



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301566 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310190253. 5

(22) 申请日 2013. 05. 21

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 刘景全 康晓洋 田鸿昌 杨斌

朱红英 杨春生

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限

公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

A61N 1/04 (2006. 01)

A61B 5/00 (2006. 01)

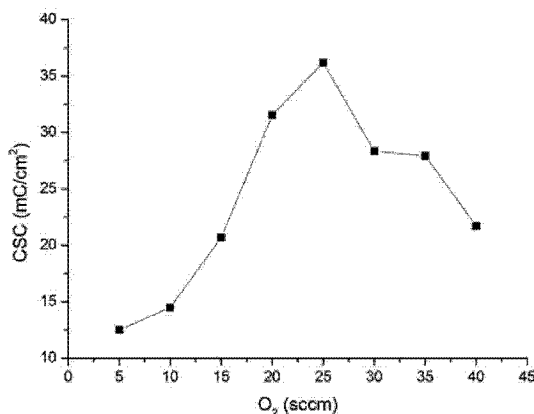
权利要求书2页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法,反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铌,其中所述反应溅射的氧化铌溅射在微电极阵列上。本发明利用设定流量的氩气、氧气以及特定的气压来反应溅射氧化铌,确定了使 Lift-off 工艺顺利进行的反应溅射条件,并且获得较好的电学性质,使微电极阵列获得更好的电生理采集与刺激效果。



1. 一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,其特征在于,反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铌,所述反应溅射的氧化铌的具体制备如下:

(1) 把需要氧化铌修饰的电极点区域的微电极阵列放入到溅射腔室,将溅射腔室抽真空;

(2) 通入氩气,输入功率使氩气电离、起辉;为使反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力,氩气的流量范围为 2-100 立方厘米每分钟;

所述氩气的压力范围为 0.24-7.2 帕斯卡,以使反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力;

(3) 通入氧气,调节压力,打开挡板,开始反应溅射的过程;为使反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力,氧气的流量范围为 5-40 立方厘米每分钟;

所述氧气的压力范围为 0.18-5.4 帕斯卡,以使反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力;

(4) 关闭输入功率,结束反应溅射过程。

2. 根据权利要求 1 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,其特征在于,所述反应溅射的氧化铌时,溅射腔室真空抽至  $2 \times 10^{-4}$  帕斯卡。

3. 根据权利要求 1 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列制备方法,其特征在于,所述反应溅射的氧化铌时,氩气与氧气的流量比为 1:2.5。

4. 根据权利要求 1 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,其特征在于,所述反应溅射的氧化铌时,氩气与氧气的压力比为 3:4。

5. 根据权利要求 1 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法,其特征在于,所述溅射压力为 4.2 帕斯卡。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法,其特征在于,所述微加工技术制备的微电极阵列,具体制备如下:

(1) 在 Si 片上甩  $5 \mu\text{m}$  的正胶并图形化,溅射贵金属种子层,100-15000 埃,采用 Lift-off 工艺去光刻胶,图形化种子层,构成电极电路层;

(2) 沉积  $5 \mu\text{m}$  的聚氯代对二甲苯膜,第二次把光刻胶图形化,使用反应离子刻蚀把聚氯代对二甲苯膜刻穿,露出电极点,构成微电极阵列覆盖层,这样就制备好了微电极阵列;

(3) 在下一步进行反应溅射氧化铌修饰微电极阵列之前,再在微电极阵列上甩  $5 \mu\text{m}$  的正胶并图形化来定义需要氧化铌修饰的电极点区域。

7. 一种根据权利要求 1 所述方法制备得到的反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列,其特征在于,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铌,其中所述反应溅射的氧化铌溅射在微电极阵列上。

8. 根据权利要求 7 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法,其特征在于,所述反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力在经过 100 次电化学激活后最大为  $36.19\text{mC}/\text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法,其特征在于,所述电荷存储能力最大的氧化铌修饰的微电极在 1kHz 的阻抗在经过 100 次电化学激活后最小为 4219 欧姆。

10. 根据权利要求 7-9 任一项所述的一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法,其特征在于,所述电荷存储能力最大的氧化铌修饰的微电极的双电层电容在经过 100 次电化学激活后最大为  $1.803 \mu\text{F}$ 。

## 反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种医用器械技术领域的微电极阵列,具体地,涉及一种反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着微机电系统(MEMS:Micro-Electro-Mechanical Systems)技术的不断进步,使得微电子设备和微传感器等微系统应用范围不断扩大,已广泛应用于多个领域,特别是医学领域。

[0003] 微电极阵列是利用微机电系统技术在生物医学方面的一个典型应用。微电极阵列是在基底表面点阵状排列的电极,既可记录也可用作电刺激。为了获得较好的电化学性质,研究者发展了很多电极修饰材料,氧化铱是其中比较重要的一种。但是采用反应溅射的方法得到氧化铱,不容易图形化,在实际应用中受到了一定的限制。

[0004] 经对现有技术的检索发现,Wessling B, Mokwa W, Schnakenberg U 等人在 Journal of Micromechanics and Microengineering 16(6):S142, 2006 撰文“RF-sputtering of iridium oxide to be used as stimulation material in functional medical implants”(用于功能医疗植入物中的刺激材料的射频溅射氧化铱),该技术研究了不同氧气流量对氧化铱材料的电化学性质,但是主要针对的是大电极,不是微电极。考虑到在电刺激中,大电极与微电极的性能表现不同,所以并不能给氧化铱微电极的制备带来很多启示。另外,这种方法也没有涉及到氧化铱的图形化,不能够兼容微加工技术。

[0005] 综上所述,虽然氧化铱修饰的微电极阵列得到了一定的研究,但是文献中未见报道可以兼容微加工技术,并且拥有较好电化学性质的反应溅射氧化铱。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列及其制备方法,兼容微加工技术,并且拥有较好的电化学性质,从而获得更优的记录或者刺激效果。

[0007] 根据本发明的一个方面,提供一种反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列的制备方法,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铱。所述反应溅射的氧化铱的具体制备如下:

[0008] (1) 把需要氧化铱修饰的电极点区域的微电极阵列放入到溅射腔室,将溅射腔室抽真空;

[0009] (2) 通入氩气,输入功率使氩气电离、起辉;为使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力,氩气的流量范围为 2-100 立方厘米每分钟;

[0010] 所述氩气的压力范围为 0.24-7.2 帕斯卡,以使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力;

[0011] (3) 通入氧气,调节压力,打开挡板,开始反应溅射的过程;为使反应溅射的氧化铱

获得最大的电荷存储能力,氧气的流量范围为 5-40 立方厘米每分钟;

[0012] 所述氧气的压力范围为 0.18-5.4 帕斯卡,以使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力;

[0013] (4) 关闭输入功率,结束反应溅射过程。

[0014] 优选地,所述微加工技术制备的微电极阵列的具体制备如下:

[0015] (1) 在 Si 片上甩 5  $\mu\text{m}$  的正胶并图形化,溅射贵金属(包括 Pt、Ir、Au 等)种子层,100-15000 埃,采用 Lift-off 工艺去光刻胶,图形化种子层,构成电极电路层;

[0016] (2) 沉积 5  $\mu\text{m}$  的 Parylene-C (聚氯代对二甲苯),第二次把光刻胶图形化,使用反应离子刻蚀(RIE)把 Parylene-C 刻穿,露出电极点,构成微电极阵列覆盖层,这样就制备好了微电极阵列;

[0017] (3) 在下一步进行反应溅射氧化铱修饰微电极阵列之前,再在微电极阵列上甩 5  $\mu\text{m}$  的正胶并图形化来定义需要氧化铱修饰的电极点区域。

[0018] 优选地,为使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力,所述反应溅射的氧化铱时,溅射腔室真空抽至  $2 \times 10^{-4}$  帕斯卡。

[0019] 优选地,为使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力,所述反应溅射的氧化铱时,氩气与氧气的流量比为 1:2.5。

[0020] 优选地,为使反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力,所述反应溅射的氧化铱时,氩气与氧气的压力比为 3:4。

[0021] 优选地,所述溅射压力为 4.2 帕斯卡,该压力有利于微加工技术制备微电极阵列。

[0022] 根据本发明的另一个方面,提供一种上述方法制备得到的反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铱,其中所述反应溅射的氧化铱溅射在微电极阵列上。

[0023] 优选地,所述反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力在经过 100 次电化学激活后最大为 36.19mC/cm<sup>2</sup>。

[0024] 优选地,所述电荷存储能力最大的氧化铱修饰的微电极在 1kHz 的阻抗在经过 100 次电化学激活后最小为 4219 欧姆。

[0025] 优选地,所述电荷存储能力最大的氧化铱修饰的微电极的双电层电容在经过 100 次电化学激活后最大为 1.803  $\mu\text{F}$ 。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0027] 本发明使用特定流量的氩气、氧气以及特定的气压,制备得到较好电化学性质的氧化铱,并且兼容微加工技术,利用该反应溅射氧化铱修饰的微电极可以获得更优的记录或者刺激效果。

#### 附图说明

[0028] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0029] 图 1 为本实施例氧化铱微电极电极点的 SEM 照片;

[0030] 图 2 为本实施例氧气压力与氧气流量的关系图;

[0031] 图 3 为本实施例每帕斯卡气体能够获得的净功率与氧气流量的关系图;

- [0032] 图 4 为本实施例不同氧气压力与氧气流量的制备的氧化铱的 SEM 照片；
- [0033] 图 5 为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铱微电极的 CV 曲线；
- [0034] 图 6 为本实施例氧化铱微电极的电荷存储能力与氧气流量的关系图；
- [0035] 图 7 为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铱微电极的阻抗幅值曲线；
- [0036] 图 8 为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铱微电极的阻抗相角曲线；
- [0037] 图 9 为本实施例氧化铱微电极的双电层电容与氧气流量的关系图；
- [0038] 图 10 为本实施例氧化铱微电极的 1kHz 阻抗与氧气流量的关系图。

### 具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

#### [0040] 实施例 1

[0041] 本实施例提供一种反应溅射氧化铱修饰的微电极阵列,包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铱,具体的:

[0042] 所述微电极阵列的具体制备过程如下:

[0043] (1) 在 Si 片上甩 5  $\mu\text{m}$  的正胶并图形化,溅射贵金属(包括 Pt、Ir、Au 等)种子层,100-15000 埃,采用 Lift-off 工艺去光刻胶,图形化种子层,构成电极电路层;

[0044] (2) 沉积 5  $\mu\text{m}$  的 Parylene-C,第二次把光刻胶图形化,使用反应离子刻蚀(RIE)把 Parylene-C 刻穿,露出电极点,构成微电极阵列覆盖层,这样就制备好了微电极阵列;

[0045] (3) 在下一步进行反应溅射氧化铱修饰微电极阵列之前,再在微电极阵列上甩 5  $\mu\text{m}$  的正胶并图形化来定义需要氧化铱修饰的电极点区域。

[0046] 所述反应溅射的氧化铱的具体制备过程如下:

[0047] (1) 把定义好需要氧化铱修饰的电极点区域的微电极阵列放入到溅射腔室,使用真空泵与分子泵把腔室的真空抽至  $2 \times 10^{-4}$  帕斯卡;

[0048] (2) 通入氩气,输入功率使氩气电离、起辉,调节适当的压力;

[0049] (3) 通入氧气,调节压力,打开挡板,开始反应溅射的过程;

[0050] (4) 关闭输入功率,关闭挡板,结束反应溅射过程。

[0051] 由于反应溅射氧化铱的过程是一个放热反应,所以利用 Lift-off 工艺实现反应溅射的氧化铱的图形化是比较困难的;特别是容易造成光刻胶的碳化,导致 Lift-off 工艺的失败。本发明确定了使 Lift-off 工艺顺利进行的反应溅射条件。

[0052] 所述的反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力的制备条件为氩气与氧气的流量比为 1:2.5。

[0053] 所述的反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力的制备条件为氩气与氧气的压力比为 3:4。

[0054] 所述的反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力的制备条件的氩气的流量范围为 2-100 立方厘米每分钟。

[0055] 所述的反应溅射的氧化铱获得最大的电荷存储能力的制备条件的氧气的流量范

围为 5-40 立方厘米每分钟。

[0056] 所述的反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力的制备条件为氩气的压力范围为 0.24-7.2 帕斯卡。

[0057] 所述的反应溅射的氧化铌获得最大的电荷存储能力的制备条件为氧气的压力范围为 0.18-5.4 帕斯卡。

[0058] 所述的最有利于 Lift-Off 工艺的溅射压力为 4.2 帕斯卡。

[0059] 实施例 2 :

[0060] 如图 1 所示,为本实施例氧化铌微电极电极点的 SEM 照片:电极点的直径为 100 微米,这是在电生理应用领域一个典型的电极点应用尺寸,该氧化铌的制备条件为本底真空  $2 \times 10^{-4}$  帕斯卡,氩气流量为 10 立方厘米每分钟,氩气压力为 2.4 帕斯卡,氧气流量为 25 立方厘米每分钟,氧气压力为 1.8 帕斯卡。

[0061] 如图 2 所示,为本实施例氧气压力与氧气流量的关系图:在氩气流量为 10 立方厘米每分钟,氩气压力为 2.4 帕斯卡的基础上,通入氧气流量为 5-40 立方厘米每分钟的情况下,氧气压力的范围为 0.1-3 帕斯卡;可以看到氧气压力在 15 立方厘米每分钟处发生突变,突然变大,这是反应溅射的铌靶材发生靶材中毒的现象,即反应生成的氧化铌附着在靶材表面,阻止了铌与氧气的进一步反应,导致氧气压力突然升高,即在 15 立方厘米每分钟处为靶材中毒状态,在 20 立方厘米每分钟处为过渡状态。

[0062] 如图 3 所示,为本实施例每帕斯卡气体能够获得的净功率与氧气流量的关系图:本实施例中,根据净输入功率计算不同氧气流量的情况下腔室中每帕斯卡气体可以获得的净功率,可以看出,从 5-20 立方厘米每分钟的范围内,净功率呈现直线下降趋势,在 25 立方厘米每分钟保持稳定,而后又缓慢下降。结合图 2 与图 3,在氧气流量为 25 立方厘米每分钟的情况下,反应溅射的状态为从过渡状态结束后进入完全反应溅射状态,气体获得的净功率也处于适中的水平。

[0063] 如图 4 所示,为本实施例不同氧气压力与氧气流量的制备的氧化铌的 SEM 照片:图 (a)-(c) 分别为氧气流量在 10、25、40 立方厘米每分钟,氧气压力为 0.5、1.85、3.0 帕斯卡的情况下得到的;可以看出图 (a) 为不规则碎片形,并且带有细小的羽毛状晶粒;图 (b) 为树枝状的表面结构,疏松多孔;图 (c) 也表现出树枝状的表面结构,但是呈现出较为明显的堆积现象。

[0064] 如图 5 所示,为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铌微电极的 CV 曲线:当氧气流量较低时,溅射得到的薄膜中存在金属铌,所以 CV 曲线表现出较为窄小,并且有几乎不易察觉的宽峰的现象;当氧气流量达到 25 立方厘米 (sccm) 每分钟时, CV 曲线表现出宽峰,并且溅射得到的薄膜中铌全部转换为氧化铌。在这里并不能看到明显的氧化还原峰,是因为在氧化铌的氧化还原作用下,表现出比较强烈的伪电容或赝电容,导致氧化还原峰变得不明显,但是会使电荷存储能力得到很大的提高;当氧气流量进一步增加时,反应溅射得到的薄膜中铌的化合价态开始变得更高,并且出现堆积,与基底的结合力也变得较差。这种情况导致在激活过程中,高价态的铌转换为四价的铌,便显出较为明显的氧化还原峰。

[0065] 如图 6 所示,为本实施例氧化铌微电极的电荷存储能力与氧气流量的关系图:氧化铌微电极在电化学测试之前,都经历从 -1V 到 +1V 的电压扫描连续 100 次,所有的激活

过程,电化学测试都在生理盐水中进行。参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为大面积的铂片。可以看出:在氧气流量为 25 立方厘米每分钟的情况下,电荷存储能力达到最大值为  $36.19\text{mC}/\text{cm}^2$  (豪库仑每平方米),并且在氧气流量为 5-25 立方厘米每分钟的情况下,电荷存储能力连续增加;然后随着氧气流量的增加,电荷存储能力下降。

[0066] 如图 7 所示,为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铌微电极的阻抗幅值曲线:在低频(低于 10Hz)与高频(高于 10kHz)的范围内,在氧气流量为 5-20 立方厘米每分钟的情况下,阻抗幅值连续下降,在氧气流量为 25 立方厘米每分钟处反转上升,这与氧化铌微电极的电荷存储能力与氧气流量的关系的变化趋势一致;在中频段(10Hz-10kHz),情况较为复杂,并且变化趋势也没有较为明显的规律。这是因为阻抗只是反映了氧化铌微电极在 10mV 的小区间内的电化学活性,并且氧化铌的导电性与电位直接相关,所以变化趋势并不与电荷存储能力的变化趋势一致。

[0067] 如图 8 所示,为本实施例不同氧气压力与氧气流量制备的氧化铌微电极的阻抗相角曲线:整体上看,在高频段呈现出电阻的性质,在低频段呈现出电容的性质。由于较为强烈的赝电容的影响,氧气流量为 25 立方厘米每分钟的氧化铌微电极表现出较为特殊的形状。

[0068] 如图 9 所示,为本实施例氧化铌微电极的双电层电容与氧气流量的关系图:根据图 7 中的数据,选取角频率为 1 的点近似计算氧化铌微电极的双电层电容,可以看出氧化铌微电极的双电层电容的变化趋势与电荷存储能力的趋势一致,所以双电层电容也可以作为预测电荷存储能力的一个指标。

[0069] 如图 10 所示,为本实施例氧化铌微电极的 1kHz 阻抗与氧气流量的关系图:氧气流量为 25 立方厘米每分钟的 1kHz 阻抗最小,因此 1kHz 阻抗也可以作为电荷存储能力大小预测的一个指标。

[0070] 综上所述,本发明利用上述流量的氩气、氧气以及压来反应溅射氧化铌,确定了使 Lift-off 工艺顺利进行的反应溅射条件,并且获得较好的电化学性质,使微电极阵列获得更好的电生理采集与刺激效果。

[0071] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。

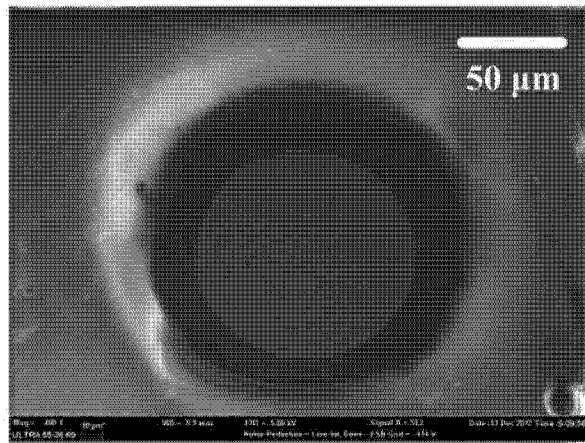


图 1

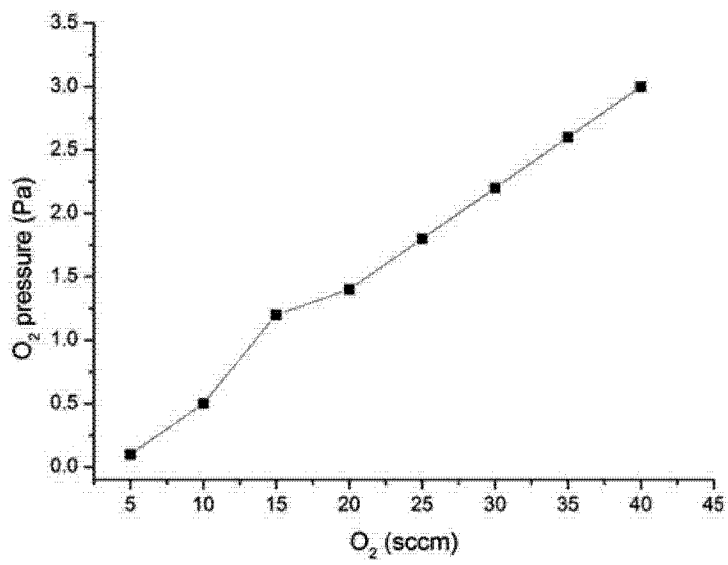


图 2

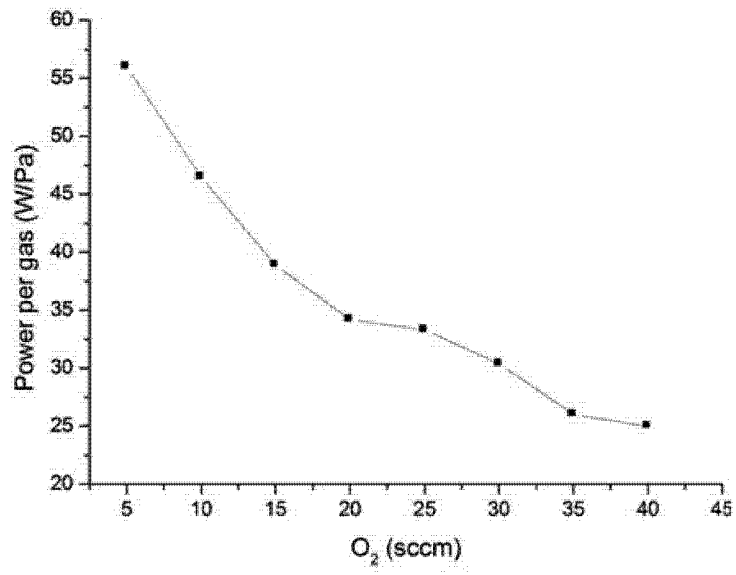


图 3

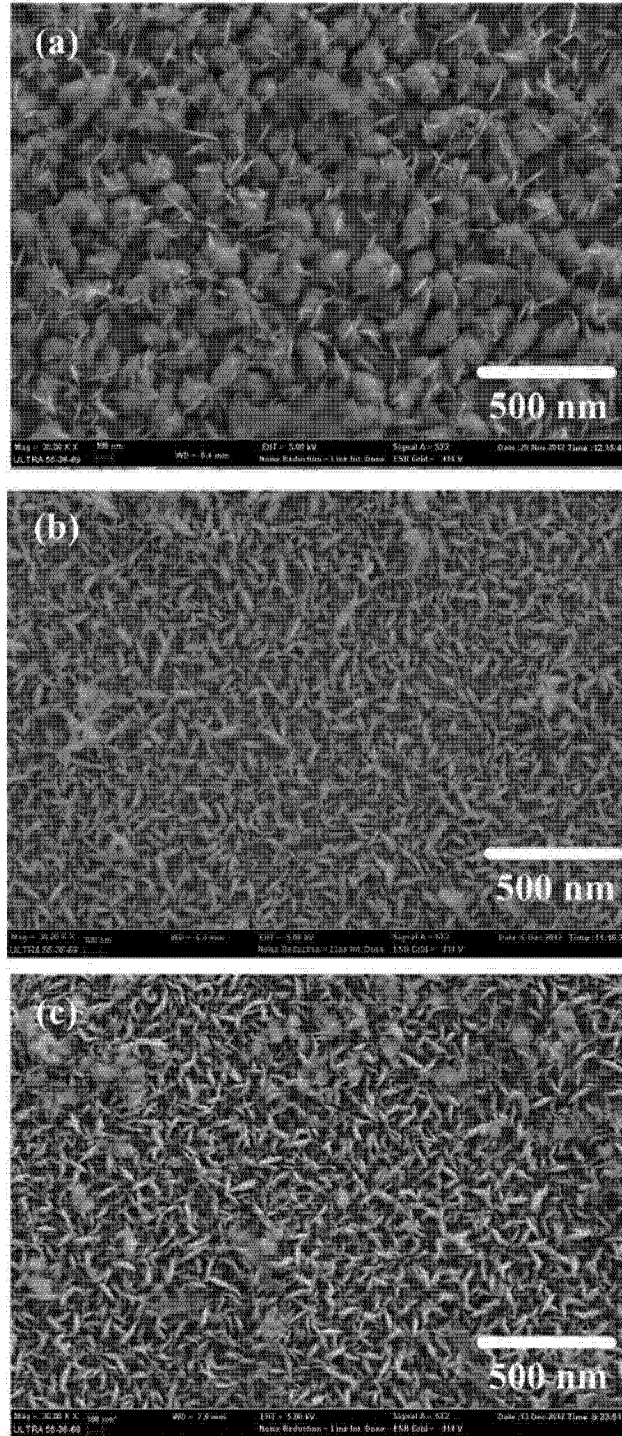


图 4

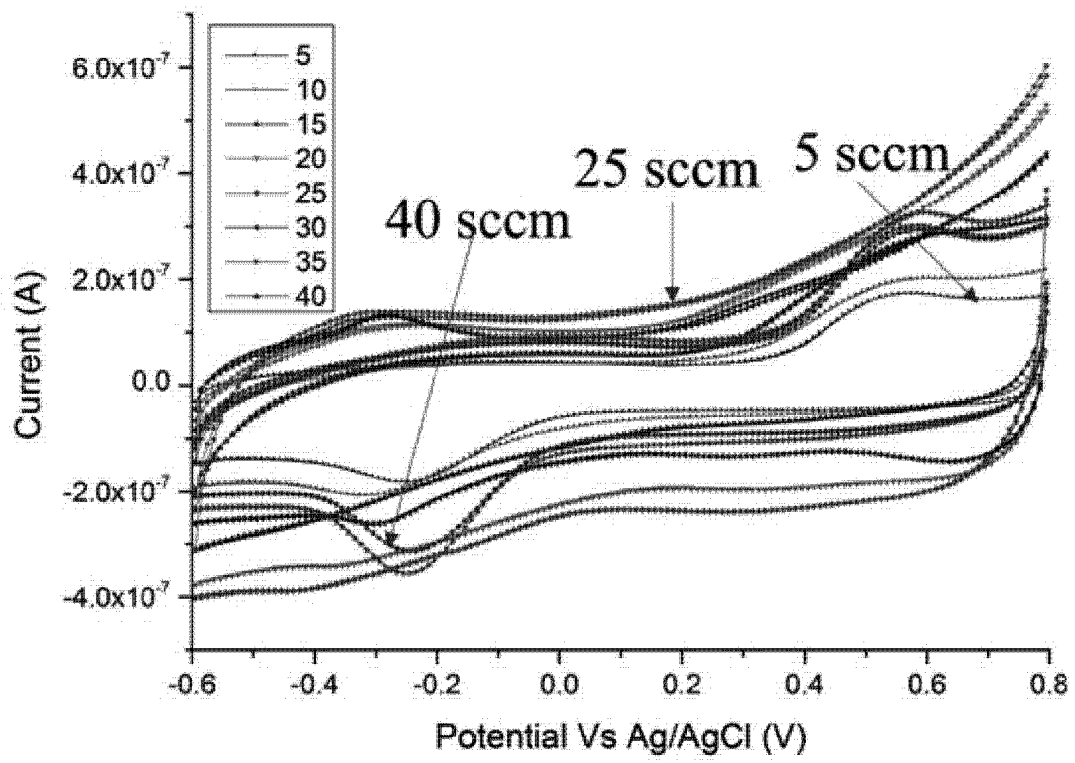


图 5

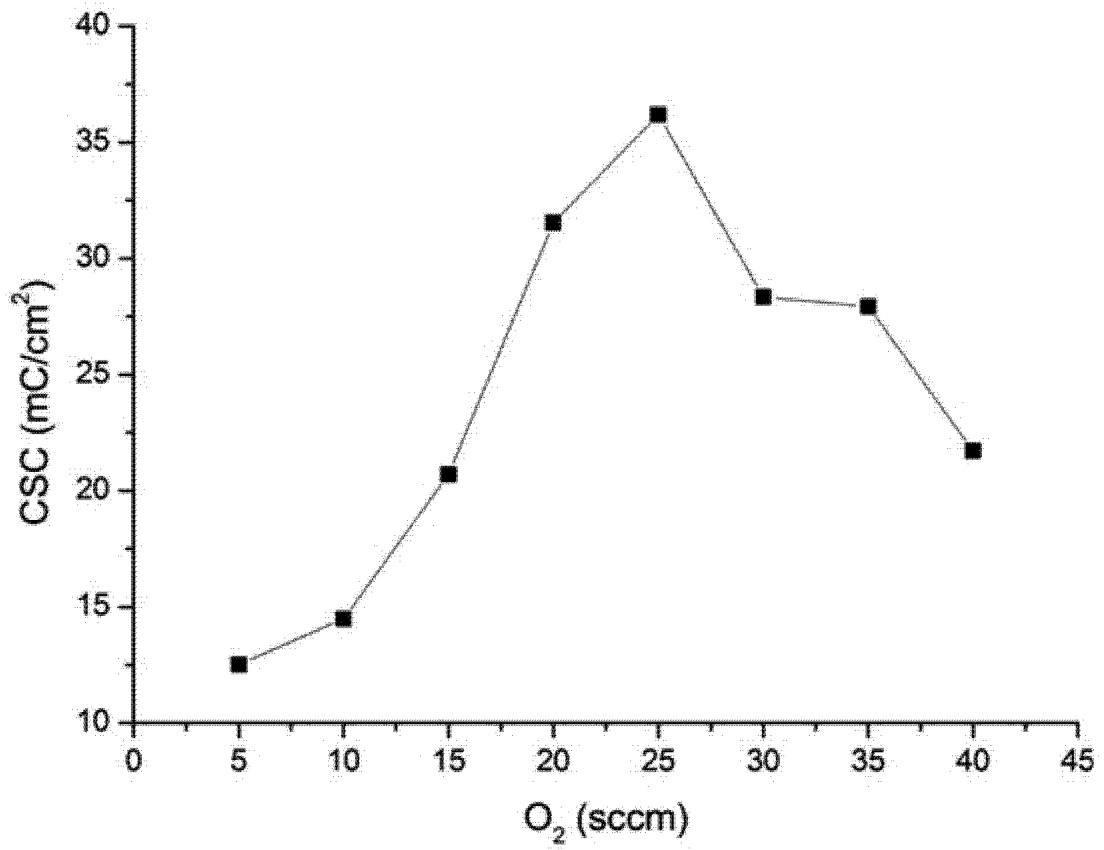


图 6

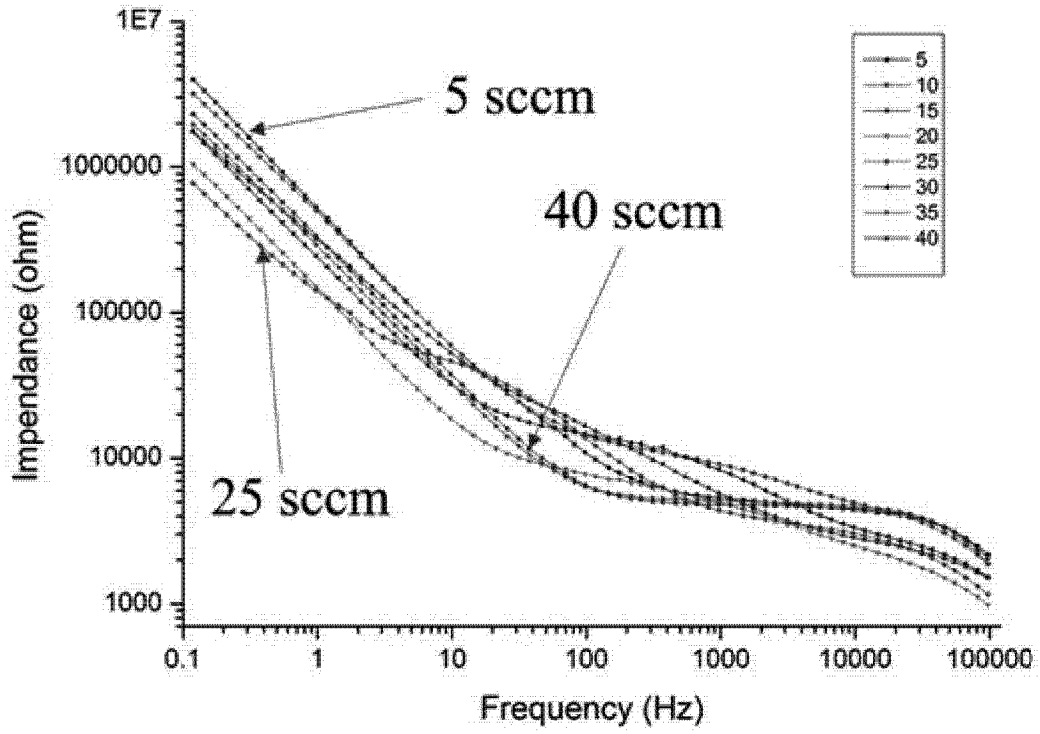


图 7

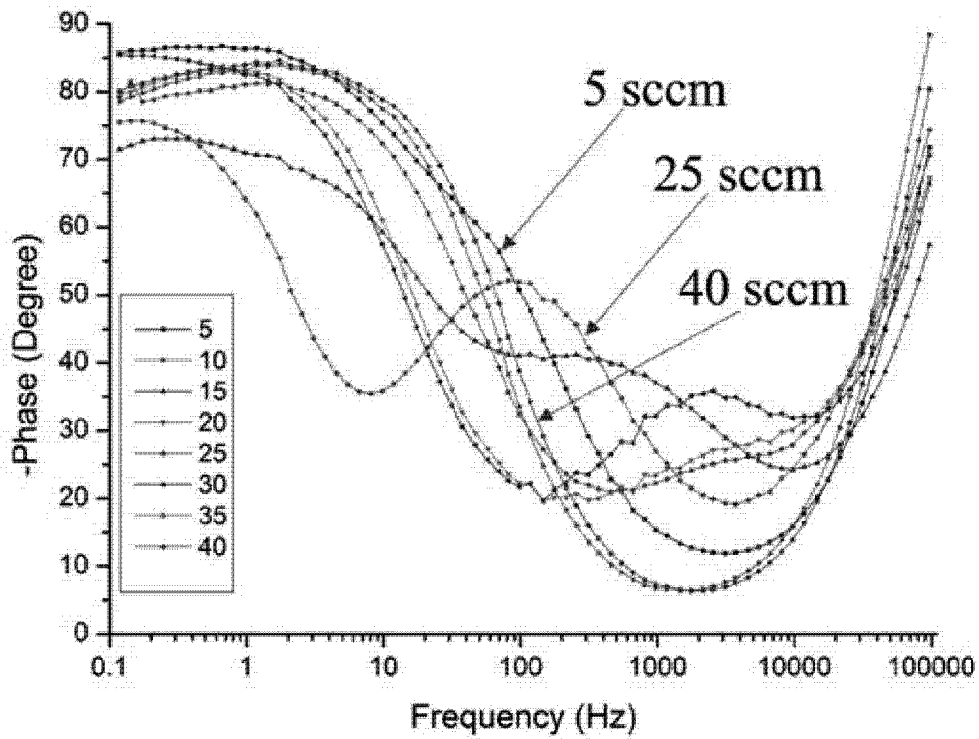


图 8

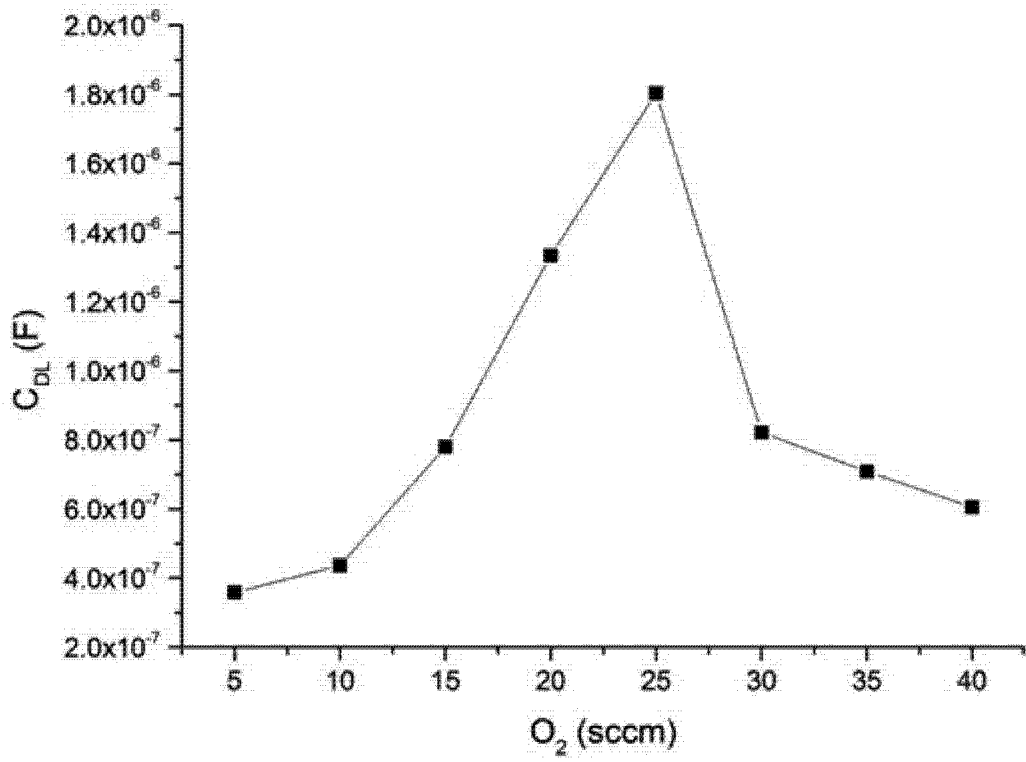


图 9

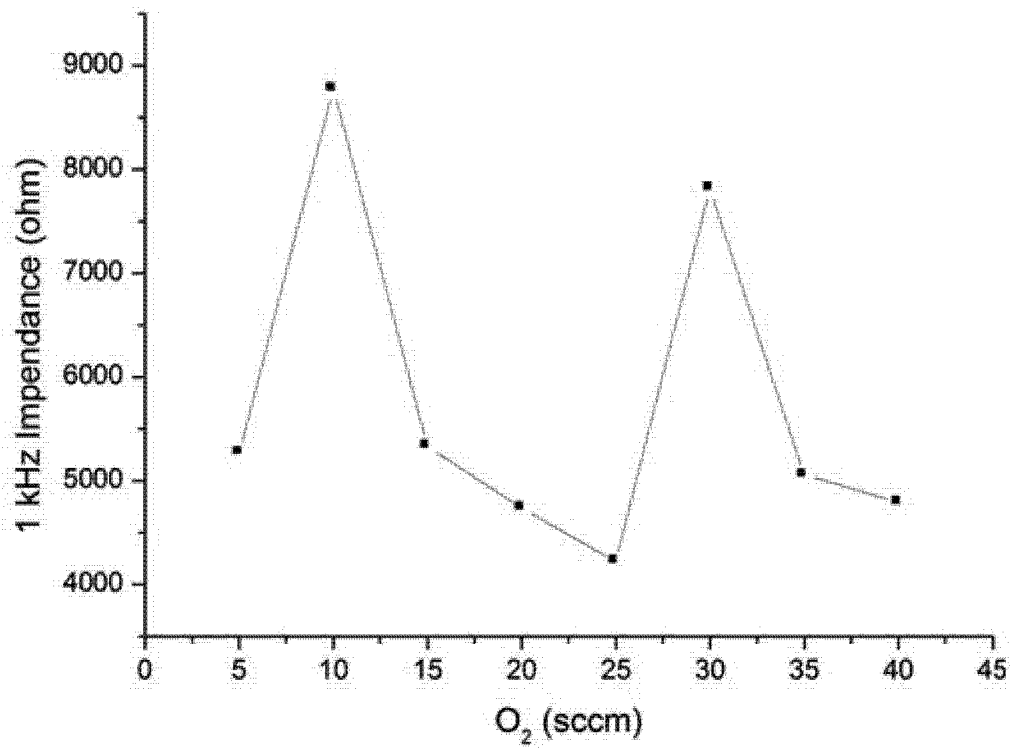


图 10

专利名称(译)	反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN103301566A</a>	公开(公告)日	2013-09-18
申请号	CN201310190253.5	申请日	2013-05-21
[标]申请(专利权)人(译)	上海交通大学		
申请(专利权)人(译)	上海交通大学		
当前申请(专利权)人(译)	上海交通大学		
[标]发明人	刘景全 康晓洋 田鸿昌 杨斌 朱红英 杨春生		
发明人	刘景全 康晓洋 田鸿昌 杨斌 朱红英 杨春生		
IPC分类号	A61N1/04 A61B5/00		
其他公开文献	CN103301566B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了一种反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列及其制备方法，反应溅射氧化铌修饰的微电极阵列的制备方法，包括利用微加工技术制备的微电极阵列、反应溅射的氧化铌，其中所述反应溅射的氧化铌溅射在微电极阵列上。本发明利用设定流量的氩气、氧气以及特定的气压来反应溅射氧化铌，确定了使Lift-off工艺顺利进行的反应溅射条件，并且获得较好的电学性质，使微电极阵列获得更好的电生理采集与刺激效果。

