

2006-11-28

## Fabrication of Gold Electrode Array Based on CO<sub>2</sub> Laser Ablation

Wei ZHANG

Jiang-qun XIAO

Yong-liang ZHOU

---

### Recommended Citation

Wei ZHANG, Jiang-qun XIAO, Yong-liang ZHOU. Fabrication of Gold Electrode Array Based on CO<sub>2</sub> Laser Ablation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 429-433.

DOI: 10.61558/2993-074X.1767

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# CO<sub>2</sub> 激光 化学腐蚀制作金阵列微电极

张 维, 肖江群, 周勇亮 \*

(厦门大学化学化工学院化学系, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 微电极的制作是微流控芯片电化学检测的关键技术. 本文提出 CO<sub>2</sub>激光烧蚀结合化学腐蚀快速制作微流控芯片阵列微电极的方法. 在溅射 Au/Cr 的玻璃基片上涂敷指甲油作牺牲层, 利用 CO<sub>2</sub>激光烧蚀开窗口, 经化学腐蚀后获得阵列电极, 电极宽度为 100 μm. 考察了激光加工参数及牺牲层对电极加工质量的影响, 对由键合封装制作的微流控芯片, 循环伏安及流动注射分析测试表明, 该电极芯片可用于微流控芯片的安培检测.

**关键词:** 微流控芯片; 金电极; CO<sub>2</sub>激光

**中图分类号:** O657. 1; TN4

**文献标识码:** A

近 15 年来, 微流控芯片已在许多领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>. 电化学方法以其易于集成以及检测灵敏度不受电极尺寸限制等优点而受到重视<sup>[3]</sup>.

微电极, 尤其是金属微阵列电极的加工集成是电化学检测微流控芯片的关键技术之一. 目前金属阵列电极的制作多采用结合光刻和化学腐蚀的剥离技术 (Lift-off)<sup>[4]</sup>, 加工精度高, 可制作较复杂微图案, 但需要成套光刻仪器和超净室等高昂成本设备, 且前期工艺比较繁杂耗时. 此外, 人们还发展了化学镀<sup>[5-6]</sup>、手工制作图案<sup>[7]</sup>及光盘电极 (CD trode)<sup>[8-10]</sup>等较简易的微电极加工方法, 这些方法在复杂图案和精细图案的加工能力方面还有待发展. Haefliger 等建立了利用准分子激光加工铝薄膜电极的技术, 但此法不能加工贵金属, 应用范围受到很大限制<sup>[11]</sup>.

本文利用 CO<sub>2</sub>激光灵活快速的微加工能力, 以指甲油为牺牲层, 结合化学腐蚀加工 Au 阵列微电极, 并以键合封装的微流控芯片作循环伏安和流动注射分析表征电极性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和材料

MCO2-50F 型 CO<sub>2</sub>激光打标机 (北京创科源),

输出波长 10.6 μm. AE31EF-NV 落射式显微镜 (中国厦门 Motic). CH 814 双恒电位仪 (美国). NE501 型注射器泵 (美国 New Era Pump Systems Inc.).

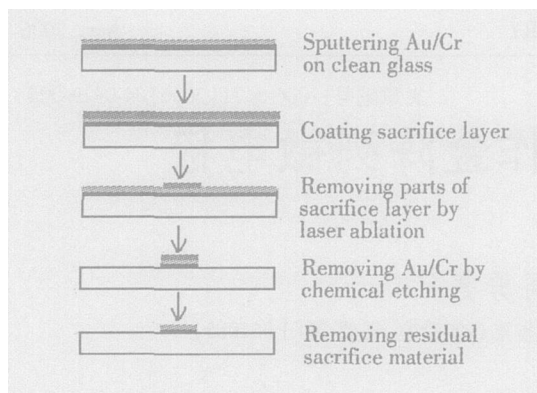
Sylgard 184 PDMS (美国 Dow Corning) 按质量比 10:1 将单体和交联剂混合, 100 °C 加热 1 h 固化; 王水用浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 HCl 按体积比 3:1 混合, 25 °C 左右使用, 使用前现配; 硝酸铈铵洗液: 40 g 硝酸铈铵加 7 mL 醋酸, 加水至 200 mL; 普通市售指甲油. 所用试剂未经说明均为分析纯.

5.0 cm (2 英寸) 白冕玻璃 (长沙韶光铬版有限公司), 依次溅射 20 nm Cr 和 200 nm Au

### 1.2 Au 阵列电极的加工

Au 阵列微电极的制作流程如图 1 所示.

将指甲油均匀涂覆在洁净的溅射 Cr (20 nm) 和 Au (200 nm) 的白冕玻璃表面 (12 mm × 12 mm), 置于空气中 30 ~ 60 min, 使其完全固化. 用 CO<sub>2</sub>激光器在指甲油层烧蚀出窗口, 烧蚀条件为功率 3%, 频率 3 kHz, 激光扫描速率 120 mm · s<sup>-1</sup>, 填充间隔 0.02 mm. 电极图案直接使用激光器配套的软件设计, 复杂图案可使用 AutoCAD 或 Coral Draw 等软件设计.

图 1 CO<sub>2</sub>激光加工金阵列微电极的流程图Fig 1 Procedure for the fabrication of gold electrode array by CO<sub>2</sub> laser

将上述烧蚀后的基片置于蒸馏水中,40%功率超声 5 min,去除烧蚀区域 Au 表面的残余指甲油颗粒,于王水中浸渍 5~20 s 去除外露的 Au;再经 3 次水淋洗后浸于硝酸铈铵洗液中 45 s 去除 Cr,3 次水淋洗并吹干,依次于丙酮、无水乙醇和 3 次水中 80%功率超声 5 min,除去指甲油,得到具有 Au 微阵列电极的玻璃基片。

### 1.3 微流控芯片制作

以 4 mm 厚、面积 10 mm × 8 mm 的平整 PDMS 薄片作盖片,其上经打孔器打孔和 CO<sub>2</sub>激光烧蚀凹槽,烧蚀条件为:功率 5%,频率 3 kHz,激光扫描速率 120 mm · s<sup>-1</sup>,烧蚀 3 次。

将 PDMS 盖片和上述具 Au 微阵列电极的玻璃基片作可逆键合,再用 PDMS 预聚体于其周围涂抹封接、聚合。

在芯片小孔处安置内径为 500 μm 的不锈钢管作为出入口,并用 PDMS 预聚体聚合封接。

### 1.4 电化学分析实验

实验装置如图 2 所示,微流控芯片入口通过硅橡胶管与 1 μL 液相色谱进样阀及注射器泵相连。微阵列电极通过导线与 CHI 电化学工作站相连。选阵列电极中之一组作工作电极,以出口处的不锈钢管作对电极和参比电极,在静止状态下作循环伏安测试,扫描区间 -0.5 V 到 0.3 V,扫速 10 mV · s<sup>-1</sup>;在流动状态下进行安培检测。流动注射分析实验使用的载液(背景电解质溶液)为 0.4 mol · L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>,样品是 50 × 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>,注射器泵流速为 100 μL · min<sup>-1</sup>,检测电位 -0.3 V。

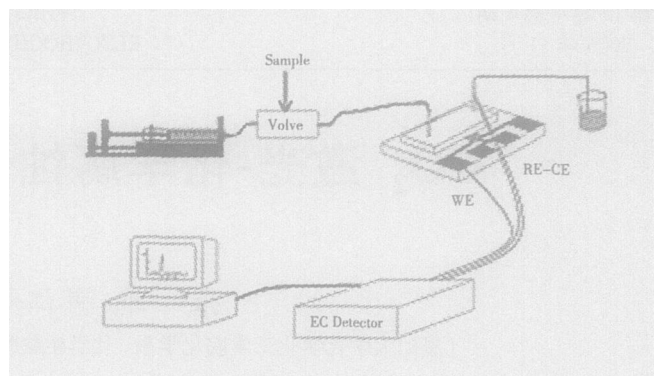


图 2 流动注射实验装置示意

Fig 2 Schematic of the flow injection experiment

## 2 结果与讨论

以指甲油作牺牲层,利用 CO<sub>2</sub>激光烧蚀和化学腐蚀获得的 Au 阵列微电极如图 3 所示,阵列电极中单根电极各处宽度均匀,边缘较为平整,微电极粗糙度约为 ±20 μm。在设计图案中,阵列电极等间距,最终得到的电极间距一致性好,由于激光烧蚀热影响,其实际数值略大于设计值。激光烧蚀区域可以通过软件精确控制,因此,从该电极加工方法可以获得各种形状的电极。

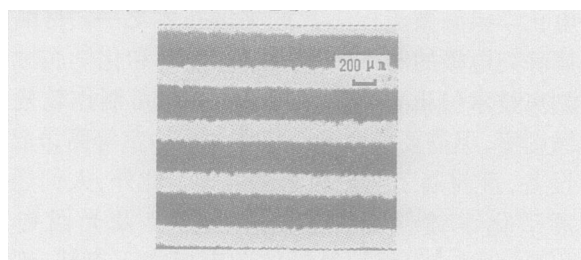


图 3 激光烧蚀得到的阵列电极局部照片(黑色部分为金电极)

Fig 3 Photo of the electrode array obtain by laser ablation (black area refers to the gold electrodes)

### 2.1 牺牲层材料的选择

牺牲层选择须兼顾以下 3 个方面:可利用 CO<sub>2</sub>激光加工精细图案;抵抗化学腐蚀的能力;加工后易被完全去除,对电极不构成污染。

尝试使用 BP212 光刻胶、PMMA、指甲油、松香等材料作牺牲层。结果发现,BP212 光刻胶难由 CO<sub>2</sub>激光加工;PMMA 与金属的结合力差,在王水腐蚀除 Au 的过程中容易造成侧漏钻蚀;松香在 CO<sub>2</sub>激光的热作用下易熔化,使图案扭曲。

指甲油是电化学领域常用的绝缘剂,其成分主

要为硝酸纤维素、树脂、溶剂及某些添加剂,其中溶剂可于固化后基本挥发完全. 硝酸纤维素熔点约 165 ,它与树脂都容易在 CO<sub>2</sub>激光的热作用下除去. 并且指甲油与金属 Au的结合力强,抗王水腐蚀的能力也较强,腐蚀之后也容易借助有机溶剂的溶胀剥离. 因此,指甲油是非常合适的牺牲层材料,并且成本低廉,容易获得.

### 2.2 CO<sub>2</sub>激光加工参数

CO<sub>2</sub>激光主要是依靠热效应对材料烧蚀加工,相关参数主要包括激光功率、扫描速率、烧蚀次数等.

激光功率是 CO<sub>2</sub>激光加工的最主要因素. 合适的功率,能够有效去除窗口上的指甲油而对 Au/Cr薄层毫无损伤. 功率过大时,虽不会直接破坏高熔点的 Au/Cr膜,但由于 Au/Cr膜的导热性能好,其下的玻璃基底因过热而遭到破坏,也会引起 Au/Cr膜损坏.

在激光烧蚀开窗口过程中,牺牲层中的不燃物以及碳化的小颗粒形成“微掩模”,使后续烧蚀和腐蚀不均匀,图案边缘粗糙,窗口处金属去除不完全,有微米级的斑点存在. 在合适的激光功率和扫描速率下,增加烧蚀次数,在一定程度上可减少烧蚀残留物,降低“微掩模”效应的影响. 对一定激光功率,激光扫描速率越大则材料去除速度越慢,需要的烧蚀次数也越多,但过慢的去除速度会影响加工的效率.

经过优化后,本文采用的激光参数为:功率 3%,频率 3kHz,激光扫描速率 120 mm · s<sup>-1</sup>,烧蚀 10~30次.

### 2.3 电极加工精度

本文的电极制作方法主要包括激光在牺牲层上开窗口和化学腐蚀两个过程. 就常规的 IC工艺而言,化学腐蚀结合光刻技术被用来制作亚微米尺度的金属导线,而本文加工的电极宽度为数百微米,因此,化学腐蚀过程对本文电极加工精度没有决定性影响,而激光烧蚀窗口的精度和牺牲层的质量是影响电极加工精度的主要因素.

阵列电极两电极之间的间隔主要取决于激光的光斑大小. 本文使用的 CO<sub>2</sub>激光系统的最小光斑为 100 μm,其能量呈高斯分布,因此激光烧蚀材料得到的截面多呈抛物面,在烧蚀深度较大时呈锥形<sup>[12]</sup>. 对 Au表面的指甲油薄层,烧蚀后的截面可

近似认为是倒置的梯形,上底边长最小约为 100 μm,其下底边长即为两电极之间的间隔. 所以,通过调整焦平面,理论上可以获得小于 100 μm的电极间隔. 考虑到“微掩模”效应的影响,本文制备的电极最小间隔为 300 μm.

电极的最小宽度受限于激光控制的精度. 使用两条相距很近的激光,理论上可以得到较小宽度的电极,但当激光相距很近时,牺牲层厚度由于热影响而减薄,造成缺陷的几率增大,因此实验中加工的最小电极宽度为 100 μm.

牺牲层的质量也是影响电极加工精度的重要因素. 指甲油薄层的不均匀,是造成窗口边缘粗糙的原因之一. 使用成膜性更好,更均匀的牺牲层将有利于提高所加工电极的精度.

### 2.4 应用

为考察本文加工的阵列电极质量和稳定性,将上述含有 Au阵列电极的玻璃基片与 PDMS基片键合封装,并分别在停流和流动注射条件下作循环伏安和安培检测测试. 实验表明,该法制备的微阵列电极可用于微流控芯片的电化学检测.

图 4示出金阵列电极的 CV曲线,其峰电位与使用 Ag/AgCl参比电极得到的峰电位有较大的偏移,背景电流也较大,这可能是使用两电极体系,且以钢针作参比电极不稳定所致.

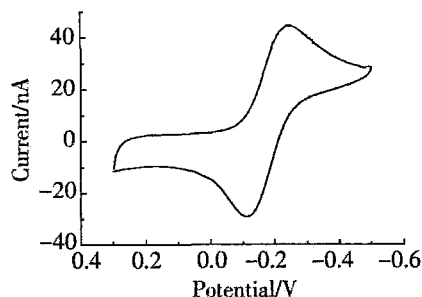


图 4 Au阵列电极在停流状态下的循环伏安曲线  
 Fig 4 Cyclic Voltammograms of a 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution in 0.4 mol/L KNO<sub>3</sub> at 10 mV/s scan rate, with one gold band as working electrode of the microfluidic cell in Fig 2, under stopped-flow condition

图 5为流动注射安培检测曲线,如图可见峰电流稳定性较差,RSD为 4.95%,这与使用钢针为参比电极有较大关系,选用惰性金属等稳定电极为参比电极则可能提高电流稳定性.

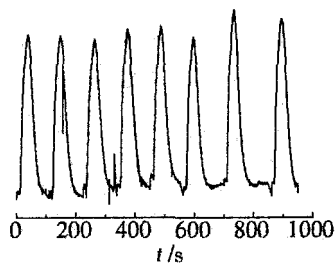


图 5 Au阵列电极安培检测响应曲线

Fig 5 Amperometric response for 1  $\mu\text{L}$  injection of 0.05 mol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution in 0.4 mol/L  $\text{KNO}_3$ , at 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  and -0.3 V applied potential with one electrode band average current:  $29.5 \pm 0.5 \text{ nA}$  (RSD = 4.95%) sampling frequency is about  $30 \text{ h}^{-1}$

### 3 结论与展望

本文提出的使用  $\text{CO}_2$ 激光结合湿法腐蚀的方法可以快速制备阵列微电极,并应用于微流控芯片,其电极加工的最小宽度可达 100  $\mu\text{m}$ . 制备的 Au电极具有良好的电化学性能,可以用于伏安检测和安培检测. 该方法不受芯片基底材料的限制,可以用于多种材料微流控芯片的电极加工. 并且所需设备成本较低,工艺简单耗时少,特别适合于快速多变的微流控芯片研发工作.

### 参考文献 (References):

- [1] Reyes D R, Bissifidis D, Auroux P A, et al Micro total analysis systems 1. Introduction, theory, and technology[J]. Anal Chem., 2002, 74 (12): 2623
- [2] Wang J. Electrochemical detection for microscale analytical systems: a review[J]. Talanta, 2002, 56 (2): 223
- [3] Fang Zhao-lun (方肇伦). Microfluidic Analytical Chip [M]. Beijing: Sciences Press, 2003: 286 ~ 296
- [4] Martin R S, Gawron A J, Lunte S M. Dual-electrode electrochemical detection for poly (dimethylsiloxane)-fabricated capillary electrophoresis microchips [J]. Anal Chem., 2000, 72 (14): 3196
- [5] Hihni A, Luong J H T. Electrochemical detectors prepared by electroless deposition for microfabricated electrophoresis chips[J]. Anal Chem., 2000, 72 (19): 4677.
- [6] Yan J L, Du Y, Liu J F, et al Fabrication of integrated microelectrodes for electrochemical detection on electrophoresis microchip by electroless deposition and micro molding in capillary technique[J]. Anal Chem., 2003, 75 (20): 5406
- [7] Chen Der-chang, Hsu Feng-liu, Zhan Dian-zhen, et al Palladium film decoupler for amperometric detection in electrophoresis chips [J]. Anal Chem., 2001, 73 (4): 758
- [8] Angnes L, Richter E M, Augelli M A, et al Gold electrodes from recordable CDs[J]. Anal Chem., 2000, 72 (21): 5503.
- [9] Daniel D, Gutz I G R. Quick production of gold electrode sets or arrays and of microfluidic flow cells based on heat transfer of laser printed toner masks onto compact discs[J]. Electrochem. Commn., 2003, 5 (9): 782
- [10] Daniel D, Gutz I G R. Microfluidic cells with interdigitated array gold electrodes: Fabrication and electrochemical characterization [J]. Talanta, 2005, 68 (2): 429.
- [11] Haefliger D, Cahill B P, Stemmer A. Rapid prototyping of micro-electrodes on glass and polymers by laser-assisted corrosion of aluminum films in water [J]. Microelectronic Engineering 2003, 67-68: 473
- [12] Cheng Ji-yen, Wei Cheng-wei, Hsu Kai-hsiung, et al Directwrite laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development [J]. Sens Actuators B, 2004, 99: 186

## Fabrication of Gold Electrode Array Based on CO<sub>2</sub> Laser Ablation

ZHANG Wei, XIAO Jiang-qun, ZHOU Yong-liang\*

(*Department of Chemistry and The Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** A rapid process is described to produce single or multiple electrodes of any shape based on CO<sub>2</sub> laser ablation for microfluidic chip. The method is as follow: coating a kind of material as sacrifice layer on a piece of glass with sputtered Cr and Au; designing the needed pattern on a computer; selecting proper parameters and ablating with CO<sub>2</sub> laser; wiping of Au/Cr and sacrifice layer, and obtain electrodes at last. The microfluidic chip was gotten by reversely bonding with a piece of PDMS, and sealing around with PDMS prepolymer. The mask' effect is the main factor that influencing electrode quality. The width of electrodes could be 100 μm. Demonstrated by voltammetry and flow injection amperometric analysis, the microfluidic chip could be used for amperometric detection.

**Key words:** Microfluidic chip, Gold electrode, CO<sub>2</sub> laser