

神经刺激/记录 fMEA 的高性能 3D 结构铂纳米镀层的研究

黄兆岭^{1,2}, 曾 齐², 李婉莹², 黄金奖², 秦水介¹, 吴天准²

(1. 贵州大学 机械工程学院, 贵州 贵阳 550025)

(2. 中国科学院 深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518000)

摘 要: 为确保柔性神经电极长期植入的安全和有效刺激/记录, 针对柔性微电极阵列 (fMEA) 特定的植入环境, 其设计和制造工艺应满足生物相容性、高分辨率、柔性和低阻抗等要求。本研究使用柔性聚酰亚胺 (PI) 基体提出了一种 fMEA 加工方法, 并探索了多种三维 (3D) 结构铂金属涂层的体外性能表现。与未修饰的裸铂金属电极表面相比, 3D 微结构涂层在 1 kHz 频率下的阻抗最大下降了 94.77%, 达到了 0.824 k Ω , 突破了 1 k Ω 的极限。而新颖的垒晶状结构涂层电极相比于其他结构电极的阴极电荷存储容量 (CSCc) 最大可提高 6.67 倍, 达到 13.47 mC \cdot cm⁻²。安全电荷注入能力 (CIC) 与 Pt gray 修饰电极相比提高 19.6 倍, 达到了 2.53 mC \cdot cm⁻²。因此, 这种 fMEA 的微纳加工方法将极大地提高神经刺激/记录的分辨率和精度, 为生物医学植入器件的应用提供广阔的应用前景。

关键词: 柔性微电极阵列; 3D 纳米涂层; 神经刺激/记录; 阻抗特性; 垒晶状形貌

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3536-08

神经刺激/记录微电极阵列旨在通过电刺激组织细胞 (神经节、双极细胞等) 来恢复受损的神经功能, 这有利于人体疾病的康复以及人工假体等遗传性和后天疾病的治疗 (如人工视网膜色素变性 (RP) 或年龄相关性黄斑变性^[1])。因此, 植入式刺激微电极已被一些研究小组广泛研究和开发^[2-4]。为保证植入的安全性和长期性, 它必须满足一些非常严格的要求, 如微型化的几何结构、生物相容性和良好的电化学性能^[5,6]。

Lee 等^[7]提出了一种新的微电极阵列 (MEA) 制造工艺, 该 MEA 电极与金属纳米线场效应晶体管开关集成, 显著降低了布线复杂度。他们还研究了具有三维箭头形状刺激单元的高密度 MEA, 具有更大的有效表面积和更低的界面阻抗, 其界面阻抗低至 212 k Ω ^[8]。然而, 制备过程都必须使用化学气相沉积 (CVD)、深反应离子刻蚀 (DRIE) 和化学机械抛光 (CMP) 等复杂仪器, 而且其制造的植入式器件在神经刺激效率和可靠性方面仍有待提高。

近年来, 能够对神经网络进行精确刺激/记录的更小、更复杂的微电极阵列越来越引起人们的研究兴趣, 这就要求电极的几何面积急剧减小^[9-11]。为了精确地进行神经刺激或记录, 高阴极电荷储存容量 (CSCc)、低阻抗和安全电荷注入能力 (CIC) 以及生物相容性被认

为是降低功耗和确保神经信号安全有效的关键。然而, 电极尺寸的减小对安全的刺激/记录是一个威胁。在裸露的神经微电极上涂上多孔的粗糙导电涂层是提高有效比表面积的重要途径之一, 如电沉积铂黑 (Pt black)、铂灰 (Pt gray)、氧化铱 (IrO_x)、导电聚合物^[12-14]。作为替代方案, 尽管 Pt gray 具有优良的机械强度, 但它的高阻抗 (7.6 k Ω)^[15] 和低电荷存储容量 (CSCc=5.3 mC \cdot cm⁻²)^[16] 仍然是不可取的。IrO_x 和聚 3,4- 乙烯-二氧基噻吩 (PEDOT) 因其低阻抗、较高 CSCc 和电荷注入能力而成为电刺激的研究热点^[17,18]。然而, 其在水中的溶解度和长期稳定性均不理想。而且其机械稳定性差, 电刺激循环后与金属的结合力减弱, 限制了其进一步应用^[19]。

本研究针对以往电极制造工艺的不足, 提出了基于聚酰亚胺 (PI) 为基底的柔性电极阵列 (fMEA) 的加工方案, 并以氯铂酸 (H₄PtCl₆) 为单一电解液, 甲酸 (HCOOH) 为金属还原剂。由于 HCOOH 在氧化还原反应过程中可分解为 H₂O 和 CO₂, 完全避免了 fMEA 电镀过程中引入新元素。实验分别研究了不同电镀电位和还原剂浓度对电极刺激点阻抗以及电荷存储容量等性能的影响。实验结果表明, 在高电位电镀以及低还原剂浓度的情况下, 可获得相对其他铂纳米结构性能更好的垒晶状微结构, 其表现出巨大的比表面积、低阻抗以及优良的稳定性等,

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 国家重点研究开发项目 (2016YFC010324); 国家自然科学基金 (61741505); 深圳科技研究计划 (JCYJ201708)

作者简介: 黄兆岭, 男, 1991 年生, 博士生, 贵州大学机械工程学院, 贵州 贵阳 550025, 电话: 0851-83627516, E-mail: zl.huang@siat.ac.cn

为神经刺激/记录 fMEA 提供了一种优良的加工方案和表面修饰金属结构的新工艺。

1 实验

1.1 材料

聚酰亚胺 (PI 2611) 购买于美国杜邦公司; 硅晶圆 (直径 101.6 mm, 82050) 购买于苏州材料科学技术研究所有限公司; 丙酮 (C₃H₆O, 分析纯) 和无水乙醇 (C₂H₅OH, 分析纯) 购买于国药集团化学研究所代理有限公司; 氯铂酸 (H₄PtCl₆·6 H₂O)、甲酸 (HCOOH) 溶液以及氢氧化钠 (NaOH) 粉末购买于阿拉丁 (中国) 有限责任公司; 氧气购自广东省深圳市洪洲工业气体有限公司; 氮气通过制氮机机理自行制备; AZ 5214 光刻胶购买于美国 NOA 系列; AZ 系列光刻胶显影剂 AZ 300MIF (已稀释至正确浓度), 购自默克电子材料 (苏州) 有限公司; 所有实验均采用 18.2 MΩ 的去离子水 (DI)。

1.2 电极的设计和制造

电极设计主要考虑柔性电极在植入部位的尺寸, 本研究主要通过设计 10 通道电极提供一种 fMEA 优化制造涂层的工艺方法。当前的 fMEA 既要求微电极的有效刺激区域必须小 (微米级), 也要求刺激位点和生物组织

之间的界面阻抗较低。按照公式 (1) 和公式 (2) 表达相关的阻抗和相位^[20]:

$$Z = \frac{R_t + R_s + R_s \omega^2 C_d^2 R_t^2 - j \omega C_d R_t^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_t^2} \quad (1)$$

$$\theta = -\arctan \frac{\omega C_d R_t^2}{R_t + R_s + R_s \omega^2 C_d^2 R_t^2} \quad (2)$$

其中, C_d 为界面电容, R_t 为电荷传输电阻, R_s 表示溶液电阻, ω 是角频率 (rad/s)。为了计算更加方便, 采用简化之后的阻抗计算公式 (3) 所示^[21]:

$$Z = \frac{1}{A} \frac{r^2}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 r^2}} \quad (3)$$

其中 A 表示刺激点面积, C 和 r 表示单位面积的电容和阻抗。

从上述阻抗简化公式中可以得出, 涂层的界面阻抗跟工作电极的表面积存在反比关系, 表面积越小, 界面阻抗越高, 双电层电容越大, 因此交流阻抗值越大。阻抗总体随电极表面积的增加而减小。

图 1a 为 10 通道 fMEA 电极的结构设计示意图。本方案主要是在设计过程中使用 2 个阵列结构掩模版位点制造半径为 100 μm 的微电极刺激位点, 电极的路径宽度为 10 μm。每根微电极的中心距为 500 μm, 采用双金

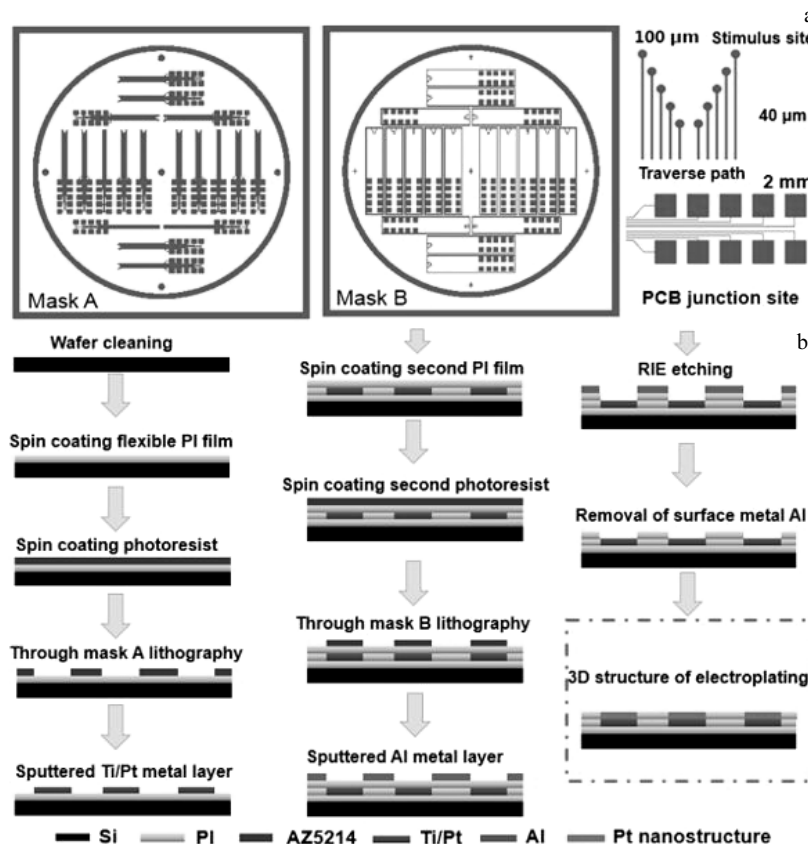


图 1 10 通道柔性微电极阵列 (fMEA) 的结构设计以及 fMEA 的制造过程

Fig.1 Structural design diagram of 10-channel fMEA (a) and the fabrication process of microelectrode array (b)

属层结构将 fMEA 的总宽度限制在 10 mm 以内^[22]。

图 1b 显示了 10 通道 fMEA 的整体制造工艺过程。该工艺以 6 μm 厚的高分子聚合物 PI 为柔性基体, PI 2611 为特种涂层系统中一种具有良好的生物相容性、柔韧性和机械强度的基底材料^[23]。PI 可以旋涂在通过无水乙醇、丙酮、DI 水清洗过的硅片上并在 350 °C 下固化。使用氧等离子体(Samco RIE-10NR, 日本)处理柔性高分子层表面, 使其表面富集大量羟基并亲水处理。在柔性基底层表面旋涂 AZ 5214 光刻胶, 采用 3000 r/min 转速形成厚度大概为 1.7 μm 的光刻胶。然后采用标准光刻工艺 (EVG 610, 奥地利) 对微电极结构和金属迹线进行图案化。采用氧等离子体对试样进行硬烘烤后的粗化处理, 以增强聚合物基体与金属之间的结合力。接着, 在样品上用磁控溅射的方法(SKY Technology Development, 中国)得到 180 nm 厚的铂 (Pt) 和 20 nm 厚的钛 (Ti) 导电层。然后将样品浸泡在丙酮试剂中, 将不需要的金属选择性地提高, 形成第 1 层金属图案。重复以上方法旋涂一层 2 μm 厚的第 2 层高分子聚合物层 PI, 使 2 个金属层绝缘。然后, 以铝金属涂层作为柔性基底层的保护层, 用反应离子方法 (RIE) 刻蚀样品 2 次, 露出电极刺激位点。移除铝金属涂层掩模后, 如图 2 所示, 从晶圆阵列电极中释放出刺激位点, 使用 DI 水清洗, 氮气吹干留待实验备用。

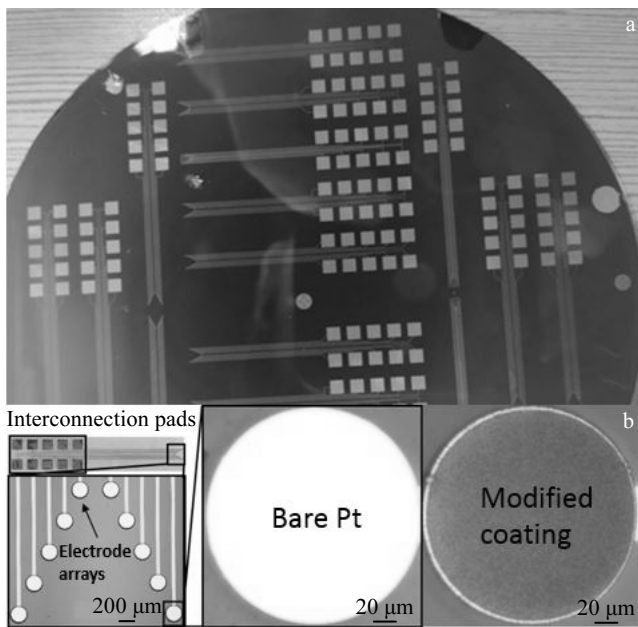


图 2 10 通道柔性电极释放之后的成型结构以及 fMEA 电镀的局部微观图

Fig.2 Physical figure after the release of 10-channel electrode (a) and the local micrograph of fMEA electroplating (b)

1.3 电沉积铂纳米微结构

采用 Gamry-Reference 600 电化学工作站, 使用三电极体系电镀, 通过控制还原电位的大小和 HCOOH 还原剂的浓度制备了不同表面形貌的纳米结构。实验以 fMEA 作为工作电极, 分别以 Pt 片 (1 cm×1 cm) 和 Ag/AgCl 电极作为辅助电极和参比电极。电镀之前, 在丙酮溶液中仔细清洁微电极阵列表面, 并在 0.05 mmol/L H₂SO₄ 溶液中通过 10 次循环伏安扫描(从-0.2 V 至 1.2 V vs. Ag/AgCl, 扫描速度为 250 mV/s) 对其进行恒氮气吹扫电化学处理^[24]。

在室温下配制浓度为 20 g/L 的氯铂酸酸性溶液, pH 为 2.4。在室温 (23±2 °C) 环境下, 在 Pt 基底表面恒电位电镀铂纳米结构, 持续 1200 s。具体实验过程中的参数如表 1 所示。按照表 1 参数配比方案进行电镀, 比较了不同工艺下 4 种不同纳米结构涂层。

1.4 体外电化学性能表征

在磷酸盐缓冲液 (PBS, pH=7.4) 中, 室温下获得了电化学阻抗谱 (EIS)。所有阻抗谱都是采用 10 mV 振幅的交流信号在 100 kHz 至 1 Hz 的频率范围内测量的。在扫描速度为 50 mV/s 时, 用循环伏安法 (CV) 测定了电极的电荷存储容量 (CSCc), 其电位范围为-0.6 V 至 0.8 V (vs. Ag/AgCl)。

通过脉冲电流刺激微电极的电位瞬态响应来确定安全电荷注入极限 (Q_{inj})。简单地说, 用神经刺激器 (PENS 0410, Greentek, 中国) 在修饰微电极和 Pt 对电极之间产生了一个脉冲宽度为 50 Hz、脉冲时间为 100 s 的对称双相电流脉冲。用数字示波器 (PENS 0410, Greentek, 中国) 测试了微电极涂层界面与 Ag/AgCl 参比电极之间的电极电位漂移。最大 CIC 值是在减去欧姆压降 (“IR 压降”) 后, 通过不断增加脉冲的电流振幅, 直到电位偏移达到 “水窗” 的任一侧而获得^[25]。

在上述所有研究中, 所报告的数据是每个实验条件下至少 3 个样本的平均值。并用扫描电镜 (ZEISS SIGMA 500) 和原子力显微镜 (AFM, CPSM-5500) 对制备的样品进行表面形貌和粗糙度分析。

2 结果与讨论

2.1 电镀表面形貌

如图 3a 所示, 可以看出, 未修饰的钛/铂金属的表界面分辨率十分清晰。而电镀修饰后的图 3b 表界面形貌相对而言更加粗糙。图 3c 未修饰电极表面粗糙度 (RMS) 的变化只有 3.62 nm 左右, 表明涂层表面相当平整。这主要是由于采用磁控溅射工艺所形成的金属涂层会按照有序的原子排列并累积而形成薄膜。而图 3d 显示, AFM 接触模式测试下的涂层 RMS 达到了 82.35 nm, 电镀形

成的金属涂层结构表面粗糙度相对扩大了近 23 倍。通过 Watershed 模型算法得到^[26]，表面粗糙度与涂层表面积为正比例关系，从而可在涂层表面电镀特殊金属纳米结构，增加其表面积，减小刺激/记录柔性电极的界面阻抗。

2.2 还原剂浓度对镀层形貌的影响

如图 4a 所示的是在 pH=2.4，甲酸浓度为 0，恒电位为 -0.3 V 时得到的球形纳米铂结构 SEM 图。从图可以看出，在恒电位未超过电镀水窗电位时，球形纳米结构随着电镀时间的增加，会缓慢沉积聚合在刺激位点形成球状纳米铂结构 (Pt SP)^[25]。这种球体结构虽然能够在一定程度上增加电极表面积，但是由于电镀过程中球状结构相互聚合，形成的球状结构镀层的表面积反而并未增加。本实验同时也研究了在恒电位下，还原剂浓度的增加对镀层表面形貌造成的变化。如图 4b 所示，是在 pH=1.8，甲酸浓度为 10 mmol/L 时，在恒电位为 -0.3 V 下得到的表面花瓣状纳米铂结构 (Pt PE)。从图可知，HCOOH 浓度的增加，改变了溶液中的电位差，同时还

原剂对电镀溶液中的铂离子具有还原作用，球状结构逐渐演化成花瓣状纳米结构。如图 4c 和 4d 所示，这种花瓣状涂层相比球状结构而言，具有更高的三维效果，其 RMS 扩大了接近 5 倍。但由于其涂层纵宽比相对比较小，导致其最终涂层的表面积增加较小。

2.3 电位高低引起的涂层表面积的变化

为了进一步探究电位大小对涂层沉积过程中金属表面纳米结构的影响，主要在水的电解窗口内，通过改变电位大小研究涂层纳米结构的变化规律。图 5a 所示的是在 pH=2.1，甲酸浓度为 5 mmol/L 时，在电位为 -0.6 V 下得到的表面柱状纳米铂结构 (Pt CO) 以及图 5b 是在 -0.8 V 时得到垒晶状纳米铂结构 (Pt BA)。从图中可以看出，在电位大小处于低档时 (水窗电位范围内)，柱状结构相对于球形结构或者花瓣状结构而言，有了一定的趋向性。虽然可以在一定程度上增加电极刺激位点的表面积，但其结构仍然存在天然的限制性。如图 5c 和 5d，垒晶状纳米结构相比较柱状结构而言，形成的多球形三

表 1 不同电极涂层的电镀实验参数

Table 1 Electrodeposition experimental parameters of different electrode coatings

Electrodeposition potential/ V vs. Ag/AgCl	H ₄ PtCl ₆ concentration/ g·L ⁻¹	HCOOH concentration/ mmol·L ⁻¹	Time/s	Temperature /°C
-0.3	20	0	1200	23±2
-0.3	20	10	1200	23±2
-0.6	20	5	1200	23±2
-0.8	20	5	1200	23±2

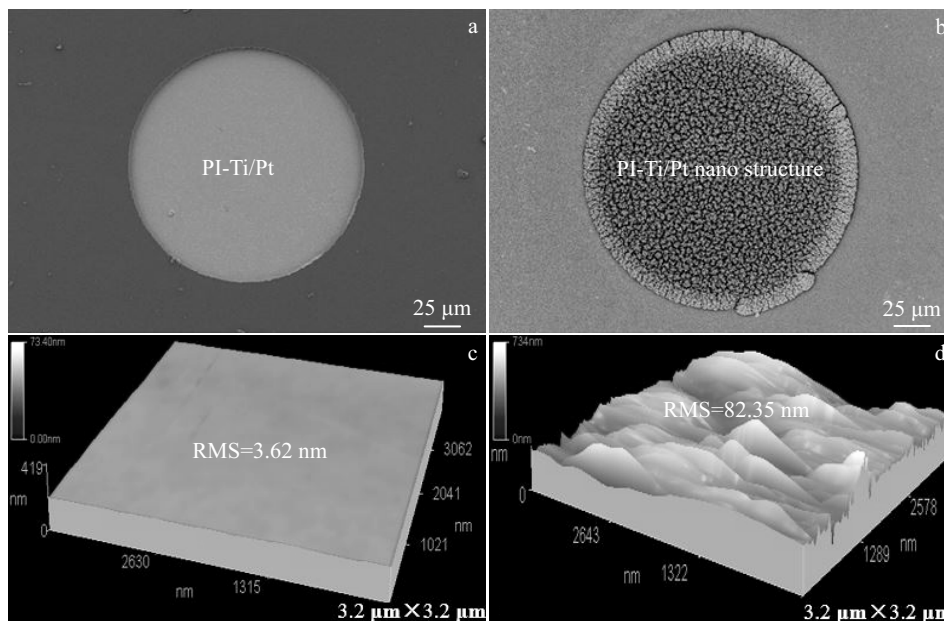


图 3 电镀前后的电极刺激位点 SEM 形貌图；电镀修饰前后表面 3D 形貌和表面粗糙度的变化

Fig.3 SEM morphologies of stimulation sites before (a) and after (b) electroplating; the changes of 3D morphology and surface roughness before (c) and after (d) electroplating

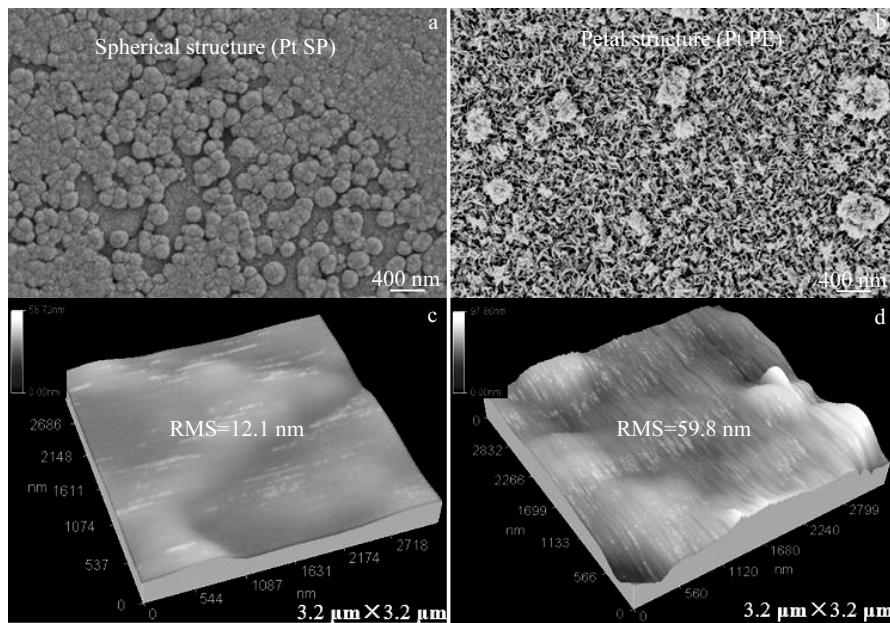


图 4 甲酸浓度从 0 到 10 mmol/L 出现的 2 种不同类型的表面形貌；对应的表面 3D 形貌和表面粗糙度的变化
 Fig.4 Two different types of surface morphologies with tetracarboxylic acid concentration ranging from 0 mmol/L (a) to 10 mmol/L (b); the corresponding changes of 3D morphology and surface roughness (c, d)

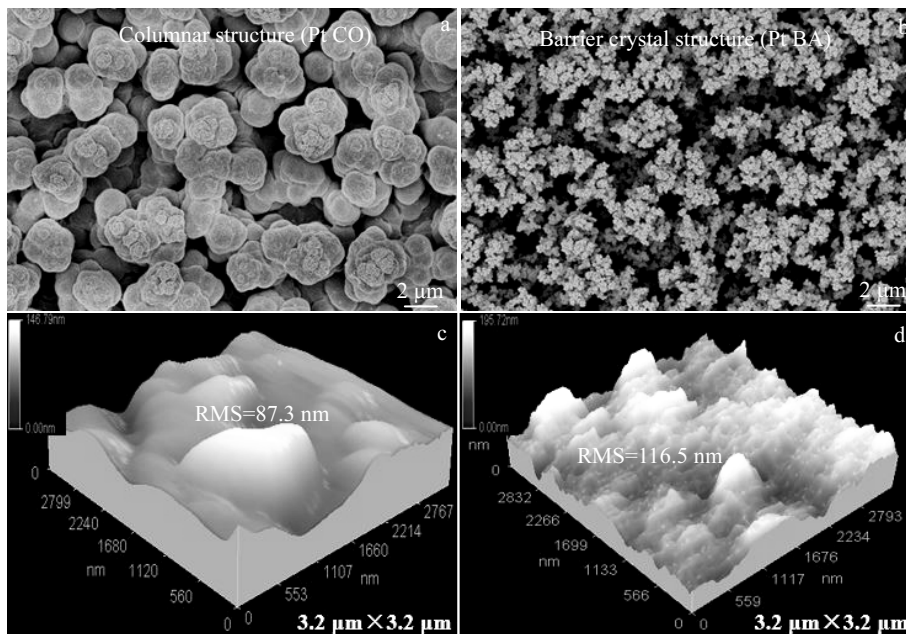


图 5 在 -0.6 V (vs Ag/AgCl) 的水窗临界点恒电位沉积形貌和在 -0.8 V (vs Ag/AgCl) 的超过水窗临界电位沉积涂层形貌；对应的表面 3D 形貌和表面粗糙度的变化
 Fig.5 Morphology of the coating at the water window critical point of -0.6 V (vs Ag/AgCl) (a) and the morphology of the coating at the critical potential of -0.8 V (vs Ag/AgCl) beyond the water window (b); the corresponding changes of 3D morphology and surface roughness (c, d)

维结构，不仅表现出更大的表面积，而且其 RMS 扩大了接近 1.3 倍。相比于多种三维纳米结构，球形结构在空间中的表面积是最大的，因此当电位处于高档时（超

过水窗电位）得到垒晶状纳米密集结构。这种垒晶状 3D 纳米结构将极大地增加涂层的表面积，进而极大地减小其界面阻抗，提高柔性电极的电学性能。

2.4 体外电化学测试结果

2.4.1 不同结构修饰电极的阻抗和相位

在神经刺激应用中, 需要相对较低的界面阻抗来降低神经假体的功耗, 这对神经假体装置至关重要。微电极在 1 kHz 时的阻抗是一个重要参数, 与神经刺激/记录的功耗息息相关^[20]。

图 6a 显示了微电极涂层在开路电位下的阻抗比较。与未改性电极涂层相比, 球状结构涂层, 花瓣状结构涂层, 柱状结构涂层以及垒晶状结构涂层在 1 kHz 下的阻抗分别从 15.75 kΩ 下降到 8.66 kΩ (下降 45.02%)、4.75 kΩ (下降 69.84%)、2.91 kΩ (下降 81.52%)、0.824 kΩ (下降 94.77%)。如图 6b 所示的相位角曲线所示, 在 1 kHz 时垒晶状纳米涂层电极的相位角接近 0°, 修饰之后的纳米涂层电极呈现出类阻抗特性。未修饰的电极相位角从 -80° 逐渐增大, 修饰之后的电极起始相位角分别为 -75.6°、-61.33°、-81.32°、-71.98°。相位角起始角度相对变化不是很明显, 阻抗相对而言变化幅度比较大。

2.4.2 不同纳米结构修饰的 fMEA 的循环伏安特性

循环伏安特性在神经微电极表征中具有重要的价值, 因为它是定义微电极电荷存储容量 (CSCc) 的另一个重要参数。从公式 (4) 中可以得到电极的电荷存储容量, 本研究采用阴极电流的时间积分来计算^[17]:

$$CSCc = \frac{1}{\nu S} \int_{E_c}^{E_a} |i| dE \quad (4)$$

其中, E 是电位 (V vs Ag/AgCl), i 是测量电流 (A), E_a 和 E_c 分别是阳极和阴极电位限制。S 是微电极的几何表面积, ν 是扫描速率。

根据图 6 阻抗相位图和图 7 CV 图以及公式 (4), 可以得到表 2 阻抗以及 CSCc 性能参数。从表中可以看出, 经过镀层修饰之后的电极性能都有一定程度的提高, 其中垒晶状形貌的电极涂层相比于其他涂层的电荷存储容量 (CSCc) 最大可提高 6.67 倍, 达到 13.47 mC·cm⁻²。

2.4.3 不同纳米结构涂层的安全电荷注入能力

在大多数神经刺激应用中, 采用双相阴极电流脉冲刺激神经组织, 从而得到有效的阈值。通过增加双相电流脉冲大小, 测量了刺激微电极安全使用的重要参数 Q_{inj} 。通常情况下, 最大允许阴极和阳极电压偏移是通过减去电极接入电阻上的欧姆压降产生的电压阶跃 ($\Delta E = \Delta V - IR$, ΔE 的值应不超过在水电解窗口电位, 即 -0.6 V 至 0.8 V vs Ag/AgCl), 如图 8a 所示。 Q_{inj} 可使用以下公式计算^[27,28]:

$$Q_{inj} = I_{max} \cdot t/s \quad (5)$$

其中, I_{max} 是电荷注入电流的最大值, t 是脉冲宽度。

从图 8b 中可以很容易地看出, 垒晶状涂层修饰的微电极 ΔE 远低于其他 2 种涂层修饰的微电极。说明在一定程度上, 通过电镀涂层有助于提高电荷的安全注入能力。当用 $\Delta E = -0.6$ V 或 0.8 V 确定电荷注入极限时, 极化电压随电流脉冲幅度和注入电荷的增大而增大。因此, 垒晶状纳米结构涂层的最大电荷注入电流 I_{max} 为 4 mA, 产生 CIC 为 2.53 mC·cm⁻² (Pt gray I_{max} 为 0.2 mA, CIC 为 0.13 mC·cm⁻² [25]), 说明其优越的电荷注入能力高达 Pt gray 的 19.6 倍。

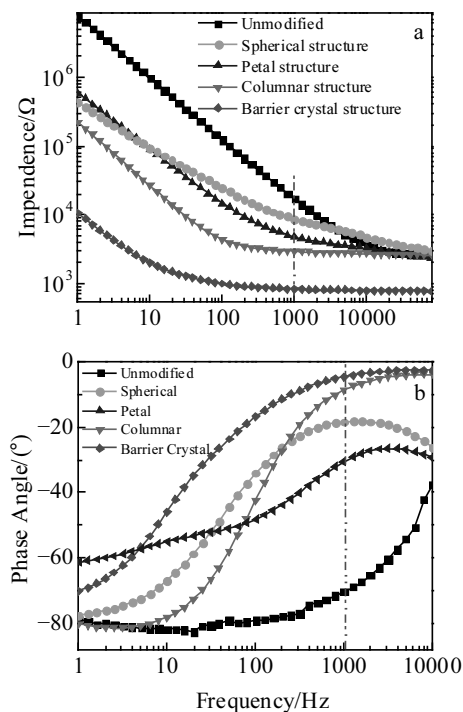


图 6 几种不同表面修饰的纳米结构 fMEA 的阻抗和相位角
Fig.6 Impedance (a) and phase angle (b) of several different surface-modified nanostructures fMEA

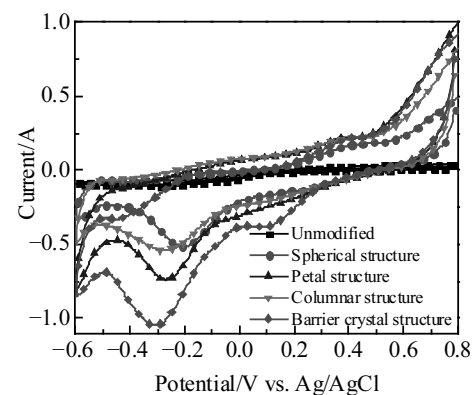


图 7 扫描速度为 50 mV/s 的涂层微电极的循环伏安特性
Fig.7 CV characteristics of coated microelectrodes with scanning speed of 50 mV/s

表 2 不同电极涂层的阻抗以及电荷存储容量 (CSCc) 性能

Table 2 Impedance and charge storage capacity (CSCc) of different electrode coatings

Performance	PI-Ti/Pt	PI-Ti/Pt/Pt SP	PI-Ti/Pt/Pt PE	PI-Ti/Pt/Pt CO	PI-Ti/Pt/Pt BA
Impedance at 1 kHz/kΩ	15.75	8.66	4.75	2.91	0.824
CSCc/mC·cm ⁻²	2.02	5.33	7.18	10.46	13.47

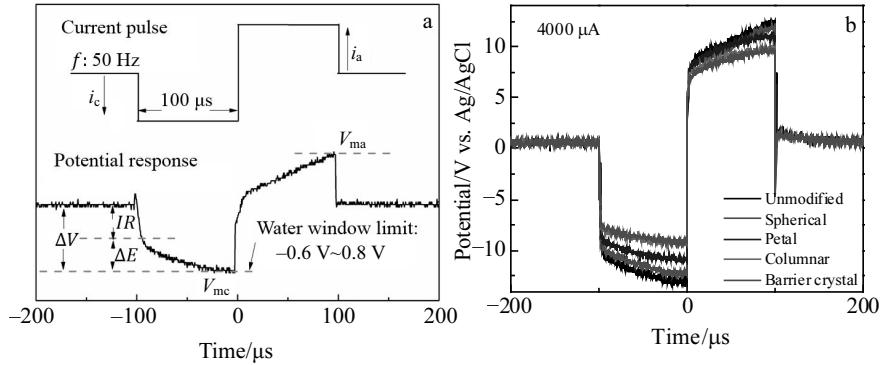


图 8 电流信号和相应的微电极电压降; 不同纳米结构涂层的微电极在相同电流脉冲下的电位响应

Fig.8 Current signal and corresponding microelectrode voltage drop (a); potential response of microelectrodes coated with different nanostructures under the same current pulse (b)

3 结 论

1) 使用柔性 PI 材料以及微加工工艺技术设计并制作了 10 通道神经刺激/记录的 fMEA。这种新的简化工艺可快速、高效制作神经微电极。

2) 通过恒电位电镀工艺, 在 fMEA 的刺激位点(200 μm) 沉积了不同纳米结构 3D 涂层。通过改变电位大小和还原剂甲酸浓度分别得到了球状结构涂层, 花瓣状结构涂层, 柱状结构涂层和垒晶状结构涂层。

3) 相比裸铂电极而言, 其在 1 kHz 下阻抗最大下降了 94.77%, 达到了 0.824 kΩ, 突破了 1 kΩ 的极限。而垒晶状结构涂层相比于其他涂层 fMEA 的 CSCc 最大提高了 6.67 倍, 达到 13.47 mC·cm⁻²。安全电荷注入能力高达 Pt gray 的 19.6 倍, 达到了 2.53 mC·cm⁻²。因此这种高性能 3D 铂金属微结构涂层电极的开发将有助于康复医学和脑科学中的各种高密度神经电极的进一步发展。

参考文献 References

[1] Hartong D T, Berson E L, Dryja T P. *Lancet*[J], 2006, 368(9549): 1795
 [2] Black B J, Kanneganti A, Joshi-Imre A *et al. Journal of Neurophysiology*[J], 2018, 120(4): 2083
 [3] Das A, Ray S. *Frontiers in Computational Neuroscience*[J], 2018, 12(1): 66
 [4] Seo H W, Kim N, Ahn J *et al. Journal of Neural Engineering*[J],

2019, 16(5): 1741
 [5] Sridharan A, Chirania S, Towe B *et al. Micromachines*[J], 2018, 9(11): 595
 [6] Sperry Z J, Na K, Parizi S S *et al. Journal of Neural Engineering* [J], 2018, 15(3): 2552
 [7] Lee S, Jung S W, Ahn J *et al. Journal of Micromechanics and Microengineering*[J], 2014, 24(7): 960
 [8] Lee S, Ahn J, Seo J M *et al. Sensors*[J], 2015, 15(6): 14 345
 [9] David-Pur M, Bareket-Keren L, Beit-Yaakov G *et al. Biomedical Microdevices*[J], 2014, 16(1): 43.
 [10] Zhao Z, Gong R, Huang H *et al. Sensors*[J], 2016, 16(6): 880
 [11] Qiang Y, Seo K J, Zhao X *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(48): 4117
 [12] Wang L C, Wang M H, Ge C F *et al. Biosensors and Bioelectronics*[J], 2019, 145: 1661
 [13] Kim R, Nam Y E. *Journal of Neural Engineering*[J], 2015, 12(2): 10
 [14] Aqrave Z, Montgomery J, Travas-Sejdic J *et al. Trends in Biotechnology*[J], 2017, 35(2): 93
 [15] Zhou D D, Talbot N H, Greenberg R J. *US Patent*, 9308299[P], 2016
 [16] Zhou D M. *US Patent*, 7887681[P], 2011
 [17] Negi S, Bhandari R, Rieth L *et al. Biomedical Materials*[J], 2010, 5(1): 7
 [18] Park T, Park C, Kim B *et al. Energy & Environmental Science*[J],

- 2013, 6(3): 788
- [19] Jan E, Hendricks J L, Husaini V *et al. Nano Letters*[J], 2009, 9(12): 4012
- [20] Tan Z Z, Zhang Q H, Physics D O *et al. Acta Physica Sinica*[J], 2017, 66(7): 501
- [21] Wu W, Liu J, Zhang Y *et al. Surface Engineering*[J], 2019, 35(11): 954
- [22] Sun B, Li T, Xia K *et al. 2017 39th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*[C]. Jeju Island: IEEE, 2017: 1097
- [23] Herbert R, Kim J H, Kim Y S *et al. Materials*[J], 2018, 11(2): 187
- [24] Zeng Q, Xia K, Sun B *et al. 2017 39th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*[C]. Jeju Island: IEEE, 2017: 1070
- [25] Zeng Q, Xia K, Sun B *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 237: 152
- [26] Zhang S, Liu Y. *Journal of Hydrologic Engineering*[J], 2017, 22(11): 5
- [27] Merrill D R, Bikson M, Jefferys J G R. *Journal of Neuroscience Methods*[J], 2005, 141(2): 171
- [28] Cogan S F. *Annu Rev Biomed Eng*[J], 2008, 10: 275

High-Performance 3D Platinum Nanostructure Coating on fMEA for Neural Stimulation/Recording

Huang Zhaoling^{1,2}, Zeng Qi², Li Wanying², Huang Jinjiang², Qin Shuijie¹, Wu Tianzhun²

(1. Department of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Flexible microelectrode array (fMEA) is one of the key devices for neural stimulation and recording. For its specific implantation environment, its design and manufacture should meet the requirements of biocompatibility, high resolution, flexibility and low impedance to ensure safe and long-term effective stimulation. In this paper, an fMEA fabrication process was proposed by using flexible polyimide matrix with a variety of 3D platinum nanostructure coatings fabricated by electrochemical plating at 200 μm stimulation site. Compared with the surface of bare platinum coating, the impedance of 3D micro-structure coating decreases by 94.77% at 1 kHz, reaching 0.824 k Ω and breaking through the limit of 1 k Ω . Compared with other coated electrodes, the charge storage capacity (CSCc) of the novel barrier crystal morphology coated electrodes can increase by 6.67 times to 13.47 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. The safe charge injection ability is 19.6 times higher than that of Pt-gray, reaching 2.53 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Therefore, this electroplating coating structure and process is promising for effective nerve stimulation/recording in various applications, and have broad application prospects in biomedical fields.

Key words: flexible microelectrode array; 3D coating; neural stimulation and recording; impedance; barrier crystal morphology

Corresponding author: Qin Shuijie, Ph. D., Professor, Department of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627516, E-mail: shuijie_qin@sina.com