

三维立体结构微纳电极研究

孙楫舟* 夏善红 边超 佟建华 张虹 董汉鹏 陈庆永

(中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 基于体硅加工工艺和纳米材料技术, 研制微电机系统 (MEMS) 尺度敏感微结构与纳米铂颗粒的复合结构, 提高微电极电化学性能, 制备具有三维立体微结构的安培型微电极传感器。利用硅的各向异性湿法腐蚀技术在毫米级的工作电极表面实现微米级的锥体形微池阵列, 以 H_2O_2 为检测对象考察立体电极结构对传感器性能的改进效果, 实验证明, 立体结构的设计使传感器具有更低的检出限 ($8 \mu\text{mol/L}$) 及更高的灵敏度 (在 $0 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围内检测灵敏度提高约 85%), 且具有较好的线性和重复性。利用电化学方法在电极表面沉积铂黑, 通过微观形貌分析和电化学特性考察, 比较了在平面微电极和立体微电极上修饰纳米材料的效果。立体结构为电沉积铂纳米颗粒提供了更为理想的微环境, 改善了纳米材料修饰的效果; 立体结构微电极与纳米颗粒的尺寸效应相结合, 进一步提高了电极的催化效率和电化学特性。

关键词 安培型微传感器; 微电机系统; 三维立体结构; 微纳电极

1 引言

微型化是未来新一代传感器的重要发展趋势之一, 而作为安培型生物传感器的信号换能器, 电极系统的微型化及微电极的设计和制备是安培型生化传感器研究领域的热点^[1, 2]。通过电极结构的改进和纳米材料的表面修饰研究, 对提高微电极芯片及微传感器的电化学检测性能有重要意义。

本研究以毫米尺度的微电极系统为基础, 采用硅作为基底材料, 利用体硅微加工技术, 在原有平面工作电极表面区域制备具有微米尺度的锥体形三维立体结构微池阵列。用立体结构表面 (侧面) 面积代替原有区域的平面面积, 在增加空间深度的同时增加了电极表面的有效面积, 从而提高传感器的响应特性。与其它三维立体结构电极制备方法相比^[3~7], 该方法利用标准微电机系统 (MEMS) 工艺制备, 所实现的三维结构便于利用铂或金的溅射工艺形成更为有效的电极表面, 应用于电化学检测。此外, 此立体结构微电极传感器易于批量化加工, 适于阵列化、集成化, 能够实现较好的一致性和重复性, 有助于进一步实现片上系统 (SOC), 且成本低廉。对平面微电极传感器与立体结构微电极传感器的性能进行了测试, 验证了立体电极结构的创新对传感器性能的改进效果。铂黑 (Platinum black) 是纳米级的金属铂颗粒, 是用于表面修饰的重要纳米材料之一^[8, 9]。选取铂黑对微电极表面进行修饰, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察修饰铂黑后的工作电极表面, 并结合电化学分析仪考察微电极表面的电化学特性, 比较了平面与立体两种结构的微电极修饰纳米材料的效果。立体结构设计所带来的电极表面有效面积的扩大和结构上的“丰富”, 也为在电极表面修饰纳米材料提供了更为理想的环境。这种微米级的立体结构与纳米级的修饰材料的结合使得传感器性能得到进一步提高, 且改善效果更为理想。

2 实验部分

2.1 电极结构的设计

图 1 为立体结构微电极芯片结构示意图。工作电极表面是主要的修饰和反应界面, 直接影响传感

2010-01-18 收稿; 2010-03-20 接受

本文系国家重点基础研究发展计划 (973 计划, No. 2009CB320300), 国家水体污染控制与治理科技重大专项课题 (No. 2009ZX07527-007) 和国家自然科学基金 (No. 60971070) 资助项目

* E-mail: jhsun04@mails.gucas.ac.cn

器检测性能。立体结构的设计和制备主要是在工作电极表面完成, 通过增大工作电极表面积提高传感器的响应特性。在圆形工作电极 (面积 1 mm^2) 区域, 通过硅湿法腐蚀工艺在硅基片 ((100) 晶向) 表面向下加工出具有正方形开口的锥体形微池结构。为最大限度增大电极的表面积, 设计阵列式微池结构, 使微池阵列尽可能布满工作电极 (图 1b)。工作电极表面是由平面部分和立体斜面阵列组成的三维立体结构, 从而实现表面有效面积增大。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对工作电极表面微池阵列进行微观结构表面形貌分析 (图 1c)。每个微池尺寸约 $50 \mu\text{m}$, 微池阵列结构清晰、完好。

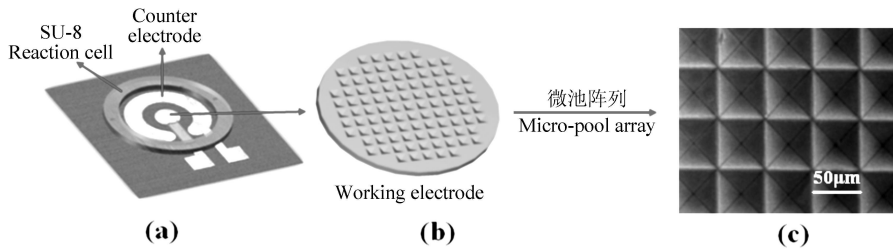


图 1 立体结构微电极芯片结构示意图

Fig 1 Schematic structure of three dimensional (3D) micro-electrode chip

a 微电极系统芯片 (Micro-electrode system chip); b 工作电极表面立体结构 (3D structure of working electrode surface); c 各向异性湿法腐蚀处理后的电极结构的 SEM 照片 (SEM image of electrode structure after Anisotropic wet etching)。

2.2 立体结构电极的制备

图 2 为基于各向异性湿法腐蚀工艺实现的三维立体结构电极的工艺流程图。其中湿法腐蚀过程是在 85°C 下的 KOH 溶液中完成。

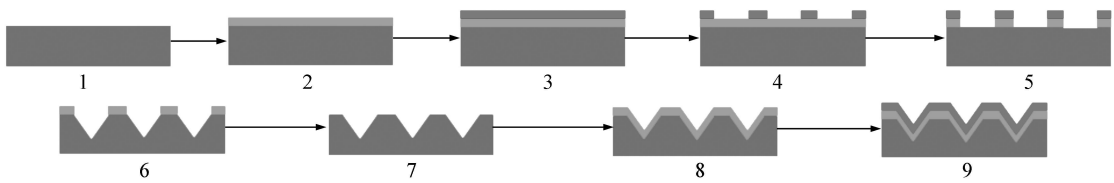


图 2 三维微池阵列的制备工艺流程示意图

Fig 2 Process flow of 3D pyramidal micro-pool array

1 清洁硅片 (Silicon chip cleaning); 2 氮化硅 (LPCVD Si_3N_4); 3 甩正胶, 前烘 (Spinning of photoresist); 4 曝光, 显影, 后烘 (Patterning of photoresist); 5 刻蚀氮化硅 (PE Si_3N_4); 6 各向异性硅 (湿法) 腐蚀 (Anisotropic wet etching); 7 去掩膜 ($\text{PE Si}_3\text{N}_4$); 8 PECVD 氮化硅 (PECVD Si_3N_4); 9 溅射铂金 (Sputtering platinum)。

2.3 微电极性能检测

H_2O_2 是血糖检测和酶联免疫检测中的重要检测指标物^[10]。为了研究三维立体结构微电极在提高电极的电流响应特性方面的作用, 本实验中选择 0.3 V 为工作电位, 通过计时电流法检测 H_2O_2 浓度, 考察并比较平面电极和立体锥体形微池阵列结构电极的电流响应信号。

2.4 铂黑修饰原理与方法

利用电化学沉积方法将铂黑积聚在微电极表面上, 提高微电极表面有效面积, 使阻抗至少降低两个数量级, 既降低了约翰逊噪声, 又在空间上保持了信号记录点的位置^[11]。本实验采用恒压法, 通过电解氯铂酸 (H_2PtCl_6), 使铂黑沉积在工作电极表面, 反应方程式如下:



具体修饰过程如下: 清洁工作电极表面; 在工作电极上设置恒电位 -0.1 V (vs. SCE), 采用恒压法在 0.3% 氯铂酸溶液 (含 0.02% 醋酸铅, 用于防止铂黑中毒, 延长铂黑使用寿命^[12]) 中沉积 10 min , 实验发现, 工作电极表面迅速被铂黑覆盖; 清洗电极表面, 将铂黑电极保存在去离子水中备用。

3 结果与讨论

3.1 立体结构电极电化学检测性能研究

3.1.1 电流响应特性 图 3 所示为平面微电极与立体结构微电极的电流响应与 H_2O_2 浓度 (0~10 mmol/L) 的关系曲线。相比于平面电极 (曲线 2), 利用锥体形微池阵列结构电极 (曲线 1) 检测 H_2O_2 时, 传感器具有更高的电流响应值和灵敏度。在 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内检测 H_2O_2 浓度时: 立体结构电极的检测灵敏度为 0.211 nA / ($\mu\text{mol/L}$), 检出限为 8 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N \geq 3$); 平面电极的检测灵敏度为 0.114 nA / ($\mu\text{mol/L}$), 检出限为 1.6 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N \geq 3$)。与平面电极相比, 立体结构电极在低浓度范围内检测 H_2O_2 的检测灵敏度提高约 85%, 而且具有更低的检出限。其原因是: 立体电极的有效面积大; 立体结构深入待测样品溶液内部, 这种空间上的深入使得样品中待测物更容易扩散到电极表面区域参加反应完成检测。微池结构对于电极表面可以起到一定的保护作用, 减少来自工作电极区域以外的干扰。

3.1.2 立体结构电极检测的重复性 考察立体结构电极的稳态响应电流的重复性。用同一锥体形微池阵列结构电极对 0.1 mmol/L H_2O_2 溶液连续测定 5 次, 测量结果为 28.2 nA, RSD 为 1.6%, 说明立体结构电极在测量时具有较好的重复性。

3.2 立体结构电极表面修饰纳米材料的研究

3.2.1 沉积电流的比较 在沉积电位相同的条件下, 通过沉积电量可以检测铂黑的生成量^[13]。如图 4 所示, 比较两种结构的电极表面沉积铂黑时生成的电流值可以发现, 在整个沉积过程中, 立体结构电极 (曲线 2) 在沉积铂黑时形成的电流及总电量明显大于平面电极 (曲线 1), 这说明在立体结构电极表面生成的铂黑量更多。

3.2.2 铂黑修饰电极表面形貌表征 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对修饰铂黑后的电极表面形貌进行观察 (图 5)。图 5a 为平面电极表面修饰铂黑后的整体形貌, 在电极中心平面区域生成的铂黑层较为“平坦”, 形成的微粒分布较为均匀而致密 (图 5b)。而电极边缘区域生成的铂黑呈簇状, 这种“铂黑簇”的放大照片如图 5c 所示, 这种“铂黑簇”是突出于电极表面向上不断沉积形成, 并形成许多枝状的、疏松的如“珊瑚”般的结构, 这种结构相对于电极中心平坦区域的铂黑结构有更高的表面积, 催化效果更强。

图 5d 为立体结构电极表面修饰铂黑后的整体形貌, 铂黑层覆盖在电极表面, 在微池结构存在的区域铂黑层并不平坦, 特别是在微池结构的方孔边缘, 铂黑不断沉积, 向电极表面外延伸 (图 5e), 形成了较多的凸出于电极平面的“铂黑簇”。图 5f 为对微池边缘处形成的“铂黑簇”结构的放大照片, 它们具有与图 5c 相类似的疏松结构, 都具有更高的表面积。

在电沉积形成铂黑的过程中, 铂颗粒的沉积区域和沉积速度都与电场强度有直接关系。沉积电流在电极表面上的分布, 实质上就是在外电场作用下离子运动的轨迹, 也可以称为电力线的分布。而电力线在电极表面上分布的疏密程度, 与电极之间的相对位置和电极形状等因素有关。

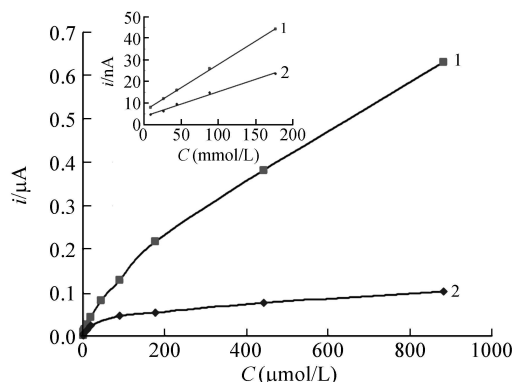


图 3 电流响应与 H_2O_2 浓度的关系曲线

Fig 3 Current response for H_2O_2 concentration

1. 立体结构电极 (3D electrode); 2. 平面电极 (Planar electrode)。

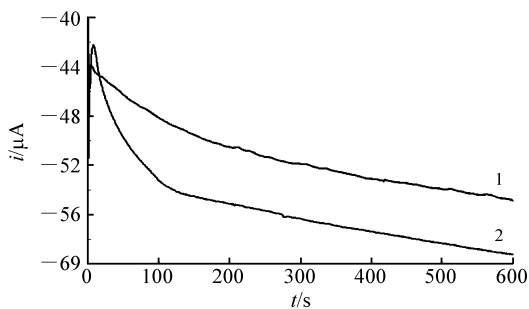


图 4 在工作电极表面电沉积铂黑时的沉积电流比较

Fig 4 Comparison of deposition current while electrodepositing Pt-black on working electrode surface

1. 平面电极 (Planar electrode); 2. 立体结构电极 (3D electrode)。

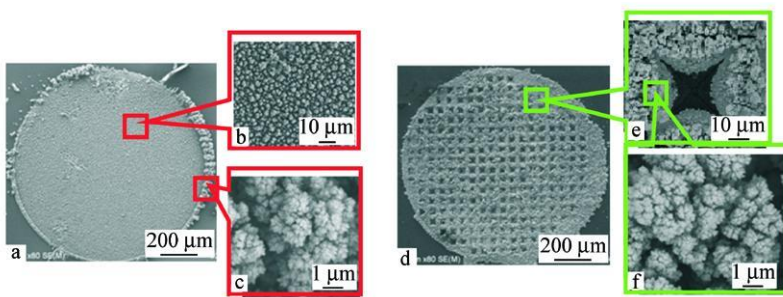


图 5 铂黑电极表面形貌的 SEM 照片

Fig 5 SEM images of Pt nanoparticles modified microelectrode surface topoby

平面电极 (Plane microelectrode): a 整体形貌 (Whole surface): $\times 80$ b 电极中心区域形貌 (Center area of working electrode surface): $\times 400$ c 电极边缘处的铂黑簇 (Pt-black cluster on the electrode fringe): $\times 10K$; 立体结构电极 (3D microelectrode): d 整体形貌 (whole surface): $\times 80$ e 微池结构形貌 (Micro-pool surface): $\times 1K$; f 池边缘处的铂黑簇 (Pt-black cluster on the micro-pool fringe): $\times 10K$.

利用 ANSYS 对立体结构电极修饰铂黑时的电场强度分布进行模拟 (图 6)。通过模拟可以看出, 靠近微池结构的边缘所形成的尖端部分, 电场强度更大, 且与对电极的距离更近。这使得该区域在沉积过程中的沉积电流更大, 铂颗粒更容易在这些区域不断沉积, 并向上面空间延伸形成簇状结构, 从而实现更大的有效表面积。

3.2.3 铂黑修饰电极的电化学特性分析 室温条件下, 在 $5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中, 对修饰铂黑后的平面电极和立体结构电极循环伏安特性测试, 电位扫描速率为 50 mV/s 扫描范围为 $-0.5\sim 0.8\text{ V}$ (vs. SCE)。

如图 7 所示, 4 种电极的循环伏安曲线在 $0.1\sim 0.3\text{ V}$ 之间出现一对氧化还原峰, 分别形成 4 个准可逆过程。立体结构电极与平面电极相比具有更高的氧化还原电流, 又一次验证了立体结构在提高微电极电化学性能方面的作用。修饰铂黑后的平面电极和立体结构电极在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的氧化和还原电流明显增大, 这是由于修饰铂黑可以明显增大电极表面有效面积, 导致电极表面可供检测的反应位点大量增加, 从而增强了电极的电化学活性。

当修饰铂黑后, 相比于平面电极, 立体结构电极的氧化和还原峰电流更大。这一现象可解释为立体电极修饰过铂黑后的电极表面有效面积大于平面电极修饰铂黑后的电极表面有效面积, 使得修饰铂黑的立体电极活性更强。考虑到修饰铂黑过程中, 沉积液浓度和沉积时间均相同, 结合表面形貌分析, 可以认为沉积铂黑所带来的修饰效果上的不同是由于立体结构电极为利用铂黑进行电极表面的修饰提供了更大的表面区域和更理想的微环境, 从而使传感器实现了更优异的电化学特性。此外, 观察循环伏安检测结果发现, 修饰铂黑后的立体结构电极, 氧化峰和还原峰位置的不对称性增强, 电极体系的可逆性有所减弱, 这是由于电极表面铂纳米修饰材料较厚, 影响了电极表面电子的传递速率。这种电极结构

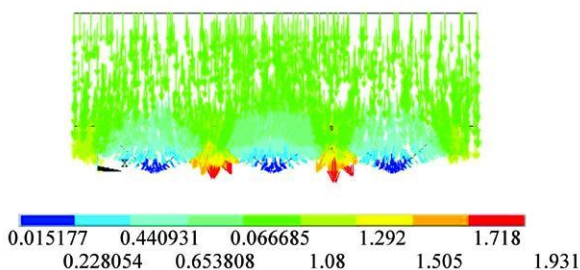


图 6 立体结构电极表面电场强度分布模拟图

Fig 6 Simulation of electric field strength distribution on 3D microelectrode surface.

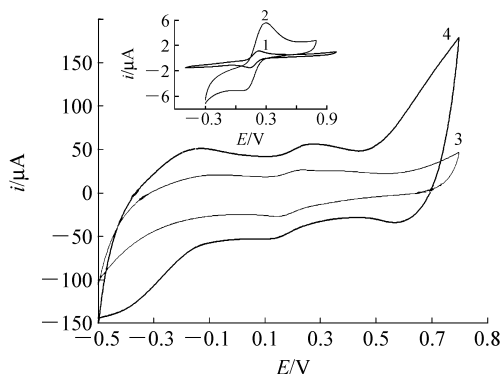


图 7 电极在 $5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的循环伏安曲线 (扫描速率为 50 mV/s)

Fig 7 Cyclic voltammograms of microelectrodes in $5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution (scan rate was 50 mV/s)
1. 平面电极 (Planar electrode); 2. 立体结构电极 (3D electrode); 3. 修饰铂黑后的平面电极 (Pt-black modified planar electrode); 4. 修饰铂黑后的立体结构电极 (Pt-black modified 3D electrode).

和纳米材料修饰效果所带来的影响还有待于深入研究。

References

- 1 Rao A K, Creager S E. *Anal Chim Acta*, **2008**, 622(1-2): 1~ 10
- 2 Yamamoto K, Naka K, Nagaura Y, Sato H, Shoji S, Konishi S. *Pyrolyzed Polymer Mesh Electrode Integrated into Fluidic Channel for Gate Type Sensor*. *IEEE 20th International Conference on MEMS*, **2007**: 271~ 274
- 3 Isik S, Berdondini L, Oni J, Blöchl A, Koudeka-Hepb M, Schulmann W. *Biosensors and Bioelectronics*, **2005**, 20(8): 1566~ 1572
- 4 Honda N, Inaba M, Katagiri T, Shoji S, Sato H, Homma T, Osaka T, Saito M, Mizuno J, Wada Y. *Biosensors and Bioelectronics*, **2005**, 20(11): 2306~ 2309
- 5 Senez V, Lennon E, Ostrovilov S, Yamamoto T, Fujita H, Sakai Y, Fujii T. *IEEE Sensors*, **2008**, 8(5): 548~ 557
- 6 Sato H, Yoshimine K, Otsuka T, Shoji S. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2007**, 17(5): 909~ 914
- 7 Bratov A, Ramnãze n J, Abranova N, Merbis A, Adrian J, Sánchez-Baeza F, Marco M P, Domínguez C. *Biosensors and Bioelectronics*, **2008**, 24(4): 729~ 735
- 8 Saninathan K, Kamavaram V, Veedu V, Kannan A M. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(9): 3838~ 3844
- 9 Saiou M. *Surface and Coatings Technology*, **2006**, 201(6): 3611~ 3614
- 10 Bai Y, Yang W, Sun Y, Sun C. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 134(2): 471~ 476
- 11 DONG Shao-Jun(董绍俊), CHE Guang-Li(车广礼), XIE Yuan-Wu(谢远武). *Chemically Modified Electrode (Revised edition)* (化学修饰电极(修订版)). The Second Edition(第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), **2003**, 1~ 120
- 12 JIA Zheng(贾铮), DAICHANG-Song(戴长松), CHEN Ling(陈玲). *Electro-chemical Measuring Method* (电化学测量方法). The first edition(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), **2006**, 10~ 20
- 13 Rao C R K, Trivedi D C. *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249(5-6): 613~ 631

Three-Dimensional Structured Micro/nano Electrode

SUN Ji-Zhou^{*}, XIA Shan-Hong, BIAN Chao, TONG Jian-Hua, ZHANG Hong, DONG Han-Peng, CHEN Qing-Yong
(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics/Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Based on nanomaterials and silicon bulk micromachining technology, a three-dimensional (3D) structured microelectrodes are fabricated, comprising both platinum nanoparticles and sensitive microstructures. This three-dimensional microstructure is developed to enhance the electrochemical property of the microelectrode of amperometric biosensor. By silicon isotropic wet etching technology, a micrometer-scale pyramidal micro pool array is formed on millimeter-scale working electrode surface. The sensor has been successfully applied to detect H_2O_2 . The result demonstrates that 3D microstructure can enlarge the effective surface area of the working electrode. In comparison with amperometric biosensor based on planar microelectrode, this sensor has the advantages of lower detection limit ($8 \mu\text{mol/L}$) and higher current signal output. The sensitivity is enhanced by about 85% in low concentration range (0–200 $\mu\text{mol/L}$). It provides a better microenvironment for electrodeposition of platinum nanoparticles and improves the modification effect of nanomaterials. Moreover, along with the size-dependant properties of nanostructures, this design further enhances the catalytic efficiency and the electroactivity of the electrode.

Keywords Microamperometric biosensor; Micro-electro-mechanical systems; Three-dimensional structured Micro/nano electrode

(Received 18 January 2010; accepted 20 March 2010)