. 2.2**), konkrétně se jedná o software *Cadence Virtuoso Design Platform XL*. V tomto softwaru byl vytvořen níže uvedený layout, viz. **obr. 2.4**.



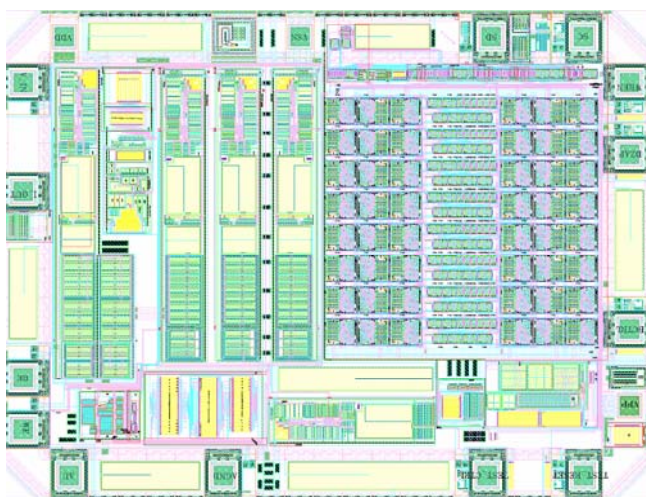
Obr. 2.2: Process-Flow softwarového balíku Cadence, [18].



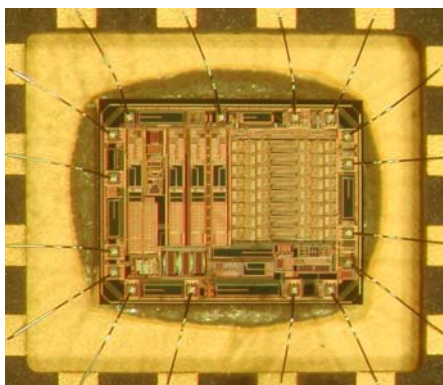
Obr. 2.3: Blokové schéma čipu IMAM, [16].

**Tab. 2.5:** Popis funkce jednotlivých bloků čipu IMAM.

Blok:	Funkce:
1.	Digitální část: 48 buněk OTP (One Time Programmable) – uloženo číslo šarže senzoru, vstupní parametry, kalibrační koeficienty, atd.
2.	Analogová část: sumační člen udržující požadované napětí na referenční elektrodě s napěťovým sledovačem.
3.	Analogová část: zdroj analogové země.
4.	Analogová část: schéma měřící části proudové odezvy pracovní elektrody.
5.	Analogová část: výstup analogové země vedený přes elektrostatickou ESD ochranu.
6.	Analogová část: napájecí část celého obvodu, napěťové a proudové zdroje.



**Obr. 2.4:** Layout čipu IMAM vytvořený v softwaru Cadence Virtuoso, [1].



**Obr. 2.5:** Čip IMAM nakontaktovaný ultrazvukovým svařováním, [1].

## Příloha 3

### 3 Přehled vlastností použitých sítotiskových past

**Tab. 3.1:** Přehled vlastností sítotiskové pasty typu ESL 9912-K FL, [9].

<b>Vlastnost pasty:</b>	<b>Upřesnění:</b>	<b>Hodnoty:</b>
Viskozita	$\vartheta = 25,5 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$310 \pm 20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Skladovatelnost	$\vartheta = 20 \div 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	6 měsíců
MESH síta, emulze	–	325 S/S, 25 $\mu\text{m}$
Čas k vyrovnání před výpalem	$\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5 – 10 minut
Sušící čas před výpalem	$\vartheta = 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$	10 – 15 minut
Rozsah vypalovacích teplot	<i>Ochranná atmosféra: vzduch. Vrcholový čas: 10 minut.</i>	$\vartheta = 850 \div 930 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (aluminium-beryllová keramika)
Celkový rozsah vypalovacího cyklu	–	1 hodina
Ředidlo	–	ESL 401
Vypálená tloušťka vrstvy	<i>Měřeno na 96% Al-padu 2 mm x 2 mm</i>	$12,5 \pm 2,5 \text{ } \mu\text{m}$
Aproximované pokrytí pastou	–	$100 - 125 \text{ cm}^2/\text{g}$
Rezistivita	<i>Měřeno na vodivé vrstvě o rozměrech 100 mm x 0,25 mm při tloušťce vrstvy 12,5 <math>\mu\text{m}</math>.</i>	$< 2,5 \text{ m}\Omega/\square$
Tištěné rozlišení	<i>Cesta (vrstva) / odstup (rozmezí)</i>	$0,075 \text{ mm} / 0,075 \text{ mm}$

**Tab. 3.2:** Přehled vlastností sítotiskové pasty typu ESL 4905-C, [9].

<b>Vlastnost pasty:</b>	<b>Upřesnění:</b>	<b>Hodnoty:</b>
Viskozita	$\vartheta = 25,5 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$250 \pm 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Skladovatelnost	$\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	6 měsíců
MESH síta / emulze	–	Nosný vodič – zlato: 325/25 $\mu\text{m}$ . Nosný vodič – stříbro: 200/25 $\mu\text{m}$ .
Čas k vyrovnání před výpalem	$\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5 – 10 minut
Sušící čas před výpalem	$\vartheta = 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$	10 – 15 minut
Rozsah vypalovacích teplot	<i>Ochranná atmosféra: vzduch. Vrcholový čas: 10 minut.</i>	$\vartheta = 850 \div 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Míra vzestupu a sestupu teploty	–	$\vartheta = 50 \div 60 \text{ }^\circ\text{C/min}$
Ředidlo	–	ESL 401
Vypálená tloušťka vrstvy	<i>Musí být přítomny nejméně 2 vrstvy dielektrika a vodičem na 96% substrátu korundu</i>	$\geq 38 \text{ } \mu\text{m}$
Aproximované pokrytí pastou	<i>Tloušťka: 40 <math>\mu\text{m}</math></i>	$60 - 70 \text{ cm}^2/\text{g}$
Dielektrická konstanta (K),	$f = 1\text{kHz}, \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	7-10

**Tab. 3.3:** Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 5545, [9].

<b>Vlastnost pasty:</b>	<b>Upřesnění:</b>	<b>Hodnoty:</b>
Viskozita	$\vartheta = 25,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	200 – 250 Pa.s
Obsah platiny	–	64 – 67 % podle hmotnosti
Obsah pevných látek	–	77 – 79 % podle hmotnosti
Skladovatelnost	$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	6 měsíců
MESH síta / emulze	–	Nosný vodič – platina: 325/25 $\mu\text{m}$ .
Čas k vyrovnání před výpalem	$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	5 – 10 minut
Sušící čas před výpalem	$\vartheta = 125 \text{ }^\circ\text{C}$	10 – 15 minut
Rozsah vypalovacích teplot	<i>Ochranná atmosféra: vzduch. Vrcholový čas: 15 minut.</i>	$\vartheta = 850 \div 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Optimum je $\vartheta = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ .
Míra vzestupu a sestupu teploty	–	$\vartheta = 60 \div 100 \text{ }^\circ\text{C/min}$
Rezistivita	<i>Měřeno na vodivé vrstvě o rozměrech 8–14 <math>\mu\text{m}</math>.</i>	45 – 110 $\text{m}\Omega/\square$
Aproximované pokrytí pastou	–	80 – 100 $\text{cm}^2/\text{g}$

**Tab. 3.4:** Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 8844-G, [9].

<b>Vlastnost pasty:</b>	<b>Upřesnění:</b>	<b>Hodnoty:</b>
Viskozita	$\vartheta = 25,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$350 \pm 25 \text{ Pa.s}$
Skladovatelnost	$\vartheta = 20 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$	6 měsíců
MESH síta, emulze	–	325 S/S, 20 $\mu\text{m}$
Čas k vyrovnání před výpalem	$\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	5 – 10 minut
Sušící čas před výpalem	$\vartheta = 125 \text{ }^\circ\text{C}$	10 – 15 minut
Rozsah vypalovacích teplot	<i>Ochranná atmosféra: vzduch. Vrcholový čas: 10 minut.</i>	$\vartheta = 850 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Optimum je $\vartheta = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ .
Ředidlo	–	ESL 401

Vypálená tloušťka vrstvy	<i>Měřeno na 96% Al-padu 2 mm x 2 mm</i>	7 – 9 $\mu\text{m}$
Aproximované pokrytí pastou	–	80 – 85 $\text{cm}^2/\text{g}$
Rezistivita	<i>Měřeno na vodivé vrstvě o rozměrech 100 mm x 0,25 mm při tloušťce vrstvy 8 <math>\mu\text{m}</math>.</i>	< 6 $\text{m}\Omega/\square$
Tištěné rozlišení	<i>Cesta (vrstva) / odstup (rozmezí)</i>	0,075 mm / 0,075 mm

## Seznam ilustrací přílohy

<i>Obr. 1.1: Design konektoru vytvořený v softwaru AutoCAD, čelní pohled, [21].</i>	3
<i>Obr. 1.2: Design konektoru vytvořený v softwaru AutoCAD, boční pohled, [21].</i>	4
<i>Obr. 1.3: Fotografie konektoru, [21].</i>	4
<i>Obr. 2.1: Pouzdro čipu IMAM s popisem vývodů.</i>	6
<i>Obr. 2.2: Process-Flow softwarového balíku Cadence, [18].</i>	8
<i>Obr. 2.3: Blokové schéma čipu IMAM, [16].</i>	8
<i>Obr. 2.4: Layout čipu IMAM vytvořený v softwaru Cadence Virtuoso, [1].</i>	9
<i>Obr. 2.5: Čip IMAM nakontaktovaný ultrazvukovým svařováním, [1].</i>	9

## Seznam tabulek přílohy

<i>Tab. 1.1: Atributy konektoru.</i>	2
<i>Tab. 1.2: Technická specifikace konektoru.</i>	2
<i>Tab. 2.1: Specifikace analogové části obvodu, [16].</i>	5
<i>Tab. 2.2: Specifikace digitální části obvodu, [16].</i>	5
<i>Tab. 2.3: Specifikace napájecí části obvodu, [16].</i>	5
<i>Tab. 2.4: Popis jednotlivých pinů pouzdra čipu IMAM, [16].</i>	6
<i>Tab. 2.5: Popis funkce jednotlivých bloků čipu IMAM.</i>	9
<i>Tab. 3.1: Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 9912-K FL, [9].</i>	10
<i>Tab. 3.2: Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 4905-C, [9].</i>	10
<i>Tab. 3.3: Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 5545, [9].</i>	11
<i>Tab. 3.4: Přehled vlastností síťotiskové pasty typu ESL 8844-G, [9].</i>	11