

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta elektrotechnická

Katedra teorie obvodů



Bakalářská práce

Planární elektrochemické senzory

Planar Electrochemical Sensors

Autor: Daria Pecheritca

Vedoucí práce: Ing. Alexandr Lapos, Ph.D.

Studijní program: Lékařská elektronika a bioinformatika

Praha 2022



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pecheritca** Jméno: **Daria** Osobní číslo: **483883**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra teorie obvodů**
Studijní program: **Lékařská elektronika a bioinformatika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Planární elektrochemické senzory

Název bakalářské práce anglicky:

Planar Electrochemical Sensors

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudujte teoretické základy elektrochemických senzorů, zaměřte se zejména na technologii výroby planárních elektrochemických senzorů, princip funkce, diskutujte biosenzorové aplikace.
2. Navrhněte a realizujte sadu planárních elektrodových struktur pro elektrochemická měření vyrobitelných pomocí fotolitografie (pracovní elektroda Ti/Au nebo Pt/Au, referenční a pomocná elektroda Ti/Pt). K realizaci využijte technologická zařízení dostupná v laboratoři Nanolab na katedře mikroelektroniky. Pro tvorbu litografických masek použijte SW CleWin.
3. Na realizovaných vzorcích proveďte voltametrické měření ferro-ferrikyjanidu draselného a kyseliny askorbové. Výsledky vyhodnoťte a porovnejte s komerčně dostupnými vzorky.

Seznam doporučené literatury:

- [1] E. T. S. G. da Silva, D. E. P. Souto, J. T. C. Barragan, J. de F. Giarola, A. C. M. de Moraes, and L. T. Kubota, "Electrochemical Biosensors in Point-of-Care Devices: Recent Advances and Future Trends," ChemElectroChem, vol. 4, no. 4, pp. 778–794, Apr. 2017.
- [2] P. A. Gross, T. Larsen, F. Loizeau, T. Jaramillo, D. Spitzer, and B. Pruitt, "Microfabricated electrochemical gas sensor," Micro Nano Lett., vol. 11, no. 12, pp. 798–802, Dec. 2016.
- [3] A. M. Baracu and L. A. Dinu Gugoasa, "Review—Recent Advances in Microfabrication, Design and Applications of Amperometric Sensors and Biosensors," J. Electrochem. Soc., vol. 168, no. 3, p. 037503, Mar. 2021.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Alexandr Laposka, Ph.D. katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **02.02.2022** Termín odevzdání bakalářské práce: **20.05.2022**

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2023**

Ing. Alexandr Laposka, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Radoslav Bortel, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studentky

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 20.5.2022

Daria Pecheritca

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Alexandru Laposovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky během konzultací a výroby planárních elektrochemických sensorů a za všechen čas, jenž mi věnoval.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Vojtěchu Povolnému za cenné rady a čas, který mi věnoval během výroby elektrochemických sensorů v laboratoři a pomoc s depozicí dielektrické vrstvy metodou inkjet tisku.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala Ing. Zbyňku Šobáňovi, Ph.D. za pomoc s depozicí platiny metodou magnetronového naprašování.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou planárních elektrochemických senzorů. Popisuje základy elektrochemického článku pro voltametrická měření, biosenzorové aplikace, měřicí metodu cyklická voltametrie a výrobní metodu litografie. V praktické části je uveden postup výroby vlastních elektrochemických senzorů metodou fotolitografie s přímým zápisem. Sensory byly vyrobené z platiny. Následně je popsáno měření realizovaných struktur cyklickou voltametrií a porovnání s komerčními přípravky.

Klíčová slova: cyklická voltametrie, elektrochemický senzor, fotolitografie, lift off

ABSTRACT

This bachelor thesis investigates the production of planar electrochemical sensors. This paper describes the basics of an electrochemical cell for purpose of voltammetric measurements, biosensor applications, the cyclic voltammetry measurement method, and the lithography production method. The practical part presents the production procedure of noncommercial electrochemical sensors by direct-write photolithography. Produced sensors were made of platinum. Subsequently, the measurement of said structures realized by cyclic voltammetry and their comparison with commercial samples is described.

Keywords: cyclic voltammetry, electrochemical sensor, photolithography, lift-off

Obsah

Seznam obrázků	ix
Seznam tabulek.....	xi
Seznam zkratk.....	xi
1. Úvod.....	1
1.1. Cíle práce	1
1.2. Struktura práce	2
2. Elektrochemie	2
2.1. Elektrochemický článek	2
2.2. Potenciostat	3
2.3. Elektrochemické metody.....	5
2.3.1. Klasifikace elektrochemických metod	5
2.3.2. Voltametrie.....	6
2.4. Cyklická voltametrie	8
2.4.1. Procesy na rozhraní elektroda/elektrolyt.....	9
2.4.2. Interpretace dat z Voltamogramu	10
2.5. Elektrody ve voltametrii.....	15
2.5.1. Pracovní elektroda (WE).....	15
2.5.2. Referenční elektroda (RE).....	16
2.5.3. Pomocná elektroda (CE)	16
2.5.4. Mikroelektrody.....	16
2.5.5. Požadavky na elektrody	17
2.6. Senzory.....	18
2.6.1. Biosenzory.....	18
2.6.2. Aplikace biosenzorů.....	21
3. Výrobní metody	22
3.1. Sítotisk	22
3.2. Litografie.....	23
3.2.1. Bezmasková optická litografie	24
3.2.2. Spin coating.....	25
3.2.3. Lift off	26

4.	Praktická část.....	30
4.1.	Výroba elektrochemického senzoru	30
4.1.1.	Návrh motivu elektrochemického senzoru	30
4.1.2.	Příprava substrátu	31
4.1.3.	Lift off proces	34
4.2.	Měření	43
4.3.	Porovnání s komerčními přípravky	50
4.4.	Problémy při výrobě.....	52
5.	Závěr.....	54
	Literatura	55
	Příloha A.....	60

Seznam obrázků

Obrázek 2.1: a) Schéma tříelektrodového zapojení elektrochemického článku. Upraveno z [7], b) Schéma tříelektrodového zapojení elektrochemického článku. Upraveno z [6], [7].	3
Obrázek 2.2: Schéma potenciostatu s tříelektrodovým zapojením. Upraveno z [6].	4
Obrázek 2.3: Klasifikace elektrochemických metod. Upraveno z [14].	5
Obrázek 2.4: Napěťový sken CV. Převzato z [6].	7
Obrázek 2.5: Napěťový sken SWV. Převzato z [6].	7
Obrázek 2.6: Napěťový sken DPV. Převzato z [6].	7
Obrázek 2.7: Voltamogram	9
Obrázek 2.8: Elektrochemická reakce na rozhraní elektroda/elektrolyt. Upraveno z [5].	10
Obrázek 2.9: Voltamogram a) podle IUPAC konvence. Upraveno z [13], b) podle US konvence. Upraveno z [13].	11
Obrázek 2.10: a) Voltamogram. Upraveno z [13], b) Napěťový sken. Upraveno z [13].	11
Obrázek 2.11: Procesy na rozhraní elektroda/elektrolyt během voltametrie. Upraveno z [5].	13
Obrázek 2.12: Voltamogram a píkové proudy. Upraveno z [13].	14
Obrázek 2.13: Potenciálová okna pro WE. Upraveno z [6].	15
Obrázek 2.14: Základní schéma senzoru. Upraveno z [23].	18
Obrázek 2.15: Základní členění bioreceptorů a převodníků. Upraveno z [2].	19
Obrázek 2.16: Schéma biosenzoru. Upraveno z [23].	19
Obrázek 2.17: Glukometr. Převzato z [53].	21
Obrázek 3.1: Princip funkce (rovinné) síťotiskové tiskárny. Převzato z [28].	22
Obrázek 3.2: Příklad litografické metody s použitím pozitivního fotorezistu. Upraveno z [33], [34].	23
Obrázek 3.3: Příklad litografie s přímým zápisem. Převzato z [50].	25
Obrázek 3.4: Spin coating pomocí statického dávkování roztoku. Převzato z [39].	26
Obrázek 3.5: Proces leptání (levý sloupec) a lift off proces (pravý sloupec). Převzato z [41].	27
Obrázek 3.6: Lift off proces: a) pokrytí substrátu rezistem a následné vysoušení b) a) expozice a vyvolání rezistu c) depozice kovu d) lift off e) mechanické čištění a případné zarovnání hran. Převzato z [54].	27
Obrázek 3.7: Lift off proces. Převzato z [55].	27
Obrázek 3.8: Zjednodušené schéma fotolitografického procesu s použitím pozitivního a negativního rezistu. Upraveno z [47].	29
Obrázek 4.1: Motiv elektrochemického senzoru 6,6 mm × 6,5mm a) pro negativní fotorezist, b) pro pozitivní fotorezist.	30
Obrázek 4.2: Software CleWin.	31

Obrázek 4.3: Čištění substrátu	32
Obrázek 4.4: Nastavení a parametry Sentech SI 500 PTSA ICP Plasma Etcher pro čištění substrátu kyslíkovým plazmatem	32
Obrázek 4.5: a) Spin coater Ossila, b) držák substrátu s redukcí.....	35
Obrázek 4.6: Litograf MicroWriter ML3 Pro s ovládacím PC.....	36
Obrázek 4.7: Vnitřní prostor litografu MicroWriter ML3 Pro.....	37
Obrázek 4.8: Hledání vrcholů a středu substrátu	37
Obrázek 4.9: Zaostření mikroskopu na vzorek	38
Obrázek 4.10: Nahrání motivu a volba rozlišení	38
Obrázek 4.11: Promítání virtuální masky na substrát	39
Obrázek 4.12: Expozice vzorku.....	39
Obrázek 4.13: Fotografie a) negativního fotorezistu, b) pozitivního fotorezistu.....	40
Obrázek 4.14: Fotografie vyrobených platinových elektrod	41
Obrázek 4.15: Inkjet tiskárny Dimatix DMP-2831.....	42
Obrázek 4.16: Fotografie pracoviště.....	43
Obrázek 4.17: Platinové mikroelektrody	43
Obrázek 4.18: Voltamogram pro SR 300 mV/s.....	45
Obrázek 4.19: Nastavení parametrů pro cyklickou voltometrii.	47
Obrázek 4.20: Voltamogramy pro různé SR.....	47
Obrázek 4.21: Závislost proudu a aplikovaného napětí na čase	48
Obrázek 4.22: Příklad hledání hodnoty píkového proudu a příslušné hodnoty potenciálu pomocí softwaru BioLogic SP-300.	48
Obrázek 4.23: a) Vyrobené elektrody, b) Elektrody MicruX ED-SE1-Pt. Převzato z [51], c) Elektrody MicruX ED-S1PE-C. Převzato z [52].....	50
Obrázek 4.24: Elektrody MicruX ED-S1PE-C	50
Obrázek 4.25: Naměřené voltamogramy pro různě SR.	51
Obrázek 4.26: Fotografie vrstvy fotorezistu s použitím HMDS a) v litografu při promítání virtuální masky, b) po vyvolání.....	52
Obrázek 4.27: Fotografie vrstvy fotorezistu po vyvolání.	52
Obrázek 4.28: Fotografie vrstvy fotorezistu po vyvolání.	53

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Části základního zapojení potenciostatu.....	4
Tabulka 2.2: Elektrochemické metody	6
Tabulka 2.3: Typy voltametrie.....	7
Tabulka 2.4: Základní části biosenzoru	20
Tabulka 3.1: Vlastnosti pozitivního a negativního fotorezistu	28
Tabulka 4.1: Lift off proces s využitím negativního fotorezistu.....	34
Tabulka 4.2: Rozlišení a příslušná velikost exponované oblasti.	36
Tabulka 4.3: Hodnoty píků pro různé SR	49

Seznam zkratk

CE	Counter (Auxiliary) electrode	Pomocná elektroda
CV	Cyclic voltammetry	Cyklická voltametrie
CVD	Chemical vapor deposition	Chemická depozice z plynné fáze
DPV	Differential pulse voltammetry	Diferenční pulzní voltametrie
HMDS	Hexamethyldisilazane	
IPA		Isopropylalkohol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Mezinárodní unie pro čistou a užitečnou chemie
PVD	Physical vapor deposition	Fyzikální depozice z plynné fáze
RE	Reference electrode	Referenční elektroda
RIE	Reactive-ion etching	Reaktivní iontové leptání
SCE	Saturated calomel electrode	Nasyčená kalomelová elektroda
SWV	Square wave voltammetry	Voltametrie čtvercové vlny
WE	Working electrode	Pracovní elektroda
ZV		Zpětná vazba

1. Úvod

V současné době jsou elektrochemické senzory široce používané pro kontrolu kvality potravin a detekci znečišťujících látek, například elektrochemický senzor formaldehydu (HCHO). Zařízení se také používají v medicíně, například pro detekci biomarkerů obsažených v tělesných tekutinách (krev, moč, sliny, pot). Tyto biomarkery jsou indikátory onemocnění. Příkladem bioaplikace je biosenzor ferritinu používaný pro detekci anemie. Analýza může probíhat při kontinuálním (in situ) sledování analytů. Použití elektrochemických senzorů umožňuje minimální nároky na obsluhující personál a nižší pořizovací náklady oproti použití robustní laboratorní instrumentace. Výhoda elektrochemických senzorů spočívá také v přesnosti, možnosti miniaturizace, integraci do mobilního přístroje, vysoké citlivosti a selektivitě. Kombinace mikro a nanotechnologie s elektrochemickými senzory navíc umožňuje použití malého množství vzorku (kolem 50 μ l). [1]–[4]

Fotolitografie je jednou z běžných metod výroby planárních elektrochemických senzorů. V průmyslovém měřítku umožňuje vyrobit velké množství vzorků za krátkou dobu, čímž se snižuje jejich výsledná cena. Nevýhoda této metody spočívá ve vysokých nákladech na přístrojové vybavení.

Pro měření vyrobených elektrochemických senzorů je vhodná cyklická voltametrie. Tato metoda je časově nenáročná, jednoduchá na vybavení a umožňuje použít roztok elektrolytu o malém množství, například při použití mikroelektrod pro stanovení analytu stačí kapka elektrolytu. Výsledkem cyklické voltametrie je voltamogram, který udává závislost proudu na napětí aplikovaném na pracovní elektrodu.

1.1. Cíle práce

- Studium teoretických základů elektrochemických senzorů, elektrochemického článku a cyklické voltametrie
- Seznámení s nejběžnějšími metodami výroby planárních elektrochemických senzorů
- Seznámení s biosenzorovými aplikacemi
- Návrh a realizace sady planárních elektrodoových struktur pro elektrochemická měření pomocí metody fotolitografie
- Měření realizovaných struktur voltametrickou metodou a porovnání s komerčními vzorky

1.2. Struktura práce

V teoretické části jsou popsány základy elektrochemických senzorů, elektrochemického článku a analytických elektrochemických metod, zejména cyklické voltametrie. V další části jsou diskutovány základy elektrochemických biosenzorů a jejich aplikace. Následně jsou popsány výrobní metody elektrochemických senzorů, důraz je kladen na metodu fotolitografie. V praktické části jsou uvedeny použité přístroje, postup výroby planárních elektrochemických senzorů fotolitografickou metodou a následné měření na realizovaných vzorcích s použitím ferrikyanidu draselného a kyseliny askorbové. V poslední části se věnují porovnání výsledků měření vyrobených elektrochemických senzorů s komerčními senzory a vyhodnocení výsledků.

2. Elektrochemie

Elektrochemie zkoumá pohyb elektronů během redoxní reakce na rozhraní mezi povrchem polarizované elektrody a roztokem elektrolytu. Elektrolyt je látka, která je schopna se v roztoku rozkládat na ionty. Roztok elektrolytu obsahuje analyt, což je zkoumaná látka. [5], [6]

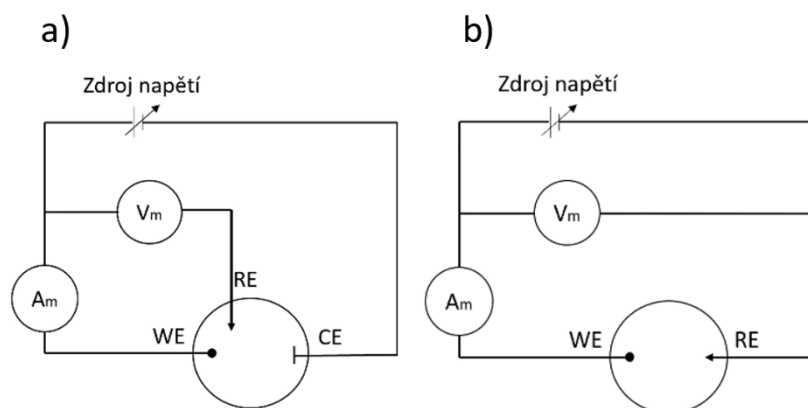
2.1. Elektrochemický článek

Pro zkoumání elektrochemické reakce potřebujeme elektrochemický článek. Obecně se elektrochemický článek skládá ze dvou poločlánků, kde samotný poločlánek představuje jednu elektrodu, buď pracovní (WE), anebo referenční (RE). Nejčastěji se však používá tříelektroodový systém, který obsahuje navíc pomocnou elektrodu (CE). [7].

Elektrody jsou ponořené do roztoku elektrolytu. Roztok elektrolytu je nereaktivní a do elektrochemické reakce s povrchem WE vstupuje pouze analyt. [6].

Na WE se aplikuje potenciál vyvolávající redoxní reakce mezi povrchem WE a analytem. Vůči RE se vztahuje potenciál WE. RE má konstantní potenciál během celého měření. CE doplňuje tříelektroodový systém pro větší stabilitu. [8].

Na obrázku 1 jsou uvedené schémata tříelektroodového a dvouelektroodového zapojení elektrochemického článku:



Obrázek 2.1: a) Schéma tříelektrodeového zapojení elektrochemického článku. Upraveno z [7], b) Schéma tříelektrodeového zapojení elektrochemického článku. Upraveno z [6], [7].

2.2. Potenciostat

Elektrolytický článek je typem elektrochemického článku vyžadující vnější zdroj napětí pro řízení zkoumaných elektrochemických reakcí. Nejčastěji se používá potenciostat. Potenciostat je základním analytickým přístrojem pro elektrochemické měření, který řídí rozdíl napětí mezi pracovní (WE) a referenční (RE) elektrodou a v případě tříelektrodeového systému měří proud mezi pracovní (WE) a pomocnou elektrodou (CE). Přidáním CE k základnímu poločlánku snižujeme tzv. Úbytek napětí (někdy také Ohmický spád z anglického ohmic drop) tím, že vznikne proud mezi WE a CE, který minimalizuje proud mezi WE a RE. V tomto případě se systém stává mnohem stabilnější. Například, v případě, že koncentrace analytu v roztoku elektrolytu je nízká a používá se velká pracovní elektroda (průměr WE je větší než stovky mikrometrů), příspěvek úbytku napětí bude významný, a proto bude preferován tříelektrodeový systém. [5], [7], [9]

Aplikované napětí na potenciostat je dáno rozdílem celkového napětí článku a úbytkem napětí, tento vztah udává rovnice (2.1).

$$E_{\text{aplikované}} = E_{\text{článku}} - I \cdot R \quad (2.1)$$

$E_{\text{aplikované}}$... potenciál aplikované na potenciostat [V]

$E_{\text{článku}}$... napětí článku je dáno rozdílem potenciálů WE a RE [V]

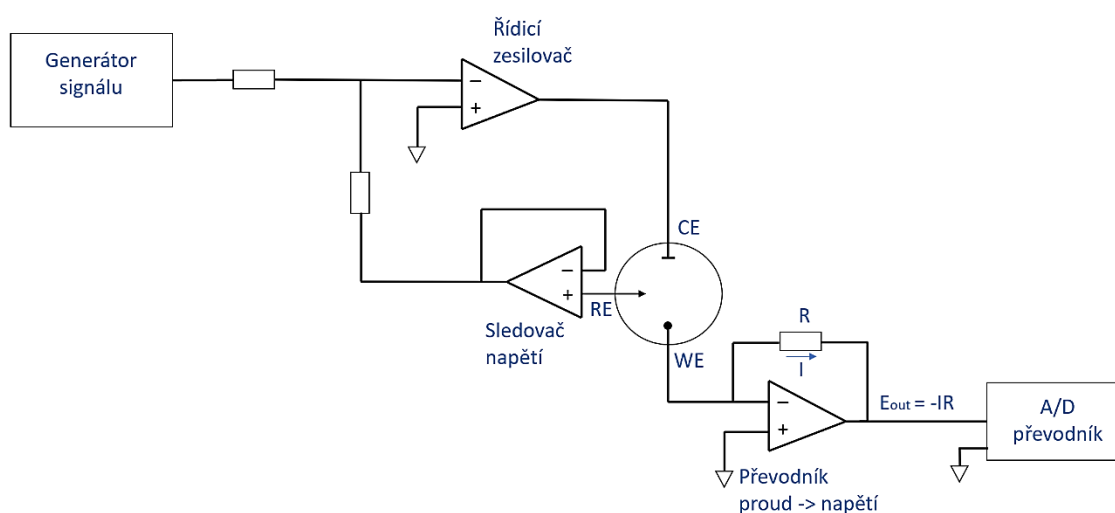
IR ... úbytek napětí [V]

Úbytek napětí je způsoben proudem procházejícím roztokem elektrolytu a mění se se změnou koncentrace analytu v elektrolytu. [5]

Na obrázku 2.2 je uvedené schéma základního zapojení jedné z možných konstrukcí potenciostatu. V tabulce 2.1 jsou popsány části tohoto zapojení [6], [9]:

Generátor signálu	Generuje proměnné stejnosměrné napětí pomocí digitálně-analogového (D/A) převodníku, který převádí signál generovaný počítačem (číselnou sekvencí) na výstupní napěťový signál.
Zesilovač ZV (sledovač napětí)	Zesilovač napěťové zpětné vazby (ZV) měří rozdíl napětí mezi WE a RE. Výstup přivádí na zápornou svorku řídicího zesilovače. To umožňuje potenciostatu pomocí řídicího zesilovače udržovat aplikované napětí na WE stabilní vůči RE.
Řídicí zesilovač	Řídicí zesilovač zajišťuje proud mezi WE a CE. Tento proud kompenzuje změnu napětí v důsledku elektrochemických reakcí probíhajících v článku. Udržuje tak rozdíl napětí mezi WE a RE na požadované úrovni.
Převodník proud -> napětí	Převodník proud -> napětí umožňuje měřit proud procházející článkem. Na vstupu zesilovače je rezistor anebo sada rezistorů (proměnný odpor). Podle požadovaného proudového rozsahu se určuje konfigurace zapojení těchto rezistorů.
A/D převodník (systém sběru dat)	Pomocí analogově-digitálního (A/D) převodníku se převádí výstupní signál převodníku proud -> napětí na digitální signál, který lze interpretovat počítačem připojeným k potenciostatu.

Tabulka 2.1: Části základního zapojení potenciostatu.

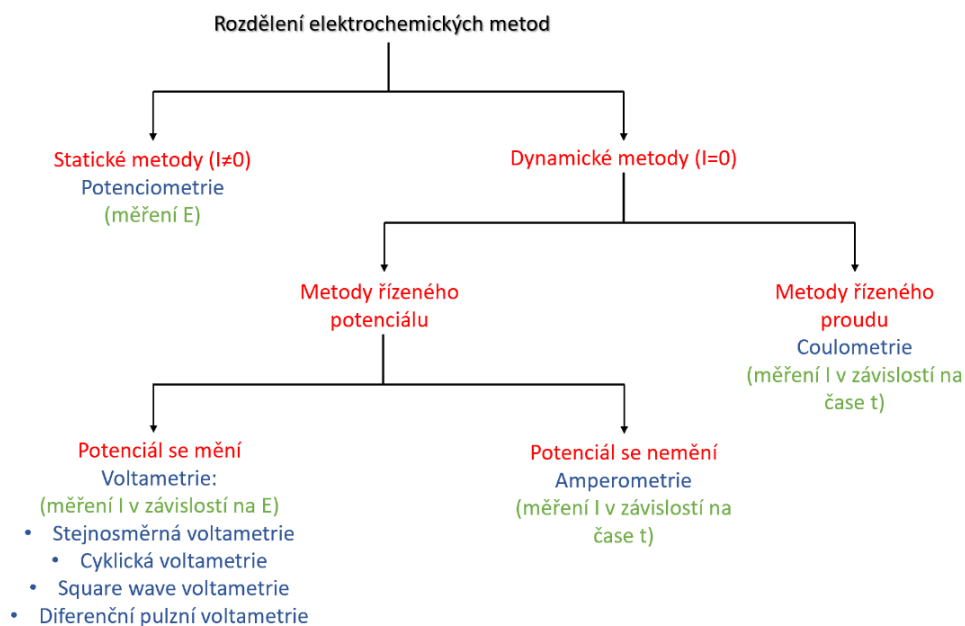


Obrázek 2.2: Schéma potenciostatu s tříelektrodivým zapojením. Upraveno z [6].

2.3. Elektrochemické metody

2.3.1. Klasifikace elektrochemických metod

Nejčastěji se v elektrochemii při zkoumání analytu měří elektrický proud, potenciál a změna vodivosti média mezi elektrodami. Elektrochemických metod existuje mnohem více a jsou uvedené v následujícím schématu na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Klasifikace elektrochemických metod. Upraveno z [14]

V tabulce 2.2 je popsán princip amperometrie, voltametrie a potenciometrie, které patří k nejběžnějším elektrochemickým metodám [10]:

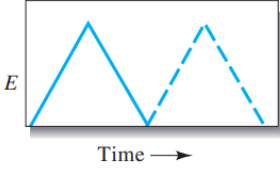
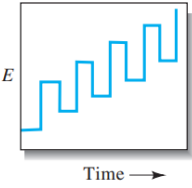
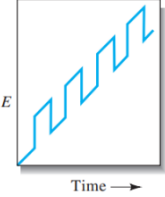
Elektrochemická metoda	Princip
Amperometrie	Spočívá v měření proudu mezi WE a CE při konstantním aplikovaném potenciálu na WE vůči RE. Proud vzniká během redoxní reakce mezi analytem a povrchem elektrody a je úměrný koncentraci analytu v roztoku analytu.
Voltametrie	Spočívá v měření proudu mezi WE a CE při měnícím potenciálu WE vůči RE. Proud vzniká během redoxní reakce mezi analytem a povrchem elektrody a je úměrný koncentraci analytu v roztoku analytu.
Potenciometrie	Spočívá v měření potenciálu mezi WE a RE při nulovém nebo minimálním proudu. Potenciometrie poskytuje informace o aktivitě iontů během elektrochemické reakce.

Tabulka 2.2: Elektrochemické metody

2.3.2. Voltametrie

Obecně se pro voltametrická měření používá tříelektrodový systém. Při voltametrii se na WE vkládá měnící se napětí, což způsobuje redoxní reakce mezi povrchem WE a analytem v roztoku elektrolytu. Tato elektrochemická reakce generuje proud mezi WE a CE. Rozsah napětí (potenciálové okno) je obvykle 2 až 3 V, skenovací rychlost se pohybuje ve stovkách mV/s. Ve voltametrii se proud, který je produkován v elektrochemickém článku, měří za podmínek úplné koncentrační polarizace a při minimální spotřebě analytu. Výsledný graf závislosti proudu na napětí se používá pro identifikaci analytů. [5], [6]

Existuje celá řada voltametrických metod. V následující tabulce 2.3 je uvedeno několik typů voltametrie [6]:

Voltametrická metoda	Princip
<ul style="list-style-type: none"> • Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry, CV)  <p>Obrázek 2.4: Napěťový sken CV. Převzato z [6].</p>	<p>V cyklické voltametii je proudová odezva WE v nemíchaném roztoku buzená trojúhelníkovým průběhem napětí. Potenciál aplikovaný na WE se lineárně mění mezi dvěma hodnotami dopředným a zpětným skenováním. Nejčastěji se tento cyklus několikrát opakuje.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Voltametrie čtvercové vlny (square wave voltammetry, SWV)  <p>Obrázek 2.5: Napěťový sken SWV. Převzato z [6].</p>	<p>SWV je rychlá a vysoce citlivá metoda. Proud mezi WE a CE je měřen na konci dopředného a zpětného pulzu. Dopředný pulz způsobuje katodický proud, zpětný pulz způsobuje anodický proud. Rozdíl těchto proudů je přímo úměrný koncentraci analytu.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Diferenční pulzní voltametrie (Differential pulse voltammetry, DPV)  <p>Obrázek 2.6: Napěťový sken DPV. Převzato z [6].</p>	<p>Proud se měří před začátkem a koncem každého pulzu a následně se tyto hodnoty odečítají. Rozdíl proudu je funkcí lineárně rostoucího budícího napětí.</p>

Tabulka 2.3: Typy voltametrie

2.4. Cyklická voltametrie

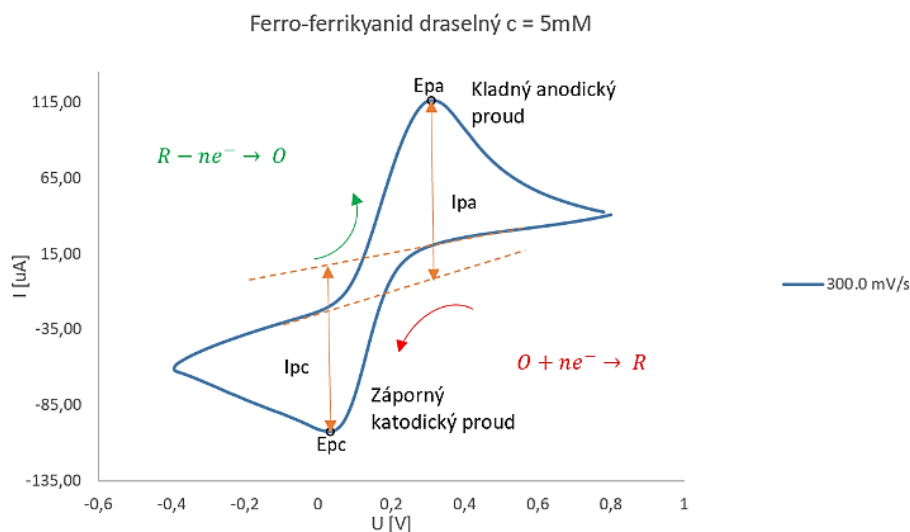
Elektrochemická analýza je založená na využití redoxních reakcí, probíhající na fázovém rozhraní mezi povrchem WE a ionty analytu (redoxním párem). Redoxní reakce se skládá z jednotlivých oxidačních a redukčních kroků. Oxidace je ztráta jednoho nebo více elektronů, redukce je příjem jednoho nebo více elektronů. Během redoxní reakce elektrony proudí z oxidovaného druhu do redukovaného druhu. [7]

Cyklická voltametrie spočívá v měření proudu na WE během dopředného a zpětného skenování potenciálu. Potenciál (napěťový sken) se lineárně mění v závislosti na čase, až hodnota aplikovaného napětí dosáhne hodnoty potenciálu obratu, směr skenování se obrátí. Během skenování potenciálu aplikovaného na WE ve směru zápornějších hodnot než potenciál redoxního páru přítomného v roztoku elektrolytu nastává redukce a produkuje se katodický proud. Během skenování potenciálu aplikovaného na WE ve směru kladnějších hodnot než potenciál redoxního páru přítomného v roztoku elektrolytu nastává oxidace. Během oxidace se produkuje anodický proud. Takových cyklů probíhá několik za sebou. Jestli je na začátku reakce v roztoku elektrolytu přítomná převážně oxidovaná forma analytu, dopředné skenování probíhá ve směru zápornějších potenciálů a nastává redukce. Jestli je na začátku reakce v roztoku elektrolytu přítomná převážně redukovaná forma analytu, dopředné skenování probíhá ve směru kladnějšího potenciálu a nastává oxidace. [7], [11]

Pokud je WE vyrobena z inertního materiálu (např. z platiny nebo zlata), její povrch bude působit pouze jako zdroj nebo přijímač elektronů. Elektrochemickou reakci na povrchu WE lze popsat rovnicí (2.2), kde O je oxidovaná forma analytu, R je redukovaná forma analytu.



Křivka závislosti proudu na aplikovaném napětí se nazývá voltamogram a je generována vynesáním naměřeného proudu na WE během celého cyklu skenování potenciálu. Interpretujeme voltamogram podle čtyř pozorovatelných veličin: katodického a anodického proudu, jejichž maxima jsou značeny I_{pc} a I_{pa} a příslušných potenciálů, jejichž hodnoty jsou značeny E_{pc} a E_{pa} . Rychlost změny aplikovaného potenciálu na WE udává skenovací rychlost, kterou nastavuje uživatel. Na obrázku 2.7 je znázorněn voltamogram podle konvence IUPAC (podrobněji o voltamogramu, viz kapitola 2.4.2). [7]

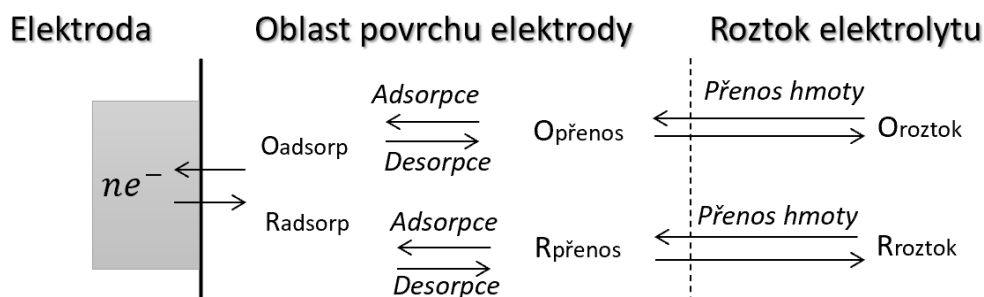


2.4.1. Procesy na rozhraní elektroda/elektrolyt

Oxidace nebo redukce analytu může být ovlivněna řadou procesů jako jsou [5]:

- přenos hmoty analytu ze zásobního roztoku na povrch elektrody
- přenos elektronů na povrchu elektrody
- reakce na povrchu elektrody, jako je adsorpce a desorpce
- chemická reakce, která může předcházet nebo nastane po elektrochemické reakci

Na obrázku 2.8 je znázorněn zjednodušený proces na rozhraní elektroda/elektrolyt, kde O_{roztok} je oxidovaná forma analytu obsažená v roztoku, R_{roztok} je redukováná forma analytu obsažená v roztoku, $O_{\text{přenos}}$ je oxidovaná forma analytu přenesená na povrch elektrody, $R_{\text{přenos}}$ je redukováná forma analytu přenesená na povrch elektrody, O_{adsorp} je oxidovaná forma analytu adsorbována povrchem elektrody, R_{adsorp} je redukováná forma analytu adsorbována povrchem elektrody.



Obrázek 2.8: Elektrochemická reakce na rozhraní elektroda/elektrolyt. Upraveno z [5].

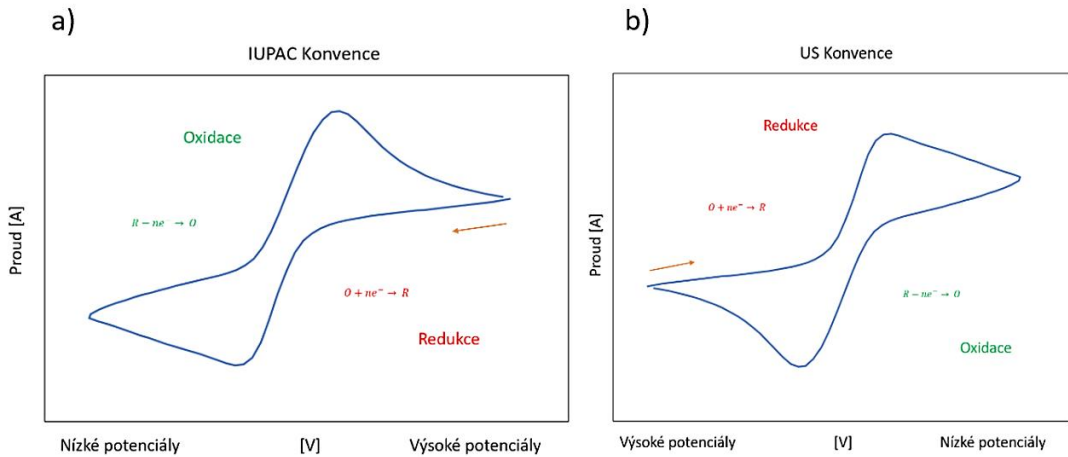
Během elektrolýzy se reaktant (analyt) přenáší na povrch elektrody třemi mechanismy: migrací pod vlivem elektrického pole, konvekcí vyplývající z míchání nebo vibrací roztoku elektrolytu a difúzí v důsledku koncentračních rozdílů mezi tenkou vrstvou kapaliny na povrchu elektrody a roztokem elektrolytu. Během voltametrie se snažíme minimalizovat vliv migrace přidáním přebytku neaktivního elektrolytu. Výsledkem je, že rychlost migrace analytu na povrch elektrody se stává v podstatě nezávislou na aplikovaném potenciálu na WE. Konvekce je hydrodynamický pohyb molekul, vznikající během míchání roztoku. Mechanický pohyb přivádí analyt na rozhraní elektroda-elektrolyt a může dojít ke hromadné elektrolýze, kde celý objem analytu může podstoupit redoxní reakci. Obecně je pro eliminaci tohoto procesu potřeba udržovat roztok v dokonalém klidu. Když je konvekce dobře kontrolovaná a migrace je minimalizována vysokou koncentrací elektrolytu, pak je přenos hmoty během difuze dobře kontrolovaný a může být dokonce konstantní. Přenos hmoty může být také snížen pomocí modifikace povrchu elektrody např. polymery, čímž se sníží difuzní koeficient analytu při průchodu tímto médiem. [6], [12]

V případě, že se během elektrochemické reakce vytváří vedlejší reaktivní produkty, které podléhají dalším chemickým reakcím, tato elektrochemická reakce není plně vratná. [5]

2.4.2. Interpretace dat z Voltamogramu

- **Konvence**

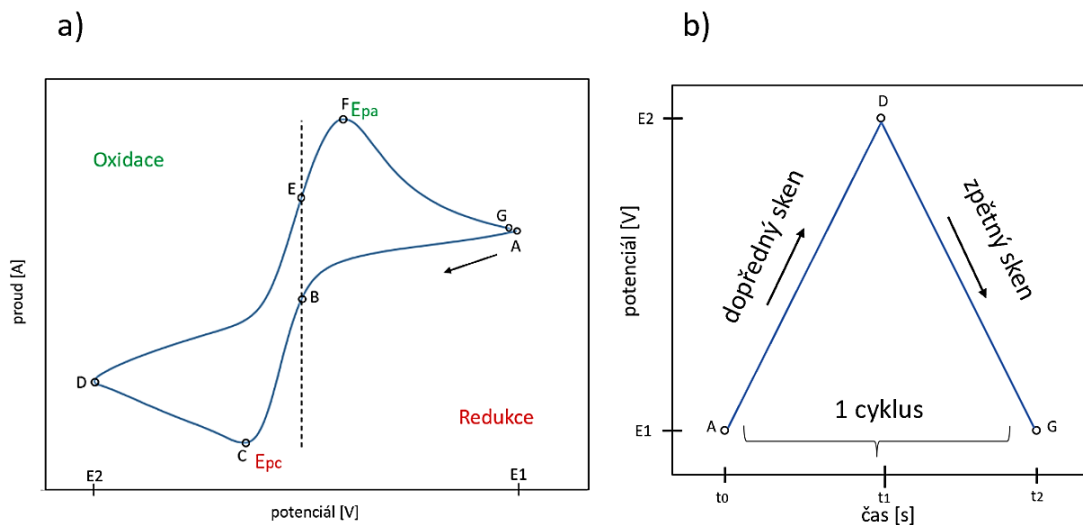
Běžně se pro znázornění dat v cyklické voltametii používají dvě konvence: US konvence a IUPAC konvence. Podle IUPAC konvence je anodový proud kladný, katodický proud je záporný a nižší hodnoty napětí jsou na ose x zleva. Podle US konvence je graf pootočen o 180 stupňů vůči grafu podle IUPAC konvence tak, že katodický proud je kladný a kladné hodnoty napětí jsou na ose x zleva. V této bakalářské práci bude nadále používána konvence IUPAC. Na obrázku 2.9 jsou znázorněny voltamogramy podle IUPAC a UC konvence. Šipka označuje začátek a směr dopředného skenování. [13]



Obrázek 2.9: Voltamogram a) podle IUPAC konvence. Upraveno z [13], b) podle US konvence. Upraveno z [13].

- **Aplikovaný potenciál na WE**

Na obrázku 2.10 je znázorněná křivka závislosti proudu na aplikovaném WE potenciálu (voltamogram) a křivka závislosti potenciálu na čase (napětový sken). Předpokládáme, že v roztoku elektrolytu je přítomná oxidovaná forma analytu. Během dopředného skenování potenciál klesá od nejvyšší hodnoty $E1$ v bodu A v čase t_0 do nejnižší hodnoty $E2$ v bodě D v čase t_1 a probíhá redukce analytu. Potenciál v bodě D se nazývá potenciál obratu, protože v tomto bodě se směr skenování obrátí a potenciál WE bude růst vůči RE až do počáteční hodnoty $E1$ v bodě G v čase t_2 a probíhá oxidace analytu. V bodech E a B je koncentrace oxidované a redukované formy analytu stejná. V bodě C je potenciál E_{pc} příslušný maximum katodického proudu (někdy také nazývaný pikový katodický proud), v bodě F je potenciál E_{pa} příslušný maximum anodického proudu (někdy také nazývaný pikový anodický proud). [13]



Obrázek 2.10: a) Voltamogram. Upraveno z [13], b) Napětový sken. Upraveno z [13].

Potenciál WE musí být dostatečně pozitivní, aby došlo k oxidaci analytu, nebo dostatečně negativní, aby došlo k redukci analytu, tato skutečnost ovlivňuje volbu potenciálového okna (rozsah potenciálu) pro každý experiment. [5]

Potenciál elektrochemického poločlánku lze určit z Nernstovy rovnice (2.3):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.3)$$

E ... půlčlánkový potenciál [V]

E^0 ... standardní půlčlánkový potenciál [V]

R ... molární plynová konstanta (=8,314 [J·K⁻¹·mol⁻¹])

T ... termodynamická teplota [K]

n ... počet vyměněných elektronů [-]

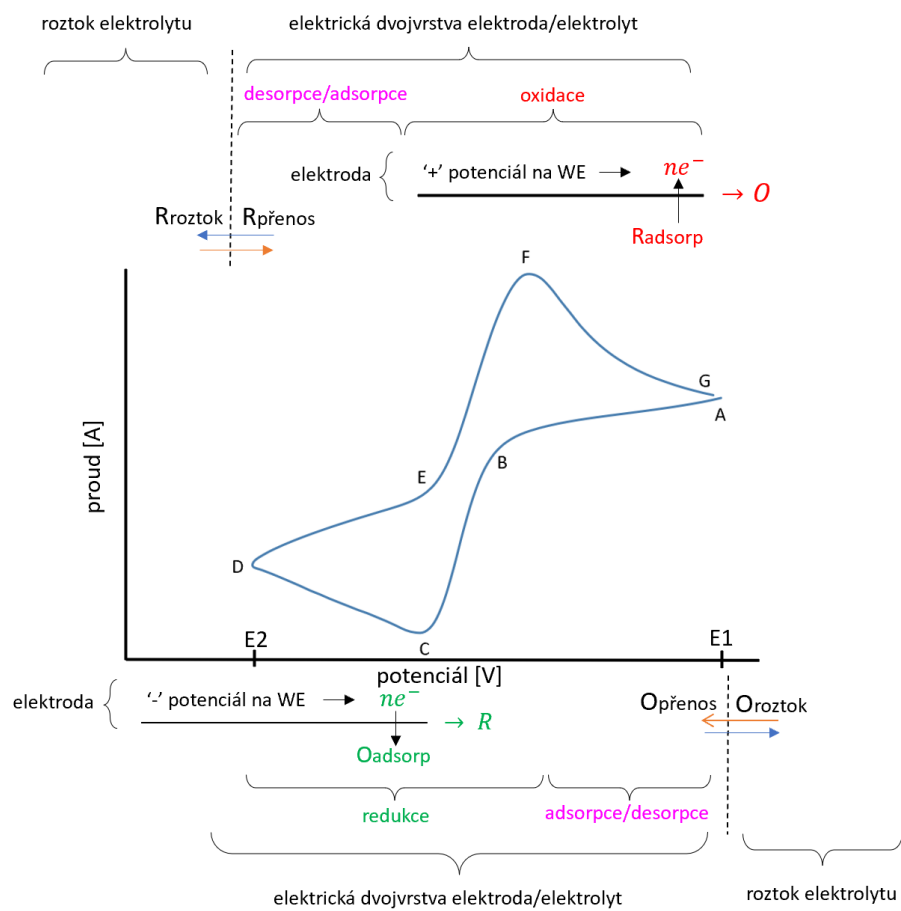
F ... Faradayova konstanta (=96485 [C·mol⁻¹])

a ... aktivita iontů redukované nebo oxidované látky [-]

- **Píkové a kapacitní proudy na rozhraní elektroda/elektrolyt**

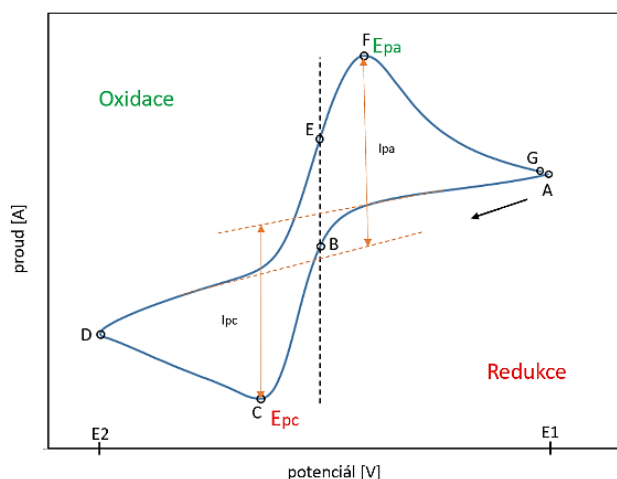
Obecně v elektrochemickém článku na rozhraní elektroda/elektrolyt mohou být proudy generovány dvěma procesy. Proces, v průběhu kterého je přímý přenos elektronů způsobený redoxní reakcí na rozhraní elektroda/elektrolyt se nazývá faradaický proces a řídí se Faradayovi zákony elektrolýzy. Výsledné proudy se nazývají faradaické proudy. Nefaradaické procesy zahrnují adsorpci/desorpci iontů a molekul na povrchu elektrody a mohou způsobit kapacitní proudy. Proud způsobený elektrolýzou je určen rychlostí transportu analytu od vnějšího okraje difúzní vrstvy na povrch elektrody. [6], [14]

V bodě A probíhá přenos hmoty analytu z roztoku elektrolytu na povrch elektrody a následně v oblasti A → B nastává adsorpce a desorpce oxidované formy analytu, což způsobuje kapacitní proud. V oblasti B → D probíhá přenos iontů mezi elektrodou a elektrolytem – jedná se o redukční reakci a je generován katodický proud. V bodě D probíhá přenos hmoty analytu mezi roztokem elektrolytu a povrchem elektrody a následně v oblasti D → E nastává desorpce a adsorpce redukované formy analytu způsobující kapacitní proud. V oblasti E → G nastává oxidace generující anodický proud.



Obrázek 2.11: Procesy na rozhraní elektroda/elektrolyt během voltametrie. Upraveno z [5].

Jak bylo zmíněno dříve, během oxidace se produkuje anodický proud I_{pa} , během redukce se produkuje katodický proud I_{pc} . V bodě C je maximum katodického proudu (píkový katodický proud) I_{pc} a tento proud je závislý na přenosu oxidované formy analytu ze zásobního roztoku prostřednictvím difúze. Objem roztoku na povrchu elektrody obsahující redukovanou formu analytu se nazývá difúzní vrstva. Difúzní vrstva se zvětšuje po celou dobu skenování, což zpomaluje přenos oxidované formy analytu na povrch elektrody. Takže se během skenování na zápornější potenciály v oblasti C → D rychlost difúze analytu z roztoku na povrch elektrody zpomaluje a proud klesá. [13]



Obrázek 2.12: Voltamogram a píkové proudy. Upraveno z [13].

Pro reverzibilní systém, v kterém se uplatňuje Nernstova rovnice a elektrochemický proces $O + ne^- \leftrightarrow R$, Randlesova-Ševčíkova rovnice (2.4) udává závislost píkového proudu na druhé odmocnině skenovací rychlosti a koncentraci analytu:

$$I_p = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c \cdot \left(\frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

I_p ... píkový proud [A]

n ... počet elektronů přenesených v redoxním ději [-]

F ... Faradayova konstanta (96485 [C·mol⁻¹])

A ... plocha elektrody [cm²]

c ... koncentrace [mol·cm⁻³]

R ... universální plynová konstanta (8,314 [J·K⁻¹·mol⁻¹])

v ... rychlost skenování [V/s]

D ... difuzní koeficient [cm²·s⁻¹]

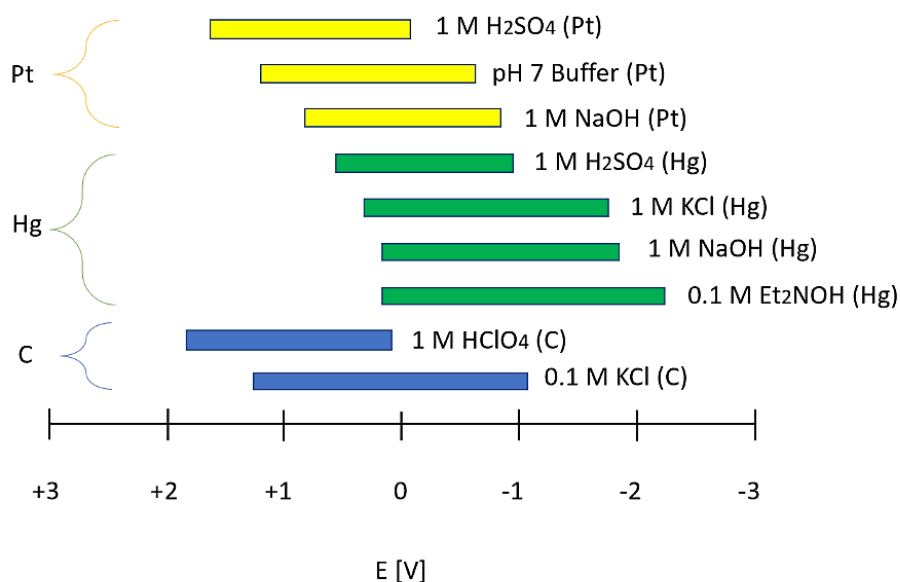
T ... teplota [K]

2.5. Elektrody ve voltametrii

2.5.1. Pracovní elektroda (WE)

Jak již bylo zmíněno dříve na WE se aplikuje potenciál a mezi povrchem WE a elektrolytem probíhají redoxní reakce. Pracovní elektroda musí být polarizovatelná. Pro výběr materiálu, ze kterého bude vyrobena WE, se musí brát v úvahu rozsah potenciálového okna, ve kterém bude působit WE v daném roztoku elektrolytu. Rozsah potenciálů závisí na materiálu, ze kterého je vyrobena WE a na složení roztoku elektrolytu, ve kterém je ponořena. Větší potenciálové okno umožňuje analyzovat větší množství analytů. [6], [9], [15]

Na obrázku 2.13 jsou uvedena potenciálová okna pro různé materiály a roztoky elektrolytu, ve které je ponořena WE.



Obrázek 2.13: Potenciálová okna pro WE. Upraveno z [6].

V CV se často používají platinové elektrody (díky elektrochemické stabilitě materiálu). Rtuťové pracovní elektrody jsou užitečné pro voltametrii kvůli jejich relativně velkému rozsahu záporného potenciálu. K dalším často používaným materiálům pro WE patří skelný uhlík, uhlíková pasta, grafit, zlato, diamant a uhlíkové nanotrubičky. [6]

2.5.2. Referenční elektroda (RE)

Jak již bylo zmíněno vůči RE se vztahuje potenciál WE, proto se vyrábí z materiálu, jehož potenciál je konstantní a předem známý (definovaný). Referenční elektroda není polarizovatelná. Díky tomu je splněn požadavek pro přesná měření, aby RE protékal minimální či nulový proud. Také povrch RE nesmí reagovat s analytem. Pro laboratorní měření se nejčastěji používá nasycená kalomelová elektroda (SCE) a stříbrná/chlorid stříbrná (Ag/AgCl) elektroda. [6], [9], [16].

2.5.3. Pomocná elektroda (CE)

CE doplňuje tříelektrodotový systém pro větší stabilitu. CE je vyrobena z vodivého materiálu, např. z Pt. Plocha CE musí být stejná nebo větší než plocha WE, aby nedocházelo ke generaci proudu mezi WE a RE (nebo alespoň pro minimalizace proudu mezi WE a RE).[14], [17], [18]

2.5.4. Mikroelektrody

Mikroelektroda je elektroda, jejíž rozměr je za daných experimentálních podmínek srovnatelný nebo menší než tloušťka difúzní vrstvy. Běžně se mikroelektrody vyrábí z uhlíku, platiny, zlata a stříbra. Obvykle jsou rozměry takových elektrod menší než 20 μm . Existuje několik typů mikroelektrod, ale nejběžnější jsou planární elektrody. [6], [19]

Elektrochemický mikroelektrodotový systém má následující výhody [1], [14], [19], [20]:

- nízké náklady na výrobu
- možnost použití malého objemu elektrolytu
- snadné dosažení stabilního proudu
- úbytek napětí je snížen díky minimalizaci vzdáleností mezi elektrodami
- aplikovaný potenciál lze velmi rychle snímat
- lepší SNR (poměr signálu k šumu)

2.5.5. Požadavky na elektrody

Níže jsou uvedené požadavky na elektrody v tříelektrodovém zapojení pro voltametrická měření [21], [22]:

- velká plocha pracovní elektrody, protože výstupní píkový proud je funkcí elektroaktivní plochy WE $I_p = f(S_{WE})$ (obvykle jednotky až desítky mm). Závislost velikosti elektroaktivní plochy WE a píkového proudu I_p lze odvodit z Randles-Ševčíkovy rovnice (rovnice se zjednodušuje za podmínky teploty 25 °C):

$$A = \frac{I_p}{2.687 \cdot 10^5 \cdot c \cdot \sqrt{n^3 \cdot D \cdot v}} \quad (2.5)$$

A ... plocha elektrody [cm²]

I_p ... píkový proud [A]

n ... počet elektronů přenesených v redoxním ději [-]

c ... koncentrace [mol·cm⁻³]

v ... rychlost skenování [V/s]

D ... difuzní koeficient [cm²·s⁻¹]

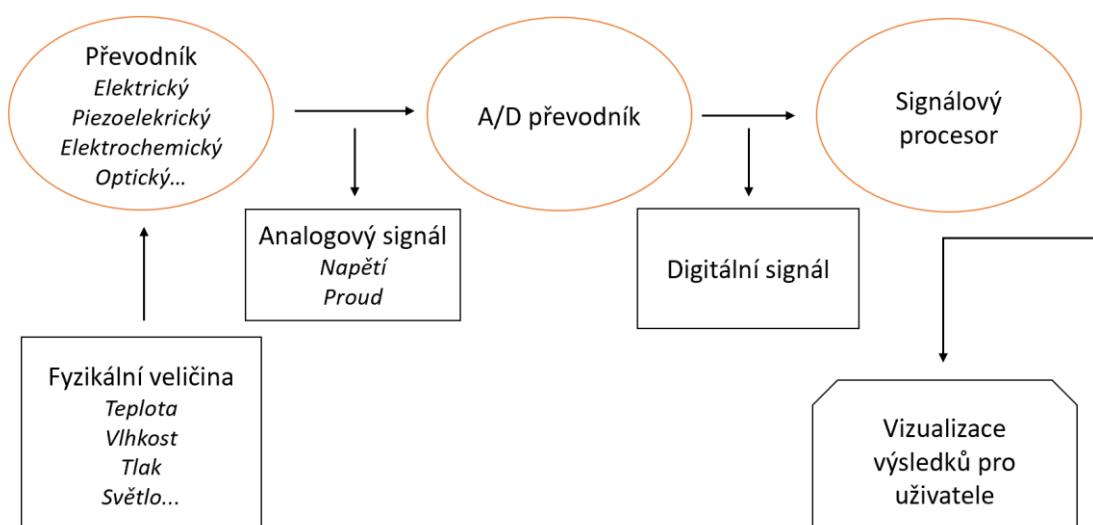
- velká plocha pomocné elektrody
- velký poměr ploch pomocné a pracovní elektrody S_{CE}/S_{WE} , který je nutný pro získání dobré stability potenciálu
- rovnoměrná proudová hustota mezi pracovní a pomocnou elektrodou, kterou ovlivňuje tvar elektrod (kruhový tvar pracovní elektrody je nejlepší pro rovnoměrnou proudovou hustotu v planárním systému)

Běžně CE je větší než WE, RE je nejmenší.

2.6. Senzory

Senzor je zařízení používané ke snímání fyzických proměnných, například teploty, napětí, vlhkosti, tlaku, hmotnosti, světla. Pro interpretaci těchto proměnných je pomocí převodníku dále převádíme na elektrický signál, například napětí. Tento signál se mění s časem a je přímo úměrný odpovídající fyzikální veličině. Obvykle je výstupní signál analogový. Pro přenos analogového signálu do počítače nebo mikroprocesoru je nutné ho převést na digitální signál a potlačit vliv šumu pomocí A/D převodníku. [23]

Na obrázku 2.14 je uvedené základní schéma senzoru.



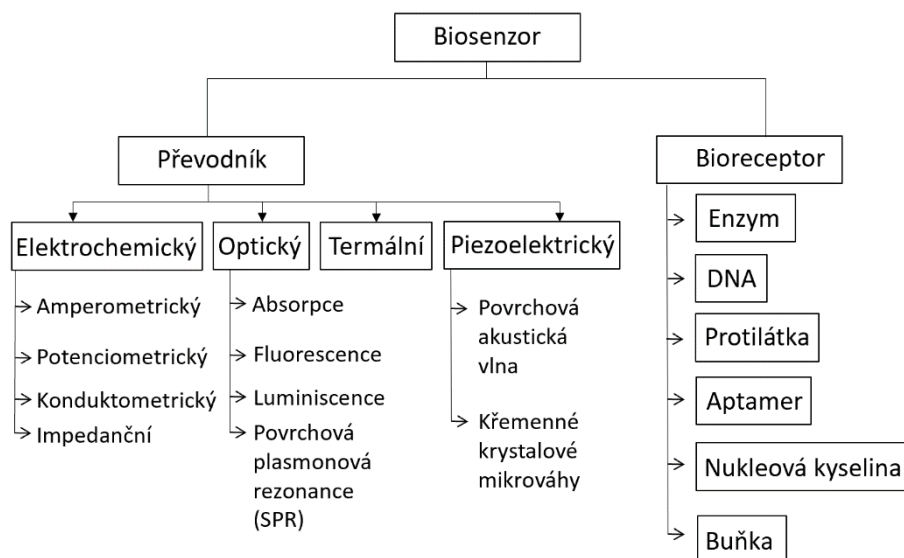
Obrázek 2.14: Základní schéma senzoru. Upraveno z [23]

Elektrochemické senzory jsou třídou senzorů, ve kterých je elektroda součástí elektrochemického převodníku. Lze je rozdělit podle typu měřené veličiny [1], [24]:

- amperometrické senzory, ve kterých je měřenou veličinou proud
- potenciometrické senzory, ve kterých je měřenou veličinou potenciál
- impedanční senzory, ve kterých měřenou je veličinou impedance
- konduktometrické senzory, ve kterých je měřenou veličinou elektrická vodivost

2.6.1. Biosenzory

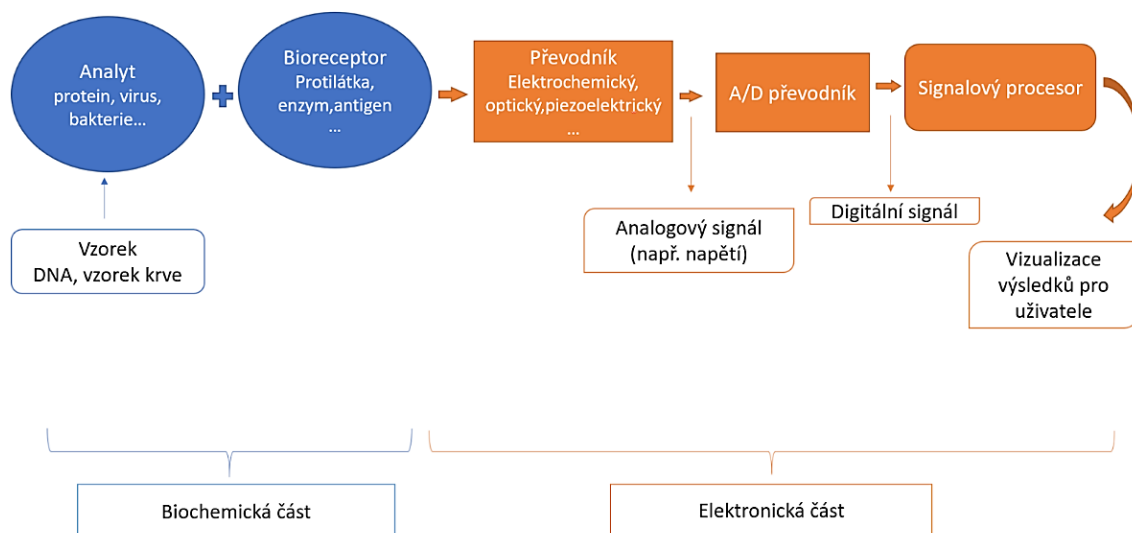
Biosenzor lze obecně charakterizovat jako kompaktní analytické zařízení obsahující biologický nebo biologicky získaný rozpoznávací prvek (bioreceptor, někdy také uváděn pojem biologická složka) integrovaný do fyzikálně-chemického převodníku nebo v těsném spojení s fyzikálně-chemickým převodníkem. Na obrázku 2.15 je znázorněno základní členění bioreceptorů a převodníků biosenzorů. [2]



Obrázek 2.15: Základní členění bioreceptorů a převodníků. Upraveno z [2].

Podle IUPAC definice jsou elektrochemické biosenzory třídou chemických senzorů, ve kterých je detekční mechanismus založen na biochemických reakcích mezi biomolekulami (jako jsou protilátky, enzymy, proteiny, buňky atd.) a analyty. Analytem může být například glukóza, močovina, léčivo, pesticid. Běžně se biosenzor skládá ze třech základních částí: bioreceptoru (biomediátoru), převodníku, elektronického obvodu pro zpracování signálu zahrnujícího zesilovač, A/D převodník, signálový procesor a displej. [2], [4], [25]

Na obrázku 2.16 je uvedené schéma biosenzoru.



Obrázek 2.16: Schéma biosenzoru. Upraveno z [23].

V tabulce 2.4 jsou popsány základní části, ze kterých se skládá biosenzor [2], [18], [26]:

Bioreceptor (biomediátor)	Bioreceptor je biologická složka, jejíž hlavním účelem je poskytnout biosenzoru vysoký stupeň selektivity k měření (detekce) analytu.
Převodník	Transformuje signál vyplývající z interakce analytu s biologickým prvkem (bioreceptorem) na měřitelný elektrický signál (v případě elektrochemického biosenzoru převodník transformuje elektrochemickou veličinu na elektrickou)
Elektronický obvod pro zpracování signálu: zesilovač, A/D převodník, signálový procesor; displej	Zahrnuje zesilovač, A/D převodník pro analogového signálu na digitální, signálový procesor pro následné zpracování dat a přípravě je k zobrazení a displej.

Tabulka 2.4: Základní části biosenzoru

2.6.2. Aplikace biosenzorů

Elektrochemické biosenzory jsou velmi citlivé, přesné, lze je snadno miniaturizovat, jsou cenově dostupné a vyžadují snížený objem vzorku bez nutnosti předúpravy. Díky těmto vlastnostem hrají důležitou roli pro vývoj POC (point-of-care) analyzátorů. POC analyzátory jsou jednoduché, snadno použitelné a mohou poskytovat v reálném čase diagnostiku přímo pacientovi bez nutnosti speciálního školení. Automatizace procesů umožňuje provádět analýzu mimo laboratoř. Použití takových typů zařízení může tedy snížit náklady na analýzu, ušetřit čas a umožnit rozvoj regionů s omezenými prostředky na provádění diagnostiky ve zdravotnictví a monitorování životního prostředí. Výzvy, které je nutné v této oblasti překonat, se týkají převážně miniaturizace zařízení a vývoje nových materiálů pro zlepšení specifčnosti, citlivosti detekčního mechanismu a stability biosenzoru. Například pro POC biosenzory je zkoumáno využití materiálů jako grafen a jeho deriváty, nanočástice, aptamery, dendrimery a hydrogely. [4]

Jedním z nejjednodušších a nejběžnějších příkladů elektrochemického biosenzoru je glukometr. Glukometr je snadno použitelný POC analyzátor. Obvykle má sítotiskové elektrody modifikované enzymem glukózaoxidázou spojený s amperometrickým přenosným převodníkem. Zařízení je poměrně cenově dostupné a je určeno pro kontrolu hladiny glukózy v krvi. [4]



Obrázek 2.17: Glukometr. Převzato z [53].

3. Výrobní metody

K nejběžnější výrobním metodám planárních elektrochemických senzorů patří sítotisk a litografie.

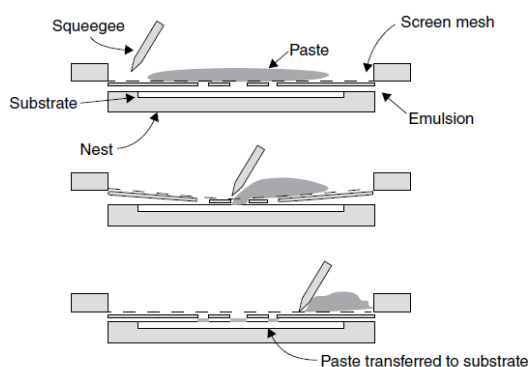
3.1. Sítotisk

Sítotisk je kontaktní výrobní metoda.

Hlavní charakteristiky [27]:

- Konvenční tisková technika
- Rychlé a kontrolované nanášení materiálu
- Používá se otevřená plocha síta s předem strukturovanými vzory (sítotisková forma)

Metoda je založena na použití síta a stěrky. Tisknutý materiál je protlačován přes síto pohyblivou stěrkou. Inkoust pro sítotisk má vysokou viskozitu a obvykle se nazývá pasta. Princip je znázorněn na obrázku 3.1. Tisk začíná výrobou sítotiskové formy. Síto se pokrývá fotorezistem a obraz se vyvolá po expozici UV záření. Následně se síto pokryje pastou. Nad povrchem síta se pohybuje stěrka a jejímž působením pasta tlakem pronikne skrz vzorovanou oblast na substrát. Pasta na substrátu přesně kopíruje vzor. Kvůli vysoké viskozitě pasta neprosákne na podklad bez stěrky. V sítotisku se využívá ploché (rovinné) a rotační síto (metoda roll-to-roll). [28]–[30]



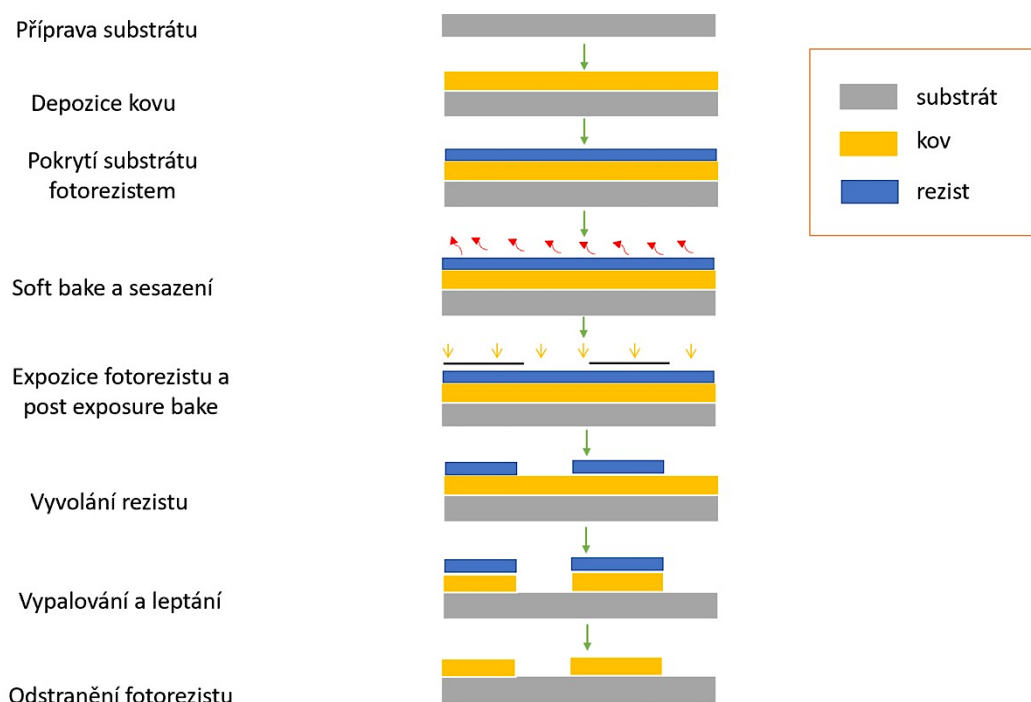
Obrázek 3.1: Princip funkce (rovinné) sítotiskové tiskárny. Převzato z [28].

Celá technika je jednoduchá, nevyžaduje žádné složité vybavení, rychlost tisku může být velmi vysoká, a to i na velkých plochách (až jednotky metrů). Hlavní nevýhoda sítotisku spočívá v tom, že tloušťka vytvořeného filmu je závislá na tloušťce síta a je velmi obtížné ji snížit na úroveň nanometrů, také je během sítotisku relativně velká spotřeba materiálu. [29]

3.2. Litografie

Litografie je výrobní metoda mikro a nanostruktur, která spočívá v přenosu vzoru na substrát. Existuje velké množství litografických technik, které se rozdělují podle použitých vlnových délek elektromagnetického záření anebo typu částic pro expozici. Příkladem jsou fotolitografie (vlnová délka je kolem 400–160 nm), elektronová litografie (energie je kolem 10–100 keV) a iontová litografie (energie je kolem 0,05–3 MeV). [31]

Na obrázku 3.2 je znázorněn příklad postupu pro jednu z možných litografických metod. Postup se může lišit v závislosti na konkrétní použité litografické metodě, použitém fotorezistu a laboratorních podmínkách.



Obrázek 3.2: Příklad litografické metody s použitím pozitivního fotorezistu. Upraveno z [33], [34].

Na obrázku 3.2 jsou uvedené následující kroky [32]–[34]:

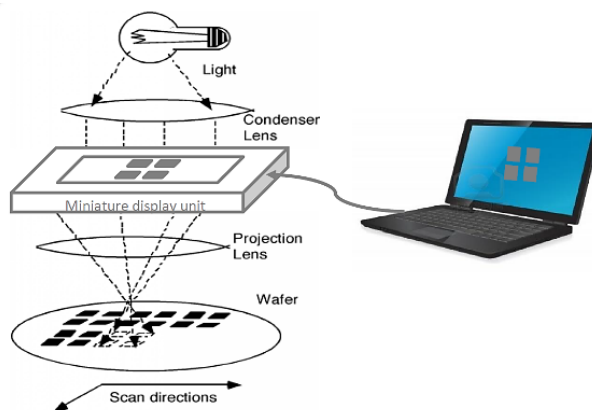
- Příprava substrátu – povrch substrátu je nutné očistit a vysušit, aby nenastala delaminace fotorezistu během následujících kroků.
- Depozice – využívá se mnoho různých metod v závislosti na materiálu, který se používá, například chemické napařování (CVD), fyzikální napařování nebo napařování (PVD) atd.
- Pokrytí substrátu fotorezistem.
- Vysoušení (vypalování; anglicky soft bake) – tento krok je určen pro zahuštění rezistu a odstranění zbytkového rozpouštědla (aby nenastala delaminace rezistu).

- Sesazení (anglicky alignment)– když tvorba vzorů probíhá v několika krocích, každý nový vzor musí být správně umístěn na předchozí vrstvy. Pro tento účel se používají sesazovací značky.
- Expozice fotorezistu (osvit fotorezistu, anglicky photoresist exposure) – během expozice rezist podléhá fotochemickým reakcím. Je nutné zajistit, aby expoziční systém, který se používá, emitoval záření o správné vlnové délce potřebné k aktivaci nebo deaktivaci fotoaktivní sloučeniny ve zvoleném fotorezistu (podrobněji o fotorezistech viz kapitola 3.2.4).
- Vypékání po osvitu (anglicky post exposure bake) – tento krok slouží k dodatečnému řízení chemické reakce nebo difúze složek uvnitř filmu rezistu.
- Vyvolání fotorezistu (anglicky development) – v tomto kroku se část rezistu odstraňuje v závislosti na tom, jestli je rezist pozitivní nebo negativní a jaké oblasti byly exponované.
- Vypalování (anglicky post bake; hard bake) – vypalování následující po vyvolání vzoru je běžnou metodou stabilizace fotorezistu pro zajištění optimálního výkonu při leptání.
- Leptání (anglicky etching) – metoda zahrnuje jak chemické, tak mechanické odstranění materiálu, který není pokrytý rezistem.

3.2.1. Bezmasková optická litografie

Ve fotolitografické metodě je polymer citlivý na světlo (fotorezist) exponován pomocí světla a vyvolán pro přenos geometrických vzorů na substrát. Vzor je vytvořen buď pomocí fotomasky anebo bez použití fotomasky, v tomto případě se metoda nazývá přímá optická litografie (fotolitografie s přímým zápisem; bezmasková optická litografie). [33]

Fotolitografie s přímým zápisem využívá počítačem řízenou optiku k promítání expozičního vzoru (virtuální masky) přímo na fotorezist. Litograf se nejčastěji zaostřuje na úzký paprsek, který přímo zapisuje obraz (vzor) do fotorezistu (jeden nebo více pixelů najednou). Vzor je digitálně řízen a promítá se pomocí pole mikrozrcadel a čoček. Klíčovou výhodou bezmaskové fotolitografie je schopnost digitálně měnit litografické masky. Díky tomu není potřebná relativně drahá a časově náročná výroba nové fotomasky. [35]–[37]



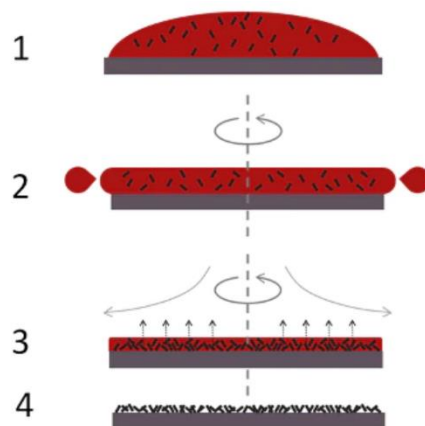
Obrázek 3.3: Příklad litografie s přímým zápisem. Převzato z [50]

3.2.2. Spin coating

Metoda spin coating (metoda odstředivého potahování; metoda rotačního lití) je široce používaná pro nanášení materiálů (konkrétně ve fotolitografické metodě nanášení fotorezistu) na substráty s přesnou tloušťkou filmu, kterou lze kontrolovat. Tato metoda je rychlejší než jiné metody potahování tenkým filmem. Metoda spin coating využívá odstředivou sílu a povrchové napětí roztoku k vytvoření rovnoměrného filmu. [38]

Na obrázku 3.4 je znázorněná metoda spin coating. Tento proces se obecně skládá ze čtyř klíčových kroků [38], [39]:

- Depozice – nejprve se kapalný roztok (fotorezist) nanese na substrát pomocí pipety nebo injekčního čerpadla.
- Roztočení – rychlost otáčení se dá nastavit a kontrolovat. Rychlost otáčení je poměrně vysoká, obvykle je 100 až 1000 otáček za minutu. Zpočátku se může kapalina otáčet jinou rychlostí než substrát, ale nakonec se rychlosti otáčení vyrovnají.
- Odstředění – vlivem odstředivé síly v kombinaci s povrchovým napětím roztok rovnoměrně pokryje povrch substrátu. V tomto okamžiku je většina přebytečného inkoustu vytlačena stranou a proudění vzduchu začne vysušovat materiál.
- Odpařování – v této fázi se rozpouštědlo odpaří a zanechá za sebou tenkou homogenní vrstvu. Rychlost odpařování rozpouštědla závisí na viskozitě rozpouštědla, tlaku par, teplotě a vlhkosti okolního vzduchu.



Obrázek 3.4: Spin coating pomocí statického dávkování roztoku. Převzato z [39].

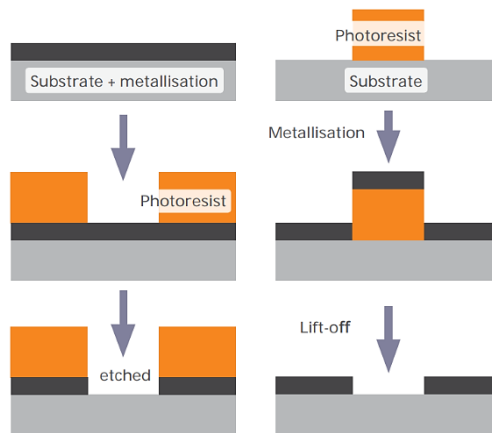
Po vypaření rozpouštědla je tloušťka rezistu obvykle v řádu desítek až stovek nanometrů (může být i desítky mikrometrů). Výsledná tloušťka rezistu je závislá nejen na rychlosti otáčení, ale také na koncentraci roztoku a rychlosti odpařování rozpouštědla (která je závislá na viskozitě rozpouštědla, tlaku par, teplotě a okolní vlhkosti, jak bylo zmíněno dříve). Rychlost otáčení lze poté empiricky upravit tak, aby se dosáhlo požadované tloušťky filmu. Existuje několik matematických modelů popisujících konečnou tloušťku filmu, podrobněji viz například v [39]. [39]

3.2.3. Lift off

Poslední fázi fotolitografie lze provést pomocí několika metod vytváření (kovových) vrstev na substrátu. Lze je rozdělit na subtraktivní a aditivní. K subtraktivním metodám patří všechny typy leptání (mokrě a suché). K aditivním metodám patří galvanické pokovování a lift off proces. [40]

Lift off má výhodu oproti jiným metodám v tom, že substrát nemůže být poškozen (nebo může být poškozen minimálně). Je to dáno tím, že při lift off procesu se nejprve nanese fotorezist, který je následně vyvolán. Až poté se povrch substrátu pokryje kovem. Pak se fotorezist pokrytý kovovou vrstvou odstraní běžným rozpouštědlem, například acetonem. Oproti tomu, při procesu leptání se nejprve povrch substrátu pokryje kovem. Pak se substrát pokrývá fotorezistem, který je následně vyvolán. Část kovu, která není pokrytá fotorezistem se za využití agresivních chemikálií odstraní (například pro leptání Ti se používá HF kyselina, která je velice nebezpečná).

Rozdíl mezi procesem leptání a lift off procesem je pomocí zjednodušených schémat znázorněn na obrázku 3.5.

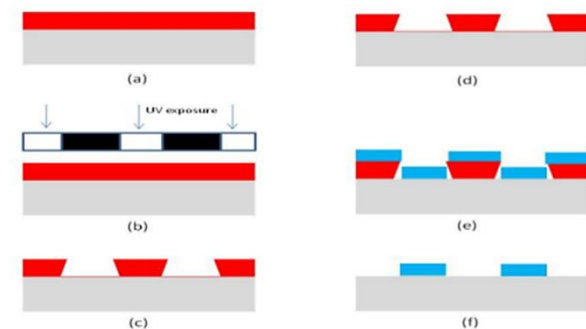


Obrázek 3.5: Proces leptání (levý sloupec) a lift off proces (pravý sloupec). Převzato z [41].

Na obrázcích 3.6 a 3.7 je znázorněn postup lift off procesu. Nevýhodou lift off procesu je, že odstranění fotorezistu může být zkomplikované kvůli tzv “edge effects”, viz obrázek 3.6 c) a d). V případě negativního fotorezistu se tomu dá zabránit pomocí vytvoření tzv “undercut resist profiles”, viz obrázek 3.7 c). Také je pro eliminaci tohoto problému nutné, aby tloušťka fotorezistu byla minimálně 1,5-2 krát větší, než tloušťka deponovaného materiálu. [41]–[43]



Obrázek 3.6: Lift off proces: a) pokrytí substrátu rezistem a následné vysoušení b) a) expozice a vyvolání rezistu c) depozice kovu d) lift off e) mechanické čištění a případné zarovnání hran. Převzato z [54].



(a) spin-coating and soft-bake, (b) UV-exposure with alignment, (c) develop, (d) descum, (e) PVD, (f) after lift-off

Obrázek 3.7: Lift off proces. Převzato z [55]

3.2.4. Fotorezisty

Fotorezisty jsou materiály, které působením elektromagnetického záření podléhají fotochemickým reakcím a mění své vlastnosti. Existují dva typy fotorezistů – pozitivní a negativní [31], [34], [44]:

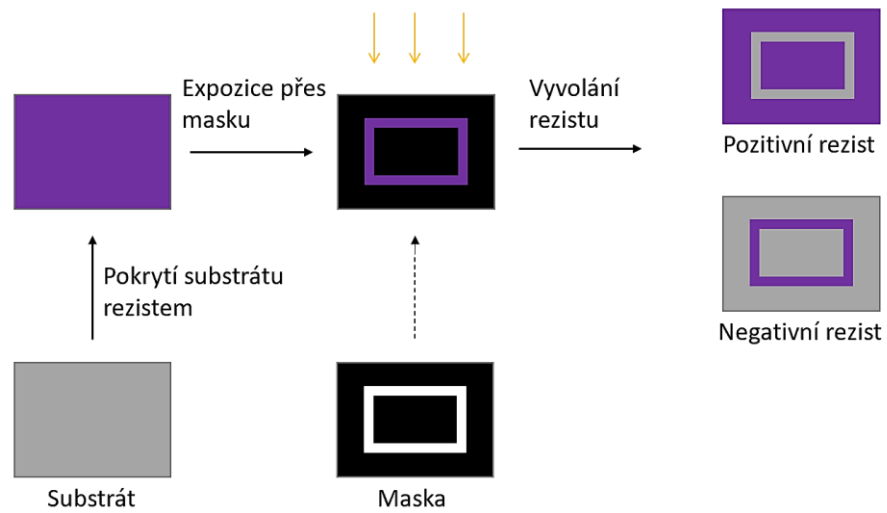
- Pozitivní fotorezist je nerozpustný ve vývojce, působením světla (elektromagnetického záření) se porušují chemické vazby polymerních řetězců a následně se exponované části fotorezistu odleptají.
- Negativní fotorezist má opačné vlastnosti: rozpouští se ve vývojce, ozářením v exponovaných částech fotorezistu dochází k polymerizaci a vytvrzení, díky čemuž se stávají nerozpustnými ve vývojce.

V tabulce 3.1 jsou uvedeny vlastnosti pozitivního a negativního fotorezistu [45]–[47]:

Vlastnosti	Pozitivní rezist	Negativní rezist	
Výhody	Lepší rozlišení a kontrast	Lepší přilnavost k povrchu substrátu	
	Stabilní vůči vývojkám	Vynikající odolnost proti leptání	
	Pro vyvolání rezistu lze používat vývojky na vodní bázi		Levnější než pozitivní fotorezisty
			Lze dosáhnout vyššího poměru stran a poměru výšky k šířce vzorů
	Vyšší tepelná stabilita	Lze dosáhnout vyššího poměru stran a poměru výšky k šířce vzorů	
	Nižší rozlišení		
Nevýhody	Špatná odolnost v procesech leptání	Pro vyvolání fotorezistu jsou potřebné vývojky na organické bázi, které jsou toxické	
	Horší přilnavost k povrchu substrátu (avšak některé fotolitografické procesy vyžadují snadné odstranění fotorezistu po zpracování a v tomto případě je to výhoda)		
	Vyšší cena		

Tabulka 3.1: Vlastnosti pozitivního a negativního fotorezistu

Na obrázku 3.8 je znázorněn rozdíl mezi pozitivním a negativním rezistem.



Obrázek 3.8: Zjednodušené schéma fotalitografického procesu s použitím pozitivního a negativního rezistu. Upraveno z [47].

4. Praktická část

Byla vyrobena sada planárních elektrochemických senzorů s použitím negativního a pozitivního fotorezistu metodou fotolitografie s přímým zápisem. Následně na vyrobených vzorcích bylo provedeno měření cyklickou voltametrií. V následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé kroky při výrobě a měření a použité přístroje.

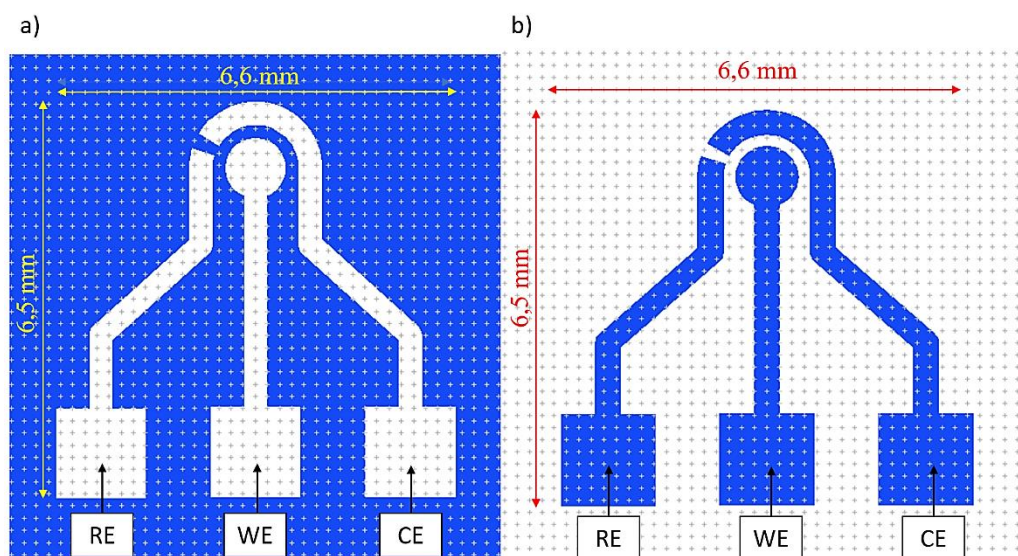
4.1. Výroba elektrochemického senzoru

4.1.1. Návrh motivu elektrochemického senzoru

Návrh motivu elektrochemického senzoru byl proveden pomocí softwaru CleWin verze 5.4.43.0.

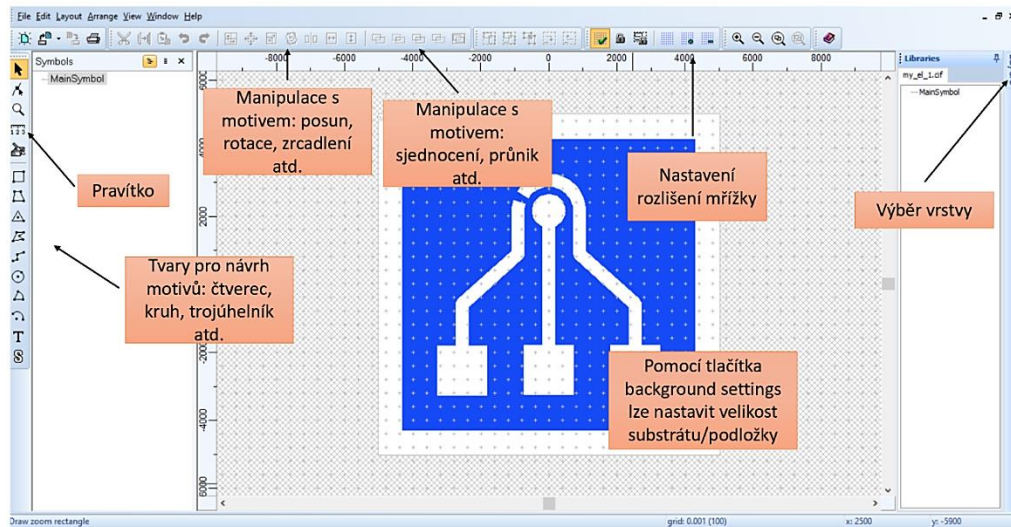
Motiv elektrochemického senzoru byl navržen pro pozitivní a negativní fotorezist, viz obrázek 4.1. Motiv se nahrává do litografu a slouží jako digitální maska pro expozici fotorezistu. Modrou barvou je označena oblast, která se exponuje.

Jako podložka se pro elektrochemický senzor používal substrát z křemenného skla rozměrem 10 mm × 10 mm. WE má průměr 1 mm a poměr plochy CE k WE je 1,3. Jak bylo zmíněno dříve v teoretické části, kruhový tvar WE zajišťuje rovnoměrnou proudovou hustotu. Velikost kontaktní plochy každé elektrody je 1,5 mm × 1,5 mm.



Obrázek 4.1: Motiv elektrochemického senzoru 6,6 mm × 6,5mm a) pro negativní fotorezist, b) pro pozitivní fotorezist.

Na obrázku 4.2 je ukázka okna návrhového softwaru CleWin s nejvíce používanými nástroji.



Obrázek 4.2: Software CleWin.

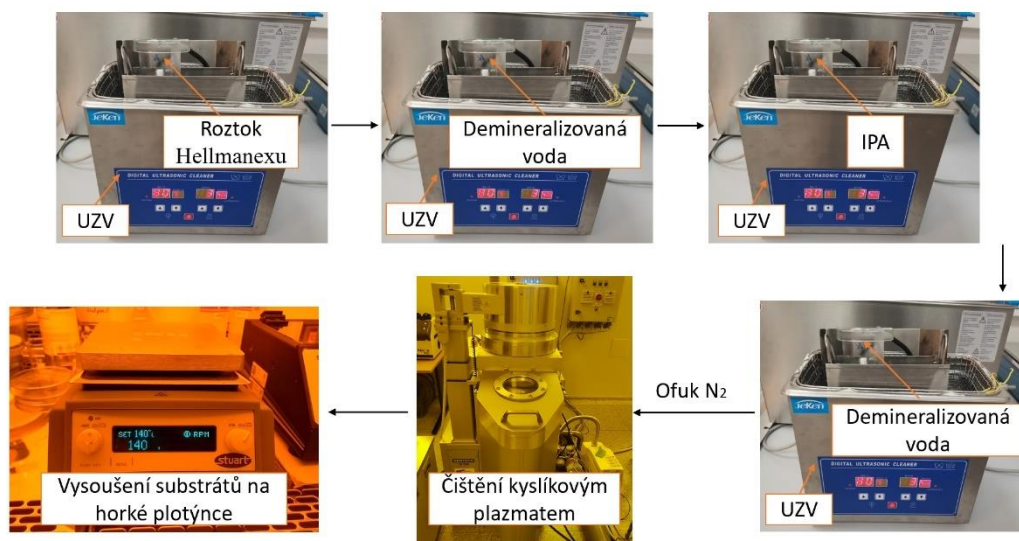
V pravém horním rohu je záložka Layers, pomocí které lze volit vrstvu motivu. V levé části jsou tvary pro návrh motivu a pravítko. V horní části jsou záložky, které umožňují například posouvat motiv anebo najít průnik několika tvarů. V horní části jsou také záložky umožňující nastavit rozlišení mřížky.

4.1.2. Příprava substrátu

Příprava substrátu pro následující aplikaci fotorezistu zahrnuje následující kroky:

- Čištění v 1% roztoku 100 ml horké destilované vody a Hellmanexu (1 ml) po dobu 5 min v ultrazvukové lázni (UZV) při teplotě 80 °C
- Oplach substrátu horkou demineralizovanou vodou po dobu 60 s
- Čištění v rozpouštědle IPA po dobu 5 min v ultrazvukové lázni
- Oplach substrátu horkou demineralizovanou vodou po dobu 60 s
- Vysoušení substrátu ofukem N₂
- Čištění a úprava povrchové energie substrátu kyslíkovým plazmatem 100 W v režimu RIE po dobu 1 min
- Vysoušení substrátu na topné plotýnce na 140 °C po dobu 10 min

Postup přípravy substrátu pro následující aplikace fotorezistu je znázorněn na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Čištění substrátu

Pro čištění substrátu O₂ plazmatem byl použit plazmový systém Sentech SI 500 PTSA ICP Plasma Etcher, podrobněji o přístroji si lze přečíst v [48]. Na obrázku 4.4 lze vidět nastavení a parametry plazmového systému.

Parametry			Nastavení		
Recipe	Parameters		Recipe	Parameters	
Parameter	nominal	actual	Status: finished		
Baratron pr. (Pa)	0.0	0.28	Recipe: O2cleaning.rcp		
Penning pr. (Pa)		switched off	Waiting period 10		
RF power (W)	50.0	0.0	Plasma on		
RF bias (V)	0.0	0.0	Source matching auto		
	reflected:	0.0	Source on 100.0 W		
ICP power (W)	100.0	0.0	RF generator on power 50.0 W		
	reflected:	0.0	Waiting period Etchtime		
Proc. per. (h:min:s)	00:01:00	00:01:00	Plasma off		
Temperature (°C)	20.0	15.6	Stop plasma sources		
Gas channels (sccm)			Stop process gas inlet		
1	CHF3	0.0	-0.2	Pressure reactor 0.00 Pa	
2	Ar	0.0	-0.1	Waiting period 20	
3	O2	0.0	-0.4	EXIT	
4	SF6	0.0	-0.6		
5	C4F8	0.0	0.2		

Obrázek 4.4: Nastavení a parametry Sentech SI 500 PTSA ICP Plasma Etcher pro čištění substrátu kyslíkovým plazmatem

Ukázalo se, že tento krok se dá nahradit UV ozonovým čištěním v ozone cleaneru Ossila po dobu 15 min. Na následujících obrázcích je uvedené porovnání vzoru fotorezistu po vyvolání a oplachu v demineralizované vodě. Nevýhoda čištění substrátu plazmatem spočívá ve vyšší ceně plazmového systému a složitějším ovládním. Oproti tomu ozone cleaner od společnosti Ossila je cenově dostupný a jednodušší na ovládním.

Také během experimentů bylo zjištěno, že vysoušení substrátu na topné plotýnce na 140 °C po dobu 10 min je jedním z klíčových kroků v přípravě substrátu, který zajišťuje dobrou adhezi. Tímto krokem se odstraňuje zbytek vody z povrchu substrátu. Po vysoušení za nižších teplot (kolem 105 °C) a po kratšímu času (2 min) měl povrch substrátu špatnou adhezi a po vyvolání a oplachu v demineralizované vodě se fotorezist částečně utrhával, viz obrázek 4.27.

4.1.3. Lift off proces

Lift off proces byl proveden s použitím negativního fotorezistu ma-N 1410 (viz [42]) a pozitivního fotorezistu ma-P 1210 (viz [49]), jejíž výsledná tloušťka je 1 μm . Veškeré použité vybavení je dostupné na katedře Mikroelektroniky ČVUT FEL a na Fyzikálním ústavu AVČR.

V následující tabulce 4.1 je uveden postup lift off procesu pro negativní fotorezist:

Krok	Popis
Aplikace fotorezistu	Fotorezist ma-N 1410 se aplikuje na substrát metodou spin coating: <ul style="list-style-type: none">• 3000 rpm 30 s
Předpečení (anglicky prebake/soft bake)	110 °C 50 s na horké plotýnce
Expozice	Expoziční dávka (dávka osvit) 500 mJ/cm^2 (při vlnové délce 385 nm)
Vypékání po osvit (anglicky post exposure bake)	120 °C 2 min na horké plotýnce
Vyvolání (vývoj) fotorezistu	<ul style="list-style-type: none">• Vývoj probíhá s využitím vývojky ma-D 533/S v průběhu 50 s• Oplach demineralizovanou vodou 30 s• Vysoušení ofukem N_2• Kontrola motivu pod mikroskopem
Vypalování (anglicky hardbake)	120 °C na topné plotýnce po dobu 50 s
PVD povlakování (naprašování) kovu	Vrstva platiny je 100 nm
Lift off	Odstranění veškerého fotorezistu pomocí acetonu v ultrazvukové lázni
Depozice dielektrické vrstvy	Inkjet tisk epoxidové UV vytvrditelné dielektrické vrstvy

Tabulka 4.1: Lift off proces s využitím negativního fotorezistu

Při použití pozitivního fotorezistu se lift off liší v expoziční dávce, kde místo 500 mJ/cm^2 je pouze 60 mJ/cm^2 a po expozici následuje přímo vyvolání fotorezistu (vypékání po osvit) je nutné pouze pro negativní fotorezist).

Spin coater

Pro aplikaci fotorezistu na substrát metodou spin coating (rotačního lití) byl použit přístroj spin coater od společností Ossila (viz [38]). Daný spin coater má bezvakuový držák substrátu. Oproti jiným vakuovým zařízením má následující výhody:

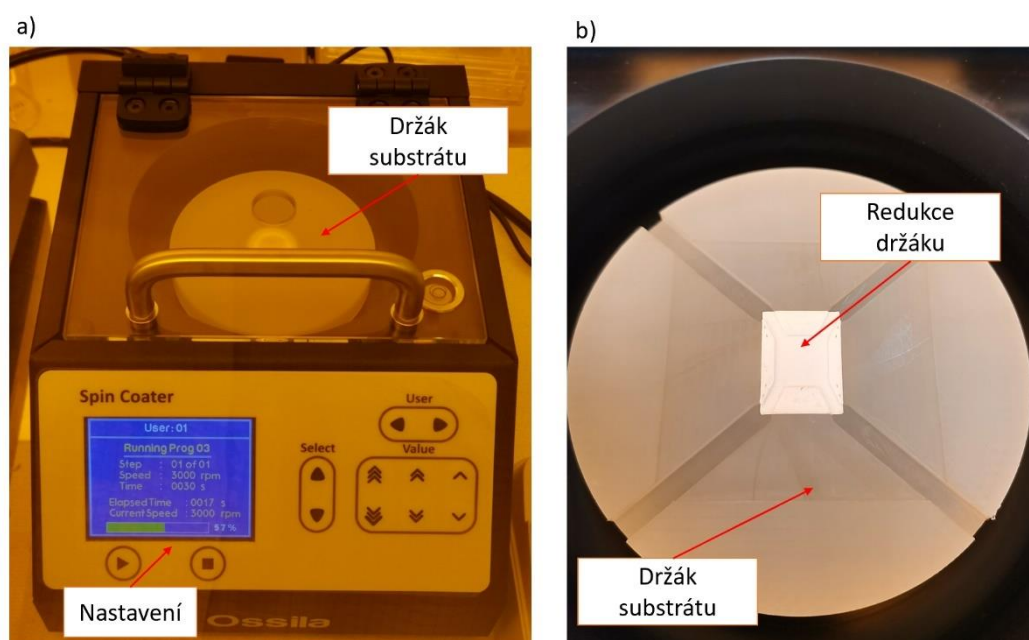
- jednodušší ovládání
- nižší cena
- má menší velikost
- minimální šance poškození substrátu

Nevýhoda spočívá v tom, že spin coater vyžaduje substrát konkrétní velikosti a tvaru, v závislosti na tom, jaké jsou k dispozici držáky, případně je nutné použití redukce držáku. Také nelze nastavit konkrétní hodnotu zrychlení otáčení.

Spin coater má následující klíčové vlastnosti [38]:

- rychlost otáčení v rozsahu 120 až 6000 otáček za minutu
- pomocí vodováhy a výškově nastavitelných nožiček lze zajistit vodorovnou osu otáčení a rovnoměrnou aplikaci filmu inkoustu
- možnost nastavit až 10 samostatných uživatelských profilů, v každém profilu lze uložit 10 programů s až 50 kroky.

Na obrázku 4.5 lze vidět použitý spin coater od firmy Ossila, detail držáku substrátu a redukce držáku pro použití substrátu velikostí 10 mm × 10 mm. V příloze A je uveden 3D model redukce držáku substrátu.



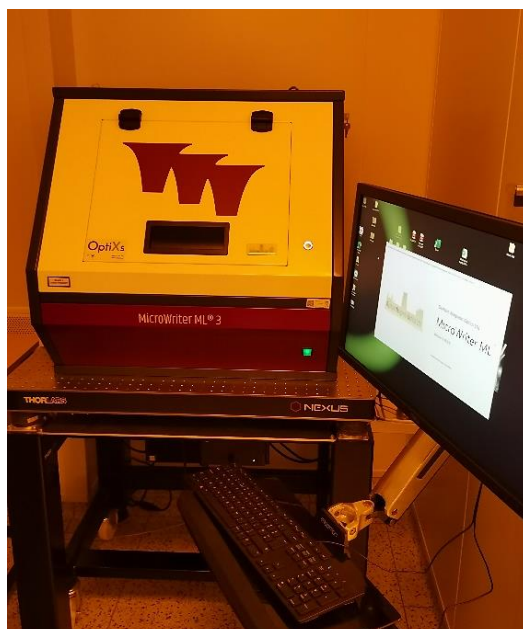
Obrázek 4.5: a) Spin coater Ossila, b) držák substrátu s redukcí

Čas a rychlost otáčení pro aplikaci fotorezistu byly zvolené podle návodů od výrobce fotorezistu (viz [49], [42]), jehož výsledná tloušťka je 1 μm . Pro rovnoměrnější pokrytí substrátu fotorezistem byl použit substrát velikostí 10 mm \times 10 mm. Také byla použita redukce držáku na substrát, viz obrázek 4.5 b).

Je důležité upozornit na to, že pokud chceme dosáhnout rovnoměrné vrstvy fotorezistu, nesmí být vložen mezikrok ve stovkách otáček za minutu, protože dochází k tvorbě soustředných kruhů, které se při nízkých otáčkách vyschnou.

Litograf

Pro fotolitografický proces byl použit litograf MicroWriter ML3 Pro s přímým zápisem od společností Durham Magneto Optics Ltd. (DMO) (viz [35]).



Obrázek 4.6: Litograf MicroWriter ML3 Pro s ovládacím PC.

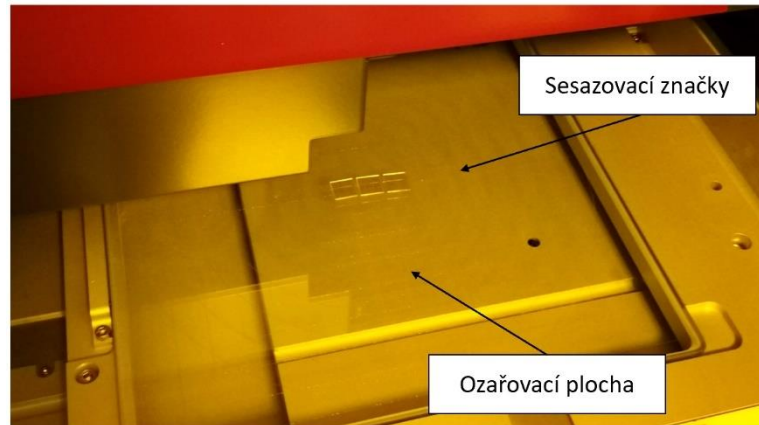
Litograf exponuje najednou 1 milion pixelů, následně se vzorek posouvá a exponuje se další milion pixelů. Velikost exponované oblasti závisí na zvoleném rozlišení. Tento litograf umožňuje čtyři rozlišení, viz tabulka 4.2 [50]:

Rozlišení	Přibližná velikost exponované oblasti
5 μm	1,5mm \times 1,5mm
2 μm	1mm \times 1mm
1 μm	0,5mm \times 0,5mm
0,6 μm	0,25mm \times 0,25mm

Tabulka 4.2: Rozlišení a příslušná velikost exponované oblasti.

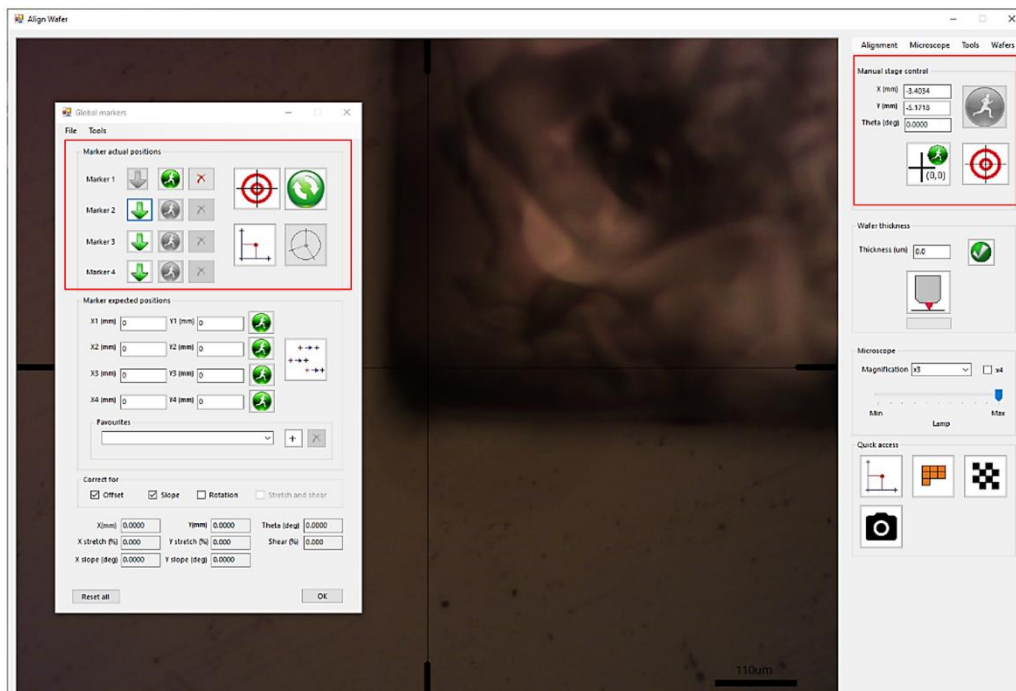
Práce s litografem zahrnuje následující kroky:

- umístění substrátu na ozařovací plochu litografu



Obrázek 4.7: Vnitřní prostor litografu MicroWriter ML3 Pro

- volba objektivu s příslušným zvětšením (3x, 5x, 10x, 20x)
- hledání vrcholů a středu substrátu



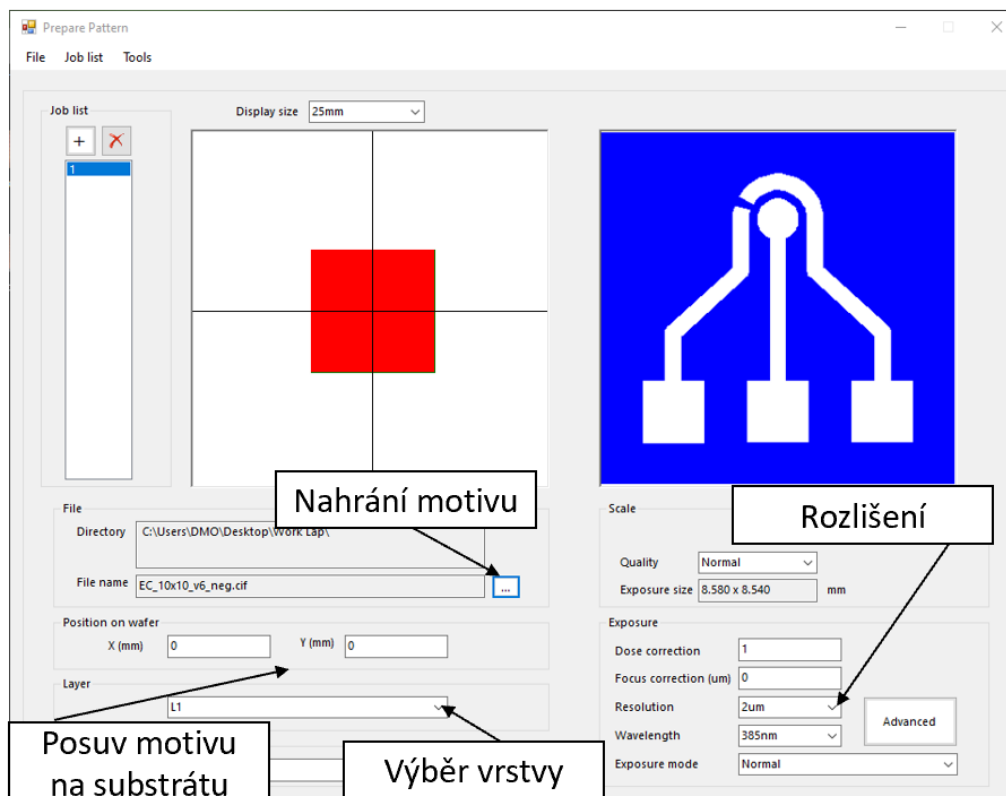
Obrázek 4.8: Hledání vrcholů a středu substrátu

- zaostření mikroskopu na vzorek



Obrázek 4.9: Zaostření mikroskopu na vzorek

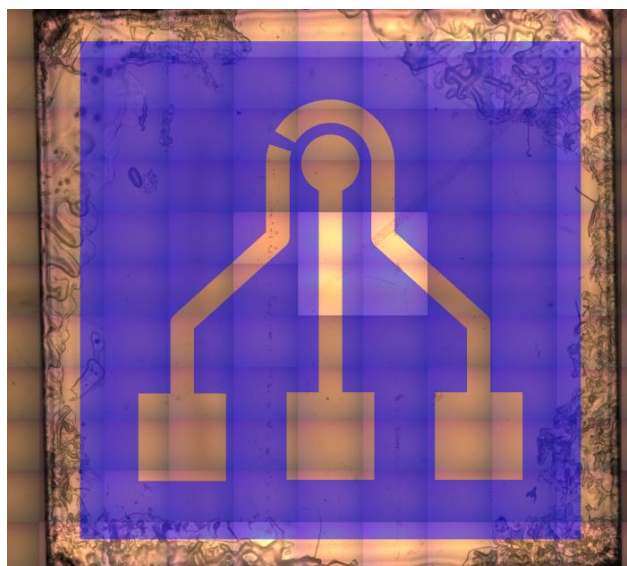
- nahrání motivu pro virtuální masku (např. soubor CleWin formátu .cif)
- volba rozlišení



Obrázek 4.10: Nahrání motivu a volba rozlišení

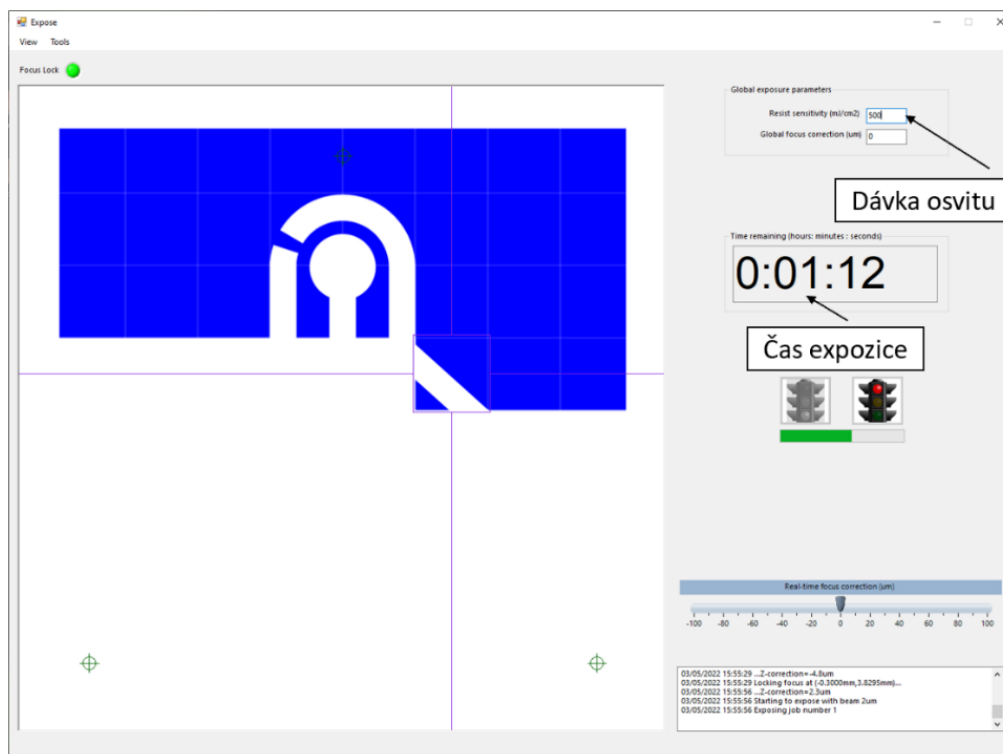
- nastavení dávky osvitu pro používaný fotorezist
- promítání virtuální masky na substrát pro kontrolu možných defektů na povrchu substrátu

Na obrázku 4.11 lze vidět virtuální masku promítanou na substrát. Modrou barvou je označená oblast, která bude exponována.



Obrázek 4.11: Promítání virtuální masky na substrát

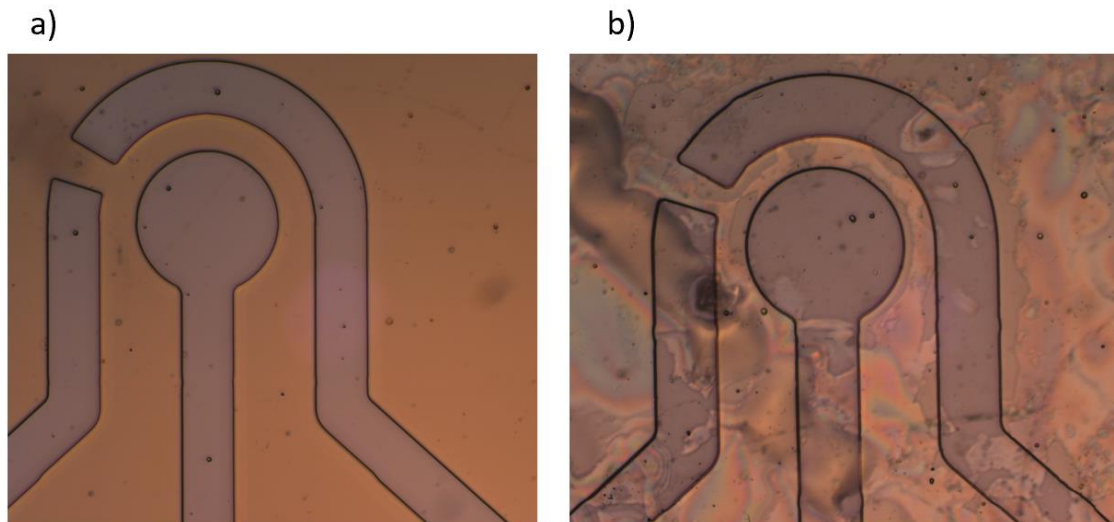
- expozice vzorku



Obrázek 4.12: Expozice vzorku

Pro výrobu planárního elektrochemického senzoru byl zvolen objektiv se zvětšením 3x a bylo nastaveno rozlišení expozice 2 μ m.

Na obrázku 4.13 lze vidět pozitivní a negativní fotorezist po vyvolání. Ukázalo se, že negativní fotorezist má lepší přilnavost k substrátu.



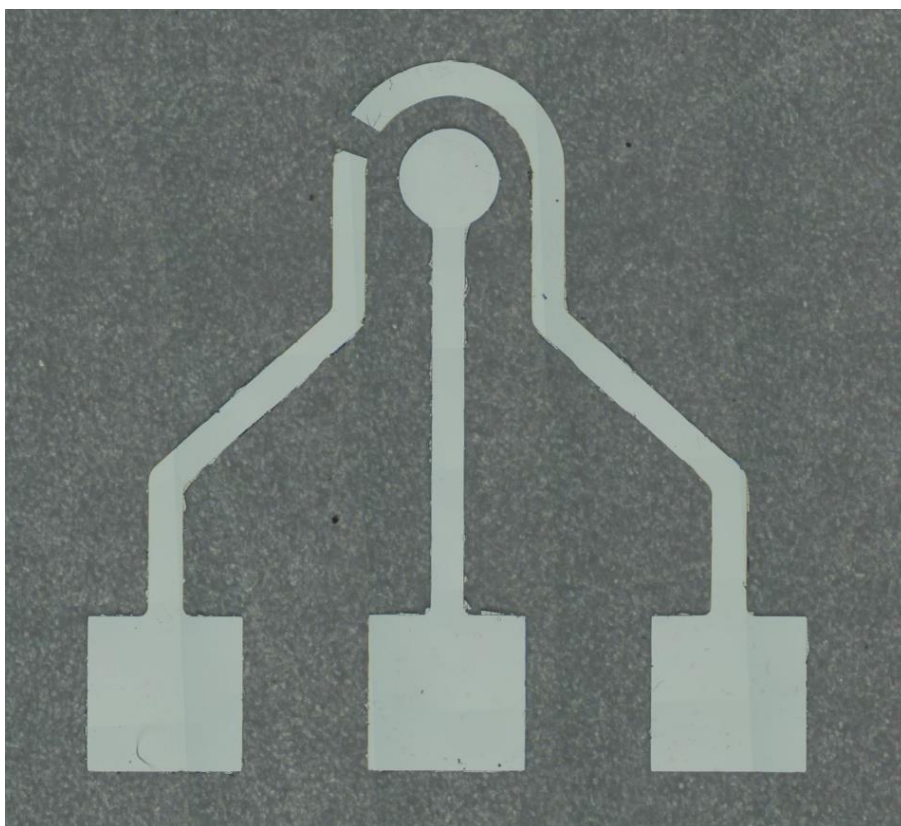
Obrázek 4.13: Fotografie a) negativního fotorezistu, b) pozitivního fotorezistu

Pro testovací účely byl lift off proces proveden s použitím hliníku, protože tento materiál je výrazně cenově dostupnější než platina.

Platina byla deponována pomocí metody magnetronové naprašování na zařízení Edwards AUTO 500. Vrstva platiny je 100 nm.

Pro lift off proces byl použit aceton. Odstranění fotorezistu bylo provedeno za použití ultrazvukové lázně.

Pro dosažení úspěšného fotolitografického procesu byla klíčová dobrá adheze fotorezistu se substrátem. V opačném případě dochází při vyvolání fotorezistu a oplachu v demineralizované vodě k částečnému utržívání od substrátu (například viz obrázek 4.28). Klíčovým bylo dobré čištění substrátu, vysoušení substrátu na topné plotýnce na teplotě 140 °C po dobu 10 min před aplikací fotorezistu, jak bylo zmíněno dříve, soft bake a vypékání po osvitě (pro negativní fotorezist). Podrobněji je problémům při výrobě věnovaná kapitola 4.4. Během experimentů byly dosažené optimální hodnoty, které jsou uvedené v tabulce 4.1.



Obrázek 4.14: Fotografie vyrobených platinových elektrod

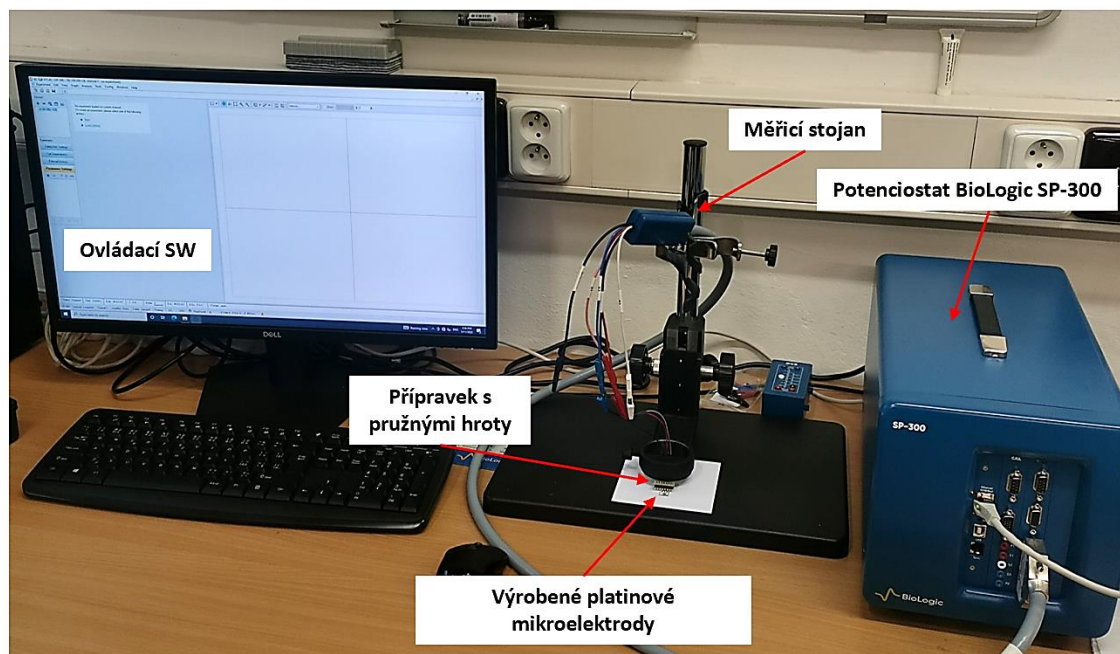
Pro vymezení aktivní plochy senzoru byl na povrch substrátu natištěn dielektrický inkoust, který zamezuje rozlévání analytu mimo požadovanou plochu pracovní elektrody. Dielektrický inkoust byl tištěn pomocí materiálové tiskárny Fujifilm Dimatix DMP 2831 (viz obrázek 4.15) a cartridge DMC-11610 o objemu kapky 10 pl. Cartridge s dielektrickým inkoustem byla vyhřívána na 32 °C, frekvence tryskání 2 kHz, rozlišení 736 dpi (odpovídá 35 μm rozteči kapek), teplota substrátu byla nastavena na 40 °C. Pro vytvrzení inkoustu byla použita UV LED o vlnové délce 380 nm a energii 1700 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Fotografie cartridge je uvedena v příloze A.



Obrázek 4.15: Inkjet tiskárny Dimatix DMP-2831.

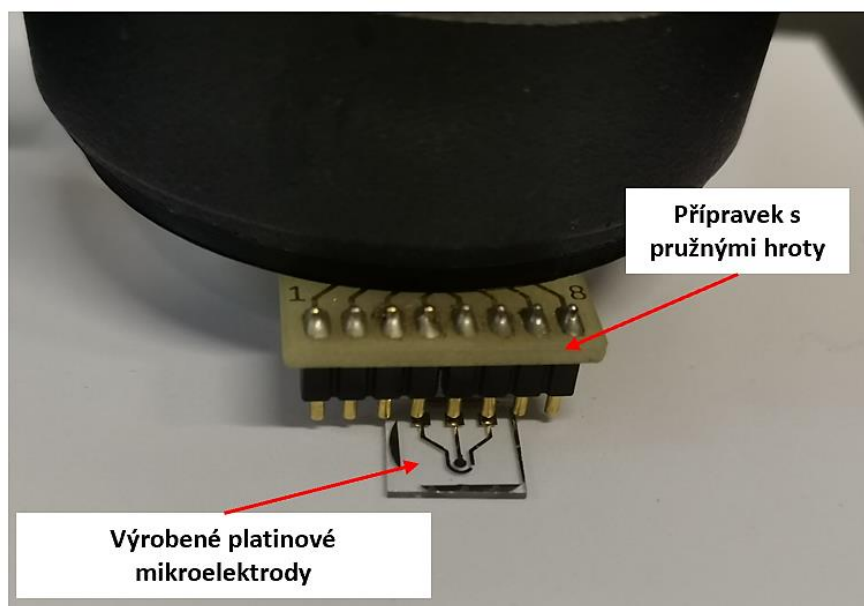
4.2. Měření

Na vyrobených elektrochemických senzorech bylo provedeno měření pomocí cyklické voltametrie. WE, RE a CE jsou z platiny a průměr WE je 1 mm. Pro měření byl použit potenciostat BioLogic SP-300, viz obrázek 4.16.



Obrázek 4.16: Fotografie pracoviště

Na obrázku 4.17 jsou ukázané použité elektrody pro měření.



Obrázek 4.17: Platinové mikroelektrody

- **Kyselina askorbová C₆H₈O₆**

První měření elektrochemických senzorů bylo provedeno s využitím roztoku kyseliny askorbové C₆H₈O₆. Pro měření byl připraven roztok o molární koncentraci 100 mM C₆H₈O₆ v 0,1 M KCl o celkovém objemu 100 ml. Pro výrobu roztoku byla použita kyselina askorbová ve formě bílého prášku, KCl o molární koncentraci 3 M a demineralizovaná voda.

Byl připraven zásobní roztok C₆H₈O₆ o molární koncentraci 200 mM a objemu 500 ml, ze kterého byl následně ředěn roztok o molární koncentraci 100 mM a objemu 100 ml .

Rovnice (4.1) udává molární koncentrace roztoku.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_A \cdot V} \quad (4.1)$$

c ... molární koncentrace [mol · l⁻¹]

n ... látkové množství látky [mol]

V ... celkový objem roztoku [l]

m ... hmotnost látky [g]

M_A ... molární hmotnost látky [g · mol⁻¹]

Z rovnice (4.1) lze odvodit hmotnost látky potřebnou pro přípravu roztoku o molární koncentraci c a objemu V .

$$m = M_A \cdot c \cdot V \quad (4.2)$$

m ... hmotnost látky [g]

M_A ... molární hmotnost látky [g · mol⁻¹]

c ... molární koncentrace [mol · l⁻¹]

V ... celkový objem roztoku [l]

Molární hmotnost sloučeniny se vypočítá na základě relativní atomové hmotnosti A_r [-] jednotlivých prvků sloučeniny. Výpočet molární hmotností C₆H₈O₆ je uveden v následující rovnici:

$$M_A(C_6H_8O_6) = 6 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008 + 6 \cdot 15,999 = 176,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.4)$$

Podle vztahu (4.2) lze vypočítat hmotnost C₆H₈O₆ potřebnou pro přípravu roztoku o molární koncentraci 200 mM a objemu 500 ml.

$$m_{C_6H_8O_6} = 176,1 \cdot 0,2 \cdot 0,5 = 17,6 \text{ g} \quad (4.5)$$

Z (4.5) plyne, že pro výrobu zásobního roztoku je nutné 17,6 g C₆H₈O₆ a 500 ml demineralizované vody.

Objem zásobního roztoku V_1 o molární koncentraci c_1 nutný pro výrobu roztoku o objemu V_2 a molární koncentraci c_2 udává následující rovnice:

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot c_2}{c_1} \quad (4.6)$$

Podle rovnice (4.6) se vypočítá:

- objem roztoku KCl V_1 o molární koncentraci 3 M, z kterého lze vyrobit roztok KCl o objemu 100 ml a koncentraci 100 mM.

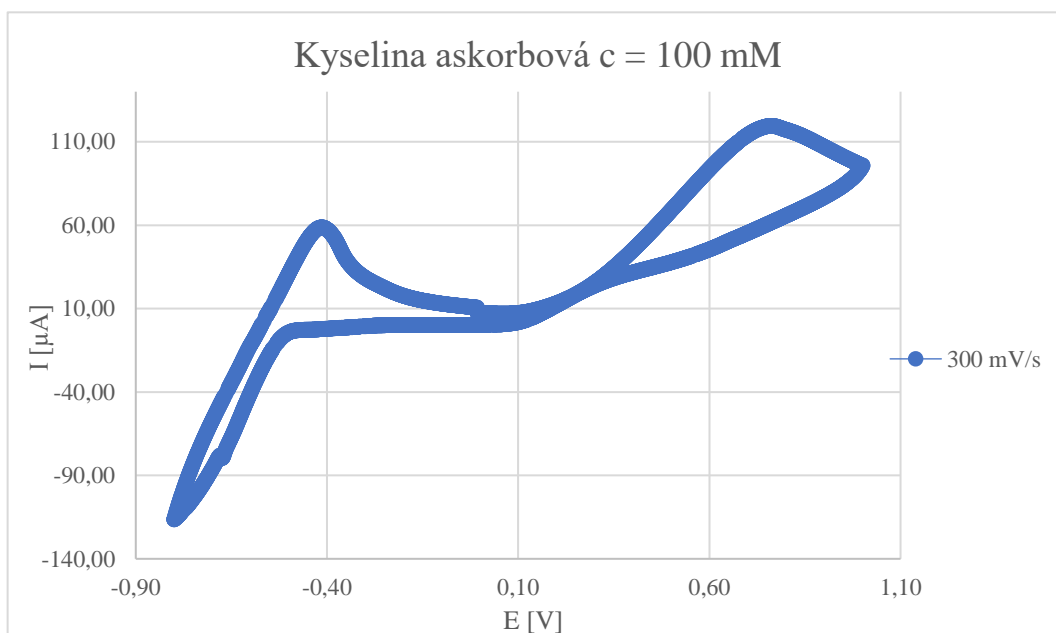
$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{3} = 3,3 \text{ ml} \quad (4.7)$$

- objem roztoku $C_6H_8O_6$ V_1 o molární koncentraci 200 mM, z kterého lze vyrobit roztok KCl o objemu 100 ml a koncentraci 100 mM.

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{0,2} = 50 \text{ ml} \quad (4.8)$$

Z (4.7) a (4.8) plyne, že pro výrobu roztoku o molární koncentraci 100 mM $C_6H_8O_6$ v 0,1 M KCl o celkovém objemu 100 ml je nutné 3,3 ml roztoku KCl o molární koncentraci 3 M, 50 ml roztoku $C_6H_8O_6$ o molární koncentraci 200 mM a 146,7 ml demineralizované vody.

Na obrázku 4.18 lze vidět voltamogram pro SR 300 mV/s. Potenciálové okno je od -0,8 do 1 V.



Obrázek 4.18: Voltamogram pro SR 300 mV/s.

- **Ferro-ferrikyanid draselný $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$**

Druhé měření elektrochemických senzorů bylo provedeno s využitím roztoku ferro-ferrikyanidu draselného $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ o koncentraci 5mM v 0,1 M KCl. Roztok obsahuje ferrokyanid draselný (hexakyanidoželeznatan draselný), který se oxiduje na ferrikyanid draselný (hexakyanidoželezitan draselný), a ferrikyanid draselný, který se redukuje na ferrokyanid draselný. Redoxní reakce probíhají na povrchu WE.

Pro přípravu 200 ml roztoku ferro-ferrikyanidu draselného o koncentraci 5mM v 0,1M KCl podle vztahu (4.2) se vypočte:

- hmotnost KCl v krystalické formě:

$$M_A(KCl) = 74,551 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.9)$$

$$m_{KCl} = 74,551 \cdot 0,1 \cdot 0,2 = 1,5 \text{ g} \quad (4.10)$$

- hmotnost ferro-ferrikyanidu draselného:

$$M_A(K_3[FE(Cn)_6]) = 329,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.11)$$

$$M_A(K_4[FE(Cn)_6]) = 422,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.12)$$

$$m_{K_3[FE(Cn)_6]} = 329,24 \cdot 0,005 \cdot 0,2 = 0,329 \text{ g} \quad (4.13)$$

$$m_{K_4[FE(Cn)_6]} = 422,392 \cdot 0,005 \cdot 0,2 = 0,422 \text{ g} \quad (4.14)$$

Podle vztahů (4.10), (4.13) a (4.14) pro přípravu 200 ml roztoku ferro-ferrikyanidu draselného o koncentraci 5mM v 0,1M KCl je nutné:

- 1,5 g KCl
- 0,329 $K_3[Fe(CN)_6]$
- 0,422 g $K_4[Fe(CN)_6]$
- 200 ml demineralizované vody

Na obrázku 4.19 je uvedeno nastavení parametrů pro cyklickou voltametrii pro SR 300 mV/s.

Set E_{we} to E_i = 0.000 V vs. Eoc

Scan E_{we} with dE/dt = 300.000 mV/s

to vertex potential E_1 = 0.800 V vs. Ref

Reverse scan to vertex E_2 = -0.400 V vs. Ref

Repeat n_c = 9 time(s)

Measure <I> over the last 50 % of the step duration

Record <I> averaged over N = 10 voltage steps

E Range = -1 V; 1 V Resolution = 50 μ V

I Range = Auto

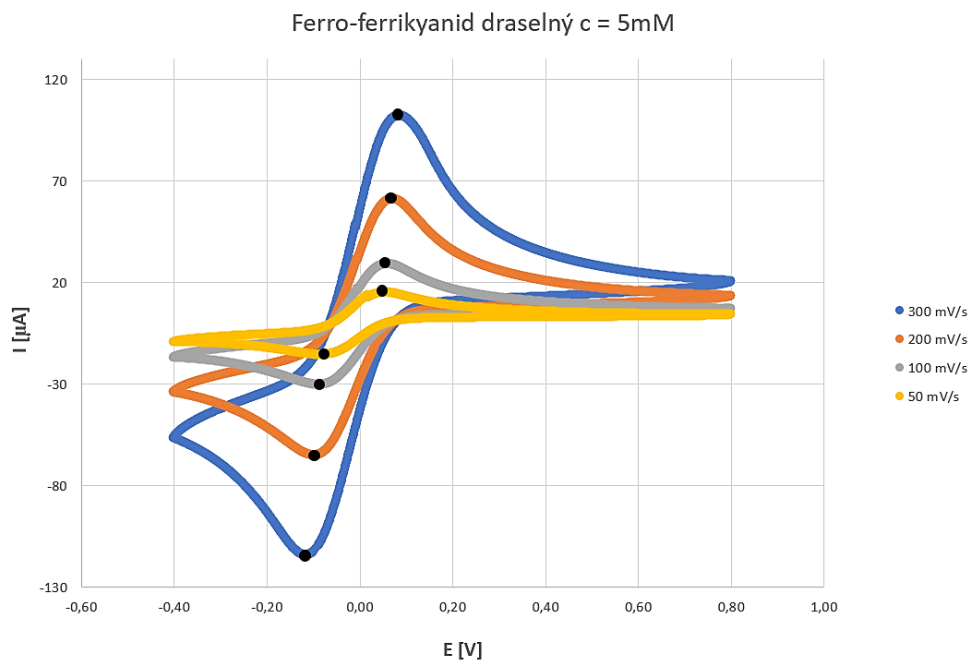
Bandwidth = 8

End scan to E_f = 0.000 V vs. Eoc

Force E_1 / E_2 (dE/dt ~ 50 μ V / 200 μ s)
(dEN ~ 500 μ V)
(4800 points per cycle)

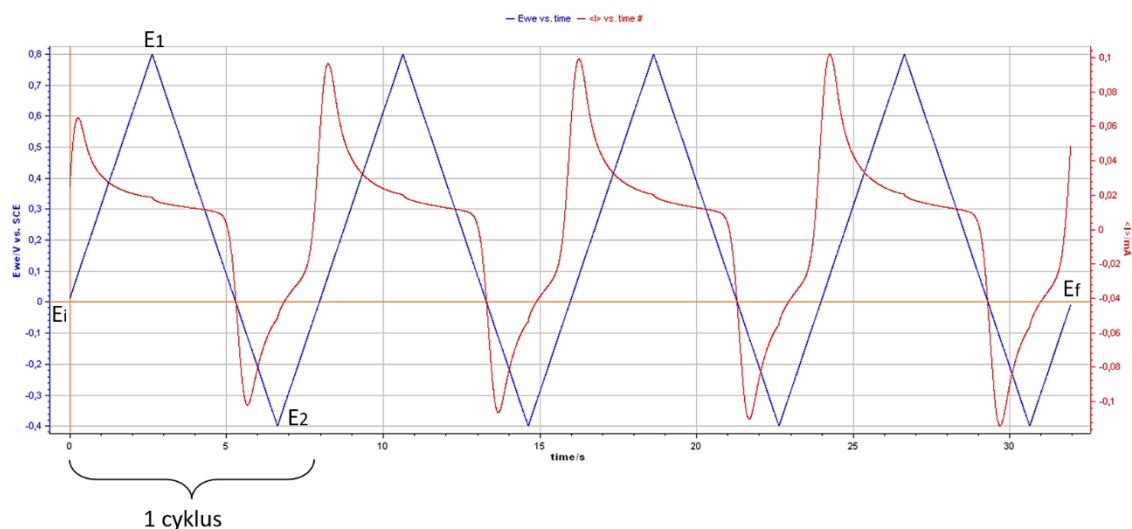
Obrázek 4.19: Nastavení parametrů pro cyklickou voltametrii.

Na obrázku 4.20 jsou uvedené naměřené voltamogramy pro skenovací rychlosti (SR) 50mV/s, 100mV/s, 200mV/s a 300mV/s. Potenciálové okno je v rozsahu od -0,4 do 0,8 V.



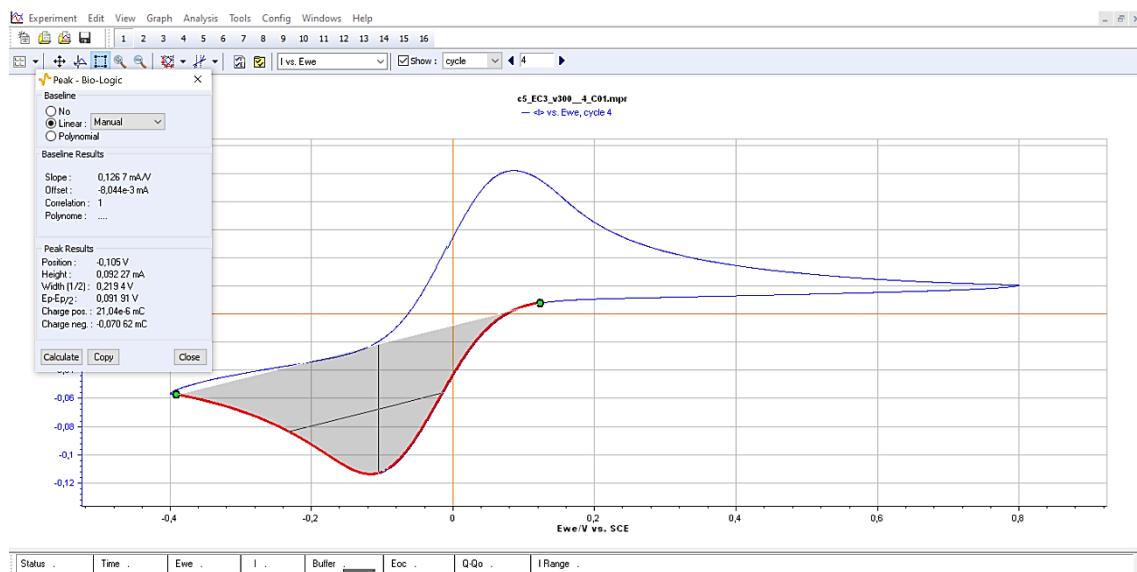
Obrázek 4.20: Voltamogramy pro různé SR.

Na obrázku 4.21 je znázorněn napěťový sken a proudový průběh v závislosti na čase pro SR 300 mV/s a počet cyklů $n = 4$. Lze vidět, že potenciály obratu $E_1 = 0,8$ V a $E_2 = -0,4$ V, počáteční a koncový potenciál $E_i = E_f = 0$ V.



Obrázek 4.21: Závislost proudu a aplikovaného napětí na čase

Na obrázku 4.22 je uveden příklad hledání hodnoty píkového katodického proudu a příslušné hodnoty potenciálu pomocí softwaru BioLogic SP-300.



Obrázek 4.22: Příklad hledání hodnoty píkového proudu a příslušné hodnoty potenciálu pomocí softwaru BioLogic SP-300.

V tabulce 4.3 jsou uvedené hodnoty píků (maxim) v závislosti na SR.

SR [mV/s]	E_{pc} [mV]	I_{pc} [μ A]	E_{pa} [mV]	I_{pa} [μ A]
50	-79,37	15,97	50,78	16,27
100	-84,89	31,19	56,68	32,88
200	-95,38	65,29	63,72	62,01
300	-105	92,27	78,97	109,4

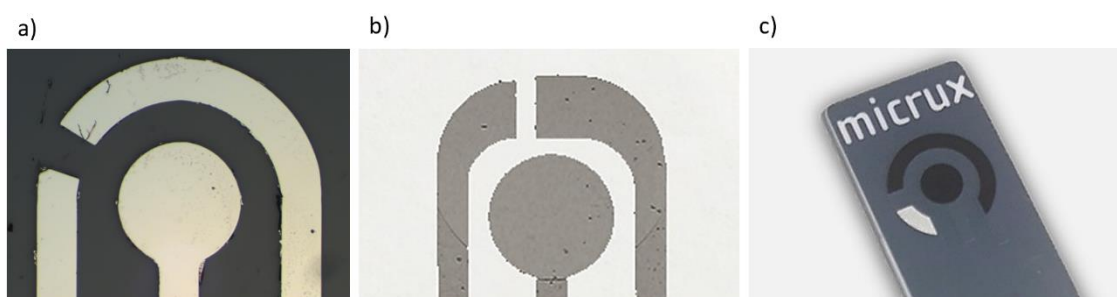
Tabulka 4.3: Hodnoty píků pro různé SR

4.3. Porovnání s komerčními přípravky

Porovnání vyrobených elektrod bylo provedeno s elektrodami MicruX.

Na obrázku 4.17 lze vidět:

- 4.17 a) vyrobené elektrody (WE: 100 nm Pt (1 mm Ø), RE-CE: 100 nm Pt, substrát: sklo)
- 4.17 b) elektrody MicruX ED-SE1-Pt (WE: 50/150 nm Ti/Pt (1 mm Ø), RE-CE: 50/150 nm Ti/Pt, substrát: sklo)
- 4.17 c) elektrody MicruX ED-S1PE-C (WE: C (3 mm Ø), RE: Ag, CE: C, substrát: PET)



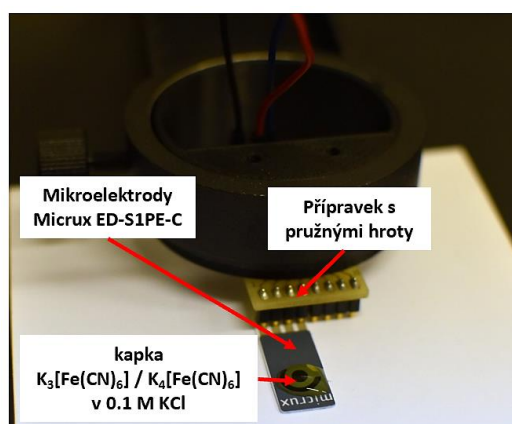
Obrázek 4.23: a) Vyrobené elektrody, b) Elektrody MicruX ED-SE1-Pt. Převzato z [51], c) Elektrody MicruX ED-S1PE-C. Převzato z [52].

- Náklady

Výsledná cena vyrobených platinových elektrod se pohybuje kolem cca 100 CZK/ks. Cena platinových elektrod od firmy MicruX je cca 250 CZK/ks. Cena síťotiskových elektrod (WE je z uhlíku) je cca 80 CZK/ks. Náklady na síťotiskové elektrody jsou nejmenší.

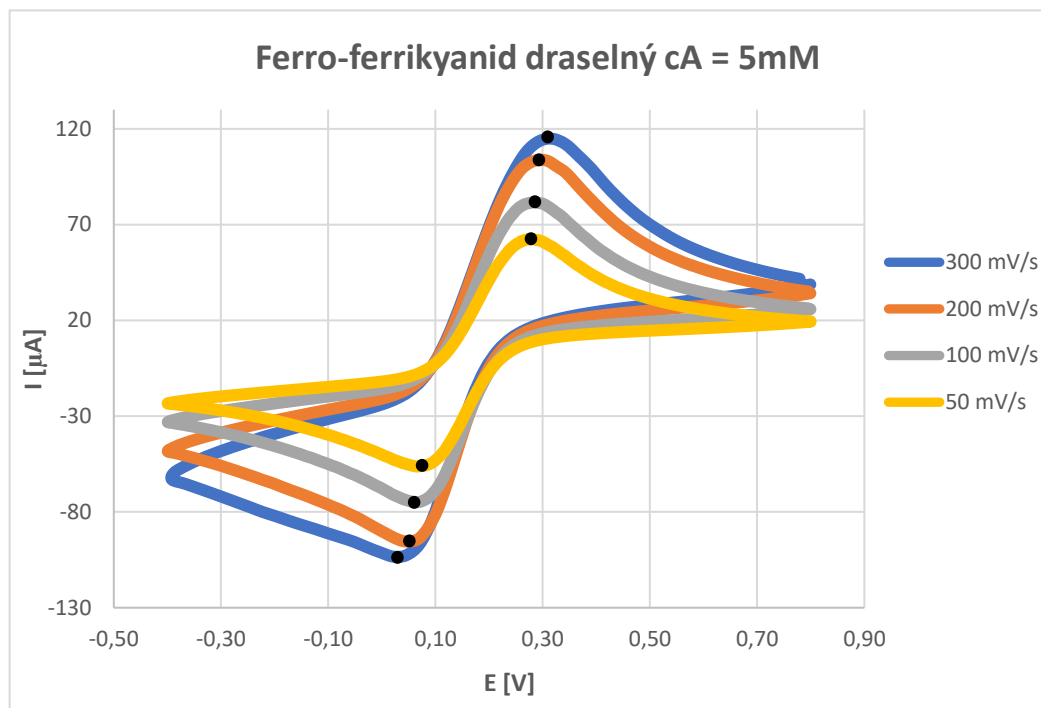
- Porovnání voltomogramů

Měření bylo provedeno na síťotiskových elektrodách MicruX ED-S1PE-C 5 mM Ferroferrikyanidu draselného v 0,1 M KCl, viz obrázek 4.24.



Obrázek 4.24: Elektrody MicruX ED-S1PE-C

Na obrázku 4.25 jsou znázorněny naměřené voltamogramy pro SR 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s a 300 mV/s. Potenciálové okno je od -0,4 do 0,8 V.



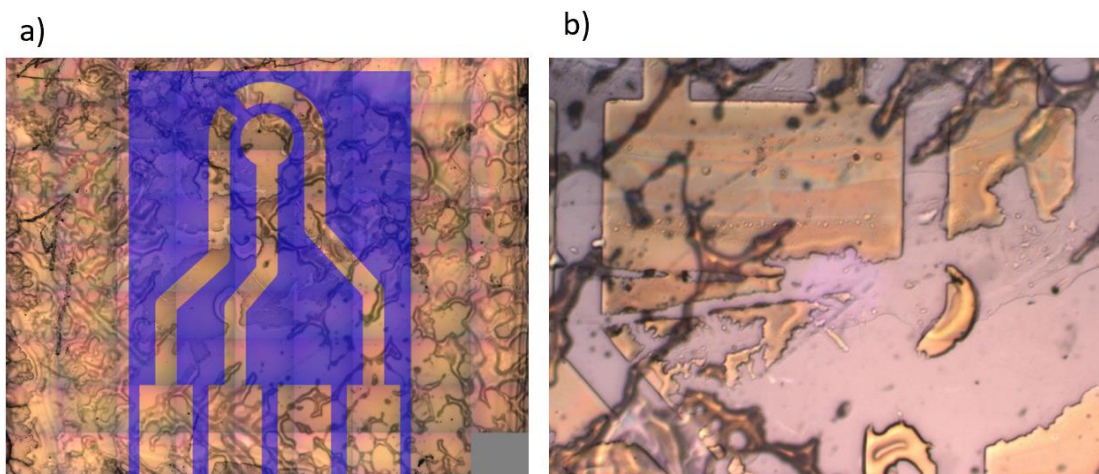
Obrázek 4.25: Naměřené voltamogramy pro různě SR.

Při porovnání s voltamogramy naměřenými pomocí vyrobených elektrod, viz obrázek 4.20 lze vidět, že hodnota píkového proudu naměřeného pomocí elektrod MicruX ED-S1PE-C pro SR 300 mV/s je téměř totožná s hodnotou píkového proudu naměřeného pomocí vyrobených elektrod. Hodnoty píkových proudů naměřených pomocí elektrod MicruX ED-S1PE-C pro SR 200 mV/s, 100 mV/s a 50 mV/s jsou téměř dvakrát větší než hodnoty píkových proudů naměřených pomocí vyrobených elektrod. Avšak je důležité upozornit, že průměr WE MicruX ED-S1PE-C je třikrát větší než průměr vyrobené WE. Z toho plyne, že vyrobené elektrody mají lepší proudovou odezvu. Je to dáno tím, že platina je lepší vodič než uhlík.

4.4. Problémy při výrobě

- HMDS

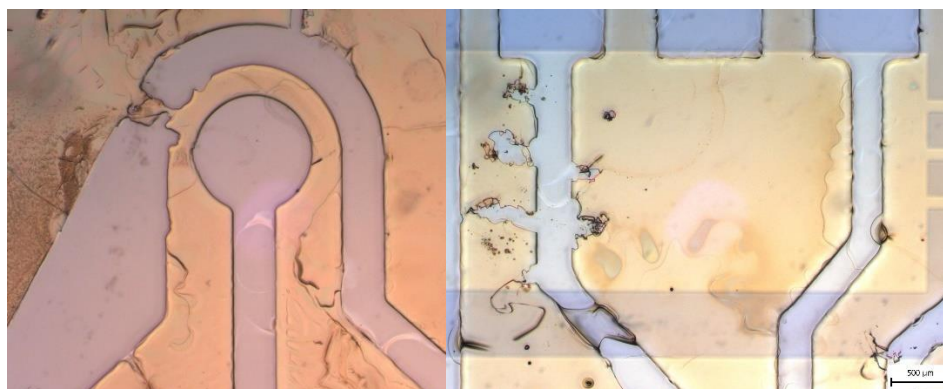
Pro větší adhezi (přilnavost) fotorezistu se používá HMDS (Hexamethyldisilazane). Metoda spin coating se neukázala jako vhodná metoda nanášení (aplikace) HMDS. V tomto případě se HMDS nevysuší a následně vrstva fotorezistu není rovnoměrná a HMDS částečně vyvolává fotorezist (negativní), viz obrázek 4.26. HMDS se aplikuje na substrát pro vzory s vysokým rozlišením (1 μ m) ve speciálně upravené sušárně s možností dávkování kapalin (HMDS vapor prime oven).



Obrázek 4.26: Fotografie vrstvy fotorezistu s použitím HMDS a) v litografu při promítání virtuální masky, b) po vyvolání.

- Nedostatečné čištění substrátu

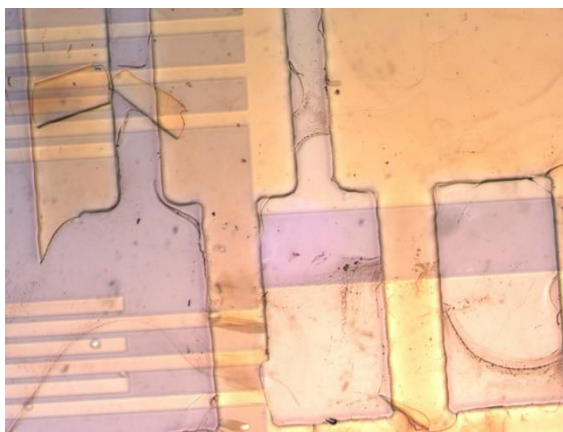
Nedostatečné vyčištění substrátu způsobuje špatnou adhezi mezi fotorezistem a povrchem. V případě špatné adheze se fotorezist během vyvolání a oplachu v demineralizované vodě utrhuje, viz obrázek 4.27.



Obrázek 4.27: Fotografie vrstvy fotorezistu po vyvolání.

- Špatně zvolené teploty

Při použití topných plotýnek nejsou teploty doporučené v návodu pro konkrétní fotorezist vždy vhodné a je potřeba je ověřit samostatně. Ve většině případů pro zlepšení přilnavosti fotorezistu k substrátu stáčí zvednout teplotu o 5-10 stupňů nebo prodloužit časy vypékání o 5-10 s. V některých případech je nutná kombinace obou možností. Při nedostatečné teplotě vysoušení substrátu před aplikací fotorezistu, soft bake, post exposure bake, hard bake/ post bake fotorezist má špatnou přilnavost a utrhává se, viz obrázek 4.28.



Obrázek 4.28: Fotografie vrstvy fotorezistu po vyvolání.

5. Závěr

Cílem práce bylo prostudovat teoretické základy elektrochemických senzorů, cyklické voltametrie a fotolitografie, diskutovat biosenzorové aplikace a vyrobit vlastní elektrochemické senzory.

V teoretické části byly popsány základy elektrochemie, zejména elektrochemický článek pro voltametrii, viz kapitoly 2.1 a 2.5. V teoretické části byly také popsány elektrochemické metody, zejména cyklická voltametrie včetně interpretace dat z voltamogramu, viz kapitoly 2.3 a 2.4. V kapitole 2.6 byly diskutované biosenzorové aplikace. Kapitola 3. se věnuje popisu výrobních metod planárních elektrochemických senzorů, zejména litografie.

Byla navržena a realizovaná sada planárních elektrodových struktur z platiny pro elektrochemická měření. Návrh motivu pro fotolitografii byl vytvořen v softwarovém prostředí CleWin. Fotolitografická metoda byla provedena s využitím pozitivního a negativního fotorezistu a litografu MicroWriter ML3 Pro s přímým zápisem. Jednotlivé kroky návrhu a přípravy elektrochemických senzorů pomocí fotolitografie byly podrobně zpracovány, a poslouží tak jako pracovní postup pro přípravu dalších struktur, viz kapitola 4.1.

Na realizovaných elektrodových strukturách bylo provedeno měření cyklickou voltametrií, viz kapitola 4.2. Na základě vyhodnocení naměřených voltamogramů lze konstatovat, že vyrobené platinové elektrochemické senzory mají dobrou proudovou odezvu a měření jsou opakovatelná. Také bylo provedeno porovnání s komerčními přípravky, viz kapitola 4.3.

Možnost rozvinutí této práce vidím ve výrobě planárních elektrochemických senzorů z více materiálů a vrstev (například vrstvy bórem dotovaného diamantu) a jejich funkcionalizace. Lze také modifikovat motivy elektrochemických senzorů, vyzkoušet jiné tvary pracovní elektrody a různé poměry pomocné a pracovní elektrody pro dosažení vyšší proudové odezvy. Také je možné vyzkoušet další typy substrátů nebo technik čištění a úpravy povrchu substrátu, které by zajistily lepší přilnavost fotorezistu k povrchu substrátu. Prostor pro zlepšení vidím také v měření pomocí dalších voltametriických metod.

Jako další možnost rozvinutí této práce může být také výroba elektrochemických biosenzorů, které budou součástí POC analyzátoru.

Literatura

- [1] A. M. Baracu and L. A. D. Gugoasa, “Recent Advances in Microfabrication, Design and Applications of Amperometric Sensors and Biosensors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, no. 3, p. 037503, Mar. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ABE8B6.
- [2] J. Chaki, N. Dey, and D. De, *Smart biosensors in medical care*. 2020.
- [3] N. Cibiček and J. Vacek, “Principy a využití vybraných analytických metod v laboratorní medicíně,” 2014.
- [4] E. T. S. G. da Silva, D. E. P. Souto, J. T. C. Barragan, J. de F. Giarola, A. C. M. de Moraes, and L. T. Kubota, “Electrochemical Biosensors in Point-of-Care Devices: Recent Advances and Future Trends,” Wiley-VCH Verlag, Apr. 2017. doi: 10.1002/celc.201600758.
- [5] Bhavik A. Patel, “Electrochemistry for Bioanalysis,” 2021.
- [6] D. M. W. F. J. H. S. R. C. Douglas A. Skoog, “Fundamentals of Analytical Chemistry,” 2013.
- [7] K. Technologies, “Keysight Technologies Electrochemistry 3-Electrode Measurement Workflows for Li-ion Cells and Sensors Using the B2900 SMU Application Note,” USA, 2017. Accessed: Feb. 11, 2022. [Online]. Available: <https://www.keysight.com/zz/en/assets/7018-05644/application-notes/5992-2154.pdf>
- [8] P.-A. Gross, T. Larsen, F. Loizeau, T. Jaramillo, D. Spitzer, and B. Pruitt, “Microfabricated electrochemical gas sensor,” *Micro & Nano Letters*, vol. 11, 2016, doi: 10.1049/mnl.2016.0364.
- [9] “Potentiostat Circuit Diagram and Working Principles | Ossila.” <https://www.ossila.com/pages/potentiostat-application-notes> (accessed Feb. 13, 2022).
- [10] D. Grieshaber, R. Mackenzie, J. Vörös, and E. Reimhult, “Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures,” *Sensors*, vol. 8, pp. 1400–1458, 2008, doi: <https://doi.org/10.3390/s80314000>.
- [11] “Cyclic Voltammetry - Chemistry LibreTexts.” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry) (accessed May 15, 2022).
- [12] “Experimental Electrochemistry: an Introduction for Educators,” 2017. Accessed: May 19, 2022. [Online]. Available: <https://pineresearch.com/shop/wp-content/uploads/sites/2/2017/04/DRU10099-Experimental-Electrochemistry-an-Introduction-for-Educators-Preview-Version.pdf>

- [13] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [14] K. Sanger, "General rights Design and development of electrochemical polymer-based lab-on-a-disc devices for biological applications," 2017.
- [15] "C. Working Electrodes - Chemistry LibreTexts." [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C_Working_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C_Working_Electrodes) (accessed Feb. 14, 2022).
- [16] "Potentiostat/Galvanostat Electrochemical Instrument Basics." <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/potentiostat-fundamentals/> (accessed Feb. 14, 2022).
- [17] "B. Reference and Auxiliary Electrodes - Chemistry LibreTexts." [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/B_Reference_and_Auxiliary_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/B_Reference_and_Auxiliary_Electrodes) (accessed Apr. 06, 2022).
- [18] Roger J. Narayan, Ed., *Medical biosensors for point of care (POC) applications*. Woodhead Publishing, 2016.
- [19] C. A. , K. H. , V. M. , A. W. K. KAREL ŠTULÍK, "MICROELECTRODES. DEFINITIONS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATIONS," *Pure Appl. Chem*, vol. 72, 2000, Accessed: Mar. 28, 2022. [Online]. Available: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.625.1552&rep=rep1&type=pdf>
- [20] "Advantages of microelectrode system in electrochemical science · iCalculate's Studio." <https://icalculate.website/2020/03/13/Advantages-of-microelectrode-system-in-electrochemical-science/> (accessed Mar. 27, 2022).
- [21] M. Adánek, J. Prášek, M. Adamek, J. Prasek, and T. Ruzicka, "THE TOPOLOGY DESIGN OF THICK-FILM ELECTROCHEMICAL SENSOR ARRAY," 2008. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/228419716>
- [22] M. Adánek, J. Prášek, M. Adamek, J. Prasek, and T. Ruzicka, "THE TWO AND THREE ELECTRODES SYSTEMS TOPOLOGY OPTIMISATION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS," 2008. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/228850249>
- [23] J.-Y. Yoon, *Introduction to Biosensors*. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4419-6022-1.

- [24] N. Sharma, V. Mutreja, and H. Kaur, "ELECTROCHEMICAL SENSORS," *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, vol. 07, no. 07, 2020.
- [25] "What is a biosensor?" <https://www.biosensor-srl.eu/about-us/what-is-a-biosensor.html> (accessed Mar. 28, 2022).
- [26] D. R. The \hat{A} Venot *et al.*, "ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS: RECOMMENDED DEFINITIONS AND CLASSIFICATION," 1999.
- [27] A. N. Subhas, C. Mukhopadhyay, and J. Kosel, *Printed Flexible Sensors Fabrication, Characterization and Implementation*. Springer, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-13765-6.
- [28] Zheng cui, *Printed Electronics Materials, Technologies and Applications*. Higher Education Press., 2016.
- [29] I. Yun, *Printed Electronics Current Trends and Applications*. ExLi4EvA, 2016.
- [30] R. Faddoul, "Printing processes dedicated for the mass production of ceramic based microelectronic devices," 2012. Accessed: Mar. 24, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00825123>
- [31] "Co je litografie?" Accessed: Mar. 07, 2022. [Online]. Available: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/07_Litografie.pdf?redirected
- [32] "Lithography Process Overview." <https://www.imicromaterials.com/technical/lithography-process-overview> (accessed Mar. 11, 2022).
- [33] C. A. Mack, *Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*. Wiley, 2007.
- [34] H. J. Levinson, *Principles of Lithography Third Edition*, 3rd ed. 2010.
- [35] "MicroWriter ML3 Pro | Durham Magneto Optics." <https://www.durhammagnetooptics.com/?product=microwriter> (accessed Mar. 11, 2022).
- [36] "Maskless Lithography Systems | Rotalab Scientific Instruments." <http://www.rotalab.com/en/products/lithography-systems/maskless-lithography.html> (accessed Mar. 11, 2022).
- [37] R. Menon, A. Patel, D. Gil, and H. I. Smith, "Maskless lithography," *Materials today*, Feb. 2005, doi: 10.1016/S1369-7021(05)00699-1.
- [38] "Spin Coater | Low Price Compact Spin Coating System | Ossila." <https://www.ossila.com/products/spin-coater> (accessed Mar. 06, 2022).
- [39] "Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques | Ossila." <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed Mar. 06, 2022).
- [40] K. Stanislav *et al.*, "LIFT-OFF TECHNOLOGY FOR THICK METALLIC MICROSTRUCTURES," *Metal*, 2017.

- [41] “Lift-off Processes with Photoresist”, Accessed: Mar. 08, 2022. [Online]. Available: www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html
- [42] “Negative Tone Photoresist Series ma-N 1400.” Accessed: May 16, 2022. [Online]. Available: https://www.nanophys.kth.se/nanolab/resists/vh_man_1400_en_05112502_ls.pdf
- [43] “Lift-off — LNF Wiki.” <https://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Lift-off> (accessed May 19, 2022).
- [44] CHMELIK J., “Expozice negativního fotorezistu s využitím LED prvků, bakalářská práce,” *Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologie*, 2011, Accessed: Apr. 20, 2022. [Online]. Available: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=42864
- [45] “Photoresist - Photolithography - Semiconductor Technology from A to Z - Halbleiter.org.” <https://www.halbleiter.org/en/photolithography/resist/> (accessed Mar. 18, 2022).
- [46] Michael. Kraft and N. (Neil M.) White, *MEMS for automotive and aerospace applications*. Woodhead Pub, 2013.
- [47] “Positive-Tone vs Negative-Tone Photoresist - Hanna Naquines - OpenWetWare.” https://openwetware.org/wiki/Positive-Tone_vs_Negative-Tone_Photoresist_-_Hanna_Naquines (accessed Mar. 18, 2022).
- [48] “Sentech SI 500 PTSA ICP Plasma Etcher.” https://micro.fel.cvut.cz/wp-content/uploads/2020/06/Sentech_SI_500_PTSA_ICP_Plasma_Etcher_flyer.pdf (accessed May 08, 2022).
- [49] “ma-P 1200 series / ma-P 1275HV – Microresist.” <https://www.microresist.de/en/produkt/ma-p-1200-series-ma-p-1275-hv/> (accessed Apr. 11, 2022).
- [50] “MicroWriter ML®3 Direct-write optical lithography tools.” Accessed: May 19, 2022. [Online]. Available: <https://www.durhammagnetooptics.com/>
- [51] “Single Electrodes (SE) | MicruX.” <https://www.micruxfluidic.com/en/electrochemical-solutions/thin-film-electrochemical-sensors/single-electrodes-se/> (accessed May 17, 2022).
- [52] “Single Printed Electrodes (S1PE) | MicruX.” <https://www.micruxfluidic.com/en/electrochemical-solutions/thick-film-electrochemical-sensors/single-electrodes-s1pe/> (accessed May 17, 2022).
- [53] “Glukometr Contour Plus Elite - | ArgoMed.cz.” <https://www.argomed.cz/glukometr-contour-plus-elite.html> (accessed Apr. 28, 2022).

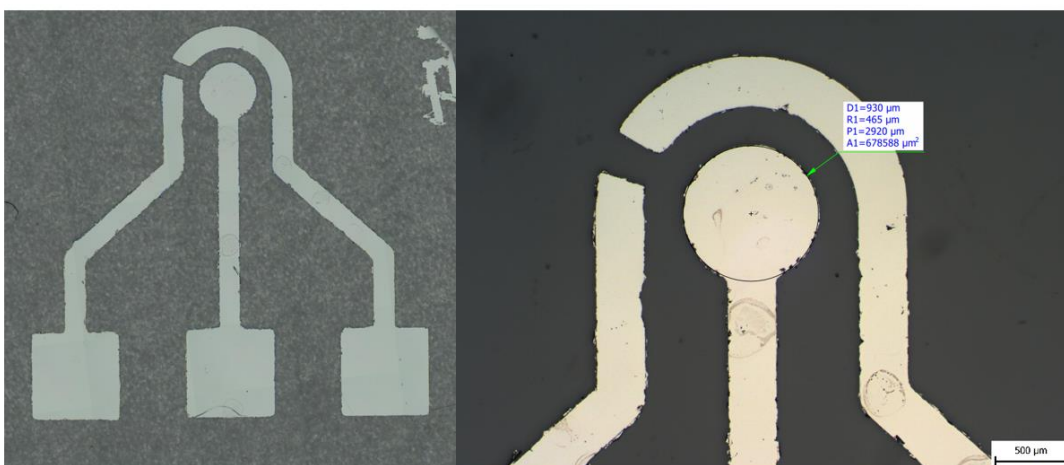
- [54] J. Chlumská, "LIFT-OFF TECHNIQUE USING DIFFERENT E-BEAM WRITERS," *Nanocon*, 2013, Accessed: Mar. 14, 2022. [Online]. Available: <http://nanocon2012.tanger.cz/files/proceedings/14/reports/2140.pdf>
- [55] D. Berkoh and S. Kulkarni, "Challenges in Lift-Off Process Using CAMP Negative Photoresist in III-V IC Fabrication," *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING*, vol. 32, no. 4, p. 513, 2019, doi: 10.1109/TSM.2019.2944133.

Příloha A

- Vyrobena planární elektrodová struktura č.1



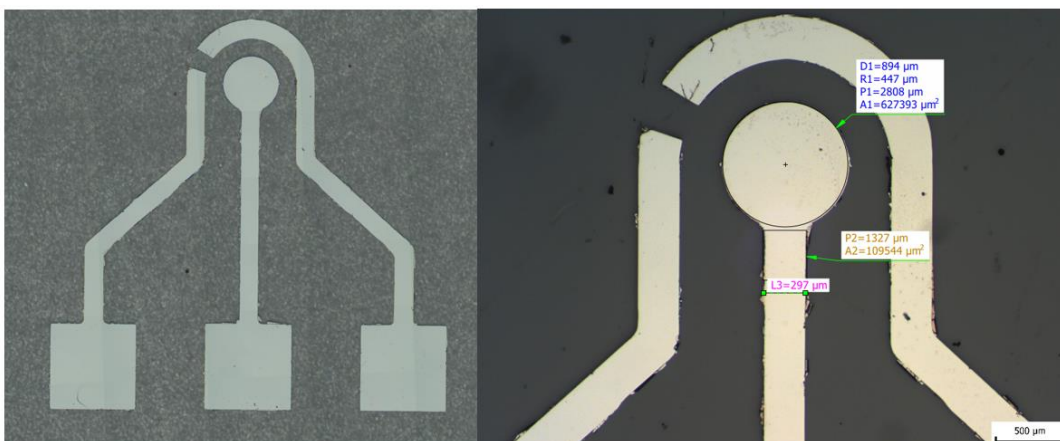
- Vyrobena planární elektrodová struktura č.2



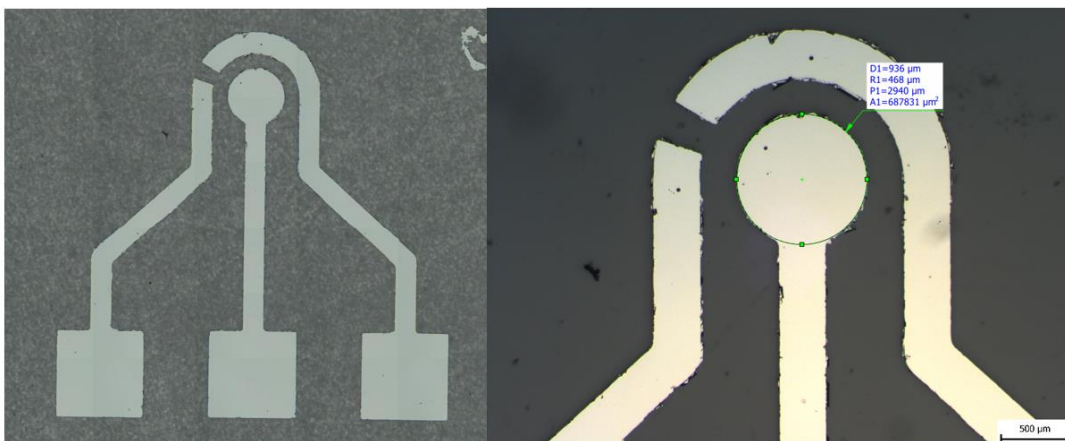
- Vyrobena planární elektrodová struktura č.3



- Vyrobena planární elektrodová struktura č.4



- Vyrobena planární elektrodová struktura č.5



- 3D model redukce držáku substrátu.



- Cartridge inkjet tiskárny Dimatix DMP-2831

