



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

# POKROČILÉ TECHNIKY VYTVÁŘENÍ MIKRO A NANOSYSTÉMŮ PRO SENZORIKU

ADVANCED TECHNIQUES OF MICRO- AND NANOSYSTEMS FABRICATION FOR SENSORS

*DIPLOMOVÁ PRÁCE*

*MASTER'S THESIS*

*AUTOR PRÁCE*  
AUTHOR

*Bc. MARIAN MÁRIK*

*VEDOUCÍ PRÁCE*  
SUPERVISOR

*doc. Ing. JAROMÍR HUBÁLEK, Ph.D.*

BRNO 2013



## **ABSTRAKT**

Využitie mikro- a naotechnológií je nevyhnutelné vo vývojovej oblasti modernej senzorovej techniky. V tejto práci sú niektoré technológie preštudované a vyskúšané vo forme vytvorenia dvoch rôznych dvojelektrodových systémov pre bioelektrické a elektrochemické aplikácie. Pre bioelektrické aplikácie je navrhnutý a realizovaný pár zlatých nanoelektrod. Na elektrochemické analýzy je navrhnutý a vyrobený nový dvojelektrodový systém, u ktorého je očakávaná väčšia citlivosť a presnosť amperometrickej detekcie, ako u trojelektrodových systémoch voltametrickej analýzy. Vytvorené systémy boli otestované a výsledky prediskutované.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Senzory, litografia, nanoelektrody, fokusovaný iónový zväzok, elektrochémia, detekcia, voltametria

## **ABSTRACT**

The use of micro- and nanotechnologies is necessary in the development of advanced sensor systems. In this thesis few selected technologies were studied and tested on fabrication of creating two different systems for bioelectrical and electrochemical applications. For bioelectrical applications a chip with a pair of gold nanoelectrodes was designed and implemented. For electrochemical analysis a novel two electrode system was designed and realized, which should contribute by greater sensitivity and accuracy in amperometric detection compared with three-electrode systems in voltammetric analysis. The fabricated systems were tested and the results were discussed.

## **KEYWORDS**

Sensors, lithography, nano electrodes, focused ion beam, electrochemistry, detection, voltammetry

MÁRIK, M. *Pokročilé techniky vytváření mikro a nanosystémů pro senzoriku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 63 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

Výzkum popsáný v této diplomové/disertační práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.



Tato práce vznikla za podpory CEITEC - Středoevropského technologického institutu s pomocí výzkumné infrastruktury financované projektem CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Evropského fondu regionálního rozvoje.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému Pokročilé techniky vytvárení mikro a nanosystémů pro senzorku som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, hlavne som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dne .....

.....

(podpis autora)

## **POĎAKOVANIE**

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Jaromírovi Hubálkovi, Ph.D za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc, a ďalšie cenné rady pri spracovaní práce. Ďalej by som chcel poďakovať tímu LabSensNano; hlavne Ing. Jánovi Práškoví, PhD. a Ing. Petre Bušinovej za zavedenie do problematiky elektrochemických procesov; Ing. Jane Chomouckej, PhD. za konzultovanie práce pri jej písaní; Mgr. Zuzane Novákovej a Ing. Márii Bendovej, PhD. za štylistické prevedenie práce.

V Brne dňa .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

|   |             |
|---|-------------|
| <b>OBSAH</b> .....  | <b>VIII</b> |
| <b>ZOZNAM OBRÁZKOV</b> .....  | <b>X</b>    |
| <b>ZOZNAM TABULIEK</b> .....  | <b>XII</b>  |
| <b>ÚVOD</b> .....   | <b>13</b>   |
| <b>TEORETICKÉ PODKLADY</b> .....  | <b>14</b>   |
| <b>1 CHEMICKÉ SENZORY</b> .....   | <b>14</b>   |
| 1.1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY .....   | 15          |
| 1.1.1 Potenciometrické senzory .....  | 15          |
| 1.1.2 Konduktometrické senzory .....  | 15          |
| 1.1.3 Amperometrické a voltametrické senzory .....                                | 15          |
| <b>2 TECHNIKY PRE REALIZÁCIU VYBRANÝCH SYSTÉMOV</b> .....                         | <b>17</b>   |
| 2.1 LITOGRAFIA .....  | 18          |
| 2.1.1 Fotolitografia .....  | 18          |
| 2.1.2 Elektrónová litografia .....  | 18          |
| 2.1.3 Efekt predného rozptylu .....   | 20          |
| 2.1.4 Efekt spätného rozptylu .....   | 21          |
| 2.1.5 Proximity efekt .....   | 21          |
| 2.2 OCHRANNÉ MASKY .....  | 23          |
| 2.2.1 PMMA 495 A8 .....   | 23          |
| 2.2.2 AL-217 Negative photoresist kit .....                                       | 24          |
| 2.2.3 Microposit S 1813 .....   | 24          |
| 2.2.4 AZ 5214E .....  | 25          |
| 2.3 LEPTACIE PROCESY .....  | 26          |
| 2.4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY FOKUSOVANÝM IÓNOVÝM ZVÄZKOM .....                            | 28          |
| 2.4.1 Základný princíp FIB-u .....  | 28          |
| <b>ČASŤ I</b> .....   | <b>30</b>   |
| <b>3 NANOELEKTRÓDY NA MERANIE ELEKTRICKÝCH VELIČÍN BUNIEK</b> .....               | <b>30</b>   |
| 3.1 NÁVRH .....   | 31          |
| 3.2 VYTVORENIE KONTAKTNÝCH PLŔCH POMOCOU NAPAROVANIA, LITOGRAFIE A LEPTANIA ..... | 34          |
| 3.2.1 Litografické úpravy .....   | 34          |
| 3.2.2 Leptacie úpravy .....   | 36          |
| 3.3 VYTVORENIE ZLATÉHO NANOELEKTRÓDOVÉHO PÁRU .....                               | 38          |
| 3.3.1 Povrchové úpravy fokusovaným iónovým lúčom .....                            | 38          |
| 3.3.2 Litografické procesy elektrónovým zväzkom .....                             | 39          |
| 3.3.3 Elektrochemické procesy .....   | 43          |
| 3.4 KONTROLA NANOELEKTRÓDOVÉHO SYSTÉMU .....                                      | 45          |
| <b>ČASŤ II</b> .....  | <b>47</b>   |
| <b>4 NOVÝ DVOJELEKTRÓDOVÝ SYSTÉM PRE ELEKTROCHEMICKÉ APLIKÁCIE</b> .....          | <b>47</b>   |
| 4.1 NÁVRH NOVÉHO DVOJELEKTRÓDOVÉHO SYSTÉMU .....                                  | 48          |
| 4.2 REALIZÁCIA NOVÉHO DVOJELEKTRÓDOVÉHO SYSTÉMU .....                             | 50          |
| 4.2.1 Vytvorenie pracovnej elektródy .....  | 50          |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.2.2    | Vytvorenie izolačnej vrstvy .....                              | 51        |
| 4.2.3    | Vytvorenie referenčnej elektródy .....                         | 51        |
| 4.2.4    | Izolácia vodivého systému na povrchu .....                     | 53        |
| 4.3      | ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCIA NOVÝM DVOJELEKTRÓDOVÝM SYSTÉMOM ..... | 54        |
| <b>5</b> | <b>ZÁVER .....</b>   | <b>57</b> |
|          | <b>LITERATÚRA .....</b>  | <b>59</b> |
|          | <b>ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV .....</b>                        | <b>62</b> |

## ZOZNAM OBRÁZKOV

|  |    |
|--|----|
| Obr. 1.1. Schéma prevodu signálu medzi analógovým a digitálnym svetom [2] .....  | 14 |
| Obr. 2.1. Ilustrácia proximity efektu a rozptylu sekundárnych elektrónov [7]. .....  | 19 |
| Obr. 2.2. Monte Carlo simulácia dopadu elektrónového lúča (30kV, 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) do 300 nm hrubej PMMA (Polymethyl methacrylate) vrstvy. Podkladom rezistu je 1000 nm oxid kremičitý a kremíkový substrát. Cesta dopadajúcich elektrónov s predným rozptylom je označená modrou farbou, cesta elektrónov spätného rozptylu je označená červenou farbou. ....   | 19 |
| Obr. 2.3. Detailná časť Monte Carlo simulácie dopadu elektrónového lúča (30kV, 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) do 300 nm hrubej PMMA vrstvy. Priemer dopadajúceho lúča je 5 nm, ale kvôli prednému rozptylu na spodnej časti rezistu už dosiahne priemer okolo 100 nm. Cesta dopadajúcich elektrónov s predným rozptylom je označená modrou farbou, cesta elektrónov spätného rozptylu je označená červenou farbou. .... | 20 |
| Obr. 2.4. Detailný SEM snímka o negatívnej strmosti rezistovej steny. ....   | 25 |
| Obr. 2.5. Znázornenie profilu izotropného leptania (vľavo) a anizotropného leptania (vpravo).[20].....   | 27 |
| Obr. 2.6. Znázornenie možných efektov po dopadu iónu na povrch tuhého telesa [23]. ....  | 28 |
| Obr. 3.1. Rozmerové požiadavky čipu pre mikrotechnologické úpravy s návrhom štruktúry systému dvoch nanoelektrod. ....   | 31 |
| Obr. 3.2. Kontaktné plochy a základ naolektrodového páru v 3D modeli.....  | 32 |
| Obr. 3.3. 3D model submikrónovej elektródy a orientačnej značky, ktoré boli odprašované pomocou FIBu. ....   | 32 |
| Obr. 3.4. 3D model o elektrochemicky deponovaných zlatých nanotyčiniak v polymérnych nanootvoroch. Vrchná časť vyrastie nad povrch masky. ....   | 33 |
| Obr. 3.5. Orientačné krivky pre hrúbku rezistu v závislosti na rýchlosti otáčok pre pozitívne fotorezisty zo série Microposit 1800. Fotorezist S1813 D1 používaný v litografii pre vytvorenie kontaktných plôch je označený menším štvorcem [19]. ....   | 35 |
| Obr. 3.6. Rozrezaná kremíková doska obsahujúca 2x2 čipy. ....  | 37 |
| Obr. 3.7. Vytvorenie submikrónového elektródového páru pomocou FIB-u. Žltou označená plocha bola odleptaná s programom č. 3, zelená časť s programom č. 4. ....  | 39 |
| Obr. 3.8. Pracovný stôl SEM mikroskopu s kalibračným vzorkom a čipom na litgrafické procesy. ....  | 41 |
| Obr. 3.9. Oktapólový magnetický systém pre korekciu astigmatizmu dopadajúceho elektrónového lúča. Tvar elektrónového lúča v reze je označený červenou  |    |

|  |    |
|--|----|
| farbou, žlté šípky značia možné smery korekcie [31].....   | 42 |
| Obr. 3.10. Nastavenie odľžníkového signálu pre pulznú depozíciu zlata .....  | 44 |
| Obr. 3.11. Zapojenie systému pre lokálnu elektrochemickú depozíciu zlata. ....   | 44 |
| Obr. 3.12. Detailná SEM snímka konca pravej nanoelektrody s elektrochemicky deponovaným zlatom. ....                                       | 45 |
| Obr. 3.13. SEM snímka pravej nanoelektrody s elektrochemicky deponovaným zlatom. ....  | 46 |
| Obr. 3.14. Poškodená vertikálna nanoelektroda. Sklon elektrody s najväčšou pravdepodobnosťou vznikol pri odstraňovaní vrstvy rezistu. .... | 46 |
| Obr. 4.1. Schéma znázornenia oblasti citlivosti v planárnej elektróde (vľavo) a nového dvojelektrodového systému (vpravo).....             | 47 |
| Obr. 4.2. Trojrozmerný model nového dvojelektrodového systému na priereze. ....  | 48 |
| Obr. 4.3. Vytvorené pracovné elektrody a orientačné značky.....  | 50 |
| Obr. 4.4. SEM snímka NDS. Tmavšou elektródou je strieborná RE, svetlejšou je zlatá WE. ....  | 53 |
| Obr. 4.5. Hotový NDS s izoláciou vodivých častí čipu.....  | 53 |
| Obr. 4.6. Porovnanie štandardnej zlatej WE a zlatej WE z NDS. ....   | 54 |
| Obr. 4.7. Cyklické voltampérogramy pre 5 mM glukózu a základný elektrolyt detekované na štandardnej zlatej WE .....                        | 56 |
| Obr. 4.8. Cyklické voltampérogramy pre 5 mM glukózu a základný elektrolyt detekované na pracovnej elektróde NDS .....                      | 56 |

# ZOZNAM TABULIEK

|   |    |
|---|----|
| Tabuľka 1. Používané pulzné techniky v senzorike. [2].....  | 16 |
| Tabuľka 2. Znázornenie závislosti rozlíšenia a kontrastu na pomere vývojky a riedidla [17].....             | 24 |
| Tabuľka 3. Základné rozdiely medzi urýchleným elektrónom a iónom gália [26]. .....                          | 29 |
| Tabuľka 4. Nastavenie spincoateru k navrstveniu kremíkovej dosky s fotorezistom typu S 1813.....            | 35 |
| Tabuľka 5. Rýchlosti leptania zlata v závislosti na koncentrácii štandardného leptadla na zlato [20]. ..... | 36 |
| Tabuľka 6. Nastavenia spincoateru pre vytvorenia rezistovej vrstvy na elektrónovú litografiu.....           | 40 |
| Tabuľka 7. Nastavenie elektrónovej litografie .....   | 43 |
| Tabuľka 8.: Podmienky spincoatera na vytvorenie izolačnej vrstvy. ....                                      | 51 |
| Tabuľka 9.: Podmienky nastavenia spin coatera pre vytvorenie masky na leptanie striebra.....                | 52 |

# ÚVOD

Rozvoj senzorov a senzorových polí je jednou z najrozšírenejších vedeckých oblastí dnešnej doby. Ich využitie je prítomné nielen v technických oboroch, ale aj v každodennom živote. Nové technologické možnosti ďalej zvyšujú rýchlosť vývoja.

Cieľom práce je vyskúšať najmodernejšie dostupné technológie a vytvoriť nové elektródové systémy pre senzoriku. Kvôli veľkému množstvu dostupných technológií boli realizované dva nové elektródové systémy. Prvý realizovaný systém bol navrhnutý pre bioelektrické aplikácie a druhý pre elektrochemické analýzy.

Diplomová práca je rozdelená na tri hlavné časti:

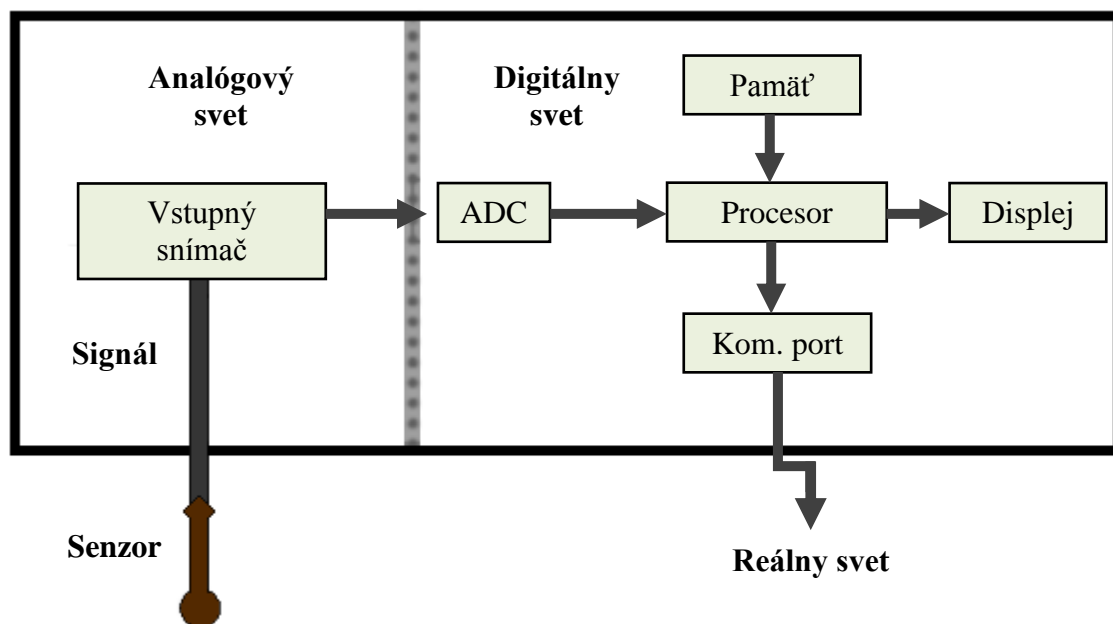
- Prvú časť práce tvoria teoretické podklady, ako základný prehľad o chemických senzoch a používané technológie a techniky, ktoré boli využívané pri praktických ukázkach.
- Druhá a tretia časť popisuje praktické riešenie práce, ako návrh a realizáciu dvoch rôznych elektródových systémov. Praktická časť I. popisuje návrh a výrobu nanoelektrodového systému pre bioelektrické aplikácie. Počas výroby sú používané rôzne nano- a mikrotechnologické procesy. Vytvorené elektródy sú prekontrolované elektrónovým mikroskopom, výsledky sú prediskutované v poslednej podkapitole druhej časti práce.
- Praktická časť II. sa zaoberá realizáciou nového dvojelektrodového systému na elektrochemické detekcie do prietokových systémov. Jedinečnosťou nového prevodníka je špeciálna štruktúra a tvar elektród. Hotová elektróda je otestovaná, a výsledky sú vyhodnotené v poslednej podkapitole tretej časti práce.

# TEORETICKÉ PODKLADY

## 1 CHEMICKÉ SENZORY

Snímače poskytujú portály medzi reálnym svetom, v ktorom žijeme, a digitálnym svetom počítačov, rovnako moderných komunikačných systémov. Vďaka nim je možné, aby sme získali v reálnom čase informácie o tom, čo vidíme, cítime a počujeme, a o ďalších veciach, ktoré nemôžeme odhaliť - veci, ktoré pre nás môžu byť škodlivé alebo prospešné.

Chemické alebo biologické senzory pracujú takým spôsobom, že vypúšťajú signál (napätie alebo prúd) v reakcii na udalosť, ako je väzba medzi dvoma molekulami. Táto udalosť zvyčajne zahŕňa chemo- alebo bioreceptorové (napr. makrocyclické ligandy, enzýmy alebo protilátky) väzby s konkrétnou cieľovou molekulou vo vzorke, známou ako „analyt“. Elektronický signál je odovzdaný obvodu, kde je digitalizovaný analógovo-digitálnym prevodníkom (ADC) (Obr. 1.1.). Digitálne informácie potom môžu byť uložené v pamäti, zobrazené vizuálne na monitore, alebo sprístupnené v reálnom svete cez digitálny komunikačný port. Existuje veľa dôležitých oblastí pre chemické a biologické senzory od neustáleho sledovania chemických procesov v priemysle po snímanie oxidu uhľnatého v domácnostiach. [1], [2]



Obr. 1.1. Schéma prevodu signálu medzi analógovým a digitálnym svetom [2]

## 1.1 Elektrochemické senzory

Elektrochemické senzory predstavujú významnú skupinu chemických sensorov, z ktorých sa niektoré svojimi vlastnosťami približujú k senzorum ideálnym pre použitie. Elektrochemické senzory sú všeobecne založené na jednej z troch kategórií transdukčného mechanizmu:

- potenciometrickej,
- konduktometrickej,
- ampérometrickej a voltametrickej.

Generovaním prúdu pri konštantnom napätí sa ampérometricky zisťuje, kedy sa analyt selektívne oxiduje alebo znižuje vedenie pri výmene elektrónov. Najčastejšie sa používajú dvojelektrodové systémy. Pri voltampérometrii sa meria prúd alebo aplikovaný potenciál. Potenciál referenčnej elektródy je konštantný a pracovná elektróda prevezme hodnotu aplikovaného potenciálu. Na pracovnej elektróde dochádza ku výmene elektrónov, čím sa generuje meraný prúd. Najčastejšie sa používa trojelektrodový systém zapojenia elektród. Pri potenciometrii hustota nábojov je meraná na povrchu pracovnej elektródy senzoru. Tieto reakcie sú spontánne a používa sa dvojelektrodové zapojenie. Pri využívaní konduktometrickej metódy sa meria vodivosť medzi dvoma elektródami. [2], [3]

### 1.1.1 Potenciometrické senzory

Potenciometria je jednou z najstarších analytických metód, ktorá je stále rozsiahle využívaná pri elektrochemickej analýze. Medzi najčastejšie potenciometrické senzory patrí ISES (internet school experimental system – školský experimentálny systém), ktorý prináša informácie o koncentrácii látky, pokiaľ sa jedná o potenciálny rozdiel medzi dvoma elektródami [4]. Táto metóda je obľúbená vďaka svojej jednoduchosti, selektivite a relatívne nízkej cene. Negatívom metódy je, že pri niektorých aplikáciách môžu vzniknúť problémy v dôsledku pomalej reakcie senzora. Tie nastávajú najmä pri nízkych koncentráciách analytov, a nelineárnych vzťahoch medzi potenciálom a koncentraciou analytu [2][3].

### 1.1.2 Konduktometrické senzory

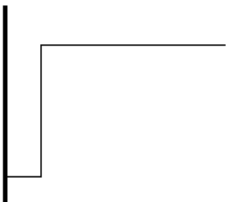

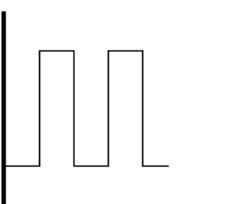
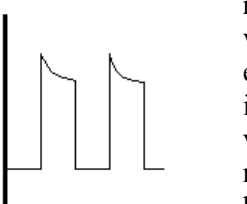
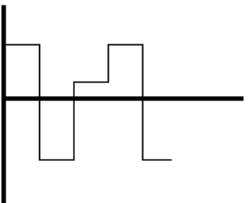
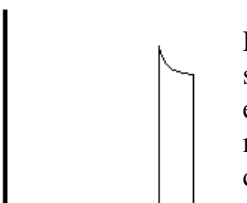
Niektoré elektrochemické senzory sú založené na meraní zmeny elektrických vodivých vlastností snímacej vrstvy v dôsledku interakcie medzi analytom a snímacou vrstvou. Na meranie väčšinou stačí jednoduchý obvod, pri ktorom sa dá aplikovať Ohmov zákon. Tieto snímače fungujú ako dodatočný odpor a zmeny napätia sa v dôsledku zmeny odporu snímača zaznamenajú. Výstup môže byť vo forme poklesu napätia alebo v zmene vodivosti. Materiály používané v týchto senzoch sú polovodiče, ako napr. oxidy kovov (oxid zinočnatý, oxid volfrámu, atď.), organické makromolekuly kovových komplexov, vodivých polymérov (polypyrol, polyanilín a polythiophen) a karbónovo-polymérová zmes. Táto trieda sensorov sa môže objaviť pri aplikácii predovšetkým v plynovom snímaní [2], [3].

### 1.1.3 Amperometrické a voltametrické senzory

Funkčnosť ampérometrického senzora závisí od trvalého potenciálu medzi dvoma elektródami. Pulzné techniky v sensorike sa využívajú len posledných desať rokov. (viď. Tabuľka 1.) Ampérometrické detektory majú zvyčajne dané stále napätie a

voltampérometria naznačuje meniace sa napätie. Vylepšenie polarizácie môže byť dosiahnuté pomocou mikroelektrod, lebo ich povrchová oblasť má len niekoľko mikrometrov štvorcových.

Tabuľka 1. Používané pulzné techniky v senzorike. [2]

| Metóda                                | Aplikovaný signál   | Nameraný signál  | Komentár  |
|---------------------------------------|---|--|---|
| <b>Časová ampérometria</b>            |    |    | Elektrodový potenciál pulzuje v oblasti, v ktorom je analyt elektroaktívny. Klesajúci prúd ukazuje rast difúznej vrstvy.  |
| <b>Pulzná ampérometria</b>            |    |    | Elektrodový potenciál pulzuje na krátku dobu v oblasti, v ktorom je analyt elektroaktívny. Medzi impulzmi môže byť difúzna vrstva odstránená kvôli nútenej alebo prirodzenej konvekčii. |
| <b>Pulzná ampérometrická detekcia</b> |  |  | Pre elektródy je umožnená sorpcia analytu a katalytická elektrooxidácia. Prúd je meraný iba v poslednej časti cyklu (bod A).  |

Vo voltampérometrických systémoch sa snímacia bunka skladá z troch elektród ponorených do roztoku obsahujúceho analyt a podporný (nereaktívny) elektrolyt. Najdôležitejšia je pracovná elektróda, ktorej napätie sa mení lineárne s časom. Druhá elektróda je referenčná, ktorej potenciál zostáva konštantný počas merania. Najčastejšie používanou referenčnou elektródou na prácu vo vodných roztokoch je saturovaná kalomelová elektróda (SCE). Ďalšími referenčnými elektródami sú elektródy založené na polreakciách vyžadujúcich strieborné elektródy. Preto sa často používajú Ag/AgCl elektródy. Tretia elektróda je pomocná, ktorú často predstavuje platinový drôt, ktorý slúži ako elektrický vodič od zdroja prúdu cez roztok k mikroelektrodám. Základnou požiadavkou na pomocné elektródy je poskytnutie alternatívnej cesty pre prúd tak, aby iba zanedbateľné množstvo prúdu tieklo cez referenčnú elektródu. [2]

Dve dôležité podskupiny ampérometrickej a voltametrickej senzoriky tvoria:

- cyklická voltampérometria,
- hydrodynamická ampérometria.

## 2 TECHNIKY PRE REALIZÁCIU VYBRANÝCH SYSTÉMOV

Vytvorenie moderných senzorov a senzorových polí vyžaduje využívať tenkovrstvovú technológiu. Tenké vrstvy môžeme charakterizovať ako dvojdimenzionálnu látku, ktorá má určitú šírku a dĺžku, a jej hrúbka je veľmi malá (obvykle od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ ). Malé rozmery umožňujú nielen miniaturizáciu senzorov, ale aj vyvinutie nových snímacích technológií. Pri malých rozmeroch už nefungujú niektoré všeobecné fyzikálne zákony a tie rozdieli hrajú kľúčovú rolu v nových senzorových technikách.

Pre vytvorenie dvojelektrodového systému na meranie elektrických veličín v ľudských bunkách a pre realizáciu a charakterizáciu nového dvojelektrodového systému na detekciu s elektrochemickými metódami boli používané rôzne tenkovrstvové techniky:

- oxidačné techniky,
- depozícia tenkých vrstiev,
- litografické techniky,
- leptacie techniky,
- povrchové úpravy fokusovaným iónovým zväzkom,
- techniky elektrochemickej depozície kovov.

## 2.1 Litografia

V mikroelektronike si pod pojmom litografia predstavujeme všetky procesy, ktorými sme schopní premiestniť motív na požadovaný substrát. Väčšinou je povrch substrátu potiahnutý štruktúrovanou vrstvou, slúžiacou na prenášanie motívu, pomocou ktorého je vyvolaný obraz.

Nosičom informácie pri prenose obrazu môže byť lúč svetla, röntgenové žiarenie, zväzok (lúč) elektrónov alebo iónov. Preto hovoríme o foto (optickej), röntgenovej, elektrónovej alebo iónovej litografii.

### 2.1.1 Fotolitografia

Pri litografiách používaných v mikroelektronike je najdôležitejším parametrom rozlíšenie. Pod pojmom rozlíšenie rozumieme šírku najtenšej čiary, ktorú dokážeme vytvoriť na danom povrchu. [6].

Optická litografia, alebo fotolitografia používa na prenos informácií ultrafialové (UV), nízke ultrafialové (DUV/Deep UV) alebo extrémne nízke ultrafialové (EUV/Extreme UV) žiarenia. Fotocitlivé materiály (t.j. materiály citlivé na svetlo), ktorými sú substráty potiahnuté, nazývame fotorezisty (fotolaky).

Pre konkretizované systémy na prenos obrazu bola zavedená modulačná prenosová funkcia, ktorá rieši vzťah medzi kontrastom a rozlíšením. Pomocou numerickej aparatúry je možné parametrizovať priestorovú koherenciu. Obvykle platí, že čím menší je kontrast, tým lepšie je rozlíšenie, ktoré závisí od priestorovej koherencie. Pri zvýšení osvetlenia a zmene koherencie v určitom rozsahu sa zväčší aj kontrast. V prípade inkoherecie a nízkej hodnoty kontrastu je teoreticky možné dosiahnuť značné hodnoty rozlíšenia. Pre správne ožiarenie fotorezistu je potrebný minimálne 60% kontrast. Výsledok môžeme dosiahnuť realizáciou systémov s lepšou koherenciou, ale menším rozlíšením. Rozlíšenie ovplyvňuje difrakcia a vplyv stojatých vln. [5][6].

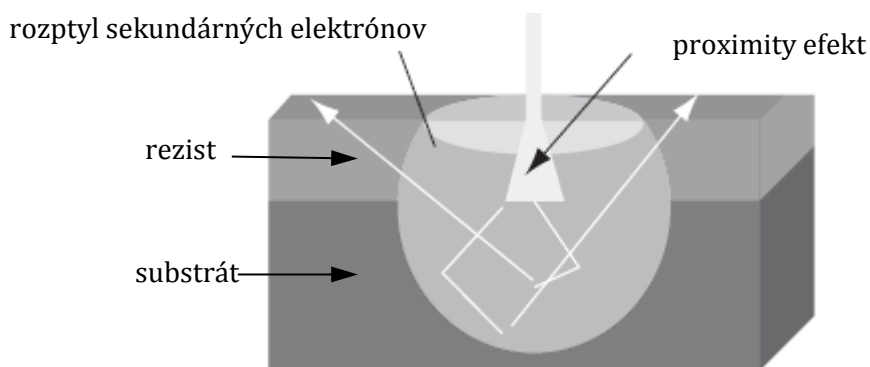
Difrakcia je jav, ktorý sa objaví pri šírení svetelného lúča prechodom cez bariéru. Prechod lúča cez akýkoľvek druh bariéry spôsobí ohyb svetla. Ohybové javy sa výrazne prejavujú najmä vtedy, ak sú rozmery prekážky porovnateľné s vlnovou dĺžkou svetla. Vlnová dĺžka svetla je však veľmi malá, preto sú ohybové javy pozorované najmä na úzkych štrbinách, malých otvoroch a úzkych nepriehľadných drôtoch. Kvôli tomu je potrebný špeciálny optický systém mapovania, ktorý je schopný prijímať difrakčné svetlo [6].

### 2.1.2 Elektrónová litografia

Základným princípom elektrónovej litografie je prenos obrazu na povrch substrátu pomocou zameraných a modulovaných elektrónových lúčov. Elektróny, podobne ako fotóny, majú vlnovú povahu, ale doterajšie limity rozlíšenia nie sú ovplyvňované vlnovou dĺžkou elektrónov.

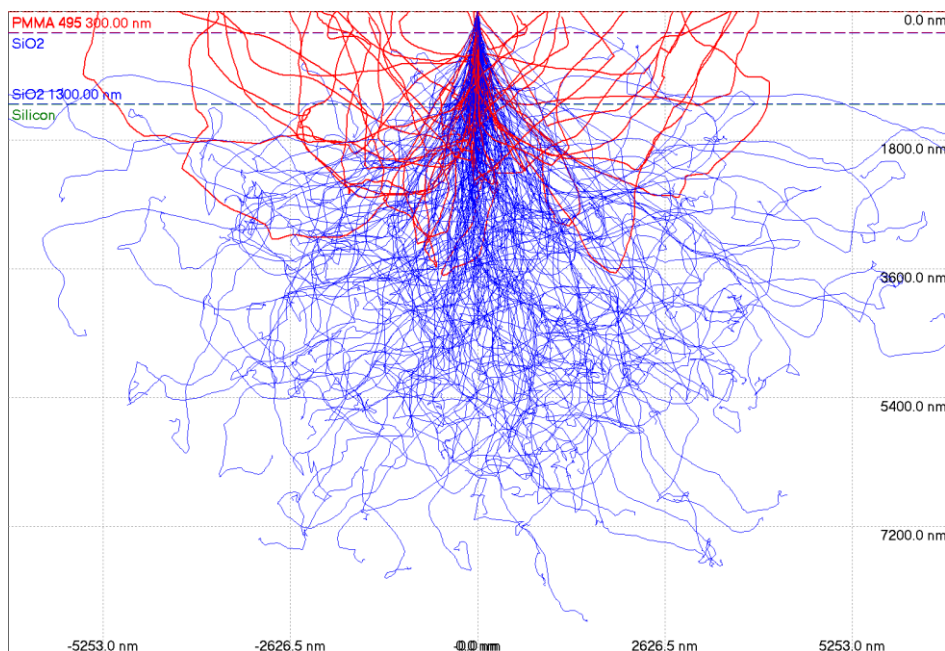
Elektróny dopadajúce do citlivého polyméru strácajú energiu dôsledkom kolízie, pričom aktivujú určité miesta v reťazcoch polymérov. V dôsledku rozptylu elektrónového lúča v reziste sa fokusovaný lúč rozširuje a konečná šírka exponovanej čiary sa stáva podstatne väčšou – tento princíp sa nazýva proximity efekt. Odrazom lúčov z povrchu substrátu pod fotorezist sa zhoršuje rozlíšenie. Tento jav sa nazýva rozptyl sekundárnych elektrónov (back-scattering efekt), ktorý je znázornený

na Obr. 2.1. Zvýšením energie elektrónového zväzku sa zlepši rozlíšenie, pretože sa zmenší energia na jednotku dĺžky cesty elektrónov. Čím vyššie je rozlíšenie, tým je potrebná tenšia vrstva rezistu. Avšak znížením hrúbky rezistu sa obmedzujú jeho ochranné vlastnosti, ktoré môžu mať vplyv na následné procesy, ako napr. leptacie procesy [5], [7], [8], [9].



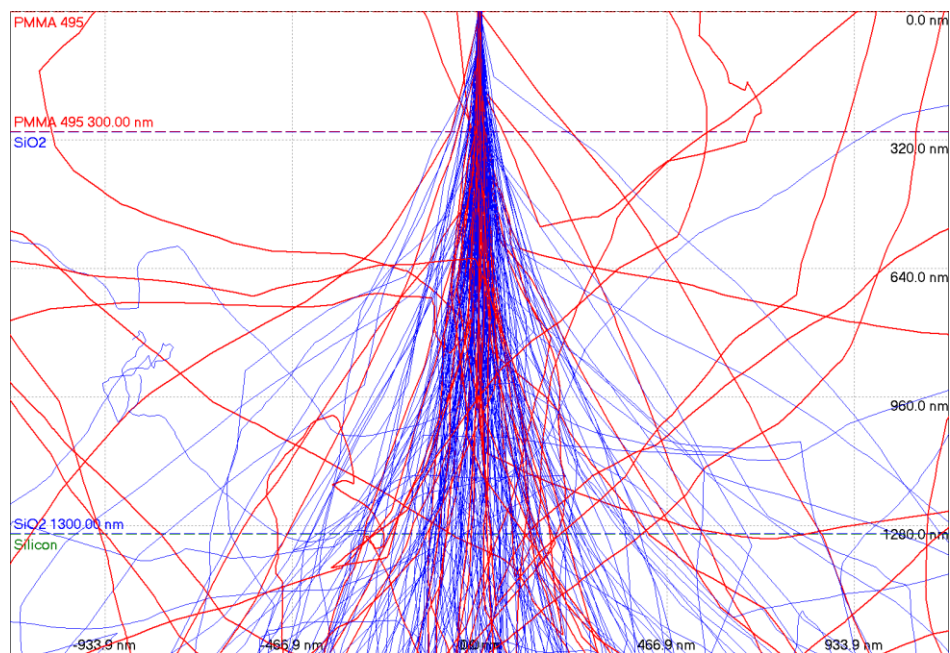
Obr. 2.1. Ilustrácia proximity efektu a rozptylu sekundárných elektrónov [7].

Prístroje pre elektrónovú litografiu sú schopné vytvoriť veľmi jemné motívy, ale ožiarenie je vždy náročnejšie pri vysokých rozlíšeniach. Prvé ťažkosti sa objavia už vtedy, keď elektrón narazí na povrch. Obr. 2.2, Obr. 2.3.



Obr. 2.2. Monte Carlo simulácia dopadu elektrónového lúča ( $30\text{kV}$ ,  $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) do  $300\ \text{nm}$  hrubej PMMA (Polymethyl methacrylate) vrstvy. Podkladom rezistu je  $1000\ \text{nm}$  oxid kremičitý a kremíkový substrát. Cesta dopadajúcich elektrónov s predným rozptylom je označená modrou farbou, cesta elektrónov spätného rozptylu je označená červenou farbou.

Elektróny po prechode povrchom rezistu pokračujú do vnútra vrstvy. V momente stretu a prerazenia povrchom rezistu sa zmení uhol a pôvodná dráha elektrónu. Tento jav sa nazýva efekt predného rozptylu (forward scattering effect) a spôsobuje rozširovanie pôvodného elektrónového lúča. Z toho dôvodu prenikajú elektróny rezistom do podkladu, kde sa občas objavia veľké uhly rozptylu (spätnému rozptylu) v elektrónových trajektóriách. Spätne odrazené elektróny spôsobia tzv. proximity efekt. Počas týchto procesov sa elektróny neustále spomaľujú a produkujú kaskádu nízko napätých elektrónov, tzv. sekundárnych elektrónov.



Obr. 2.3. Detailná časť Monte Carlo simulácie dopadu elektrónového lúča (30kV, 200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) do 300 nm hrubej PMMA vrstvy. Priemer dopadajúceho lúča je 5 nm, ale kvôli prednému rozptylu na spodnej časti rezistu už dosiahne priemer okolo 100 nm. Cesta dopadajúcich elektrónov s predným rozptylom je označená modrou farbou, cesta elektrónov spätného rozptylu je označená červenou farbou.

### 2.1.3 Efekt predného rozptylu

V momente, keď elektróny prerazia rezist, uhol dopadu sa v určitej miere zmení, a preto priemer elektrónového lúča v dolnej časti rezistu bude širší ako hore. Zvýšenie efektívneho priemeru lúča v nanometrových rozmeroch v dôsledku predného rozptylu je daný empiricky podľa vzorca (1):

$$d_f = 0,9(R_t / V_b)^{1,5} \quad (1)$$

kde  $R_t$  je hrúbka rezistu [nm]  $V_b$  je urýchľovacie napätie elektrónového lúča [kV].

Predný rozptyl sa najľahšie minimalizuje použitím najtenšieho možného rezistu s najväčším dostupným urýchľovacím napätím. V niektorých prípadoch sa dá efekt predného rozptylu využívať napríklad pri Lift Off technike [11], [12].

## 2.1.4 Efekt spätného rozptylu

Okrem predného rozptylu je často nastávajúcim javom efekt spätného rozptylu. Keď elektróny prerazia rezist, ich dráha sa môže veľmi výrazne zmeniť. Podobne, ako pri prednom rozptyle, sa zmení uhol dopadu. V tomto prípade je však zmena mnohokrát väčšia. Elektróny sa môžu vrátiť späť v reziste smerom k povrchu, no v značnej vzdialenosti od pôvodného elektrónového lúča. Elektróny zo spätného rozptylu narušia fragmentáciu rezistu, a tak následne zhoršia aj presnosť ožiarovania. Nežiaduca expozícia s elektrónmi zo spätného rozptylu sa nazýva proximity efekt. Vo všeobecnosti elektróny, ktoré cestujú v sypkom materiáli, stratia všetku kinetickú energiu. Miera spätného rozptylu závisí len od kinetickej energie elektrónu a od atómového čísla prvku materiálu. Čím menšie je atómové číslo prvku materiálu, tým menší je i spätný rozptyl. [10], [11]

## 2.1.5 Proximity efekt

Pre minimalizáciu proximity efektu boli vymyslené a realizované rôzne systémy, ako:

### a) Zvýšenie urýchľovacieho napätia

Pri nižších rozlíšeniach väčšinou stačí zvýšiť urýchľovacie napätie, a tak sa zníži predný i spätný rozptyl, nielen proximity efekt. Hoci pri reziste PMMA 495 výrobca doporučuje urýchľovacie napätie od 20 kV do 50 kV, kvôli zníženiu proximity efektu, sa dajú používať i napätové hodnoty od 50kV do 100kV. V prípadoch, keď sa už urýchľovacie napätie nedá zvýšiť, sa dá vždy využiť prednosť viacúrovňového rezistu [11].

### b) Využívanie viacúrovňových rezistov:

Viacúrovňový rezist sa skladá z dvoch (vo výnimočných prípadoch troch) vrstiev. Každá vrstva rezistu má inú molekulovú hmotnosť. Elektrón v každej vrstve dostane iný uhol trajektórie, a tak sa dá dosiahnuť požadované rozlíšenie a strmota motívu po vyvolaní. Dvojité (popríklad trojité) vrstvy rezistu nielen znižujú proximity efekt, ale aj dávajú silnejšiu ochranu pre suché a mokré leptacie procesy. Hoci majú viacúrovňové rezisty veľa predností, nadmerne zvyšujú zložitosť procesu prípravy [11].

### c) Dávková modulácia (Dose modulation)

Najbežnejšia technika na korekciu proximity efektu je modulácia nábojovej dávky. Prednosť metódy spočíva v tom, že pri každom motíve sa dá zvlášť nastaviť dávka, a tak korigovať proximity efekt, nastaviť strmota steny motívu a kontrast. Správna dóza je určená matematickými výpočtami, ktoré sú časovo veľmi náročné kvôli vzájomnému pôsobeniu tvaru na tvar. Skutočným dôvodom pre vyvinutie tohto spôsobu korekcie bola potreba kompenzácie medzi motívami s veľkou plochou a motívami s malou plochou pri vysokých rozlíšeniach. Pri väčších plochách je dávka zvýšená v takej miere, že k expozícii prispievajú i sekundárne elektróny. Pri menších plochách a užších čiarových šírkach nižšia a presne určená dávka zaisťuje dobrý kontrast a presnosť motívu [15].

#### **d) Ovplynenie tvaru motívu (Pattern biasing)**

Ovplynenie tvaru je výpočtovo podobné dávkovej modulácii. Táto metóda sa používa v EBL (Electron Beam Lithography – Litografické systémy, ktoré používajú k ožiareniu lúč elektrónov) systémoch, v ktorých dávková modulácia nie je možná. Korekcia s ovplyvnením tvaru nie je vhodná pre expozíciu veľmi zriedkavo umiestnených malých tvarov a súčasne husto umiestnených väčších tvarov. Zriedkavo umiestnené tvary budú podexponované a husto umiestnené tvary preexponované. Táto metóda tiež nie je vhodná pre rozlíšenie s veľkosťou blízkou priemeru elektrónového lúča. [13], [14].

## 2.2 Ochranné masky

Ochranné masky majú podstatnú rolu pri vytváraní kovových alebo polovodičových mikro- a nanoštruktúr. Materiálom masky je zvyčajne organický polymér, ale používajú sa aj kovy alebo anorganické zlúčeniny.

V mikro a nanotechnológii sa organické polyméry pre maskovanie objavujú vo forme fotorezistov. Fotorezisty sú také polyméry, ktoré majú citlivú molekulovú štruktúru na určité vlnové dĺžky svetla, na röntgenové žiarenie, na dopadajúce elektróny a ióny. Používajú sa pri jednoduchých leptacích procesoch, v ktorých leptací roztok nie je agresívny a nenaruší štruktúru masky. Prednosť fotorezistných masiek sa prejavuje v nanášaní a odstraňovaní.

Fotorezist sa na povrch substrátu nanáša v tekutom stave. Najčastejším spôsobom nanášania je tzv. spin coating, ktorý spočíva v nastriekaní fotorezistu na povrch roztočeného substrátu. Hrúbka hotovej vrstvy závisí na viskozite tekutého rezistu, na rýchlosti ztočenia substrátu a na dobe točenia. Posledným krokom nanášania je vytvrdnutie vrstvy pomocou tepla. Vtedy je substrát položený do vyhrievacej pece alebo na horúcu platňu. Ďalším možným spôsobom nanášania rezistovej vrstvy je jej nastriekanie vo forme spreju alebo ponorením substrátu priamo do rezistu (dip coating).

Odstránenie fotorezistu zvyčajne prebieha mokrym chemickým spôsobom. Bežné odstraňovače sú napríklad Acetón, DMSO (Dimethyl-Sulfoxid) a PG remover. Pri extrémne odolných rezistoch je doporučené používať odstraňovač „pirañu“ (roztok kyseliny sírovej a peroxidu vodíka v pomere 3:1) [16].

Počas projektu boli používané štyri rôzne fotorezisty:

- pozitívny fotorezist PMMA 495 A8 od firmy Microchemicals,
- negatívny fotorezist AL-217 Negativ Photoresist Kit od firmy Sigma Aldrich,
- pozitívny fotorezist Microposit S 1813 od firmy Shipley,
- reverzibilný fotorezist AZ 5214E od firmy Microchemicals

Kovové ochranné masky sa používajú pri náročnejších aplikáciách, kde by polymerová vrstva už nevydržala vonkajšie nepriaznivé vplyvy (zvýšenú teplotu, agresívne chemické reakcie, alebo mechanické namáhanie).

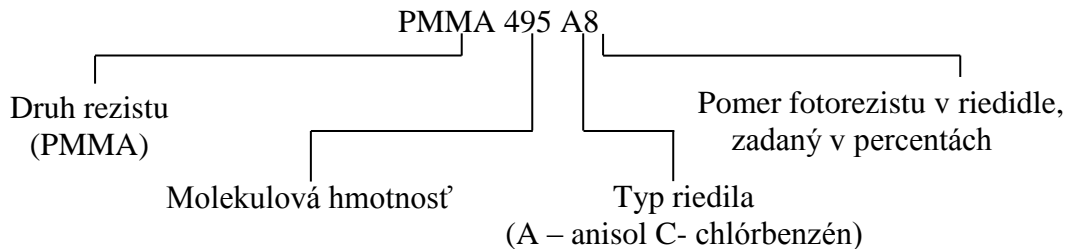
### 2.2.1 PMMA 495 A8

PMMA je bežne používaný polymérny materiál pre optické a neoptické mikro- a nanotechnologické aplikácie. Je najčastejšie používaným pozitívnym fotorezistom v elektrónovej litografii, ale objavuje sa aj v röntgenových (X-ray) a DUV mikrolitografických procesoch. Má extrémne vysoké rozlíšenie a je odolný voči väčšine anorganických kyselín. Kvôli dobrej odolnosti sa používa nielen ako fotorezist, ale aj ako ochranná maska v leptacích procesoch.

Vyrába sa v dvoch rôznych molekulových hmotnostiach, a to typ PMMA 495 alebo PMMA 950. Odlišné molekulové hmotnosti umožnia vytvorenie rezistových multivrstiev, čo umožňuje vytvorenie zložitejších motívov.

PMMA je pozitívny fotorezist, čo znamená, že po expozícii sa molekulová štruktúra osvieteného rezistu narušuje a odstraňuje sa vyvolaním. [17].

Kvapalnú formu fotorezistu môže spôsobiť riedidlo chlórbenzén ( $C_6H_5Cl$ ) alebo menej toxický anisol ( $CH_3OC_6H_5$ ). Kvôli vysokej viskozite PMMA je riedený vysokým pomerom obsahu riedidla. Komerčne predávaný fotorezist je riedený na 2 až 11%. Miera riedenia je označená v názve rezistu:



Na vyvolanie sa používa MIBK (Methyl Isobutyl ketone –  $C_6H_{12}O$ ) riedený izopropylalkoholom. Od pomeru riedenia závisí kontrast a presnosť vyvolaného motívu. Tabuľka 2

Tabuľka 2. Znázornenie závislosti rozlíšenia a kontrastu na pomeru vývojky a riedidla [17].

| Pomer | Komponent č. 1 | Riedidlo | Rozlíšenie | Kontrast |
|-------|----------------|----------|------------|----------|
| 1:0   | MIBK           | IPA      | nízky      | vysoký   |
| 1:1   | MIBK           | IPA      | vysoký     | vysoký   |
| 1:2   | MIBK           | IPA      | vyššia     | stredný  |
| 1:3   | MIBK           | IPA      | najvyššia  | nízky    |

## 2.2.2 AL-217 Negative photoresist kit

Negatívny fotorezist AL-217 od firmy Sigma Aldrich je veľmi odolný polymér založený na organickej báze. Je vysoko citlivý na široké spektrum UV svetla a má rozlíšenie až v jednotkách mikrometrov. Počas expozície sa osvietená časť rezistu stabilizuje a po vyvolaní ostáva nemenná.

Výhodou fotorezistu je jeho vysoká odolnosť proti chemikáliám, výrazne odoláva väčšine organickým kyselinám a bežným čistiacim prostriedkom, ako napr. acetónu alebo izopropyl alkoholu.

Nevýhodou je jeho negatívny vplyv na zdravie. Fotorezist je vysoko toxický a má karcinogénne účinky. Pri práci je povinné odsávanie jeho škodlivých výparov a používanie ochrannej masky.[18].

## 2.2.3 Microposit S 1813

Pozitívny fotorezist Microposit S 1813 bol vytvorený pre mikroelektronické aplikácie v IC technológiách. Má vysoké rozlíšenie, rádovo stovky nanometrov. Je citlivý na UV spektrum rady G ( $\lambda_{G-line} = 436 \text{ nm}$ )

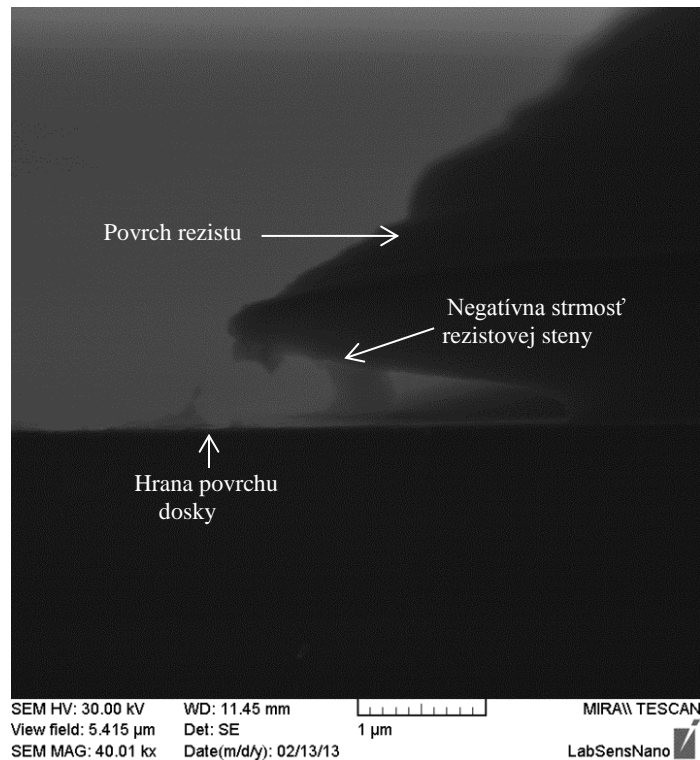
Najväčšia výhoda fotorezistu je jeho netoxický charakter. Odoláva bežným

anorganickým kyselinám a okrem komerčného odstraňovača PG remover sa dá odstrániť i acetónom alebo DMSO-m (Dimethyl-Sulfoxid). Fotorezist má výbornú adhéziu na rôzne povrchy, ako napr. povrch kremíka, skla, keramiky a kovov[19].

#### 2.2.4 AZ 5214E

Univerzálny fotorezist pre pozitívne i negatívne litografické procesy. Povaha rezistu umožňuje činnosť v „image reversal“ režime (ožiarený rezist s rovnakou maskou je možný vyvolať ako pozitív, aj negatív motívu).

Rezist exponovaný s pozitívnou maskou, ale vyvolaný ako negatívny motív, je určený primárne na LIFT OFF procesy. A to nielen kvôli ľahkému odstráneniu rezistovej masky, ale i kvôli negatívnej strmosti rezistovej steny (Obr. 2.4.). Zvláštna charakteristika chovania polymerizácie je spôsobená zvýšenou teplotou. Po prekročení hodnoty kritickej teploty molekulová štruktúra rezistu mení svoje polymerizačné vlastnosti a preto je po expozícii vrstva zoslabovaná. [16].



Obr. 2.4. Detailný SEM snímka o negatívnej strmosti rezistovej steny.

## 2.3 Leptacie procesy

Leptanie je rozšírená metóda na vytvorenie kovových mikro- a nanoštruktúr na povrchu kremíkovej dosky. Leptacie technológie sú rozdelené podľa smeru pôsobenia – trópií, alebo na mokré a suché leptanie. Podľa smeru pôsobenia trópií sa leptací proces delí na izotropný a anizotropný, ako je znázornené na Obr. 2.5 Pri izotropnom leptaní pôsobí leptadlo vo všetkých smeroch rovnakou intenzitou. Leptadlá sú rýchle a lacné, ale kvôli izotropným vlastnostiam podleptávajú ochrannú vrstvu. Pri anizotropnom leptaní je potrebné použiť špeciálne leptadlo na daný materiál, alebo suché leptanie. Technológia suchého leptania sa rozdeľuje na tri rôzne triedy:

- reaktívne iónové leptanie (Rie-Reactive Ion Etching),
- leptanie s odprašovaním (Sputter Etching),
- leptanie v plynnej fáze (Vapor Phase Etching) [20].

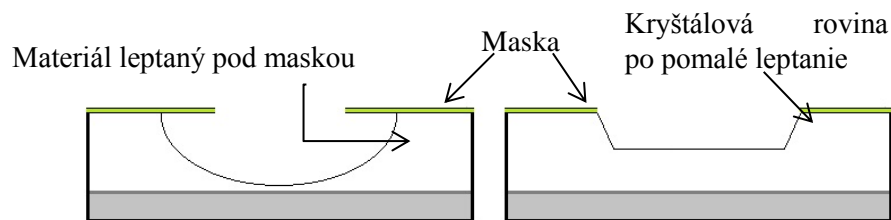
Reaktívne iónové leptanie (RIE) sa skladá z chemickej a z fyzikálnej časti. V chemickej časti je materiál vložený do reaktora, do ktorého sú privádzané rôzne plyny. V plynnej zmesi sa pomocou vysokofrekvenčného zdroja plazmy generuje plazma pre rozloženie plynových molekúl na ióny. Ióny sú urýchľované smerom k povrchu materiálu, kde reagujú a leptajú za účelom vytvorenia inej plynnej formy materiálu. Táto časť leptania je izotropná. Druhou časťou leptacieho procesu RIE je leptanie pomocou iónov s vysokou energiou. Keď majú ióny dostatočne vysokú energiu, sú schopné vytrhnúť atómy z materiálu tak, aby nedošlo k žiadnej chemickej reakcii. Táto časť procesu je anizotropná.

Nastavenie suchého leptacieho procesu je zložité kvôli vyladeniu veľkého počtu parametrov a vytvoreniu správnej rovnováhy medzi chemickou a fyzikálnou časťou leptania. Pri správnych nastaveniach je bočná stena leptaného materiálu kolmá na povrch dosky. Odprašovacie iónové leptanie je veľmi podobné reaktívnemu iónovému leptaniu, ibaže táto technológia funguje bez reaktívnych iónov. Základom technológií leptania je iónové bombardovanie, čím sa z povrchu substrátu odstráni požadovaný materiál. Plynne fázy leptania sú metódou suchého leptania. Substrát je vložený do komory s jedným alebo viacerými druhmi plynov. Počas procesu medzi povrchom materiálu a medzi molekulami plynu dochádza k chemickej reakcii. Najznámejšou plynou zmesou je xenón difluorid s parou kyseliny fluorovodíkovej. Obidva plyny sú izotropné, čo vyžaduje väčšiu pozornosť, aby materiál nebol leptaný aj z bokov (strán).[21].

Mokrú leptanie je najjednoduchším druhom leptania. Základným procesom leptania pevných materiálov týmto spôsobom je oxidácia. Práve preto je jednou z hlavných zložiek leptacieho roztoku oxidačná zlúčenina, ako napr. peroxid vodíka ( $H_2O_2$ ), kyselina dusičná ( $HNO_3$ ), bróm ( $Br_2$ ) a pod. Nevýhodou je, že ani zlúčeniny so silnými oxidačnými účinkami nie sú schopné leptať polovodiče a ich zliatiny, pretože nie sú schopné oddeliť produkty reakcie a preto dôjde k rýchlemu ukončeniu reakcie. Pre rozpúšťanie sú potrebné zlúčeniny, ktoré disociujú, ako kyseliny (napr. kyselina chlorovodíková ( $HCl$ ), kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ), kyselina fosforečná ( $H_3PO_4$ )) alebo zásady (napr. hydroxid sodný ( $NaOH$ ), hydroxid amónny ( $NH_4OH$ )). Pomocou takýchto zlúčenín sa produkty reakcie premieňajú na dobre rozpustné v rozpúšťadlách, ako napr. na kyselinu octovú, alkoholy, glycerín, a pod. Vzorka je ponorená alebo ostriekaná chemickým roztokom, v ktorom sa rozpúšťa vystavená vrstva. Jednoduchosť technológie naopak prináša viac komplikácií. Medzi najdôležitejšie parametre leptacích

roztokov sa radí leptacia rýchlosť, ktorá je definovaná ako hrúbka odleptaného materiálu za určitú jednotku času. Leptacia rýchlosť sa mení zložením a teplotou leptacieho roztoku. Zvýšením množstva riedidla v roztoku sa leptacia rýchlosť znižuje, zvýšením koncentrácie oxidačnej zlúčeniny leptacia rýchlosť rastie. Rýchlosť leptania sa tiež zvýši miešaním. Počas leptacieho procesu sa občas vytvárajú drsné a nerovné povrchy, ktoré sú spôsobené zvýšenou reakciou, najčastejšie kvôli nehomogenite kompozičných zlúčenín alebo zvýšením teploty leptadla. Roztok musí byť dostatočne silný, aby rozpúšťal dotknutú vrstvu, ale nesmie rozpúšťať masku a nesmie spôsobiť ani podleptanie masky.

Leptací profil môže byť kineticky, prechodne alebo difúzne kontrolovaný. Kineticky kontrolované leptanie je anizotropné (existuje prednostný smer leptania) a difúzne kontrolované leptanie je izotropné (neexistuje prednostný smer leptania), ako znázorňuje Obr. 2.5. Väčšina chemických leptadiel je izotropná, ale na niektorých monokryštalických substrátoch ako napr. kremík, určité chemikálie leptajú anizotropným spôsobom. Rozdiel medzi anizotropným leptaním a izotropným leptaním pomocou rôznych leptadiel spočíva v cene, čase a smere leptania materiálu [20][21], [22].



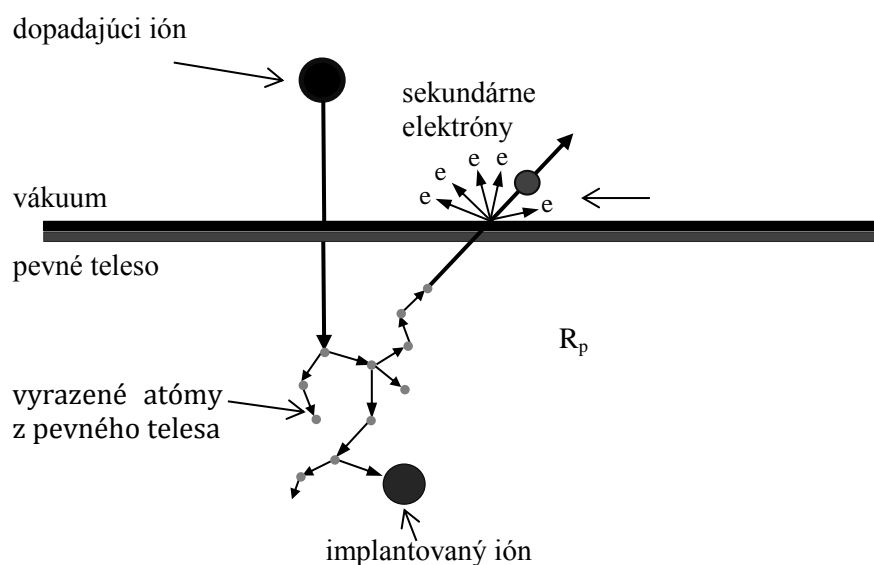
Obr. 2.5. Znázornenie profilu izotropného leptania (vľavo) a anizotropného leptania (vpravo).[20]

## 2.4 Povrchové úpravy fokusovaným iónovým zväzkom

Fokusovaný iónový lúč, čiže FIB (Focused Ion Beam), je zariadenie, ktoré vytvára usmernený tok ionizovaných atómov a fokusuje ich na vzorku. Povrchové úpravy pomocou fokusovaného iónového lúča sú veľmi presné, ale pred začatím mikrobrábacieho procesu je dôležité poznať vzniknuté fyzické javy v materiáli spôsobené FIB-om. Keď na povrch pevného telesa dopadne iónový zväzok s dostatočne veľkou energiou, tak dopadajúce ióny reagujú s atómami telesa. Tieto reakcie môžu vyvolať rôzne javy, ako napr. implantácie dopadajúcich iónov do substrátu, vytvorenie sekundárnych iónov, čo je znázornené na

Obr. 2.6. Pri používaní rôznych plynových prekursorov je možné leptanie alebo deponovanie rôznych materiálov na povrchu substrátu [23].

Vysoká hybnosť urýchlených iónov spôsobuje v mieste dopadu aj vyrážanie atómov vzorky. Vo väčšine prístrojov určených pre mikrobrábanie je zdrojom iónov gálium, ktoré disponuje radom technických výhod, (napr. nízka teplota topenia ( $30^{\circ}\text{C}$ )), ktoré vo svojom dôsledku uľahčujú konštrukciu zdroju iónov. Okrem toho sú ióny gália dostatočne ťažké na to, aby umožnili rýchle vyrážanie aj ťažších prvkov a výhodou je aj ľahká detekcia gáliových atómov pri jeho implantácii do materiálu, ku ktorej môže dochádzať počas mikrobrábania [24][25].



Obr. 2.6. Znázornenie možných efektov po dopadu iónu na povrchu tuhého telesa [23].

### 2.4.1 Základný princíp FIB-u

Počas činnosti fokusovaného iónového lúča je gálium samovoľne privádzané v tekutom stave z ohrievaného zásobníka na hrote volfrámovej ihly s polomerom niekoľko mikrometrov. Na konci ihly sú ióny gália vytrhávané silným elektrickým poľom ( $10^{10}\text{ V/m}$ ) vytvoreným medzi špičkou ihly a tzv. extrakčnou elektródou, a

následne urýchľované na požadovanú energiu. Typické urýchľovacie napätie používané pri iónových zväzkoch je od 1 do 30 kV. Fokusovaný lúč sa dosiahne najčastejšie pomocou dvoch elektrostatických šošoviek. Prúd zväzku určujú clony rôzneho priemeru umiestnené v optickej sústave. Čím je väčší priemer clony, tým viac iónov prejde, a tak sa dosiahne väčšia intenzita prúdu. Zároveň sa však zväčší aj priemer lúča. Typický rozsah prúdov u FIB je  $10^0 - 10^4$  pA (viď. Tabuľka 3.). Na konci optickej sústavy je elektrostatický vychyľovač lúča, ktorý určuje miesto dopadu iónov na vzorku [26].

Tabuľka 3. Základné rozdiely medzi urýchleným elektrónom a iónom gália [26].

|  | <b>atom gália</b>            | <b>elektrón</b>             |
|--|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Veľkosť častice</b>   | 0,2 nm                       | 0,00001 nm                  |
| <b>Hmotnosť častice</b>  | $1,2 \times 10^{-25}$ kg     | $9,1 \times 10^{-31}$ kg    |
| <b>Rýchlosť častice pri urýchľovanom napätí 30 kV</b>              | 280 km/s                     | 100 000 km/s                |
| <b>Rýchlosť častice pri urýchľovanom napätí 2 kV</b>               | 73 km/s                      | 26 000 km/s                 |
|  | <b>Lúč iónov gália v FIB</b> | <b>Lúč elektrónov v SEM</b> |
| <b>Priemer lúča</b>  | $10^0 - 10^2$ nm             | $10^{-1} - 10^0$ nm         |
| <b>Obyčajné urýchľovacie napätie</b>                               | 1-30 kV                      | 0,1-30 kV                   |
| <b>Prúd vo zväzku</b>  | $10^0 - 10^4$ pA             | $10^{-1} - 10^6$ pA         |
| <b>Hĺbka vniku častice do železa pri urýchľovanom napätí 30 kV</b> | 20 nm                        | 1800 nm                     |

Princíp mikroobrábania pomocou FIB-u spočíva v zotrvávaní lúča po istú definovanú dobu (napr. 0,3 mikrosekundy) na určitom mieste so súradnicami  $x_0$ ,  $y_0$ . Po uplynutí nastavenej doby sa pomocou elektrostatického vychyľovača presunie lúč do inej polohy  $x_1$ ,  $y_1$ , atď. Počas doby, kedy lúč zostáva v mieste dopadu, dochádza k vyrážaniu atómov materiálu. Pre dosiahnutie požadovanej hĺbky prechádza lúč pri mikroobrábaní opakovane všetkými bodmi (bežne napr. 10000x). Aj keď je možné obrábať do požadovanej hĺbky jedným prechodom lúča, nie sú výsledky z hľadiska kvality a presnosti uspokojivé v dôsledku depozície vyrazených atómov v okolí.

Časť vyrazených atómov dopadá späť na povrch substrátu, a tak ovplyvňujú kvalitu konečnej morfológie povrchu experimentu. [26], [27].

Tieto spätné dopady závisia od mnohých faktorov, ako je napr. kinetická energia atómov opúšťajúcich povrch, súčiniteľ atómovej adhézie substrátu, geometria leptaného tvaru, vplyv skenovacích a krokovacích podmienok iónového lúča a pomer vyrazených atómov a dopadajúcich iónov. Rýchlosť rozprašovania je daná počtom vyrazených atómov za jednotku času. Rýchlosť rozprašovania a deponovania nie je to isté. Priemerný výnos deponovania je daný počtom atómov, ktoré dopadali pomocou Ga + iónov [27].

# ČASŤ I

## 3 NANOELEKTRÓDY NA MERANIE ELEKTRICKÝCH VELIČÍN BUNIEK

Vývoj rôznych nanoelektrod pre biologické a bioelektrické aplikácie v 21. storočí je a bude základom modernej analýzy a vyšetrovania v lekárstve. Elektrické vlastnosti bunkových membrán a samotnej bunky sú dôležité kvôli zisteniu zdravotného a životného stavu bunky. Pre tieto aplikácie je potrebné vytvoriť špeciálny elektródový systém, ktorý umožňuje nielen jednorazové meranie ale i kontinuálne pozorovanie zmien elektrických signálov. Tvar a veľkosť elektródového systému závisí na type a veľkosti skúmanej bunky a na meracích podmienkach.

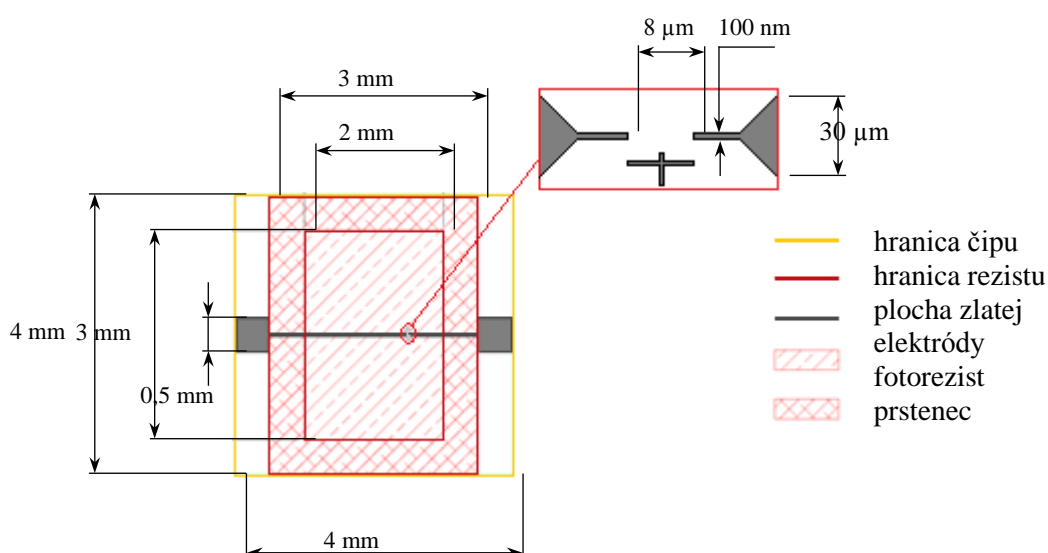
V súčasnej dobe už existuje veľa senzorových systémov, ktoré sú určené pre rôzne aplikácie. Spôsob analýzy bunky alebo bunčného poľa je rozsiahly, kvôli tomu aj elektródy a senzorové systémy sú vytvorené podľa potreby daného procesu.

Výroba zahŕňa radu technologických procesov, a to tenkovrstvové technológie, mikro- a nanoupravy povrchov, podobne dôležité sú i elektrochemické procesy. Ďalšie časti tejto práce sa zaoberajú návrhom a výrobou páru zlatých nanoelektrod na snímanie elektrických veličín v živej bunke.

### 3.1 Návrh

Elektrodový systém je určený na meranie impedancií v jednotlivých živých bunkách. Aby bunky prežili merací proces, je potrebné meranie vykonávať v elektrolyte na vodnej báze. Elektrolyt obsahuje zmes minerálov, vitamínov a iónov, ktoré slúžia ako potrava pre bunku. Bunky sú citlivé na kontamináciu cudzími telesami, a kvôli tomu voľba materiálu pre elektródy nie je jednoduchá. Najvhodnejšie kovy pre také bioaplikácie sú platina a zlato. Oba kovy sú výborné vodiče, sú odľahčené voči oxidácii a majú najmenší vplyv na životnosť bunky. Na realizáciu dvojelektrodového systému bolo vybrané zlato [28].

Štruktúra dvojelektrodového systému je nasledovná: elektrodový pár sa skladá z dvoch väčších kontaktných plôch a z dvoch nanotyčíniek. Rozmery čipu a elektródy sú uvedené na Obr. 3.1.

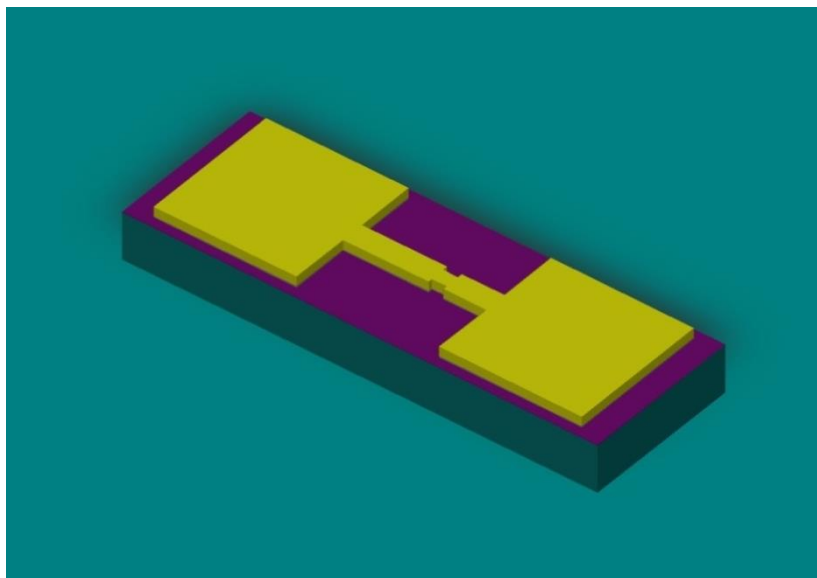


Obr. 3.1. Rozmerové požiadavky čipu pre mikrotechnologické úpravy s návrhom štruktúry systému dvoch nanoelektrod.

Realizácia nanoelektrodového systému je rozdelená na tri hlavné časti:

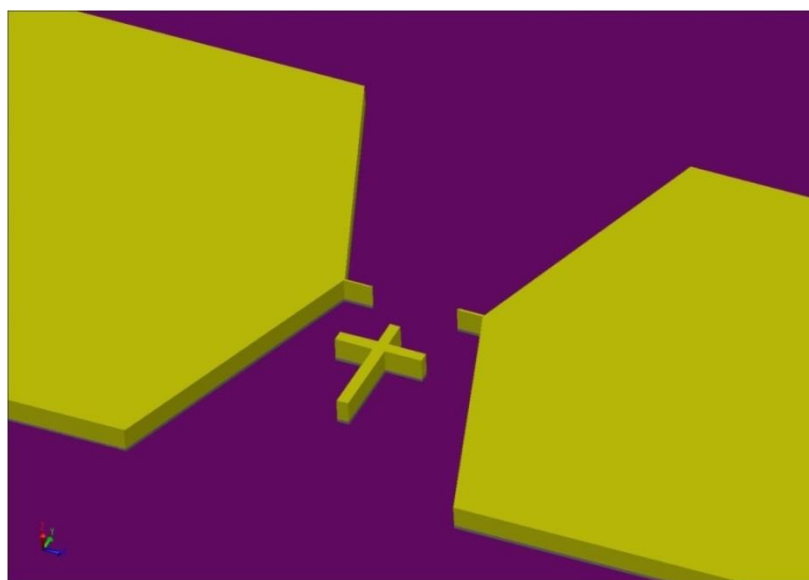
1. Mikrotechnologické procesy
2. Nanotechnologické procesy
3. Elektrochemické procesy

Mikrotechnologické procesy zahŕňajú naparovanie kovov, fotolitografiu a mokré chemické leptacie procesy. Pomocou týchto techník boli vytvorené kontaktné plochy a základná časť naoelektródového systému. Obr. 3.2.



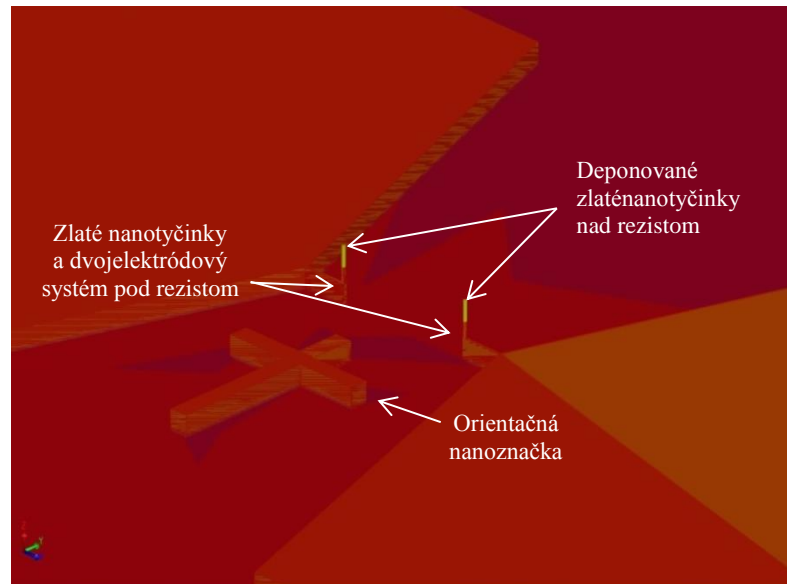
Obr. 3.2. Kontaktné plochy a základ naoelektródového páru v 3D modeli.

Nanotechnologické procesy sú použité na vytvorenie submikrónových elektród pomocou FIB odprašovania a na realizáciu polymérnej masky pre elektrochemické procesy. Maska musí obsahovať dva otvory s priemerom 100 nm a jednu orientačnú značku. Obr. 3.3.



Obr. 3.3. 3D model submikrónovej elektródy a orientačnej značky, ktoré boli odprašované pomocou FIBu.

Elektrochemické procesy sú posledným krokom realizácie. Pomocou depozície zo zlatiaceho roztoku budú deponované dve nanotyčinky do nano otvorov, ktoré boli vytvorené elektrónovou litografiou. Obr. 3.4.



Obr. 3.4. 3D model o elektrochemicky deponovaných zlatých nanotyčiniak v polymérnych nano otvoroch. Vrchná časť vyrastie nad povrch masky.

## 3.2 Vytvorenie kontaktných plôch pomocou naparovania, litografie a leptania

Na kremíkovú dosku s 1  $\mu\text{m}$  hrubým termicky naviazaným oxidom boli postupne termicky naparené vrstvy 15 nm CrNi a 45 nm Au bez prítomnosti vzduchu v aparátúre. (názov aparátúry). Týmto postupom vznikla kvalitnejšia a stabilnejšia vrstva, ktorá nie je kontaminovaná nečistotami, v porovnaní s vrstvou pripravenou za prítomnosti vzduchu medzi naparením jednotlivých kovov. Tlak počas naparovania bol  $10^{-3}$  a rýchlosť naparovania bola 2  $\text{\AA}/\text{s}$  a 1,5  $\text{\AA}/\text{s}$  pre CrNi a Au. Vrstva CrNi bola potrebná k zvýšeniu priľnavosti zlata.

Po naparovaní bola kremíková doska prenesená do litografického boxu. Naparovacia aparátúra nie je umiestená v čistých priestoroch a kvôli tomu sa po vyzdvihnutí doska kontaminovala prachovými časticami. Po prenesení dosky do litografického boxu treba previesť čistenie povrchu.

Povrch bol čistený v spin coateri (typ SPIN 150) s izopropyl alkoholom pri vysokých otáčkach. Opláchnutie demineralizovanou vodou nebolo nutné, lebo izopropanol dokonale steká z povrchu dosky. Síce substrát bol dostatočne čistý na litografické procesy, ale fotorezisty používané v mikroelektronike sú hydrofóbne, a kvôli tomu povrch substrátu musí byť i dokonale suchý. Vysušenie substrátu sa skladá z dvoch krokov. Najprv sa kremíková doska položila na horúcu platňu a pri 200°C bola sušená 15 minút. Po uplynutí 15 minút sa substrát presunul do exikátora do pary hexametyl-disilazanu (HMDS). Za 20 minút doska v exikátore dokonale vychladne na izbovú teplotu a pritom para z HMDS vytvorí na povrchu dosky hydrofóbnu vrstvu. Takýmto spôsobom vytvorená hydrofóbná vrstva má relatívne krátku životnosť (podľa vlastných skúseností maximálne 24 hodín), ale aj krátka životnosť hydrofóbnosti je dostačujúca na litografické procesy.

### 3.2.1 Litografické úpravy

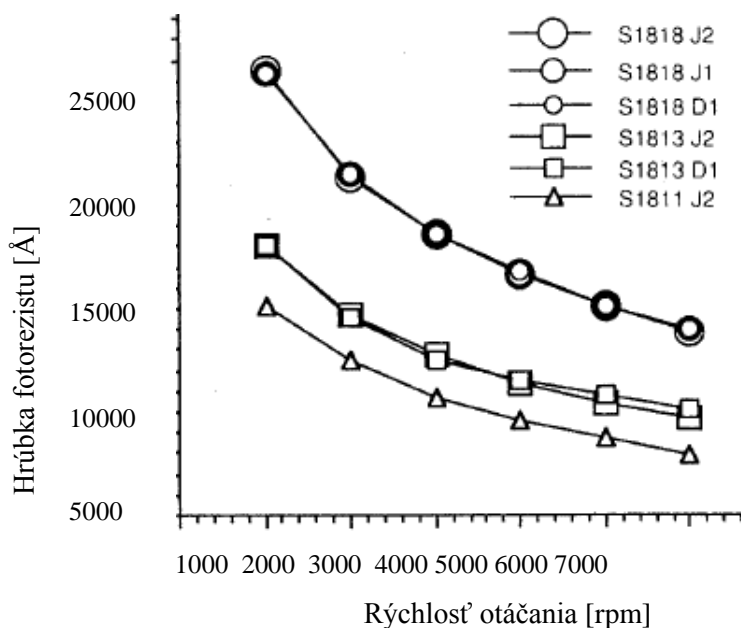
Vhodným spôsobom vytvorenia kontaktných plôch je litograficky definovať motív a chemicky odleptať nepotrebné vrstvy zlata a chrómniklu. Najmenšia požadovaná šírka motívu je 30  $\mu\text{m}$ . Vzhľadom na rozlíšenie bola vybraná litografia s UV svetlom.

Na spin coateri bola na vopred očistený a vysušený substrát nanosená vrstva fotorezistu S1813. Parametre spin coatingu sú uvedené v Tabuľka 4. Nastavenie spincoateru k navrstveniu kremíkovej dosky s fotorezistom typu S 1813. Tabuľka 4 a boli optimalizované podľa odporúčaní výrobcu (Obr. 3.5.). Tieto parametre ovplyvňujú hlavne hrúbku naneseného rezistu.

Nastavenia spin coateru pre fotorezist S1813 sú uvedené v Tabuľka 4.

Tabuľka 4. Nastavenie spincoateru k navrstveniu kremíkovej dosky s fotorezistom typu S 1813.

| Vysvetlivky k nastaveniam            | Označenie v spincoater menu | Hodnoty nastavenia |
|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Číslo kroku                          | step                        | 1                  |
| Doba trvania kroku (sec)             | time                        | 5                  |
| Rýchlosť otáčky (ot/min)             | Rpm                         | 500                |
| Zrýchlenie otáčania                  | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vakuu („*„ zapnutý / „„vypnutý) | vacuum                      | *                  |
| Číslo kroku                          | step                        | 2END               |
| Doba trvania kroku (sec)             | time                        | 45                 |
| Rýchlosť otáčky (ot/min)             | rpm                         | 3500               |
| Zrýchlenie otáčania                  | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vakuu („*„ zapnutý / „„vypnutý) | vacuum                      | *                  |



Obr. 3.5. Orientačné krivky pre hrúbku rezistu v závislosti na rýchlosti otáčok pre pozitívne fotorezisty zo série Microposit 1800. Fotorezist S1813 D1 používaný v litografii pre vytvorenie kontaktných plôch je označený menším štvorcom [19].

Hotovú vrstvu rezistu pred expozíciou je potrebné vytvrdiť pomocou teploty (soft bake). Substrát bol položený na 110°C zohriatu platňu na jednu minútu. Za tú dobu sa z nanesej vrstvy odparuje riedidlo a dostane konečnú hrúbku. Vytvrdzovacia teplota nemôže byť ani moc nízka ani moc vysoká. Nízka teplota neumožňuje dostatočnú

stabilizáciu vrstvy a veľmi vysoká teplota porušuje molekulárnu štruktúru rezistu, čo v ďalších procesoch by spôsobovalo chyby, ako chybná expozícia alebo slabá odolnosť voči leptadlám.

Substrát po minútovom vytvrdnutí je necháný v litografickom boxe tri minúty pri izbovej teplote, aby dostatočne vychladol pred expozíciou. Expozícia prebieha v ožarovacom zariadení typu: UV box AZ 210 od firmy Mega UK. Zariadenie pracuje neónovými trubicami so svetelným spektrom UVA ( $\lambda = 400 - 320 \text{ nm}$ ). Používaná maska na ožiarenie bola vyrobená z PET fólií s čiernou potlačou motívu. Substrát bol položený do ožarujúcej jednotky a bol pokrytý s PET maskou na expozíciu. Expozícia trvajúca 100 s prebiehala vo vákuu, aby bola maska čo najlepšie pritlačená na povrchu kremíkovej dosky.

Po ožiarení bol motív vyvolaný chemickým spôsobom v troch fázach. Najprv bol substrát položený do koncentrovanej vývojky MF-322 na 160 sekúnd. V tejto fáze prebiehalo vyvolanie hrubého tvaru motívu. Druhá fáza zahŕňala vyvolanie jemných častí motívu a to vo vývojke MF-322 zriedenej vodou v pomere 1:1 po dobu 30 sekúnd. Poslednou časťou vyvolania bola opláchnutie destilovanou vodou počas 30 sekúnd. Z vyvolanej a opláchnutej dosky bola odstránená voda prostredníctvom stlačeného vzduchu.

Po vyvolaní motívu bola doska položená na teplú platňu a bola vykonaná konečná stabilizácia vrstvy rezistu. Konečné vytvrdenie rezistu (hard bake) trvalo 10 minút pri teplote 110°C.

### 3.2.2 Leptacie úpravy

Pre vytvorenie kontaktných plôch okrem litografie bolo potrebné odleptať dve kovové vrstvy. Zlatá vrstva mala hrúbku 45 nm a chrómniklová vrstva 15 nm. Rýchlosť leptania závisí hlavne od koncentrácie a teploty leptadla. Na zlatú vrstvu bolo vybrané štandardné leptadlo na zlato (Gold etchant standard) od firmy Sigma Aldrich. Leptacia rýchlosti pri teplote 25°C boli zadané výrobcom, ktoré sú uvedené v Tabuľka 5. [20].

Tabuľka 5. Rýchlosti leptania zlata v závislosti na koncentrácii štandardného leptadla na zlato [20].

|    | Koncentrácia leptadla [%] | Množstvo vody [%] | Rýchlosť leptania [ $\text{\AA}/\text{sec}$ ] |
|----|---------------------------|-------------------|---|
| 1. | 100                       | 0                 | 67  |
| 2. | 50                        | 50                | 23  |
| 3. | 20                        | 80                | 9   |
| 4. | 3,5                       | 96,5              | 3,5   |

Zlatý motív bol vyleptaný v 20% leptadle za dobu 50 + 10 sekúnd. Podľa zadanej leptacej rýchlosti, vypočítaná leptacia doba je 50 sekúnd, a po uplynutí tejto doby bol substrát opláchnutý v destilovanej vode, a položený späť do leptadla na 10 sekúnd.

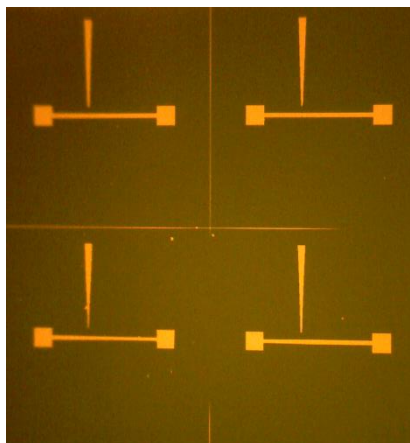
Týmto spôsobom bola znížená pravdepodobnosť na neodleptanie celého potrebného motívu. Po odleptaní zlatej vrstvy bol celý wafer opláchnutý destilovanou vodou a osušený stlačeným vzduchom.

Leptanie adhezívnej vrstvy chrómniku prebiehalo podobným spôsobom ako leptanie zlata, ale leptadlo nebolo komerčné. Chrómniková vrstva je veľmi odolná. Na zabránenie podleptania ochrannej fotorezistovej masky, čo by viedlo k odleptaniu zlatej vrstvy z bočnej strany, bolo použité vysoko selektívne leptadlo na báze dusičnanu ceričito amónneho  $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ . 16,45 g dusičnanu ceričito amónneho bolo zmiešané s 4,5 ml kyseliny chloristej ( $\text{HClO}_4$ ) a výsledný roztok bol doplnený na 100 ml destilovanou vodou [30].

Leptadlo nemá komerčne určenú leptaciu rýchlosť. Substrát bol ponorený do leptadla a po dobu 10 sekúnd a 15 nm chrómniku sa odstránilo. Substrát bol po leptaní opláchnutý destilovanou vodou a vysušený tlačným vzduchom. Úplnosť leptania bola kontrolovaná opticky a elektricky.

Optická kontrola prebiehala formou kontroly optickým mikroskopom. Pri zväčšení 500 krát, na povrchu dosky neboli nájdené zvyšky chrómniku. Elektrická kontrola zahŕňala meranie odporu na povrchu substrátu, meranie odporu medzi jednotlivými kovovými motívmi a medzi motívmi a prázdny povrchom. Namerané hodnoty odporu boli v rozmedzí stovky megaohmov až gigaohmov.

Po úspešných litografických a leptacích procesoch bola ochranná maska odstránená acetónom v ultrazvukovej kúpeli po dobu 5 minút. Posledným krokom vytvorenia kontaktných plôch bolo opláchnutie substrátu izopropylalkoholom a osušenie povrchu tlačným vzduchom. Na jednom substráte bolo vytvorených 192 čipov v rozmere 6x6 mm. Každý čip obsahoval jeden pár kontaktných plôch. Obr. 3.6.



Obr. 3.6. Rozrezaná kremíková doska obsahujúca 2x2 čipy.

Kremíková doska s vytvorenými motívmi bola rozrezaná laserom na menšie kúsky, ktoré obsahovali buď 2x2 alebo 3x3 čipy.

### 3.3 Vytvorenie zlatého nanoelektródového páru

Vytvorenie elektródového páru v rozmere desiatok až stoviek nanometrov je aj v dnešnej dobe technologickou výzvou. Ani jednoduchý tvar elektródy neľahčuje výrobný proces.

Realizácia sa skladá z troch hlavných častí:

- povrchové úpravy fokusovaným iónovým zväzkom,
- litografické procesy elektrónovým zväzkom,
- depozícia zlata elektrochemickým spôsobom.

Každá časť výroby obsahuje ešte drobné medzikroky alebo kombináciu rôznych technologických procesov.

#### 3.3.1 Povrchové úpravy fokusovaným iónovým lúčom

Podľa návrhu nanoelektródy sú vyleptané zo základného zlatého motívu pre kontaktné plochy. Tvar a rozmery elektródy neumožňujú výrobu mokrou chemickou cestou, a preto bola vybraná leptacia technológia pomocou fokusovaného iónového lúča.

Zlato má veľké povrchové napätie, a kvôli tomu mokré leptacie techniky sú účinné len do rozlíšenia cca. 500 nm. S pomalým leptaním a pri veľmi tenkých zlatých vrstvách (s hrúbkou maximálne desiatky nanometrov) sa dá dostať na rozlíšenie 100 nm, ale kvalita hrany vyleptaného motívu je nízka.

Najlepšie výsledky pri leptaní submikrónových rozlíšeniach sú dosiahnuté suchými leptacími procesmi alebo FIB-om. Presnosť FIB úprav je vysoká, ale s vyšším rozlíšením rastie aj doba daného procesu. Kvôli tomu sú tieto povrchové úpravy určené hlavne na vedecké a výskumné účely. Požadovaný materiál, v tomto prípade zlato, je odstránené odprašovaním v dôsledku dopadajúcich gáliových iónov.

Nanoelektródový pár bol vytvorený na mikroskope Tescan Lyra 3 vybavený iónovým tubusom. Software mikroskopu obsahuje integrovaný grafický editor (Draw Beam) pre vytvorenie masky, základné nastavenia pre FIB odprašovanie pre rôzne kovy a navyše doporučené nastavenie na odprašovanie pri troch základných rozlíšeniach. Podľa návrhu najmenšia šírka elektródy je 100 nm a najväčšia 30  $\mu\text{m}$ .

Iónový tubus vygeneruje a vycentruje tenký zväzok iónov. Tento lúč môže byť použitý na zobrazenie povrchu vzoriek alebo pre vytváranie lokálne definovaných štruktúrach. Možnosti využitia iónového lúča záležia na viacerých parametroch, ako energie iónu, na prúde zväzku a na priemere dopadajúceho zväzku (spot size). Priemer zväzku ovplyvňuje rozlíšenie a ostrosť hrán vytvorených objektov.

Prúd zväzku iónov je definovaná množstvom iónov prechádzajúcich v mieste dopadu v určitej časovej perióde. Zvýšením prúdu sa priemer dopadajúceho iónového zväzku zväčšuje. Z týchto dôvodov iónové optiky pracujú v troch rôznych režimoch.

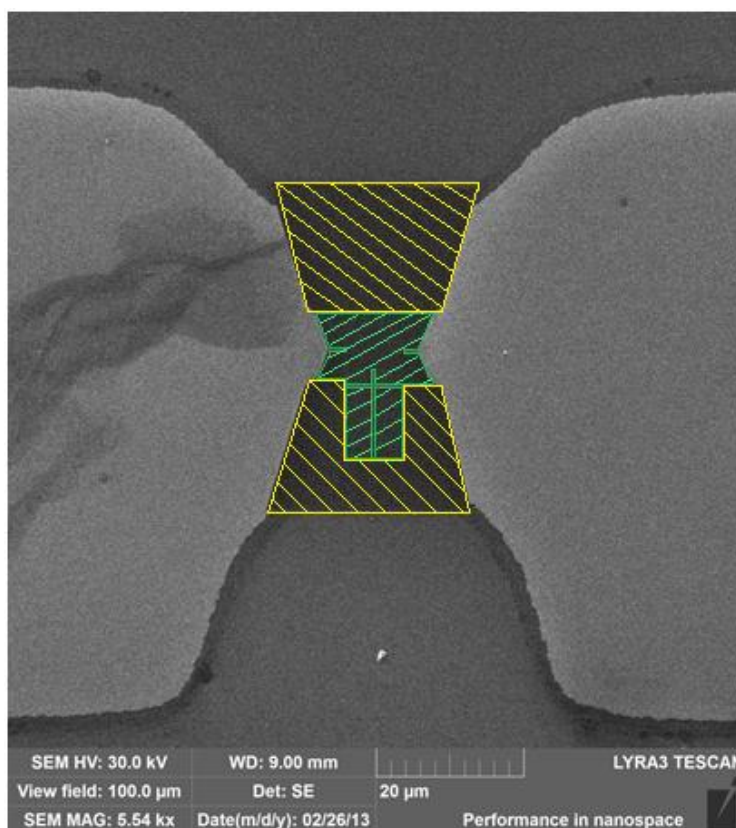
Práca s vysokým prúdom (1 nA – 10 nA) – tento režim je použitý pri odprašovaní veľkých povrchov, kde je najdôležitejšia rýchlosť procesu a nie presnosť.

Práca stredným prúdom (100 pA) – požívané pri odprašovaní menších motívov

a na leštenie hrubých povrchov.

Práca nízkym prúdom (1 pA) – určené na vytvorenie malých motívov s vysokým rozlíšením a pre nedeštruktívne skúmanie objektov.

Realizácia prebiehala na dvoch leptacích rozlíšeniach. Pre elektródy so submikrónovou šírkou je potrebný program č. 4 s názvom „Fine milling, polishing,“. Tento program pracuje s nízkym prúdom a malým krokovaním (spot size = 3 – 4 nm). Kvôli nízkej rýchlosti programu č. 4, väčšie plochy boli odprašované programom č. 3 „Fine etching, milling,“. Vytvorenie submikrónových elektród je znázorné na Obr. 3.7.



Obr. 3.7. Vytvorenie submikrónového elektródového páru pomocou FIB-u. Žltou označená plocha bola odleptaná s programom č. 3, zelená časť s programom č. 4.

Vytvorenie konečnej štruktúry trvalo 35 – 40 minút. Čas procesu nie je konštantný, lebo každý čip je unikátny.

### 3.3.2 Litografické procesy elektrónovým zväzkom

Podľa návrhu obsahuje nanoelektrodový systém dve vertikálne nanotyčinky na kontaktovanie buniek. Nanotyčinky sú umiestnené na konci zlatých nanovodičov, ktoré boli vytvorené povrchovými úpravami FIB-om. Ako bolo uvedené v návrhu, pri kontakte merané bunky okrem vrchnej časti nanotyčinek sa nesmú kontaminovať vodivými časťami elektródového systému.

Kvôli zjednodušeniu výrobného procesu vytvorenie zlatých nanotyčínok a izolačnej vrstvy nie je rozdelené na dva nezávislé kroky. Izolačná vrstva bola vytvorená z fotorezistu PMMA 495, čo okrem elektrickej izolácie slúži ako maska pre elektrochemické procesy.

Viskozita tohto fotorezistu je veľmi vysoká, čo neumožňuje nanášanie tenkej vrstvy s presne určenou hrúbkou. S riedením pomocou Anisol-u na 4%, viskozita rezista klesne na 14,2 cst.

Substrát bolo potrebné po FIB úprave očistiť a pripraviť na nanášanie vrstvy fotorezistu. Čistenie prebiehalo v odstredivke s izopropylalkoholom. Vákuom spevnený substrát bol roztočený rýchlosťou 3000 rpm po dobu 60 sekúnd a po 10 sekundách štyrikrát ostriekaný 10 ml izopropylalkoholom. Po poslednej dávke izopropylalkoholu bol substrát ešte roztočený na 20 sekúnd, aby sa všetky zvyšky mohli odstrieť. Fotorezist má hydrofobický charakter a preto vysušenie povrchu bolo potrebné. Sušenie sa vykonalo pomocou teploty a chemického roztoku HMDS (viz. Kapitola 3.1).

Na vysušený povrch bola vrstva fotorezistu nanášaná odstreďovaním. Hrúbka vrstvy u elektrónovej litografii zohráva väčšiu rolu ako pri klasickej UV litografii, a kvôli tomu je vytvorenie tenkej vrstvy rezistu s vopred určenou hrúbkou veľmi dôležitá.

Vzhľadom na prestnosť hrúbky a na druhu rezista k nanášaniu bola používaná technika odstreďované liatie. Substrát bol položený do spin coateru a zpevnený s vakuom. Na vzorek bola naliatá 1 ml riadeného rezista, čo pokryl celý povrch vrátane i rohy. Substrát bol roztočený na presne určených otáčkach, ktoré boli nastavené podľa orientačných krivkách a podľa experimentálnych skúsenostiach. [17] Nastavenie spincoateru sú uvedené v Tabuľka 6.

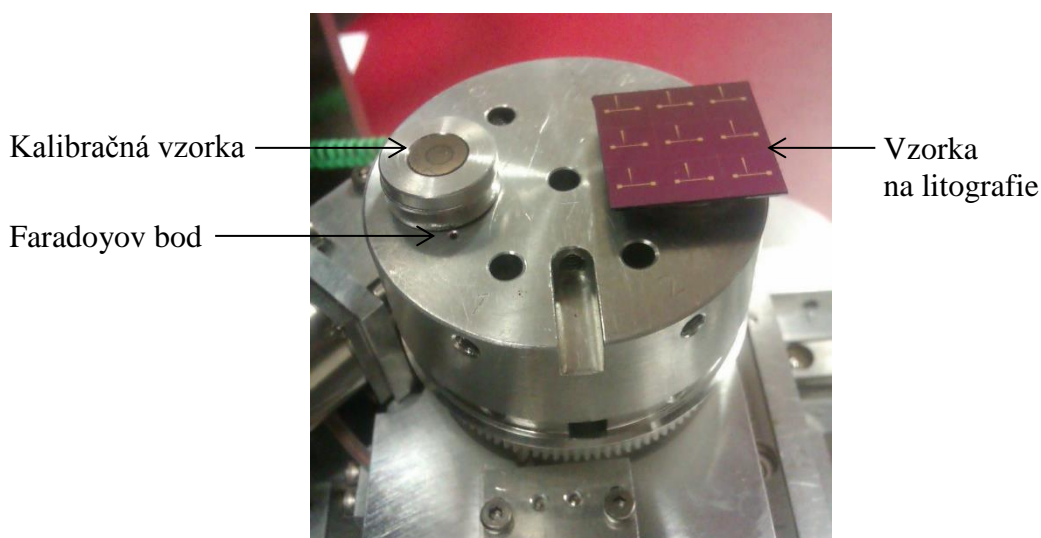
Tabuľka 6. Nastavenia spincoateru pre vytvorenia rezistovej vrstvy na elektrónovú litografiu.

| Vysvetlivky k nastaveniam                | Označenie v spincoater menu | Hodnoty nastavenia |
|--|-----------------------------|--------------------|
| Číslo kroku                              | Step                        | 1                  |
| Doba trvania kroku (sec)                 | Time                        | 45                 |
| Rýchlosť otáčok (ot/min)                 | Rpm                         | 4000               |
| Zrýchlenie otáčania                      | rpm/sec                     | 1500               |
| Stav vákua („*, „, zapnutý / „, vypnutý) | Vacuum                      | *                  |

Fotorezistovú vrstvu je potrebné po nanášaní vytvrdiť. Vytvrdenie slúži hlavne na odstránenie riedidla z objemu naneseného rezistu a k vytvoreniu definovanej amorfnej štruktúry rezistovej vrstvy. Teplota vytvrdenia musí byť vyššia ako teplota skleneného prechodu  $T_g$  a nižšia ako teplota termickej degradácie  $T_c$ . V elektrónových rezistoch PMMA je teplota skleneného prechodu  $T_g = 125^\circ\text{C}$  a teplota termickej degradácie  $T_c = 250^\circ\text{C}$ . Výrobcom udávaná teplota pre proces soft bake na teplej podložke je  $180^\circ\text{C}$  za dobu 60 až 90 sekúnd. Podľa doporučených hodnôt bola použitá teplota  $180^\circ\text{C}$  za dobu 70 sekúnd. Vzorka bola po vytvrdnutí ešte ponechaná

v litografickom boxe na 3 minúty pri izbovej teplote, aby dostatočne vychladla. Po troch minútach bola vzorka nalepená so striebornou pastou na hliníkový držiak pre vzorky do elektrónového mikroskopu.

Elektrónový mikroskop typu Tescan Mira II LMU je vybavený s pracovným stólom na sedem vzorkov. Jeden držiak má priemer 10 mm-ov, ale vložená vzorka je podstatne väčšia – 18 x 18 mm. Do elektrónového mikroskopu bolo okrem substrátu potrebné vložiť kalibračnú vzorku od firmy Christine Gröpl. Kalibračná vzorka a vzorka na litografii boli umiestené tak, aby aspoň jeden z dvoch Faradayových bodov nebol zakrytý. Obr. 3.8.



Obr. 3.8. Pracovný stól SEM mikroskopu s kalibračným vzorkom a čipom na litgrafické procesy.

Po vložení vzoriek na pracovnú plochu bol mikroskop vyvákuovaný. Bola nastavená pracovná vzdialenosť 8 mm medzi kalibračnou vzorkou a elektrónovým tubusom a nastavené urýchľovacie napätie 30 kV. Počas nastavenia týchto hodnôt povrch rezistu nesmie byť osvetlený elektrónovým zväzkom. Na elektrónové litografie s vysokým rozlíšením je potrebné vycentrovať elektrónový zväzok čo najpresnejšie. K správne centruvaniu je potrebné vykonať niekoľko krokov:

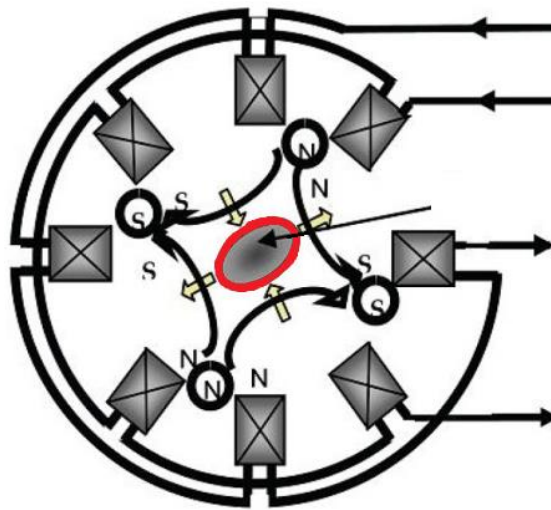
- proces Auto gun,
- odstránenie zvyškového magnetického poľa – Degauss,
- priebežné nastavenie pracovnej vzdialenosti WD (working distance),
- doladenie stigmátorov,
- cetrovanie objektívu.

Proces Auto gun (z výrazu Auto gun centring) znamená automatické vyladenie elektrónového zväzku priamo z trysky. Síce software mikroskopu automaticky načíta posledné nastavenie daného užívateľa, ale fyzicky opätovné ladenie zaisťuje najpresnejšie výsledky. Proces je spustený v software-is ikonou „Auto gun,“

Funkcia „Degauss,“ slúži na odstránenie zvyškového magnetického poľa. Je podobne spustená v programe s ikonou „degauss,“

Pracovná vzdialenosť pri elektrónovej litografii nie je výrobcom mikroskopu určená. Medzi elektrónovým tubusom a povrchom vzorky musí byť vzdialenosť dostatočne veľká, aby elektróny odrazené od povrchu mohli odlietať bez porušenia vytvoreného motívu a dostatočne malá, aby dopadnuté elektróny nestratili svoju energiu, nezmenili uhol a smer dopadu. Pri vytvorení motívov mikrónového a submikrónového rozlíšenia bola experimentálne zistená pracovná vzdialenosť  $10 \pm 0,5$  mm.

Doladenie stigmátorov znamená spresnenie konečného tvaru elektrónového lúča. Pri dopade na povrch substrátu v priereze musí mať elektrónový lúč kruhový tvar. Ak stigmátory nie sú presne naladené, tak má lúč pri dopade tvar elipsoidu. Tento efekt sa nazýva astigmatizmus. Elektromagnetické cievky zmenia koncový tvar elektrónového zväzku v dvoch smeroch, ako znázorňuje Obr. 3.9. Jav astigmatizmu je výrazný len pri vyšších rozlíšeniach (nad zväčšenie 5000x) [31], [32].



Obr. 3.9. Oktapólový magnetický systém pre korekciu astigmatizmu dopadajúceho elektrónového lúča. Tvar elektrónového lúča v reze je označený červenou farbou, žlté šípky značia možné smery korekcie [31].

Centrovaním objektívu sa zaisťuje, aby elektrónový lúč mal pri výstupe z tubusu symetrické uhly. V objektíve elektrónového mikroskopu sa nachádzajú posledné magnetické šošovky.

Po správnom vycentrovaní elektrónového lúča bola vytvorená ožarovacia maska v programe Draw Beam (program je súčasťou programového balíka na ovládanie SEM). V programe bola nakreslená pomocná orientačná značka a masky samotných nanotyčíniek.

Po zhotovení masky bola nastavená dávka žiarenia, veľkosť prúd lúča a doba ožarovania. Použité nastavenia sú uvedené v Tabuľka 7.

Tabuľka 7. Nastavenie elektrónovej litografie

|    | Anglická terminológia | Slovenská terminológia |                             |
|----|-----------------------|------------------------|-----------------------------|
| 1. | Probe current         | Veľkosť prúdu lúča     | 561 pA                      |
| 2. | Spot size             | Veľkosť posunu lúča    | 3,5 nm                      |
| 3. | Dwell time            | Doba zotrvania         | 8 $\mu$ s                   |
| 4. | Dose                  | Dávka žiarenia         | 250 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> |
| 5. | Overlap               | Prekrytie              | 10                          |

Po nastavení príslušných hodnôt bola pomocná orientačná značka umiestnená nad orientačnou značkou, ktorá bola vytvorená FIB-om. Umiestnenie orientačných značiek nad sebou znamená, že časť masky obsahujúca diery na nanotyčinky je umiestnená na správnom mieste. V tej chvíli je elektrónový lúč vypnutý a sa spustí režim pre litografické procesy. V tomto režime spustený elektrónový lúč dopadá na povrch čipu len v určitých miestach. Celková expozícia trvala niekoľko milisekúnd a po ožarení bol elektrónový tubus automaticky vypnutý.

Mikroskop bol po expozícií napustený dusíkom na atmosferický tlak. Ožarený čip bol presunutý do boxu s laminárnym prúdením vzduchu kvôli vyvolaniu. Box obsahoval dve nádobky a pištoľ s tlačeným dusíkom. V prvej nádobke bolo 50 ml vývojky (3x MIBK: 1x IPA) a v druhej bolo 50 ml izopropylakoholu (kvalita p.a.).

Pri pomalom miešaní bol čip ponorený do vývojky na 75 sekúnd. Následne bol hneď ponorený do izopropylakoholu pri pomalom miešaní počas 30 sekúnd. Nasledovalo osušenie povrchu čipu dusíkom pri nízkom tlaku.

Vyvolaná vrstva rezistu bola vytvrdená na teplej platni pri 150°C počas 5 minút. Po vytvrdnutí masky bol čip pripravený na ďalší technologický krok.

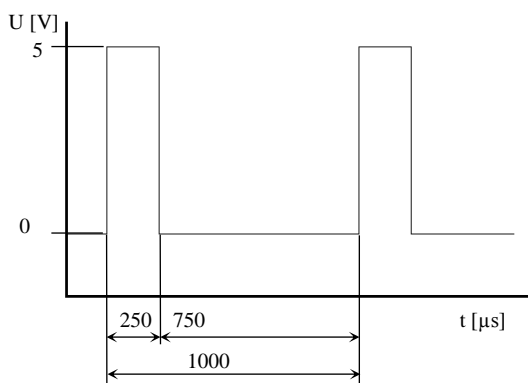
### 3.3.3 Elektrochemické procesy

Vertikálne nanotyčinky zlata boli na konci submikrónových elektród vytvorené pomocou elektrochemických procesov. Vybranou metódou bola napätím riadená depozícia pulzným elektrochemickým spôsobom.

Zlaté nanotyčinky boli deponované po jednom. Zlato bolo deponované z kvapky zlatiaceho elektrolytu. Zlatiaci elektrolyt s pH 6,65 bol pripravený zmiešaním 0,0183 g dikyanozlatnanu draselného, 0,003 g kyseliny boritej a 25 ml vody.

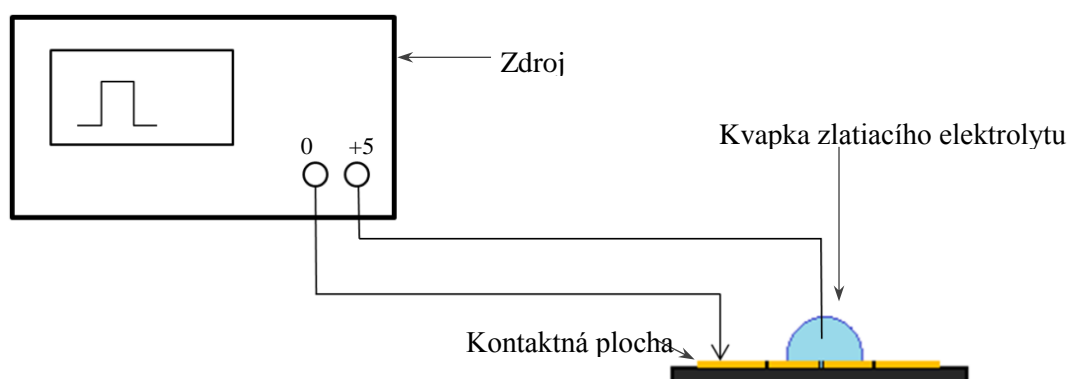
Tento druh elektrolytu je bežne používaný pri elektrochemických depozíciách na vodnej báze. Namiešaný elektrolyt obsahoval veľké množstvo zlatých iónov, čo neumožnilo presnú depozíciu v jednotlivých dierach. Z tohto dôvodu bol elektrolyt riedený vodou 100 krát. Kvôli aktivácii zlatých iónov bol elektrolyt pred začatím depozície zohrievaný na 60°C.

Na zdroji pulzov bol nastavený počet pulzov, doba a amplitúda jedného pulzu. Používaným zdrojom bol Agilent 33220A, na ktorom sa nastavilo vygenerovanie 100 pulzov obdĺžnikového tvaru s hodnotami podľa Obr. 3.10.



Obr. 3.10. Nastavenie odľžnikového signálu pre pulznú depozíciu zlata

Elektrochemický obvod bol zapojený podľa Obr. 3.11 a pozostával zo zdroja pulzov, kontaktných elektród a čipu na depozíciu.



Obr. 3.11. Zapojenie systému pre lokálnu elektrochemickú depozíciu zlata.

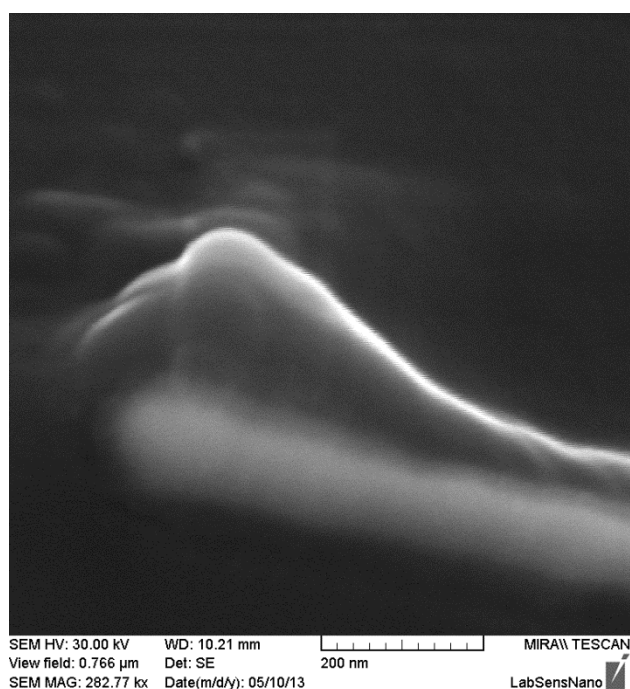
Na povrch čipu bolo na submikrónové elektródy kvapnutých 5  $\mu\text{l}$  zahriatieho zlatiaceho elektrolytu, do ktorého bola ponorená elektróda z nerezovej ocele. Hrot nerezovej elektródy bol ponorený len do polovice kvapkovej hĺbky, aby nedošlo k poškodeniu rezistivej masky. Medená elektróda bola zapojená na ľavej kontaktnej ploche elektródy. Po zapojení bol spustený signál. Doba depozície trvala menej ako 2 sekundy.

Po depozícii boli kontaktné elektródy odstránené, povrch čipu opláchnutý izopropylalkoholom a osušený stlačeným dusíkom za nízkeho tlaku. Vysušený čip bol opätovne zapojený podobným spôsobom. Rozdiel bol v tom, že medená elektróda bola nakontaktovaná na opačnú stranu čipu na kontaktnú plochu. Ostatné parametre a postup po depozícii zostali nezmenené. Hotový čip bol presunutý na kontrolu.

### 3.4 Kontrola nanoelektrodového systému

Kontrola deponovaného nanoelektrodového páru bola vykonaná pomocou SEM. Pri kontrole sa vyskytol problém nabíjania polymérnej vrstvy dopadajúcimi elektrónmi, čo neumožnilo vytvorenie kvalitného obrazu na danom mieste. Aby sa predišlo nabíjaniu, bola rezistová vrstva odstránená acetónom.

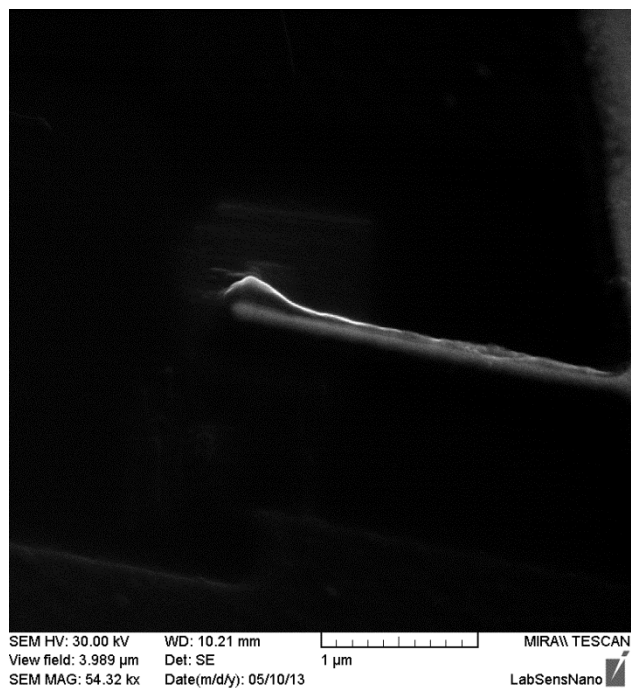
SEM snímky potvrdzujú prítomnosť deponovaného zlata. Tvar vertikálnej elektródy nie je stĺpcový, ako bol očakávaný, ale má tvar podobný kužeľu (Obr. 3.12, Obr. 3.13). Zo záberu vyplýva aj rozdiel hustoty deponovanej a naparenej vrstvy zlata. Pevnejšia vrstva odrazí väčší počet elektrónov, a z toho dôvodu sa dá skúmať aj vrstva pod deponovaným zlatom.



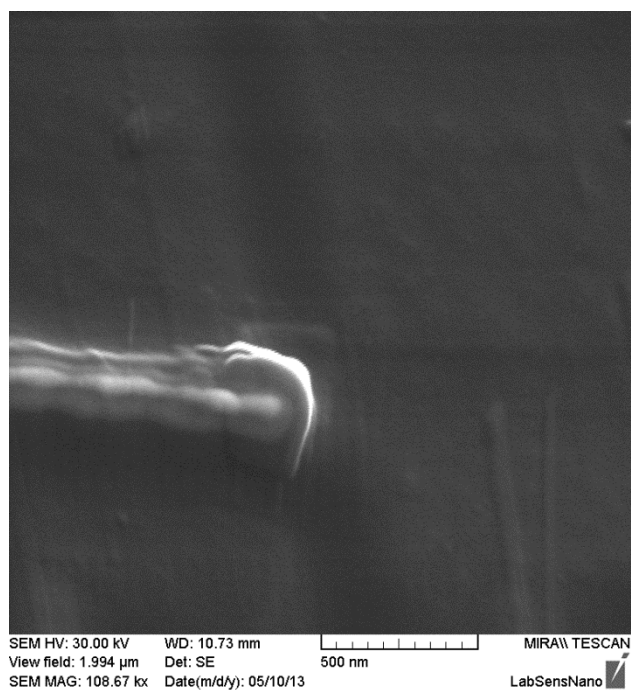
Obr. 3.12. Detailná SEM snímka konca pravej nanoelektrody s elektrochemicky deponovaným zlatom.

Neočakávaný tvar elektródy môže byť spôsobený dvoma príčinami. Prvou príčinou je veľký rozptyl elektrónového lúča počas elektrónovej litografie. Po vyvolaní mala vnútorná stena negatívny uhol, a preto sa namiesto otvoru válcovitého tvaru vytvoril otvor tvaru kužeľa.

Druhou príčinou získaného tvaru môže byť deštruktívna metóda zobrazenia. S veľkou pravdepodobnosťou sa tvar nanootvoru len čiastočne podobal na valec. Ten postupne prechádzal do kužeľa, ktorý sa následne aj vytvoril. Preto má vrchná tretina valcovitý tvar. Počas depozície zlata sa diera postupne zaplnila zlatom a kvôli tomu sa vrchná časť elektródy podobla na nanotyčinku, ktorá bola poškodená pri odstraňovaní vrstvy rezistu. Najpravdepodobnejšie nebola tyčinka dostatočne pevná a preto sa domnievame, že buď bola odstránená spolu s rezistom alebo sa naklonila na povrch čipu (Obr. 3.14.).



Obr. 3.13. SEM snímka pravej nanoelektrody s elektrochemicky deponovaným zlatom.



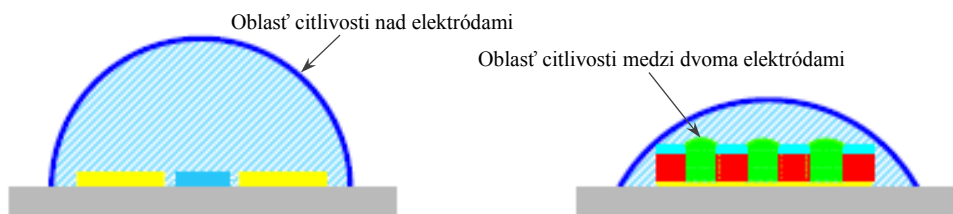
Obr. 3.14. Poškodená vertikálna nanoelektroda. Sklon elektrody s najväčšou pravdepodobnosťou vznikol pri odstraňovaní vrstvy rezistu.

## ČASŤ II

### 4 NOVÝ DVOJELEKTRÓDOVÝ SYSTÉM PRE ELEKTROCHEMICKÉ APLIKÁCIE

Elektrochemické aplikácie v senzoroch využívajú na detekciu rôzne javy. Štruktúra takýchto senzorov je drôtová alebo planárna. Výhodou týchto systémov je veľká pracovná plocha a vysoká citlivosť. Cyklická voltampérometria patrí medzi jednu z najznámejších a najpoužívanejších metód na elektrochemickú detekciu. Táto metóda merania je veľmi presná a univerzálna vzhľadom na materiály, ktoré je schopná detekovať. Nevýhodou tejto metódy je potreba rôznych druhov meracích prístrojov. Pri cyklickej voltampérometrii sa najčastejšie používa trojelektrodový systém zapojenia elektród. Ten pozostáva z pracovnej (WE – working electrode), referenčnej (RE – reference electrode) a pomocnej (AE – auxiliary electrode) elektródy.

Nový dvojelektrodový systém (NDS) je navrhnutý tak, aby zjednodušil meranie voltampérometrickými metódami, a to bez straty presnosti a citlivosti. Špeciálny tvar systému zachováva citlivosť senzoru aj bez pôsobenia pomocnej elektródy. Vďaka tomu, že senzor pracuje len s pracovnou a referenčnou elektródou, k meraniu nie je potrebný potenciostat, iba galvanostat. Citlivosť a presnosť senzora sa zachováva pomocou miesta detekcie, ktorá prebieha v póroch elektródy. Týmto spôsobom sa znižuje hemisférická oblasť snímania a vzhľadom na objem analyzovaného roztoku je plocha pracovnej elektródy väčšia ako pri planárnych elektródach (Obr. 4.1).



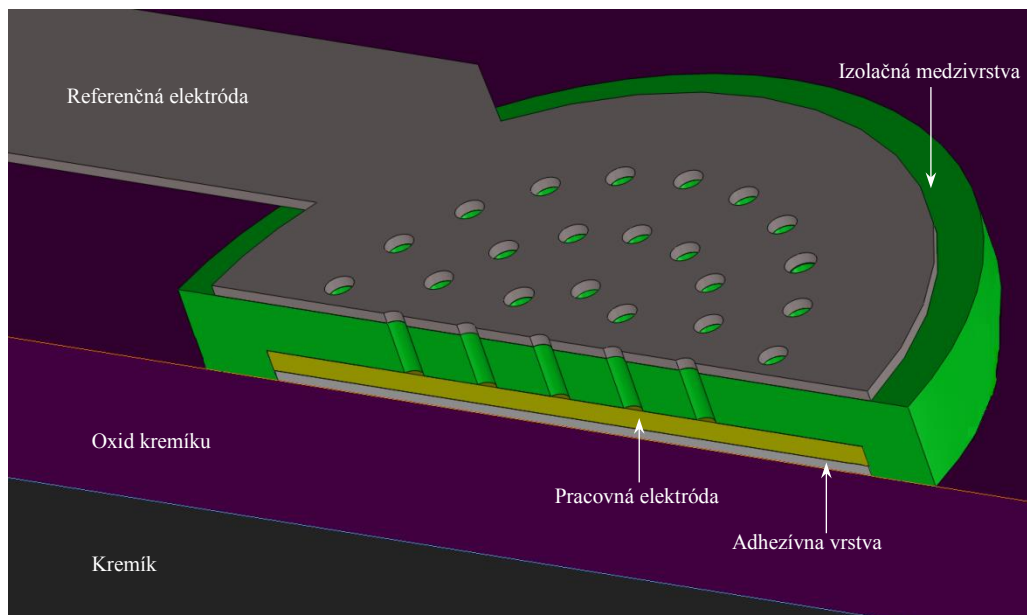
Obr. 4.1. Schéma znázornenia oblasti citlivosti v planárnej elektróde (vľavo) a nového dvojelektrodového systému (vpravo).

## 4.1 Návrh nového dvojelektrodového systému

Zjednodušenie funkčného spoľahlivého systému nie je ani s novými technologickými možnosťami jednoduché. Úspešnosť a presnosť trojelektrodového systému spôsobuje veľká plocha pracovnej elektródy a vysoké prúdy pri detekovaní.

Základom návrhu nového dvojelektrodového systému boli požiadavky na veľkosť plochy pracovnej elektródy, použitý materiál a odolnosť celkovej štruktúry voči chemickým reakciám prebiehajúcim vo vodnom prostredí.

Aby pomer veľkosti plôch pracovnej a referenčnej elektródy bol čo najväčší, ale súčasne sa neovplyvnil rozmer celkovej štruktúry, bol vybraný kruhový tvar obidvoch elektród, ktoré boli umiestené nad sebou. Umiestnením izolačnej vrstvy s otvormi medzi elektródy bude pomer plochy pracovnej a referenčnej elektródy dostatočný (Obr. 4.2.).



Obr. 4.2. Trojrozmerný model nového dvojelektrodového systému na priereze.

Geometrická plocha pracovnej elektródy bola vypočítaná pomocou vzorca:

$$S_{WE} = n \frac{\pi d_o^2}{4} = 0,98 \text{ mm}^2 \quad (4)$$

kde  $S_{we}$  je geometrická plocha pracovnej elektródy,  $d_o$  je priemer otvoru a  $n$  je počet otvorov na elektróde. ( $d_o = 160 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $n = 49$ )

Geometrická plocha referenčnej elektródy bola vypočítaná zo vzorca:

$$S_{RE} = \frac{\pi d_c^2}{4} - S_{WE} = 6,08 \text{ mm}^2 \quad (5)$$

kde  $S_{re}$  je geometrická plocha referenčnej elektródy a  $d_c$  je priemer referenčnej elektródy. V našom prípade je  $d_c = 3 \text{ mm}$

Z vypočítaných hodnôt vyplýva, že pracovná elektróda má teoreticky dostatočne veľkú plochu potrebnú na detekovanie a referenčná elektróda je šesťkrát väčšia ako geometrická plocha pracovnej elektródy.

Základom NDS bola kremíková doska pokrytá termicky naviazaným oxidom s hrúbkou 1  $\mu\text{m}$ . Tá je odolná voči väčšine chemikálií, je dobrým izolátorom a má nízku tepelnú rozťažnosť. Pracovnou elektródou bolo zlato, kvôli svojej odolnosti voči oxidácii a chemickým vplyvom, pričom je široko používaným spoľahlivým materiálom pre voltampérometrické meranie procesov. Referenčnou elektródou bolo striebro kvôli dobrej vodivosti strieborných vrstiev. Izolácia nachádzajúca sa medzi pracovnou a referenčnou elektródou musí byť odolná voči vode a chemikáliám. Vzhľadom na dostupné technologické možnosti bol vybraný polymér na organickej báze. Pre jednoduchšiu realizáciu bol za polymér vybraný extrémne odolný fotorezist AL – 217 (Sigma Aldrich).

Vytvorenie dvojelektrodového systému má štyri hlavné kroky:

- vytvorenie pracovnej elektródy,
- vytvorenie izolačnej vrstvy,
- vytvorenie referenčnej elektródy,
- izolácia vodivého povrchu systému.

## 4.2 Realizácia nového dvojelektrodového systému

Počas vytvorenia elektrodového systému boli použité rôzne mikrotechnologické techniky, ale najčastejšie používanými technikami boli naparovanie, litografia a leptacie techniky mokrou chemickou cestou. Prvým krokom podľa návrhu bolo vytvorenie pracovnej elektródy.

### 4.2.1 Vytvorenie pracovnej elektródy

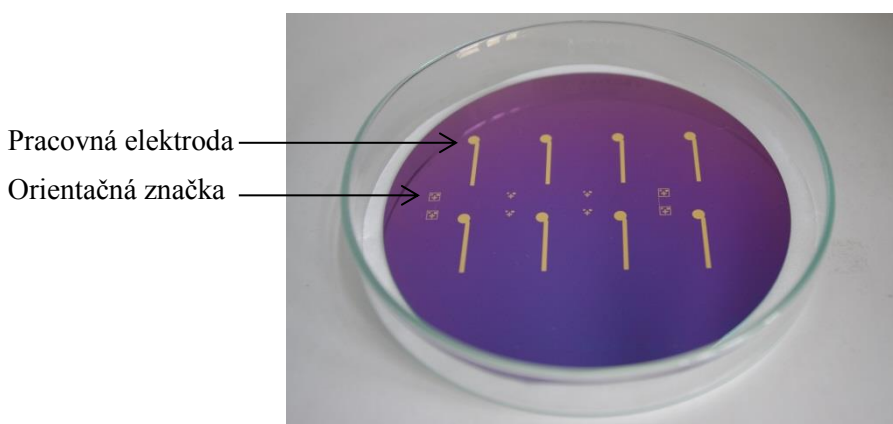
Kremíková doska pokrytá termickým naviazaným oxidom o hrúbke 1  $\mu\text{m}$  bola očistená mokrou chemickou cestou. Následne bola vložená do acetónu a nechala sa v ultrazvuku po dobu 5 minút. Potom bola presunutá na spin coater, umiestnený v boxe s laminárnym prúdením vzduchu, s rýchlosťou otáčania 3500 rpm počas 30 sekúnd a po skončení opláchnutá izopropylalkoholom.

Následne bola na dosku naparená 15 nm hrubá vrstva chrómu (NiCr) a na tú 150 nm vrstva zalta. NiCr je potrebný pre zlepšenie adhézie zlatej vrstvy na substrát. Po naparení bola kremíková doska premiestnená do boxu s laminárnym prúdením vzduchu a v spin coateri pri otáčkach 3500 rpm opláchnutá izopropylalkoholom. Oplachovaním sa z povrchu odstránili prachové častice, ktorými bola doska kontaminovaná. Po opláchnutí bola doska umiestnená do exikátora s HMDS parou počas 10 minút. Táto doba postačuje na vytvorenie hydrofóbnej vrstvy pre mikrolitografické procesy.

Na povrch substrátu sa naniesla vrstva rezistu S 1813 rovnakým spôsobom ako je uvedené v kapitole 3.2.1, ako aj s rovnakým spôsobom ožarovania K ožarovaniu bola použitá maska z PET fólie s pomocnými značkami k dosiahnutiu ďalších motívov.

Motív na pracovnej elektróde bol vytvorený rovnakým spôsobom, ako je popísané v kapitole 3.2.2.

Zvyšky rezistu po leptaní boli odstránené acetónom v ultrazvuku a následne opláchnuté izopropylalkoholom v spin coateri. Doska bola po očistení pripravená na ďalšie technologické úpravy (Obr. 4.3.).



Obr. 4.3. Vytvorené pracovné elektródy a orientačné značky.

## 4.2.2 Vytvorenie izolačnej vrstvy

Nasledujúca vrstva slúži nielen ako elektrická izolácia medzi elektródami, ale vytvára aj priestor na detekciu. Podľa návrhu bol zvolený negatívny fotorezist AL - 217. Nanesená vrstva musí byť dostatočne hrubá kvôli izolácii dvoch elektród. Preto vrstvenie prebiehalo pomocou Spin Coatera pri nízkych otáčkach. Čistenie bolo rovnaké ako pred prvým vrstvením. Sušenie wafera trvalo 20 minút na platni s teplotou 150°C a 10 minút v exikátore v pare HMDS.

Po presune substrátu do Spin Coatera bolo na povrch nanosených 4 ml fotorezistu (1ml/palec) a okamžite po nanosení bol spustený program s podmienkami uvedenými v Tabuľka 8.

Tabuľka 8.: Podmienky spincoatera na vytvorenie izolačnej vrstvy.

| Vysvetlivky k nastaveniam            | Označenie v spincoater menu | Hodnoty nastavenia |
|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Číslo kroku                          | Step                        | 1                  |
| Doba trvania kroku (sec)             | Time                        | 5                  |
| Rýchlosť otáčky (ot/min)             | Rpm                         | 500                |
| Zrýchlenie otáčania                  | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vakuu („*„ zapnutý / „„vypnutý) | Vacuum                      | *                  |
| Číslo kroku                          | Step                        | 2END               |
| Doba trvania kroku (sec)             | Time                        | 50                 |
| Rýchlosť otáčky (ot/min)             | Rpm                         | 2500               |
| Zrýchlenie otáčania                  | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vakuu („*„ zapnutý / „„vypnutý) | Vacuum                      | *                  |

Po navrstvení bolo potrebné vytvrdiť fotorezist. Wafer bol položený na vyhriatu platňu s teplotou 90°C po dobu 1 minúty. Po vytvrdení bol substrát vychladený pri izbovej teplote (3minúty).

Na ožiarenie bola použitá maska z PET fólie. Pred ožiarением sa substrát upevnil na mikropozicionér a na neho položila fotomaska. Pomocou digitálnej mikrokamery AM 4113ZT Dino-Lite Premier a mikropozicionéra boli orientačné značky na povrchu dosky a fotomasky umiestnené do správnej polohy. Expozícia prebiehala v UV boxe 210 počas 25 sekúnd. Ožiarovaný substrát bol vyvolaný za 60 sekúnd v komerčnej vývojke (Photoresist developer 65,178-8 ) určenej na ten typ rezistu. Následne bol povrch substrátu opláchnutý izopropylalkoholom a vysušený stlačeným vzduchom.

## 4.2.3 Vytvorenie referenčnej elektródy

Po vytvorení izolačnej vrstvy bol čistý substrát posunutý do naparovacej aparatúry a bolo naň naparené striebro o hrúbke 30 nm. Vrstva je síce veľmi tenká, ale jej elektrické vlastnosti sú vhodné na štúdium elektrochemických analýz.

Po naparení sa celá plocha dvojelektrodového systému pokryla striebrom, vrátane otvorov na detekciu. Na vytvorenie konečného tvaru boli použité litografické techniky. Substrát sa opláchol izopropylakoholom v spin coateri počas 30 sekúnd a následne sa vložil do pary HMDS v exikátore na 15 minút. Sušenie na teplej platni bolo vynechané z dôvodu ochránenia vrstvy referenčnej vrstvy pred fyzickým namáhaním, ktoré by spôsobilo odlišný koeficient tepelnej rozťažnosti polymérnej vrstvy a striebra.

Po vysušení bol substrát navrstvený v spin coateri. K tomuto procesu boli použité 4 ml fotorezistu AZ 5214E a nastavenie podmienok spin coateru podľa vlastných skúseností uvedených v Tabuľka 9.

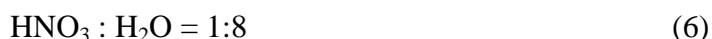
Tabuľka 9.: Podmienky nastavenia spin coatera pre vytvorenie masky na leptanie striebra.

| Vysvetlivky k nastaveniam               | Označenie v spincoater menu | Hodnoty nastavenia |
|---|-----------------------------|--------------------|
| Číslo kroku                             | step                        | 1                  |
| Doba trvania kroku (sec)                | time                        | 5                  |
| Rýchlosť otáčok (ot/min)                | rpm                         | 500                |
| Zrýchlenie otáčania                     | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vákua („*“, zapnutý / „“, vypnutý) | vacuum                      | *                  |
| Číslo kroku                             | step                        | 2END               |
| Doba trvania kroku (sec)                | time                        | 45                 |
| Rýchlosť otáčok (ot/min)                | rpm                         | 3000               |
| Zrýchlenie otáčania                     | rpm/sec                     | 1000               |
| Stav vákua („*“, zapnutý / „“, vypnutý) | vacuum                      | *                  |

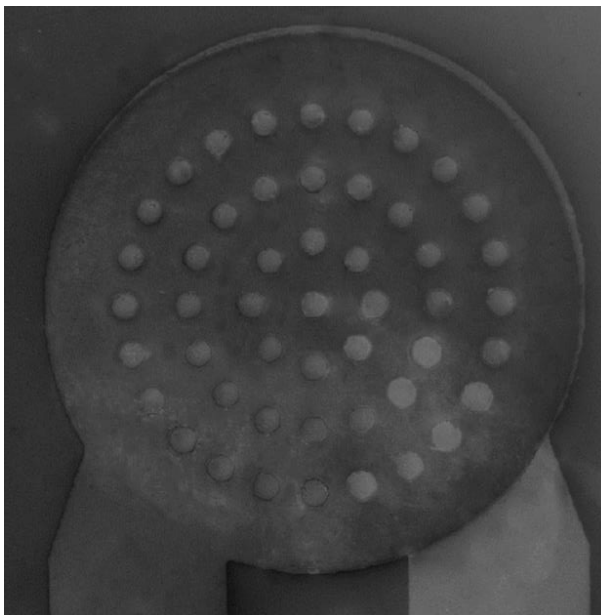
Po navrstvení sa fotorezist vytvrdil položením substrátu vyhriatu platňu o teplote 110°C počas 1 minúty. Po vytvrdnutí sa substrát nechal vychladiť pri izbovej teplote (3minúty).

Pred ožiareníím sa doska umiestnila na mikropozicionér a podobne ako v kapitole 4.2.2 aj orientačné značky fotomasky pre referenčnú elektródu boli umiestnené do správnej polohy na substráte. Expozícia trvala 30 sekúnd, znova v ožarovacej jednotke UV box 210. Vyvolanie ožiarenej vrstvy trvalo 60 sekúnd vo vývojke AZ 327mif. Po ukončení vyvolania bol povrch opláchnutý demineralizovanou vodou a osušený stlačeným vzduchom.

Po vyvolaní bol substrát na 10 sekúnd ponorený do selektívneho leptacieho roztoku na báze kyseliny dusičnej:



Posledným krokom leptania bolo opláchnutie dosky destilovanou vodou a vysušenie jej povrchu stlačeným vzduchom. Optická kontrola bola realizovaná pomocou SEM (Obr. 4.4.)



Obr. 4.4. SEM snímka NDS. Tmavšou elektródou je strieborná RE, svetlejšou je zlatá WE.

#### 4.2.4 Izolácia vodivého systému na povrchu

Nový dvojelektrodový systém bol plánovaný pre analýzu v prietokových systémoch., Všetky vodivé časti je potrebné zakryť izolačnou vrstvou, aby detekcia prebiehala len v otvoroch systému.

Aby sme sa vyhli fyzikálnemu namáhaniu, spôsobeného odlišným koeficientom tepelnej rozťažnosti používaných materiálov, bola zvolená namiesto litografických techník manuálna separácia povrchov. Organickým polymérom PMMA 495 A8 boli pokryté vodivé časti elektródy. Pokrytie prebiehalo tenkým štetcom (Obr. 4.5.).

Polymérna vrstva bola vytvrdená na platni pri teplote 40°C po dobu 3 hodín. Po vytvrdnutí separačnej vrstvy dostal dvojelektrodový systém nový konečný tvar a bol pripravený na následné charakterizačné analýzy.

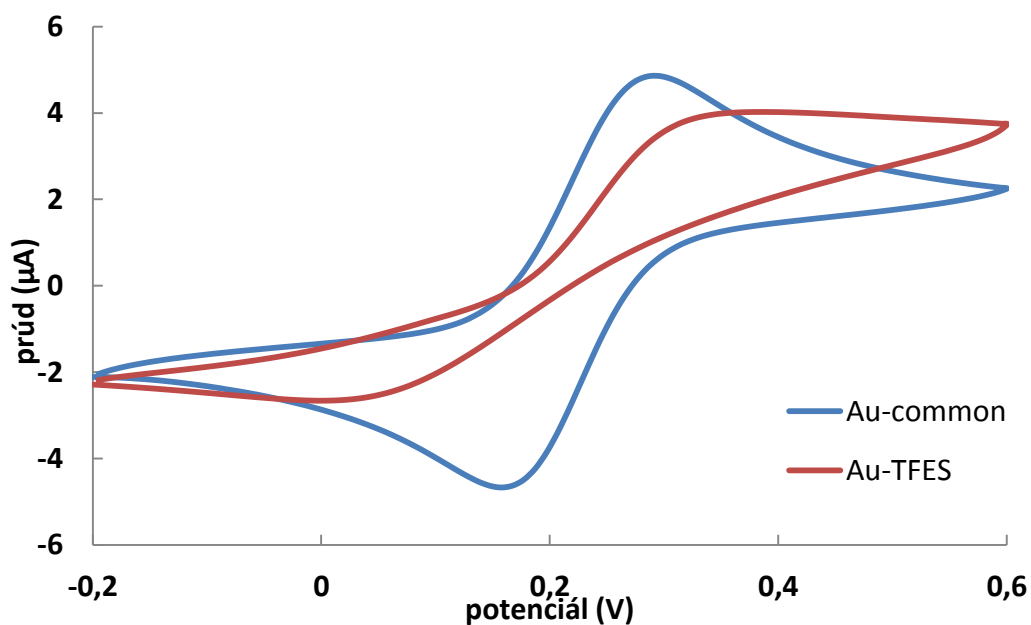


Obr. 4.5. Hotový NDS s izoláciou vodivých častí čipu.

### 4.3 Elektrochemická detekcia novým dvojelektrodovým systémom

Nový dvojelektrodový systém bol navrhnutý tak, aby bol lepšie integrovateľný do prietokových systémov využívajúcich ampérometriu ako metódu na detekciu rôznych látok. Po vytvorení NDS bolo potrebné vykonať skúšobné merania využitím elektrochemických metód a porovnať výsledky z NDS a trojelektrodového systému. Voltampérometrická charakteristika pracovnej elektródy bola uskutočnená použitím  $\mu$ Autolab typu III potenciostat / galvanostat (Metrohm, Švajčiarsko) riadeného softvérom NOVA.

Najprv boli uskutočnené merania so zlatou pracovnou elektródou z NDS so zlatou pevnou elektródou, ktoré boli zapojené do trojelektrodového systému zapojenia elektród voči argentochloridovej (Ag/AgCl) referenčnej elektróde a platinovej pomocnej elektródy. Referenčná elektróda z NDS v tomto prípade zapojená nebola. Na oboch zlatých pracovných elektródach bola vykonaná voltametrická detekcia štandardného elektrochemického páru ferro-ferrikyanidu draselného a glukózy. Detekcia ferro-ferrikyanidu draselného bola uskutočnená metódou cyklickej voltampérometrie s rýchlosťou polarizácie 50 mV/s, v potenciálovom rozsahu od -0,2 až po 0,6 V v elektrolyte tvorenom 0,1 M KCl. Detekcia glukózy bola vykonaná taktiež metódou cyklickej voltametrie s rýchlosťou polarizácie 50 mV/s a v potenciálovom rozsahu od -0,3 až 0,7 V v elektrolyte tvorenom 0,1 M NaOH. Výsledky boli následne porovnané.



Obr. 4.6. Porovnanie štandardnej zlatej WE a zlatej WE z NDS.

Výsledné voltampérogramy vytvorené použitím pracovnej elektródy NDS a štandardnej elektródy z CV analýzy sú znázornené na Obr. 4.6. Z výsledkov bolo zistené, že pracovná elektróda z NDS je funkčná a dá sa využívať pre elektrochemické analýzy. Pri porovnaní odozvy a vratnosti sme zistili, že NDS má horšiu odozvu

a vratnosť ako štandardná pracovná elektróda. Z grafov boli vyčítané anodické prúdy pík a hodnoty ich potenciálov. Z hodnôt anodických prúdov boli pomocou Randles-Sevcikovej rovnice (8, 9) vypočítané aktívne plochy oboch elektród. Randles – Ševčíkova rovnica (7) je matematické vyjadrenie reverzibilného prúdu popisujúca reverzibilný dej:

$$i_{Pa} = i_{Pc} = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} AD^{1/2} v^{1/2} c \quad (7)$$

kde  $n$  je počet vymenených elektrónov,  $F$  – Faradayova konštanta [ $C \cdot mol^{-1}$ ],  $R$  – plynová konštanta [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $T$  – teplota [ $K$ ],  $A$  – plocha elektródy [ $cm^2$ ],  $D$  – difúzny koeficient oxidovanej/redukovanej formy [ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ],  $c$  – koncentrácia oxidovanej/redukovanej formy [ $mol \cdot cm^{-3}$ ],  $v$  – rýchlosť polarizácie [ $V \cdot s^{-1}$ ] [33], [34].

So znalosťou hodnôt konštánt ( $F = 9,64845 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$ ,  $R = 8,31441 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) a s predpokladom merania pri izbovej teplote  $25 \text{ }^\circ C$  bola rovnica zjednodušená na tvar (8), z ktorého bola vyjadrená a vypočítaná elektroaktívna plocha u oboch elektród (9):

$$i_{Pa} = i_{Pc} = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} c \quad (8)$$

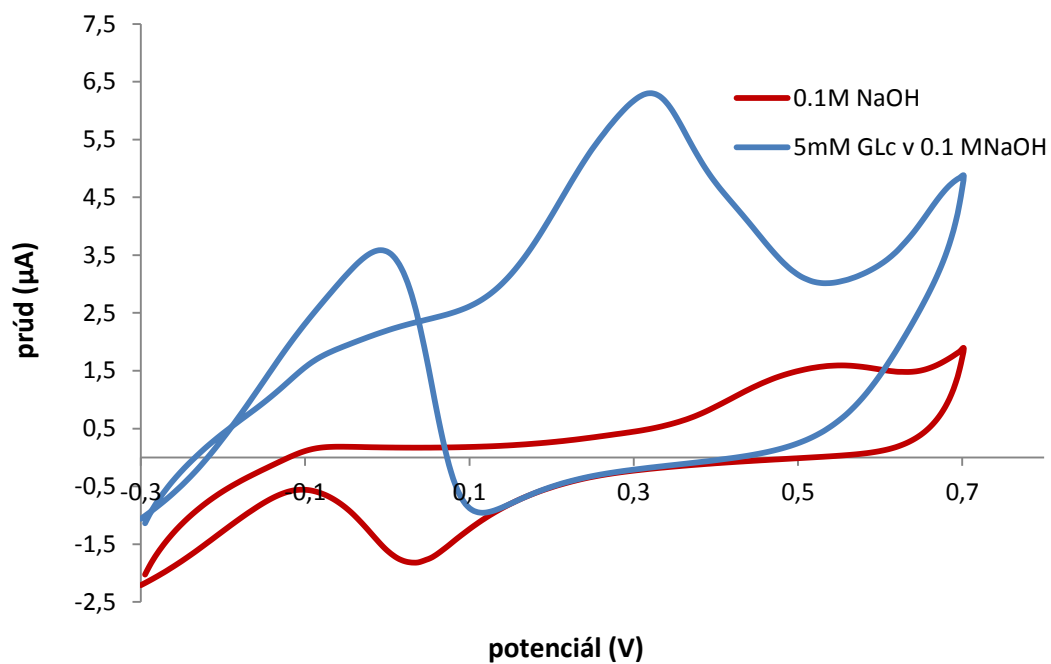
$$A = \frac{i_P}{2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2}} \quad (9)$$

Prúdová odozva pri štandardnej elektróde je vyššia ako u NDS. Tento rozdiel zodpovedá odlišnej veľkosti aktívnych plôch pracovných elektród. Pri štandardnej pracovnej elektróde bola veľkosť aktívnej plochy  $1,3 \text{ mm}^2$  zodpovedajúca jeho geometrickým rozmerom. Veľkosť aktívnej plochy u NDS bola navrhnutá na  $0,98 \text{ mm}^2$ , ale z výsledkov merania vypočítaná aktívna plocha vyšla na  $0,63 \text{ mm}^2$ .

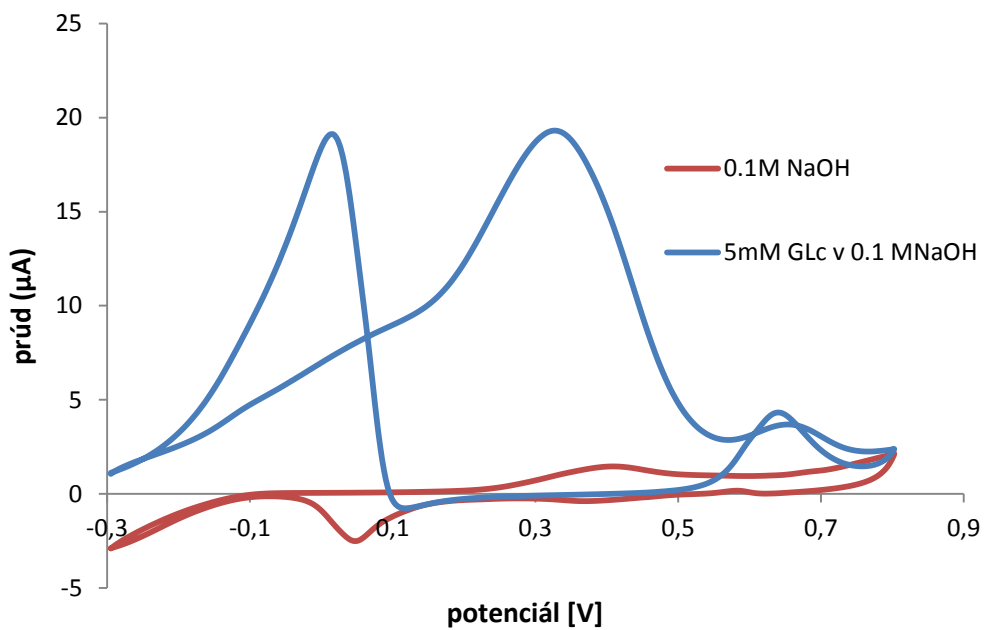
Tento rozdiel vznikol počas technologického procesu výroby, pri ktorom došlo k zníženiu kvality ostroti hrán izolačnej vrstvy medzi pracovnou a referenčnou elektródou (rezistovej masky) po vyvolaní. Táto nepresnosť bola pravdepodobne spôsobená hrúbkou fotorezistu a negatívnym optickým lomom počas expozície.

Z porovnania vzdialeností pík oboch elektród je zrejmé, že komerčná Au elektróda vykazuje reverzibilnejší priebeh. Pri analýze s ferro-ferikyanidovým systémom vyšla pre komerčnú elektródu hodnota  $\Delta E_p = 132 \text{ mV}$  a pre NDS  $340 \text{ mV}$ . Obe hodnoty sú podstatne vyššie ako  $59 \text{ mV}$ , čo je hodnota udávaná Nernstovou jednoelektrónovou reakciou pre reverzibilný systém [35]. To ukazuje na kvazireverzibilné chovanie oboch pracovných elektród.

Na Obr. 4.7 a Obr. 4.8 sú ukázané cyklické voltampérogramy pre  $5 \text{ mM}$  glukózu a základný elektrolyt na oboch typoch zlatých elektród. Z obrázkov je zrejmé, že na oboch študovaných elektródach sa podarilo glukózu detekovať. Oba voltampérogramy vykazujú oxidačný pik glukózy ako v priamom, tak aj v spätnom skene. Z porovnania prúdovej odozvy je zrejmé, že NDS aj napriek jeho menšej aktívnej plochy dosiahol oveľa väčšie prúdové odozvy, čo môže byť spôsobené lepšou afinitou glukózy na kvalitnejšom povrchu testovanej elektródy.



Obr. 4.7. Cyklické voltampérogramy pre 5 mM glukózu a základný elektrolyt detekované na štandardnej zlatej WE



Obr. 4.8. Cyklické voltampérogramy pre 5 mM glukózu a základný elektrolyt detekované na pracovnej elektróde NDS

## 5 ZÁVER

Diplomová práca bola zameraná na výrobu nových senzorov s elektródami, s využitím moderných mikro- a nanotechnologických procesov. Cieľom bolo zoznámenie sa s modernými výrobnými metódami pre vývojovú oblasť senzorov, vyskúšanie dostupných technológií na praktických príkladoch a ich použitie v návrhu a realizácii nových senzorových systémov.

V prvej časti práce boli spracované základné teoretické podklady týkajúce sa chemických a elektrochemických senzorov, a preštudované technológie, ktoré boli následne použité v experimentálnej časti.

Experimentálna časť bola rozdelená do dvoch častí, v ktorých boli využité dostupné techniky z mikro- a nanotechnológií.

Časť I. popisuje návrh a výrobu nanoelektrodového systému pre bioelektrické aplikácie. K realizácii bolo nutné zoptimalizovať návrh systému s ohľadom na dostupné mikro- a nanotechnologické procesy. Na výrobu boli následne využívané PVD techniky, litografické techniky UV žiarením a elektrónovým lúčom, leptacie procesy mokrou chemickou cestou a pomocou fokusovaného iónového lúča. Posledné kroky realizácie boli založené na elektrochemickej depozícii zlata do nanootvorov v polymérnej maske. Nanoelektrodový systém bol vytvorený úspešne, jeho tvar a rozmery výsledných elektród sú uvedené v kapitole 3.4.

Vertikálne nanoelektrody nemali očakávaný valcovitý tvar, ale podobajú sa kužeľu. Odlišný tvar môže byť spôsobený veľkým rozptylom elektrónového lúča, ktorý spôsobil negatívny uhol steny rezistu v nanodierach, keďže vytvorené nanoštruktúry získali počas elektrochemickej depozície zlata tvar polymérnej masky. Druhou príčinou neočakávaného tvaru môže byť deštruktívna metóda kontroly, počas ktorej sa hotové nanoelektrody bez vrstvy rezistu naklonili na povrch čipu (Obr. 3.14.). Tvar vertikálnych elektród avšak nevedie k nefunkčnosti čipu. Využitie nanoelektrodového systému je stále možné v oblasti merania extracelulárneho potenciálu živej bunky alebo v iných bioelektrických aplikáciach, v ktorých je potrebné kontaktovať externú stenu bunky. Jeho testovanie na bioelektrické aplikácie je plánované.

Časť II. popisuje návrh a výrobu nového dvojelektrodového systému (NDS) pre elektrochemické analýzy. Na realizáciu boli využité mikrotechnologické procesy, a to PVD techniky, litografické techniky s UV žiarením a leptacie techniky mokrou chemickou cestou. Vytvorený elektrodový systém zodpovedá navrhovanému systému. Relizovaný NDS bol otestovaný a porovnaný pomocou cycklickej voltampérometrie s použitím štandardného trojelektrodového zapojenia elektród. Porovnanie prebiehalo v dvoch fázach. Prvou fázou bola elektrochemická detekcia aktivity štandardného elektrochemického páru ferro-ferrikyanidu draselného a 5 mM glukózy, kde na detekciu bola použitá štandardná tuhá zlatá elektróda a pracovná elektróda z NDS. Obe elektródy boli zapojené do trojelektrodového systému. Získané namerané hodnoty boli porovnané.

Testovaním ferro-ferrikyanidovým systémom vyšli pre komerčnú elektródu hodnoty  $\Delta E_p = 132$  mV a pre NDS 340 mV. Tieto hodnoty ukazujú kvázireverzibilné správanie oboch pracovných elektród. Počas analýzy bola stanovená aj aktívna plocha pracovnej

elektrody NDS na  $0,63 \text{ mm}^2$ , čo je menej ako jej geometrická plocha ( $0,98 \text{ mm}^2$ ). U štandardnej elektródy aktívna plocha odpovedala geometrickej ( $1,3 \text{ mm}^2$ ). Aktívna plocha u NDS je síce podstatne menšia ako u tuhej elektródy, ale pri analýze glukózy produkovala podstatne väčšiu prúdovú odozvu ako v priamom, tak aj v spätnom smere procesu voltampérometrie. Tento jav je s veľkou pravdepodobnosťou spôsobený lepšou afinitou glukózy na kvalitnejší povrch elektródy NDS.

Druhou fázou detekcie bola detekcia ampérometrickým spôsobom s NDS. Detekcia nebola úspešná kvôli poškodeniu referenčnej elektródy, nakoľko došlo k jej rozpusteniu v elektrolyte obsahujúcom ferro-ferrikyanid draselný. Problém môže byť spôsobený nevhodnou technikou vytvorenia referenčnej elektródy alebo zle zvoleným materiálom.

# LITERATÚRA

- [1] BERNARDS, D. A., R. M. OWENS AND G. G. MALLIARAS *Organic semiconductors in sensor applications*. Edition ed. Berlin: Springer, 2008. ISBN 9783540763130.
- [2] *Modern sensors handbook*. Edition ed. Newport Beach, CA: ISTE USA, 2007. xviii, 518 p. p. ISBN 1-905209-66-5.
- [3] ZOSKI, C. G. *Handbook of electrochemistry*. Edition ed. Amsterdam ; Oxford: Elsevier, 2007. ISBN 9780444519580.
- [4] FRADEN, J. *Handbook of modern sensors, physics, designs, and applications*. Edition ed. New York ; Berlin ; Heidelberg, New York: Springer ;AIP Press, 2004. XVII-589 p. p. ISBN 0-387-00750-4 (rel).
- [5] CUI, Z. *Nanofabrication : principles, capabilities, and limits*. Edition ed. New York: Springer, 2008. ISBN.
- [6] MOJZES, I. *Mikroelektronika es technologia*, Budapest, Muegyetem kiado, 2005, ISBN 978-963-420-918-8.
- [7] MOJZES, I. *Nanotechnologia*, Budapest, Muegyetem kiado, 2007, ISBN 978-963-420-922-7.
- [8] Refractive index, Refractive index database, In. [cit. 2013-04-04], <http://refractiveindex.info/?group=PLASTICS&material=PMMA>.
- [9] ZALEVSKY, Z. *Integrated nanophotonic devices*. Edition ed. Oxford: William Andrew Inc., 2010. ISBN 978-1-4377-7848-9.
- [10] HATZAKIS, M. *Recent developments in electron-resist evaluation techniques*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1975, 12(6), 1276-1279.
- [11] RAI-CHOUDHURY, P. *Handbook of microlithography, micromaching, and microfabrication , Microlithography*, Edition ed. Bellingham, Wa. London: SPIE Optical Engineering Press ; The Institution of Electrical Engineers, 1997. viii-768 p p. ISBN 0-85296-906-6.
- [12] HATZAKIS, M. *Recent developments in electron-resist evaluation techniques*, Journal of Vacuum Science and Technologies, 12/6, 1975, doi/10.1116/1.568516.
- [13] COOK, B. D. AND L. SOO-YOUNG *Fast proximity effect correction: An extension of PYRAMID for thicker resists*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1993, 11(6), 2762-2767.
- [14] JACOB, J. C., L. SOO-YOUNG, J. A. MCMILLAN AND N. C. MACDONALD *Fast proximity effect correction: An extension of PYRAMID for circuit patterns of arbitrary size*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1992, 10(6), 3077-3082.
- [15] PARIKH, M. *Proximity effects in electron lithography: magnitude and correction techniques*. IBM J. Res. Dev., 1980, 24(4), 438-451.

- [16] GMBH, M. AZ 5214E Image Reversal Photoresist. In. [cit. 2013-05-25]. [http://www.first.ethz.ch/infrastructure/Chemicals/Photolithography/Data\\_AZ5214E.pdf](http://www.first.ethz.ch/infrastructure/Chemicals/Photolithography/Data_AZ5214E.pdf), 2013, p. Data Sheet.
- [17] MICROCHEM. *NANO PMMA and Copolymer*. 2013, In. [cit. 2013-05-25]. [http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twikii/pub/Main/RaithE-beamLitho/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twikii/pub/Main/RaithE-beamLitho/PMMA_Data_Sheet.pdf), p. Data Sheet.
- [18] SIGMA ALDRICH. *Negative Photoresist Kit*. 2008, In. [cit. 2013-05-25]. [http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bulletin/al\\_techbull\\_al217.Par.0001.File.tmp/al\\_techbull\\_al217.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Bulletin/al_techbull_al217.Par.0001.File.tmp/al_techbull_al217.pdf), p. Technical Bulletin.
- [19] SHIPLEY. *Microposit S 1800 series*. 2006, In. [cit. 2013-05-25]. [http://microchem.com/PDFs\\_Dow/S1800.pdf](http://microchem.com/PDFs_Dow/S1800.pdf), p. Data Sheet.
- [20] www.memsnet.org. *Etching Processes*, 2010 [cit. 2011-04-30]. <http://www.memsnet.org/mems/processes/etch.html>.
- [21] WALKER, P., TARN, WILLIAM H. *CRC handbook of metal etchants*. Edition ed. Boca Raton: CRC Press, 1991. 1415 p. p. ISBN 0-8493-3623-6.
- [22] KOHLER, J. M. *Etching in microsystem technology*. Edition ed. Weinheim ; Chichester: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3527295615.
- [23] GIANNUZZI, L. A. *Introduction to Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Edition ed. Boston, MA: Springer Science+Business Media Springer e-books, 2005.
- [24] KNIPLING, K. E., D. J. ROWENHORST, R. W. FONDA AND G. SPANOS Effects of focused ion beam milling on austenite stability in ferrous alloys. *Materials Characterization*, 1// 2010, 61(1), 1-6.
- [25] ZIEGLER, J. F. *Handbook of stopping cross-sections for energetic ions in all elements*. Edition ed. New York: Pergamon Press, 1980. 432 p p. ISBN 0-08-021607-2.
- [26] www.fzu.cz [online]. 2008-2010, [cit. 2013-05-25]. Mikroobrábění fokusovaným iontovým svazkem, <http://www.fzu.cz/popularizace/mikroobrabeni-fokusovany-miontovym-svazkem>.
- [27] ZIEGLER, J. F. AND J. P. BIERSACK *The stopping and range of ions in solids*. Edition ed. New York: Pergamon, 1985. 321 p p. ISBN 0-08-021603-X.
- [28] CHIUNG-WEN, K., PEILIN, CHEN. The Applications of Metallic Nanowires for Live Cell Studies In N. LUPU. *Electrodeposited Nanowires and their Applications*. INTECH, 2010.
- [29] SAFC Global, Gold etchant standard – Description, In. [cit. 2013-05-25]. <http://www.safcglob.com/catalog/product/aldrich/651818?null>.
- [30] www.microchemicals.eu, *Chromium etchant*, 2009, [cit. 2012-01-21], [http://www.microchemicals.eu/technical\\_information/chromium\\_etching.pdf](http://www.microchemicals.eu/technical_information/chromium_etching.pdf).
- [31] CEN SHAWN, W., M. YOSHIYUKI AND C. CHIIDONG *High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication*. Edition ed., 2010.
- [32] KIM, H. S., Y. C. KIM, D.-W. KIM, S. J. AHN, et al. Low energy electron beam microcolumn lithography. *Microelectronic Engineering*, 4// 2006, 83(4–9), 962-967.
- [33] EUROCHEM GROUP PORTALS, www.eurochem.cz. 2006, [cit. 2013-04-11], [http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem\\_met/02/02.htm](http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/02/02.htm).

- [34] KYNCLOVÁ, H. *Charakterizace nanostrukturovaných elektrod pro elektrochemické biosenzory: diplomová práce* Brno: FEKT VUT v Brně, 2012. 76 p.
- [35] BAREK, J., Opekar, F, STULIK, K. *Elektroanalytická chemie*, Karolinum, 2005.

## ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

|              |   |
|--------------|---|
| ADC          | analógovo-digitálny prevodník                     |
| SCE          | saturovaná kalomelová elektróda                   |
| ISES         | Internet School Experimental System               |
| UV žiarenie  | ultrafialové žiarenie                             |
| DUV žiarenie | nízke ultrafialové žiarenie (Deep UV)             |
| EUV žiarenie | extrémne nízke ultrafialové žiarenie (Extreme UV) |
| PVD          | Naparovacie techniky (Physical Vapor Deposition)  |
| $R_t$        | hrúbka rezistu [nm]                               |
| $V_b$        | urýchľovacie napätie elektrónového lúča [kV]      |
| EBL          | electron beam lithography                         |
| DMSO         | dimetylsulfoxid                                   |
| PMMA         | Polymetyl-metakrylát                              |
| MIBK         | Metyl-izobutyl ketón                              |
| RIE          | Reactive Ion Etching                              |
| FIB          | focused ion beam                                  |
| WE           | Pracovná elektróda (Working electrode)            |
| RE           | Referenčná elektróda (Reference electrode)        |
| AE           | Pomocná elektróda (Auxiliary electrode)           |
| NDS          | Nový Dvojelektrodový Systém                       |
| $S_{we}$     | plocha pracovne elektródy                         |
| $S_{re}$     | plocha referenčnej elektródy                      |
| $E_p$        | Elektrónový potenciál                             |