

利用飞秒激光双光子技术制备微电极的研究

张满霞¹, 顾银炜¹, 胡雪芳², 董建峰², 陶卫东^{1*}

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 基于飞秒激光双光子聚合微加工技术, 利用负光刻胶刻蚀方法制备了内部镂空特殊结构的微电极光刻胶样品, 并结合剥离法成功制备了一种镀银的金属微电极, 最后利用直通管将微电极进行封装, 测试了当直通管填充不同的介质(空气、丙酮、水)时微电极的电容变化值。实验结果表明, 所制备微电极样品的电容值与介质的介电常数成正相关, 实测值与理论计算值的变化趋势一致。

关键词: 飞秒激光双光子微加工; 微电极; 介电常数

中图分类号: O437

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 03-0112-05

利用非线性光学效应来加工微器件已经在很多技术领域得到广泛应用^[1], 尤其是双光子微加工技术^[2]。飞秒激光双光子微加工技术以其激光脉冲短、脉冲宽度窄、峰值功率密度高等特点, 使得微加工热影响区域小, 烧蚀阈值比较准确, 也避免了等离子体屏蔽, 加工材料可选择范围广。因此, 飞秒激光双光子微加工技术近年来在科研领域获得了很好的应用。

1999年, Cumpston等^[3]加工出3D光子晶体, 2001年Kawata等^[4]加工出了微米牛, 这些都展现了飞秒激光微加工在三维图案的制备中有着很大的优势。2013年, Jia等^[5]制作了L型手征金属超材料的微结构, 并对其进行了数值模拟。2010年, Yang等^[6]就有关叉指微电极在仿生水凝胶阻抗特性研究兼顾到了结构设计的考虑。2011年以来, 光刻法所制备的微电极在细胞检测方面的应用越来越多。例如, Mamouni等^[7]使用长2.00 cm, 宽1.00 cm, 厚0.05 cm的叉指微电极芯片对口腔癌细胞的阻抗进行研究, 并对培养细胞增长数目及阻抗变化进行了分析, 证明了阻抗值衡量细胞的贴附和扩散等情况是可行的, 也预言了使用叉指微电极阻抗检测癌细胞与非癌细胞的可能性。同年, Yang等^[8]采用实时阻抗法来区分口腔上皮癌细胞和非

癌细胞, 通过细胞的贴附和扩散增长情况来比较2种细胞的阻抗值, 证实阻抗值用以衡量细胞的贴附增长情况具有可行性, 然而对比结果并没有得到量化, 还需要做更多的进一步研究。2016年, Bilican等^[9]对叉指微电极的电容性溶液传感进行了分析, 通过光刻法制备总宽3.00 mm, 单位电极长1.10 mm的金微电极, 将其置于干燥、浸入等离子水、丙酮、IPA的不同状态中, 进行接电与不接电比较, 并改变单位电极的宽度和间隔宽度, 进行重复性试验, 对比结果反映出电容性传感的灵敏度。然而, 他们并没有针对不同溶液在同个扫描频率范围中呈现的曲线进行比较, 而且整个测试过程是直接将金微电极浸入溶液, 而不是制作相关封装, 这样很可能受外界干扰, 造成对实验结果的影响。

我们在前人工作基础上, 对制备工艺进行改进, 制作了尺寸更小的新型结构微电极, 并进行封装处理, 使得溶液密封在一定容量的直通圆柱管中, 避免了测试过程中外部电路引线与溶液之间产生的电容值干扰, 并对样品进行检测。此外, 我们还提出了新的微电极结构。为保证数据的可靠性, 首先对填充空气时进行多次测量分析, 并使用阻抗仪分别测量在空气、水、丙酮填充状态下的电容值和阻抗值。最后结果表明, 电容值的确与所测

收稿日期: 2017-10-22

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(61475079)

第一作者: 张满霞(1991—), 女, 河南开封人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 飞秒激光微加工制备微电极。E-mail: 1511071451@nbu.edu.cn

*通信作者: 陶卫东(1969—), 男, 浙江宁波人, 博士/教授, 主要研究方向: 飞秒激光微加工制备微电极。E-mail: taoweidong@nbu.edu.cn

介电常数有着某种正相关, 且当电容值大的时候, 其对应的阻抗值却比较小, 最后将电容值的理论值与测量结果进行了对比.

1 实验原理与器件制备

1.1 飞秒激光双光子微加工原理

双光子吸收是指处在光致引发剂(光刻胶)内的原子(或分子)同时吸收一定能量的 2 个光子, 由基态变为激发态的过程. 双光子吸收发生后, 会引起发光聚合, 这种聚合过程使光刻胶内部结构发生物理变化和光化学反应, 从而由液态变成固态. 双光子吸收要求激发光场有足够高的光子数密度. 通常会使用聚焦光束, 且只有在焦点附近的光强才能达到产生双光子吸收的密度条件.

1.2 叉指微电极电容模型理论分析

2016 年, Bilican 等^[9]将叉指微电容直接看成平板电容, 公式如下:

$$C_{\text{total}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} S, \quad (1)$$

式中, S 代表极板的相对面积; ε_0 代表真空介电常数, $\varepsilon_0 = 8.85187817 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

Igreja 等^[10]对多层结构叉指微电极的电容做了复杂的分析和运算. 在正负极电极之间, 存在电压等于零的位置, 最外部电极与离它最近零电压位置的电容值为 C_E , 而内部单元电容值为 C_1 , 则总电容值为:

$$C_{\text{total}} = (n-3) \frac{C_1}{2} + 2 \frac{C_1 C_E}{C_1 + C_E}, \quad (2)$$

式中, n 代表电极的数目, 文中 $n \neq 2, 3$. 由于我们只是单独镀了一层 50 nm 的银膜, 而且被测物质是介质均匀的溶液和空气, 据此, 按照 Bilican 等提出的平板电容算法, 考虑到基底产生的电容 C_g 与不同溶液作为介质产生的电容 C_d , 两者之和才是最终测到的电容 C_{total} , 并进行了计算:

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_g}{d} S, \quad (3)$$

$$C_d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} S, \quad (4)$$

$$C_{\text{total}} = C_g + C_d = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_r + \varepsilon_g)}{d} S, \quad (5)$$

式中, ε_g 为载玻片的相对介电常数; ε_r 为溶液相对介电常数.

根据图 1 微电极的详细标注, 则有:

$$S = Lwn, \quad (6)$$

式中, n 依然代表的是叉指电极中(单个)电极的总数. 图 1 中, a 代表单元电极间的宽度, d 代表正负极板间的距离, W 为微电极整体的长度, w 为单个的宽度.

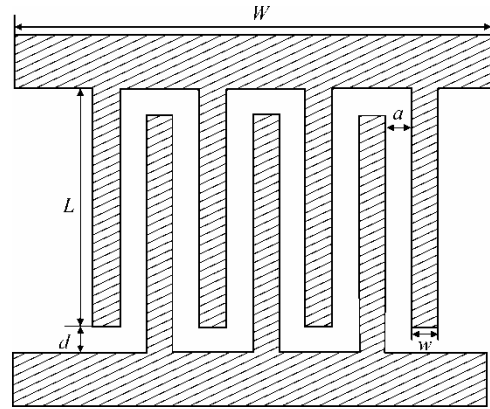


图 1 常规微电极结构示意图

1.3 微电极的制备

采用美国相干公司生产的飞秒激光器(中心波长为 780 nm, 脉冲宽度为 130 fs)和 Newport 公司的 ufab 微加工工作平台进行微加工, 借助磁控溅射镀膜仪进行镀膜, 并使用超声波震荡去除固化的光刻胶. 光刻胶是由 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮与季戊四醇三丙烯酸酯 (Sigma-Aldrich) 按一定比例混合制得^[11], 属于负光刻胶刻蚀. 清洗溶液为无水乙醇, 丙酮用于去除双光子聚合后固化的光刻胶, 镀膜选择的是导电性与稳定性比较好的银.

图 2(a)为微电极的设计图案图样, 图 2(b)是剥离完成之后制备好的实物图案. 在电极间的空隙中, 增加 1 个长方体银块(与正负极不导通, 相当于在介质溶液中, 嵌了 1 个独立的导体). 微电极尺寸约长 360 μm , 宽 200 μm , 其中每个电极长 180 μm , 宽 20 μm . 在电极与电极之间, 与正负极不导通的

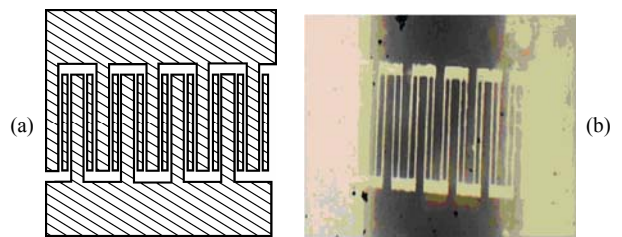


图 2 微电极样品图案结构设计图(a)和实物俯视图(b)

独立的长方体银块尺寸为长 $160\ \mu\text{m}$, 宽 $10\ \mu\text{m}$.

1.4 微电极的封装

微电容传感器制作要基于结构简单、可重复利用的条件上进行改良. 我们将引线与微结构连接部分不仅用导电银胶与外接电路进行固化连接, 而且加以双管胶进行二次加固. 将直通管封装在制备完成的微电极结构之上, 保证微电极与外部导线与微结构的连接.

微电极溶液池封装采用直通管, 其尺寸为内径 $3.50\ \text{mm}$, 外径 $5.00\ \text{mm}$, 高 $5.00\ \text{mm}$, 这样的目的是将被测溶液局限在微电容结构附近, 避免了溶液与两端外部电路连接, 从而干扰实验结果.

2 测试结果与分析

2.1 测试过程

完成微电极制备后, 需对微电极的基本性能进行检测, 包括外部电路是否导通, 以及微电极两端引线间是否断开. 而在开始测量前要对 Agilent 阻抗仪进行校准, 此时需要使用比较大的扫描范围重复扫描, 找出最优扫描范围($0.1\sim 1\ 000\ \text{kHz}$). 在确定最优、最稳定的扫描范围后, 将微电极的外部导线接在阻抗分析仪上, 对微电极的电容以及阻抗性能进行扫描, 用电脑中连接阻抗仪的软件分别获取每个样品在填充介质分别是空气、丙酮、水的电容值, 并进行数据分析. 当每个时间的扫描曲线基本一致后, 就可将样品放入空气中反复扫描, 每隔 $2\ \text{min}$ 扫描 1 次, 共 $30\ \text{min}$, 再进行数据处理, 并绘图.

图 3 显示, 微电极的电容值在以空气为介质的情况下, 在频率范围($125\ \text{Hz}\sim 1\ \text{MHz}$)内的变化趋势一致, 而电容值在 $0.40\sim 0.80\ \text{pF}$ 之间变化.

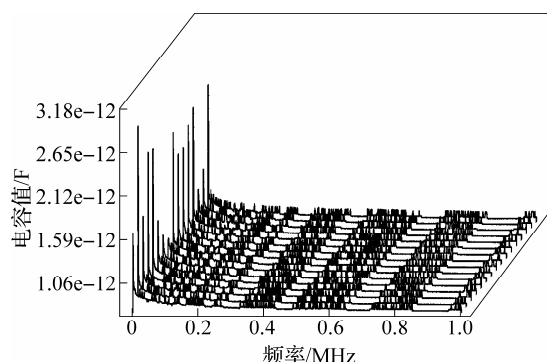


图 3 同样品在空气中不同时刻扫描电容值随频率的变化

为了更精确地辨识在相同条件及一定时间内的电容值变化情况, 在 $30\ \text{min}$ 内扫描 15 次, 求出其均值, 并做出均值曲线. 图 4 即为 15 次扫描的离散点, 从 800 个扫描数据中随机取出 41 个数据后的结果. 由于图 4 是从 800 个扫描频率点选取了 41 个, 所以图中平均值曲线起伏较大, 总体变化区间为 $0.60\sim 0.85\ \text{pF}$ 和 $0.60\sim 0.75\ \text{pF}$, 数据比较集中. 可见, 只要介质不变, 扫描电容值随频率变化区间非常小.

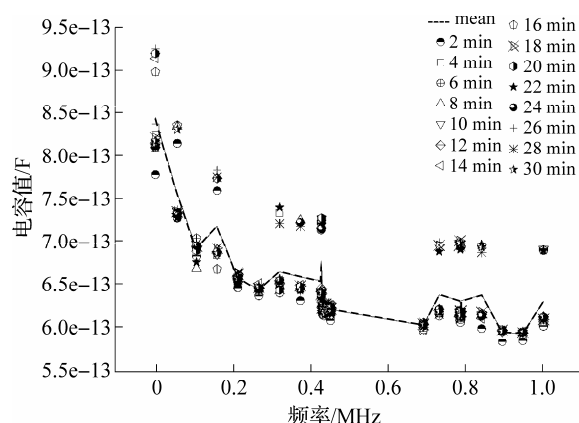


图 4 介质为空气时电容平均值随频率变化曲线

图 5 则为数据仅扫描了 1 次, 没有进行多次扫描, 再使用均值绘图复杂过程的结果. 由图 5 可见, 相对介电常数与所测电容值具有相关性, 不同的介质溶液具有不同的电容曲线, 填充水、丙酮、空气时, 它们表现的电容值差别非常明显, 而且相应数值与表 1 中的介电常数成正比相关, 表明介电常数大, 其电容值也比较大.

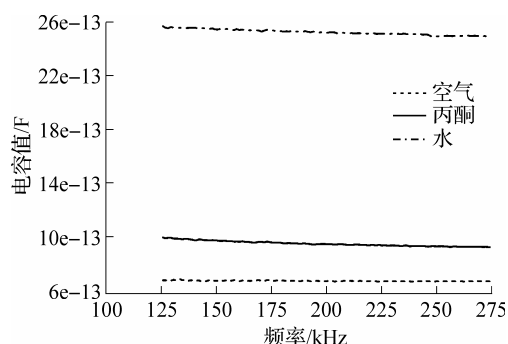


图 5 空气、丙酮、水的电容值随频率变化图

表 1 空气、丙酮、水的相对介电常数^[9]

介电物质	相对介电常数	介电物质	相对介电常数
空气	1.00	水	80.10
丙酮	21.01	载玻片基底	6.70

2.2 结果分析

理论比值与实验比值计算公式如下:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_g)}{d} S}{\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{r2} + \varepsilon_g)}{d} S} = \frac{\varepsilon_{r1} + \varepsilon_g}{\varepsilon_{r2} + \varepsilon_g} \quad (7)$$

由于是处于同个微电极中,所以 S 和 d 相同。 ε_g 值在表1中已给出, $\varepsilon_{r1}, \varepsilon_{r2}$ 指相比较的第1种与第2种介质的相对介电常数。

结合表1的相对介电常数和式(7),在相同频率下,将水和丙酮2种介质的电容值与在空气中测量的电容值进行分组比较,具体相应数据见表2。

表2 理论比值与实验比值

公式计算值	$C_{\text{水}}/C_{\text{空气}}$	$C_{\text{丙酮}}/C_{\text{空气}}$
理论比值	11.27	3.60
实验比值(10.11 kHz)	5.09	4.89
实验比值(30.14 kHz)	4.08	2.17
实验比值(1 000 kHz)	3.62	1.33

一般情况下,相对介电常数是在静电场中,原电场强度与电介质极化所改变的空间电场强度之比^[12]。由于测量介电常数时的选择频率一般为50 Hz, 1 kHz, 1 MHz^[13],而图5显示高频段比较稳定,所以确定测量实验比值时的频率为1 MHz。由表2数据可以看出,理论比值和实验比值差距非常大,水与空气电容比值与丙酮与空气电容比值都逐渐减小,而它们的总体趋势如图6所示。

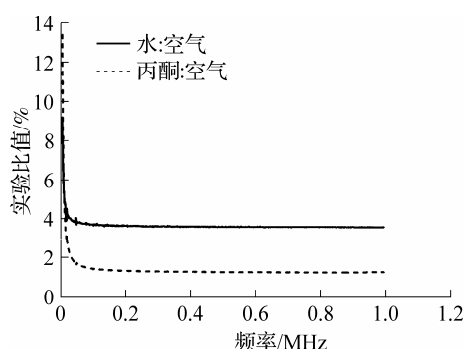


图6 实验值之间的比值曲线

当将2组实验值与理论值进行对比,通过图6可见,理论比值在低频位置(20 kHz以下)与实验比值比较接近。从水与空气的电容值之比可以看出,实验值在低频急剧下降,高频相对稳定;而丙酮与空气的电容值之比,实验值也是在低频急剧下降,高频逐渐平稳。最终结果显示,理论值与实验值虽

有一定差距,但数量级相同,实验值总比理论值小。此外,还可发现水与空气比值与丙酮与空气比值的实验值随频率变化的曲线趋势一致,都是先减小,然后随频率增大,而变化越来越小。

根据图5中的3种介质电容值曲线,水的电容值在2.6 pF左右,丙酮在1 pF左右,而空气在0.6~0.8 pF左右,它们的电容值数量级与介电常数的变化趋势一致,导致这种结果的可能原因是新的制作结构在微电极的电容性能上起了关键性作用,虽然也有一些不可避免的实验误差,如温度、湿度等环境与表1中所给出的相对介电常数的理论值有少许不一样;以及测量中信号源频率不稳定性引入的误差等。

新制备微电极360 μm 长,200 μm 宽,50 nm厚,其最终结果的精确度相比毫米级别的叉指型微电极尺寸,总体上尚显不足,因此在接下来的研究中,依然需要对这种结构做更多的电性能模拟分析。

3 结论

本文利用飞秒激光双光子微加工技术,设计并制备了一种尺寸为360 μm 长,200 μm 宽,并在正负电极的绝缘介质之间放置独立导电银块这种新结构的叉指微电极。对微电极进行封装,避免了外部电路接触介质溶液而对测试结果造成的干扰。通过测试不同的介质溶液(空气、丙酮、水),证明微电极具有传感性能。电容性能分析结果表明,该研究在相对介电常数传感器方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Spangenberg A, Hobeika N, Stehlin F, et al. Recent advances in two-photon stereolithography[EB/OL]. [2017-06-12]. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/43931.pdf>.
- [2] Otuka A J G, Correa D S, Fontana C R, et al. Direct laser writing by two-photon polymerization as a tool for developing microenvironments for evaluation of bacterial growth[J]. *Photonics Spectra*, 2014, 35(1):185-189.
- [3] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication[J]. *Nature*, 1999, 398(6722):51-54.
- [4] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional micro-devices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848):

- 697-698.
- [5] Jia Y P, Zhang Y L, Dong X Z, et al. Complementary chiral metasurface with strong broadband optical activity and enhanced transmission[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(1):1081-1085.
- [6] Yang L, Wilson G A, Elie G A. Design considerations in the use of interdigitated microsensor electrode arrays (IMEs) for impedimetric characterization of biomimetic hydrogels[J]. *Biomedical Microdevices*, 2011, 13(2):279-289.
- [7] Mamouni J, Yang L. Interdigitated microelectrode-based microchip for electrical impedance spectroscopic study of oral cancer cells[J]. *Biomedical Microdevices*, 2011, 13(6):1075-1088.
- [8] Yang L, Ranea A L, Lane T S, et al. Real-time electrical impedance-based measurement to distinguish oral epithelial cells[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(5):1823-1833.
- [9] Bilican I, Guler M T, Gulener N, et al. Capacitive solvent sensing with interdigitated microelectrodes[J]. *Microsystem Technologies*, 2016, 22(3):659-668.
- [10] Igreja R, Dias C J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure[J]. *Sensors & Actuators A: Physical*, 2011, 172(2):392-399.
- [11] 胡雪芳, 何如双, 陶卫东, 等. 含荧光材料微三维阵列的制备与特性研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(6):308-313.
- [12] 严导淦, 吴於人. *物理学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010:86-102.
- [13] ST/T 1147-93. 电容器用有机薄膜介质损耗角正切值和介电常数试验方法[S].

Research on the microelectrode fabricated by femtosecond laser two-photon polymerization technology

ZHANG Man-xia¹, GU Yin-wei¹, HU Xue-fang², DONG Jian-feng², TAO Wei-dong^{1*}

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Based on the femtosecond laser two-photon polymerization technology, a microelectrode photoresist sample with special structure is fabricated using the negative photoresist etching method. A silver-plated metal microelectrode is successfully prepared by adopting the lift-off technique. In the final stage, the microelectrode is encapsulated with the straight tube. The capacitance value of the microelectrode is measured when the straight tube is filled with different media (air, acetone and water). The experimental results show that the capacitance of the microelectrode sample and the dielectric constant of the medium are correlated, and the measured value is consistent with the theoretically calculated result.

Key words: femtosecond laser two-photon polymerization technology; microelectrode; dielectric constant

(责任编辑 章践立)