

文章编号 1004-924X(2015)增-0291-06

微流体脉冲惯性喷射技术制备微电极

杨利军¹, 朱 丽^{1*}, 朱晓阳¹, 陆宝春¹, 王洪成², 章维一¹

(1. 南京理工大学 机械工程学院, 江苏 南京 210094;

2. 南京航空航天大学 仿生结构与材料防护研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 基于微流体脉冲惯性喷射技术搭建了微电极的按需喷射制备系统。以纳米银导电墨水为喷射材料, 将其以一定的重叠率按需微喷射到经过洁净处理的盖玻片基底表面上, 形成微电极图形; 然后将制备有微电极图形的玻片置于恒温干燥箱, 以 140℃ 烧结 25 min 后进行固化, 制得微电极。实验研究了微喷嘴内径和驱动电压对液滴直径的影响以及液滴直径和重叠率对微电极图形宽度的影响。最后, 制备了任意图形的微电极, 并对微电极导电性能的均匀性和微电极的稳定性进行了检测。实验结果表明, 采用微流体脉冲惯性喷射技术制备微电极的方法制备过程简单、成本较低、基底不需进行表面处理, 制备的微电极几何尺寸可控, 导电性能均匀, 具有较好的形貌和电阻稳定性。

关键词: 微流体脉冲惯性喷射; 微电极; 盖玻片基底; 任意图形

中图分类号: TP273; TP69 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152313.0291

Fabrication of microelectrodes based on microfluidic pulse inertial jetting technology

YANG Li-jun¹, ZHU Li^{1*}, ZHU Xiao-yang¹, LU Bao-chun¹,

WANG Hong-cheng², ZHANG Wei-yi¹

(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Bio-inspired Structure and Surface Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

* Corresponding author, E-mail: nlgzl@163.com

Abstract: A fabrication system for microelectrodes was set up based on the microfluidic pulse inertial jetting on-demand technology. The conductive ink was used as a jetting material and it was jetted on a cleaned cover glass substrate to form the designed microelectrode pattern in a certain overlap rate. Then the pattern on the cover glass substrate was sintered to form a microelectrode in an oven at 140℃ for 25 min. The influences of the micro-nozzle diameter and driving voltage on the droplet diameter were researched, as well as the influences of droplet diameter and the overlap rate on the width of the microelectrode pattern. Finally, several different microelectrodes with various shapes were fabri-

收稿日期: 2015-04-20; 修订日期: 2015-05-27.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51175268); 江苏省博士后科研基金资助项目(No. 1402006B); 中国博士后科学基金资助项目(No. 2014M551584)

cated. The conductive uniformity and the stability of the microelectrodes were measured. The experimental results indicate that the fabrication of microelectrodes based on the microfluidic pulse inertial jetting on-demand technology has many advantages on the simple fabrication process, lower cost and non-surface treatment. Furthermore, the microelectrodes have several merits such as size controllability, good conductivity uniformity and the stability of morphology and resistance.

Key words: microfluidic pulse inertial jetting; microelectrode; cover glass substrate; various shape

1 引言

自 20 世纪 90 年代微流控芯片诞生以来, 电化学微流控芯片因其可以通过微细加工技术将微电极集成到微流控芯片上, 为微流控芯片的进一步集成化和微型化提供了一种新的思路。电化学微流控芯片具有系统微型化、集成化、灵敏度高、检测方便和消耗低等优点, 在各种复合物的检测与分离^[1]、电化学发光检测^[2]、介电操控^[3]等领域有着广泛应用。微电极的制备是电化学微流控芯片制备的重要组成部分。微电极的制作方法主要有光刻腐蚀法^[4]、化学沉积法^[5]、直接对准法^[6]和微喷打印法^[7-8]等。然而这些方法都存在着一些不足, 光刻腐蚀法需要制备用于光刻的掩膜, 成本较高, 微电极的腐蚀过程中存在着腐蚀一致性不好, 微电极边缘不够均匀等问题。化学沉积法中金属离子溶液利用不充分, 存在一定的浪费等问题。直接对准法需要设计定位槽等外部设备以实现电极和通道的对准, 结构复杂, 集成度较低。

微喷打印技术是一种增材式制造技术, 不仅可以减少工艺步骤、提高生产效率, 还能节约材料, 具有较好的环境兼容性。此外, 还可以通过直接喷射液滴材料制造复杂的三维结构, 具有极大的发展潜力。2012 年, 韩国汉阳大学的 S. H. Lee 等人利用压电式喷墨打印机在具有较好湿润性的 PET 薄膜表面制备了一层银薄膜, 经过干燥和烧结后, 利用脉冲激光器对烧结的区域进行照射, 制得了线宽为 20 μm 的微电极。2014 年, 美国德雷赛尔大学的 Y Kim 等采用压电式喷墨打印机在 PDMS 基底表面制备了尺寸为 40~90 μm 的微电极, 并从液滴间距、烧结温度和时间、基底和喷嘴温度等方面对微电极的性能进行了研究。然而, 这些方法需要对基底表面进行亲水或疏水处理, 制备过程中需使用商用喷墨打印机和脉冲激光器, 设备价格昂贵, 制备成本较高。

为了解决以上问题, 本文提出一种基于微流体脉冲惯性喷射^[9-10]技术制备微电极的方法。首先, 对盖玻片基底进行洁净处理, 然后将纳米银导电墨水按需微喷射到洁净的盖玻片基底表面上, 形成微电极图形。最后将制备有微电极图形的盖玻片基底置于恒温真空干燥箱内进行烧结, 即可得到固化成型后的微电极。

2 材料和方法

2.1 实验材料

实验材料包括: 纳米银导电墨水, 型号为 JET-600C, 其银含量为 15% (质量分数), 黏度值为 12 cps, 昆山海斯电子有限公司; 浓硫酸、丙酮, 上海凌峰化学试剂有限公司; 盖玻片, 盐城汇达医疗器械有限公司; 硼硅酸盐玻璃毛细管 (1.0 mm \times 0.6 mm \times 100 mm), 北京正天易科贸有限公司。

2.2 实验系统

基于微流体脉冲惯性喷射技术的微电极制备系统如图 1 所示, 系统由计算机、控制电路、功率放大器、压电致动器 (德国 PI 公司, P-844.10 型压电陶瓷)、微喷嘴、X-Y-Z 工作台及其电机驱动器和数码显微镜等构成。其中, 微喷嘴是微电极制备系统的核心器件, 由硼硅酸盐玻璃毛细管经拉针仪 (P-2000, 美国 Sutter 公司) 控制和锻针仪 (MF-900, 日本 Narishige 公司) 锻制得到^[11]。通过设置微电极的图形、改变压电驱动-控制系统的控制参数 (驱动波形^[12]、驱动电压幅值和频率) 及 X-Y-Z 工作台的运动参数, 使微喷嘴内的导电墨水在压电致动器作用下获得足够大的脉冲惯性力并克服液体黏性力, 从而以液滴的形式从微喷嘴内按需喷射出来, 并在盖玻片基底表面形成计算机内设计好的微电极图形。

2.3 微电极的制备实验

液滴以一定的重叠率在基底表面连接成线是

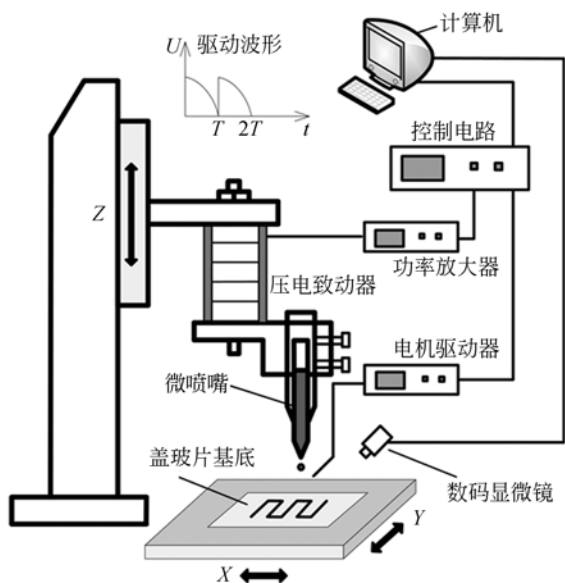


图 1 微电极制备系统图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment system for fabrication of microelectrodes

微电极图形制备的基本原理,液滴的重叠率是液滴连接成线的重要参数。如图 2 所示,液滴重叠率 k 是指相邻两个液滴间重叠部分的宽度 l 和液滴直径 D 的比值,其计算公式为:

$$k = \frac{l}{D} \times 100\%, \quad (1)$$

其中: D 为指液滴的直径, l 为液滴间重叠区域的宽度。

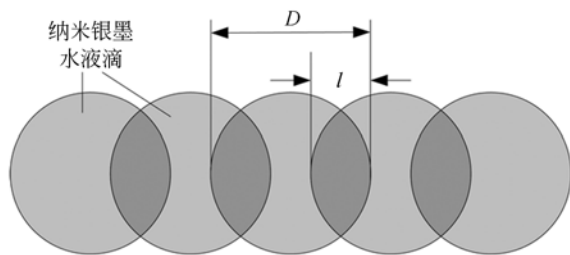


图 2 液滴重叠率示意图

Fig. 2 Schematic diagram of droplet overlap

微电极的制备过程如图 3 所示,主要分为盖玻片基底的洁净处理、微电极的微喷射成型和微电极的烧结固化。首先要对盖玻片基底进行洁净处理,将盖玻片放入烧杯中,倒入适量的浓硫酸,放在加热炉中加热 10 min,取出后冷却 10 min,用去离子水冲洗干净。用棉球擦干后放入含有丙酮的烧杯中,置于超声清洗仪中震荡 10 min,取

出后用去离子水冲洗干净并将表面水分吹干。然后设置微电极制备系统的参数及液滴的重叠率,将纳米银导电墨水按需微喷射到盖玻片基底表面,形成微电极图形。最后将制备有微电极图形的盖玻片置于恒温真空干燥箱内以 140℃ 烧结 25 min 进行固化,制得微电极。

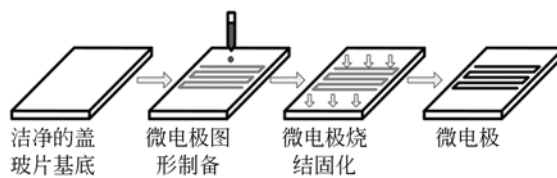


图 3 微电极制备过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of microelectrode fabrication process

3 结果与讨论

3.1 微液滴阵列

为了制得尺寸可控、导电性较高的微电极,首先需要获得稳定的液滴微喷射系统,避免液滴产生的过程中形成卫星液滴或喷射不均匀等现象。因此,系统的驱动波形选择有利于微喷射的陡升缓降波形,驱动频率设定为 2 Hz^[13]。

图 4 所示为盖玻片基底表面的纳米银液滴阵列显微照片,液滴的平均直径为 150 μm,微液滴阵列具有较好的一致性,表明微电极的制备系统微喷射性能稳定,喷射量精确,微液滴的一致性较高。通过改变系统的控制参数(如驱动电压幅值 U 、微喷嘴出口内径 d 等)可以制得不同直径的微

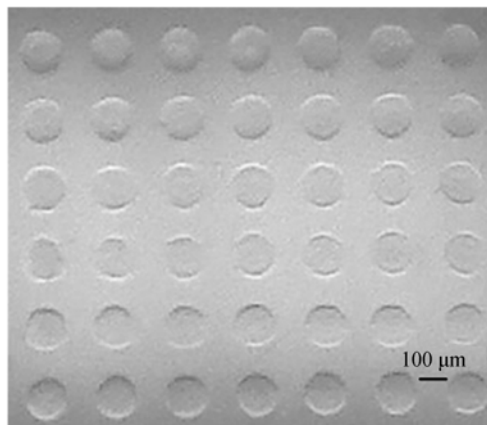


图 4 纳米银液滴阵列显微照片

Fig. 4 Micrograph of conductive ink droplets

液滴阵列,控制参数对微液滴阵列直径的影响规律如图 5 所示。

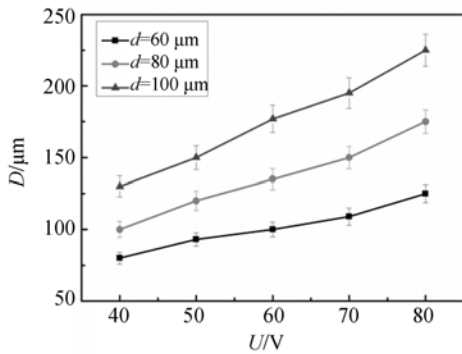


图 5 微喷嘴内径与驱动电压对液滴直径的影响
Fig. 5 Variation of driving voltage and micro-nozzle diameter with droplet diameter

3.2 微电极的制备

在获得稳定的微喷射参数条件下进行了微电极的制备。由于实验中使用的盖玻片基底表面具有一致性较高的疏松多孔结构,纳米银墨水液滴在洁净的盖玻片基底表面可以较好地连接成线,避免了大多数微电极制备过程中需要对基底表面进行亲水或者疏水处理的复杂步骤。

图 6(a)所示为 $D=150 \mu\text{m}$ 、 $k=50\%$ 时,盖玻片基底表面形成的纳米银液线显微照片,线宽 W 约为 $200 \mu\text{m}$ 。将制备完成的微电极置于恒温真空干燥箱内以 140°C 烧结 25 min,得到烧结后的微电极,图 6(b)所示为纳米银液线烧结后形成的微电极显微照片。纳米银液线经过烧结后得到的微电极图形具有较好地一致性,表明恒温真空干燥系统对微电极图形的烧结固化具有较好的一致性

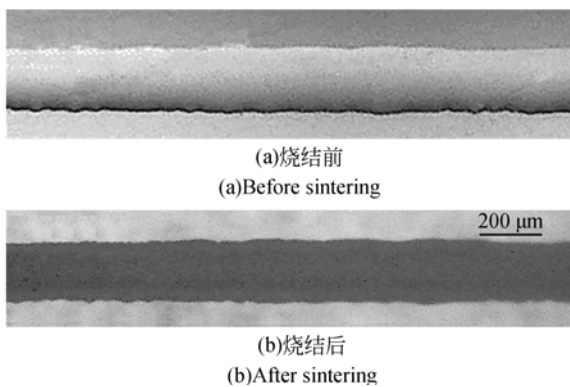


图 6 纳米银液线烧结前后的显微照片
Fig. 6 Micrograph of the nano silver liquid line before and after sintering

性和稳定性。

通过改变系统的制备参数(如液滴直径 D 、液滴重叠率 k 等),可以制得不同宽度的微电极,图 7 所示为盖玻片基底表面微电极的宽度与液滴直径和液滴重叠率的关系曲线。从图中可以看出,微电极的宽度变化为 $110 \sim 320 \mu\text{m}$,且微电极的宽度由液滴直径和液滴重叠率控制,当液滴的直径和重叠率增大时,微电极的线宽也随之增大。

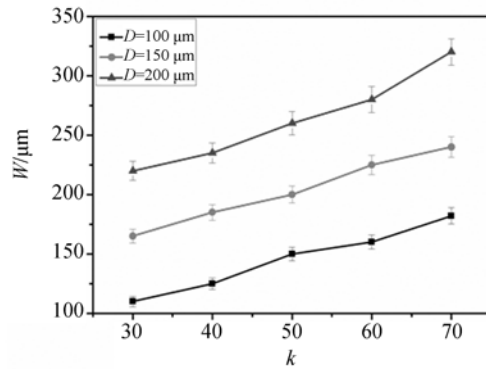


图 7 液滴直径与重叠率对微电极宽度的影响
Fig. 7 Variation of droplet diameter and overlap with the width of microelectrodes

目前绝大多数电化学微流控芯片是通过将制备有微电极的芯片和制备有微流道的芯片通过键合工艺合成的,因此,微电极的结构与形状需要依据微流道进行设计。如图 8 所示,实验制备了几

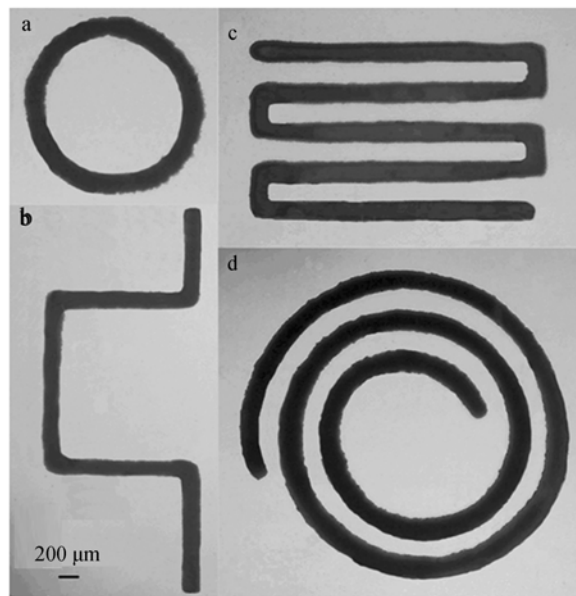


图 8 不同形状的微电极显微照片
Fig. 8 Micrograph of different microelectrodes with various shapes

种包括圆形、弯折型、渐开型等多种不同形状的微电极。实验结果表明,基于微流体脉冲惯性喷射技术的微电极制备方法具有方法简单、易于制备任意形状的微电极图形,且制备的图形几何尺寸均匀,能够为电化学微流控芯片领域的微电极制备提供一种较为简单便捷的制备方法。

3.3 微电极的性能检测

微电极导电性能的均匀性和微电极的稳定性对其在电化学领域的应用有着重要影响,分别对微电极进行了导电性能的均匀性和稳定性的实验研究。如图 9 所示,选取了不同制备参数条件下制得的 4 个微电极样品,对其阻值进行线性方向的测量。结果表明基于微流体脉冲惯性喷射技术制备的微电极具有均匀的导电性能,其阻值 R 随长度 L 几乎线性增加。

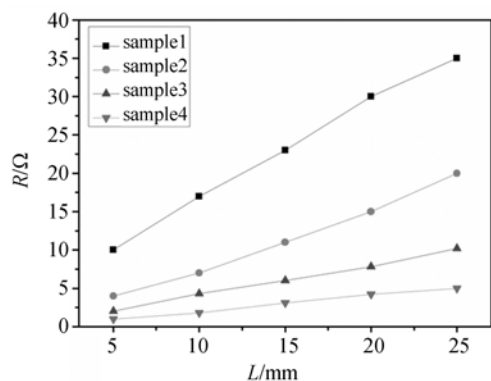


图 9 微电极导电性能的均匀性分析

Fig. 9 Analysis of microelectrode conductivity uniformity

在微电极的稳定性实验中,分别将制备有弯折形微电极的盖玻片置于去离子水和浓度为 5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中,放置 24 h,取出后干燥,观察微电极的图形形貌,并对其阻值进行测量。结果表明,微电极图形形貌几乎没有变化,微电极的阻值分别增加了 2% 和 4%,这说明微电极在去离子水和电解质溶液中具有较好的形貌稳定性和导电性能的稳定性。

4 结 论

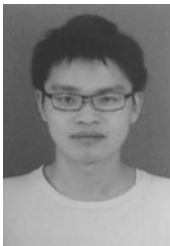
基于微流体脉冲惯性喷射技术搭建了微电极的按需微喷射制备系统,可以稳定的将纳米银导电墨水微喷射到洁净处理的盖玻片基底表面上,形成设计好的微电极图形。然后将制备有微电极图形的盖玻片置于恒温干燥箱内以 140℃ 烧结 25 min 进行固化,制得微电极。盖玻片基底表面分布着有利于液滴连接成线的一致性较高的疏松多孔结构,避免了基底需要进行表面处理的复杂工艺。通过改变液滴直径和液滴重叠率,制得了线宽为 110~320 μm 的微电极。进行了几种包括圆形、弯折型、渐开型等任意图形的微电极制备,并对微电极导电性能的均匀性和微电极的稳定性进行了检测。实验结果表明,基于微流体脉冲惯性喷射的微电极制备方法具有制作过程简单、成本低廉,制备的微电极几何尺寸可控,导电性能均匀,并且具有较高的形貌稳定性和电阻稳定性。

参考文献:

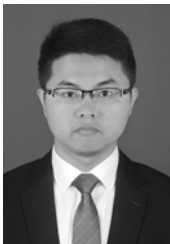
- [2] WANG J, PUMERA M, CHATRATHI M P, *et al.*. Single-channel microchip for fast screening and detailed identification of nitroaromatic explosives or organophosphate nerve agents [J]. *Analytical chemistry*, 2002, 74(5): 1187-1192.
- [3] GE L, YAN J, SONG X, *et al.*. Three-dimensional paper-based electrochemiluminescence immunodevice for multiplexed measurement of biomarkers and point-of-care testing [J]. *Biomaterials*, 2012, 33(4): 1024-1031.
- [4] HARRELL C C, CHOI Y, HORNE L P, *et al.*. Resistive-pulse DNA detection with a conical nanopore sensor [J]. *Langmuir*, 2006, 22(25): 10837-10843.
- [5] 罗怡,刘冲,刘军山,等. 集成 Pt 电极电化学微流控芯片制作工艺研究[J]. *中国机械工程*, 2005, 16(4): 94-95.
- LUO Y, LIU CH, LIU J SH, *et al.*. Fabrication of electrochemical microfluidic chip integrated Pt microelectrode [J]. *China Mechanical Engineering*, 2005, 16(4): 94-95. (in Chinese)
- [6] ZHANG Q, XU J J, LIU Y, *et al.*. In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems [J]. *Lab on a Chip*, 2008, 8: 352-357.
- [7] 陈志锋,高云华,李成武,等. 塑料芯片毛细管电泳

- 电化学检测系统及其性能评价[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(12): 2253-2255.
- CHEN Z F, GAO Y H, LI C W, *et al.*. Configuration and property evaluation of a novel plastic capillary electrophoresis microchip with electrochemical detection System [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2004, 25(12): 2253-2255. (in Chinese)
- [8] LEE S H, LEE D J, LEE C K, *et al.*. Direct fabrication of microelectrodes on a polymer substrate using selective ultrashort pulsed laser ablation of inkjet-printed Ag lines [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2012, 209(11): 2142-2146.
- [9] KIM Y, REN X, KIM J W, *et al.*. Direct inkjet printing of micro-scale silver electrodes on polydimethylsiloxane (PDMS) microchip [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, 24(11): 115010.
- [10] 章维一, 侯丽雅. 微流体数字化的科学与技术问题(I): 概念、方法和效果 [J]. 科技导报, 2005, 23(8): 4-9.
- ZHANG W Y, HOU L Y, Scientific and technological problems of digitalization of microfluids (Part I): concepts, methods and results [J]. *Science & Technology Review*, 2005, 23(8): 4-9. (in Chinese)
- [11] 章维一, 侯丽雅. 微流体数字化的科学与技术问题(II): 物质数字化及物质能量信息统一数字化概念研究 [J]. 科技导报, 2006, 24(3): 41-47.
- ZHANG W Y, HOU L Y, Scientific and technological problems of digitalization of microfluids (Part II): Conceptual study of digitalization of matter-energy-information [J]. *Science & Technology Review*, 2006, 24(3): 41-47. (in Chinese)
- [12] 杨眉, 朱丽, 侯丽雅, 等. 数字化微喷射用玻璃基组合微喷嘴设计及应用 [J]. 光学精密工程, 2012, 20(7): 1580-1586.
- YANG M, ZHU L, HOU L Y, *et al.*. Design and experiment of vitreous combined micronozzles used in digital micro injection [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(7): 1580-1586. (in Chinese)
- [13] 王洪成, 侯丽雅, 章维一, 等. 驱动电压波形修圆对微流体脉冲惯性力和驱动效果的影响 [J]. 光学精密工程, 2012, 20(10): 2251-2259.
- WANG H CH, HOU L Y, ZHANG W Y, *et al.*. Influence of rounded driving voltage waves on micro-fluidic pulse inertial force and driving effects [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(10): 2251-2259. (in Chinese)
- [14] 朱晓阳, 侯丽雅, 郑悦, 等. 微流体数字化技术制备聚合物微透镜阵列 [J]. 光学精密工程, 2014, 22(2): 360-368.
- ZHU X Y, HOU L Y, ZHENG Y, *et al.*. Fabrication of polymer micro-lens array by micro-fluid digitalization [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(2): 360-368. (in Chinese)

作者简介:



杨利军(1989—),男,江苏金坛人,博士研究生,2012年与南京理工大学获得学士学位。主要从事微流体-驱动控制技术及其应用、微机电、微流控芯片等方面的研究。E-mail: fulisayang@163.com



朱晓阳(1988—),男,山东临沂人,博士研究生,2010年于烟台大学获得学士学位,主要从事微流体驱动-控制技术及其应用、机械制造及自动化、微光学器件制作等方面的研究。E-mail: zhuxy1026@163.com

导师简介:



陆宝春(1965—),男,江苏南通人,博士,教授,博士生导师,2002年于南京理工大学获得博士学位。主要从事制造装备自动化与智能化、制造系统的集成控制与智能控制、光机电一体化等方面的研究。



朱丽(1977—),女,江苏扬州人,副研究员,2003年、2009年于南京理工大学分别获得硕士、博士学位。主要从事微系统与纳米系统、微流体数字化技术等方面的研究。E-mail: nlglz@163.com