

CAPITOL 3

REALITZACIÓ DELS ELÈCTRODES: RESULTATS DE LA FABRICACIÓ I DISSENY

Per a la realització dels elèctrodes implantables tipus cuff de forma automatitzada es van posar a punt tots els processos tecnològics que defineixen els runs de fabricació.

Una de les tasques més importants ha estat la caracterització el material utilitzat en els diferents processos per estudiar la seva incorporació en la realització dels microelèctrodes implantables i un cop coneguts els resultats es va optimitzar la tecnologia de fabricació a Sala Blanca fins a obtenir les estructures amb les propietats adequades.

D'altre banda per millorar les propietats mecàniques dels dispositius que en un futur seran implantats, es va posar a punt un sistema d'encapsulació amb silicona que ha acabat influenciant als dissenys finals.

Finalment i degut als fenòmens de corrosió observats en el platí durant els experiments de test i estimulació, es va procedir al desenvolupament d'un procés addicional d'obtenció electroquímica de platí, amb l'objectiu d'augmentar tant el gruix de metall transductor com el temps de vida mitjà de l'elèctrode.

3. Realització dels elèctrodes: resultats de la fabricació i disseny.

3.1. Caracterització del procés de fabricació i del material de l'elèctrode: estructures de test.

Per posar a punt els processos tecnològics de capa prima en la realització dels microelèctrodes implantables tipus *cuff* es van dissenyar una sèrie de dispositius amb els que es van determinar les característiques físico-química dels materials que s'utilitzen en la realització dels microelèctrodes.

A l'annex 1 es poden veure les diferents estructures de test: les de tipus Van der Pauw i les dissenyades per l'estudi de fuites [1]. Aquests sistemes són estàndards per la caracterització física de la tecnologia CMOS en el Centre Nacional de Microelectrònica [1]. Amb les estructures Van der Pauw, es van caracteritzar les propietats elèctriques del platí dipositat per canó d'electrons, i amb les estructures per estudi de fuites i processos d'acoblament, es van estudiar l'estabilitat de l'estructura del sandvitx de poliimida-platí-poliimida. En aquest cas, es vol avaluar si el sistema és estanc i que no es produeixen fuites o que no hi hagin processos d'acoblament de senyal elèctrica entre dos vies properes de platí.

També es van dissenyar altres estructures no estàndards per la caracterització electroquímica del metall i les característiques mecàniques de la poliimida. Amb les estructures de sandvitx de poliimida-platí-poliimida realitzades en forma de xarxa, es va estudiar la resistència del material un cop alliberat, sense la base de silici i es van fer estudis electroquímics per caracteritzar el platí de canó d'electrons.

3.1.1. Estructures Van der Pauw.

Per la caracterització de la resistivitat del platí es dissenyen diverses estructures (Figura 3.1 a)) que la formen vies de platí de diferents amplades (30, 40, 50 i 60 μm) i

llargades (450, 500 i 530 μm), i que es troben unides per punts de contacte, de manera es pot calcular la resistència del platí, per μm^2 de capa de metall, a diferents distàncies i gruixos.

El xip el forma una primera capa de SiO_2 sobre el que es diposita una capa molt prima (20 nm) de titani i damunt d'aquesta es troba el platí en diferents gruixos. La deposició prèvia dels 20 nm de titani obeeix a les millors propietats adhesives, que no mostra el platí, sobre l'òxid (utilitzat com a substrat). Aquest no es troba en contacte amb el medi, si no que es queda sota la capa de metall, per aquesta raó no intervé en la mesura elèctrica de la resistència. La seva funció queda simplement com a promotor d'adhesió del platí sobre l'òxid [2].

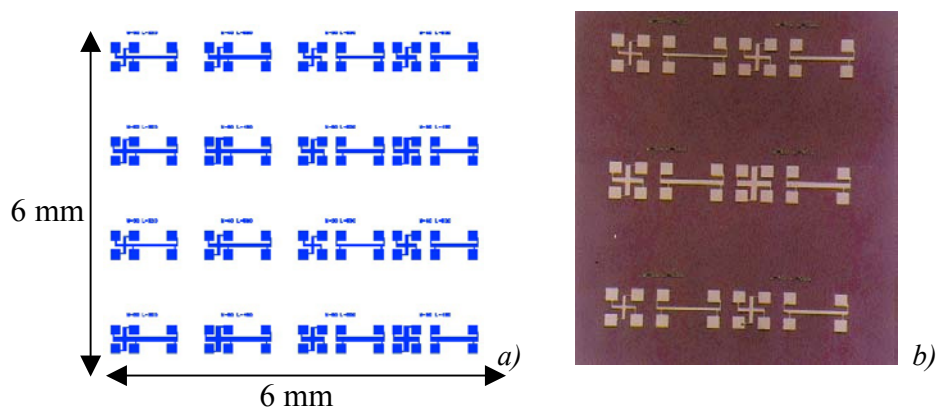


Figura 3.1: Disseny d'estructures Van der Pauw a) estructures dissenyades. b) xip realitzat.

Els paràmetres resistius Van der Pauw es determinen mitjançant mesures amb la tècnica CBR (Cross Bridge Resistor) [1]. Amb aquestes tècniques es caracteritza la resistivitat relacionada amb l'amplada de vies de Pt, aplicant corrents d'entre 1 a 10 mA. Les mesures s'han realitzat a nivell d'òbvia en un sistema de test paramètric HP 4062. Les unitats d'aquesta resistivitat són de $\Omega / \#$, on $\#$ és l'àrea quadrada de platí que forma el dispositiu.

La Figura 3.2 mostra els resultats de la resistivitat del Pt dipositat per canó d'electrons enfront de diferents gruixos de metall. S'observa que a mesura que el gruix augmenta, la resistivitat disminueix de forma exponencial. Ajustant una corba a aquestes dades es va comprovar que té un bon ajust per a una corba de tipus exponencial de segon ordre (equació 3.1). D'aquesta manera, mesurant la resistència del platí que s'ha dipositat en cada run es pot saber el gruix exacte de platí obtingut, de manera que

es pot calibrar la deposició realitzada per l'equip de metal·lització en les mateixes condicions.

$$y = 1043.5 x^{-1.3289} \quad (3.1)$$

$$R^2 = 0.9992$$

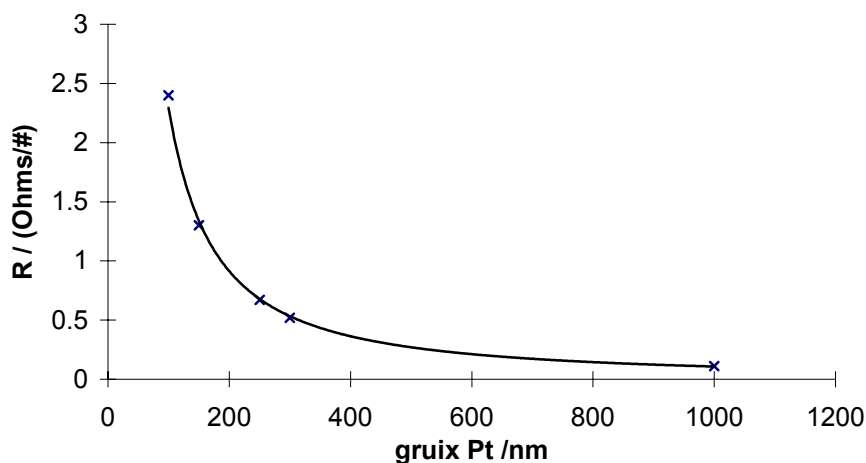


Figura 3.2: Resistivitat (Ohms/#) del Pt de canó d'electrons, en funció del gruix de metall.

3.1.2. Estructures per estudi de fuites i processos de diafonia.

Les estructures per l'estudi de fuites consten de dos capes de poliimida que contenen metall entre elles. Amb aquestes estructures tipus sandvitx es va trobar la capacitància en paral·lel i les corrents de fuga entre diferents distàncies de vies i amplades. També es va comprovar l'efecte d'afegir una capa de titani per promoure l'adhesió entre el platí i la poliimida [3], ja que sobre el SiO₂ el titani funciona com a promotor d'adhesió tal i com s'ha comentat prèviament. A la Figura 3.3 es pot observar el xip dissenyat per caracteritzar l'estabilitat de les estructures sandvitx. Mitjançant diferents amplades de vies (de 50, 60 i 70 μm) i proximitats entre elles de 10 a 60 μm es pot determinar la corrent de fuga i l'acoblament entre dos vies contigües de platí. Aquesta característica ens influirà en el disseny posterior dels microelèctrodes.

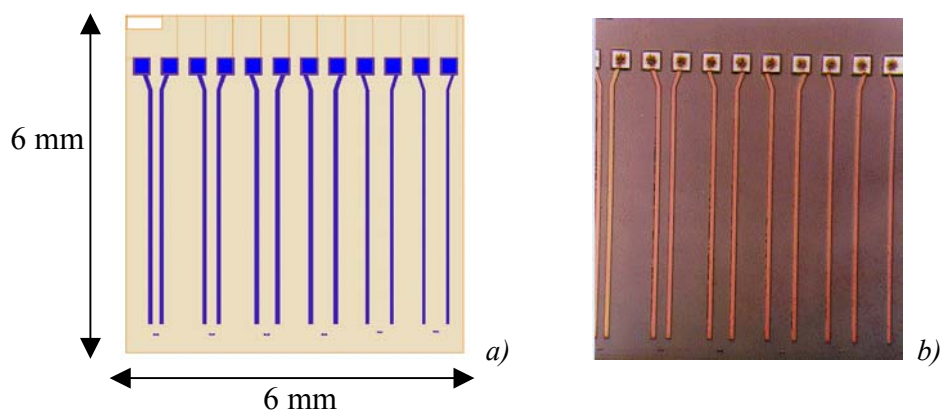


Figura 3.3: Disseny d'estructures per a estudi de fuites i diafonia. a) estructures dissenyades. b) xip realitzat.

Amb aquest xip també es van avaluar les capacitàncies entre les vies de Pt, i la presència d'interferències elèctriques, aplicant corrents d'entre 1 a 15 mA i tensions de 1 a 25 V [1].

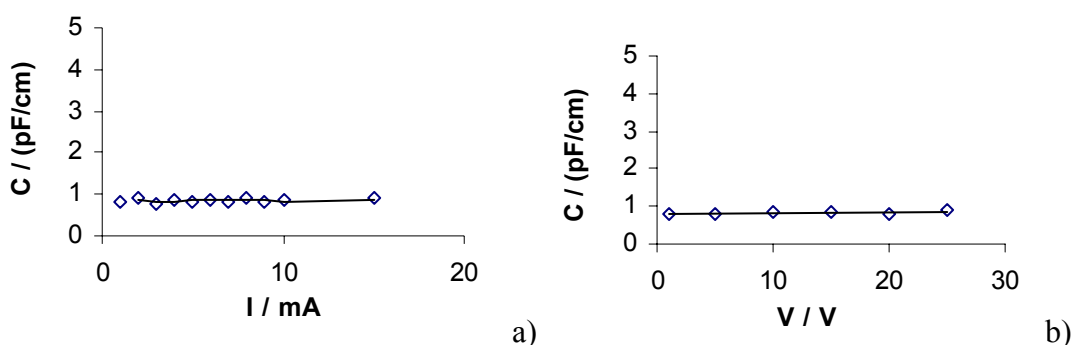


Figura 3.4: Exemple de capacitat de línies de Pt en funció de la corrent aplicada (a) i del voltatge aplicat (b) per una distància de $10\ \mu\text{m}$.

Amb totes les combinacions de distància i gruix de via es va obtenir el mateix resultat que el mostrat en el cas més crític (Figura 3.4) a on la capacitància entre dos línies separades $10\ \mu\text{m}$, és inferior a $1\ \text{pF/cm}$ i la corrent de fuga és inferior a $1\ \text{pA/cm}^2$. Aquests valors equivalent al soroll de les mesures, per tant es pot assegurar que les dimensions o *layouts* amb els que es vol treballar no mostrarà cap fenomen de fuites. En conseqüència es pot assegurar que amb la tecnologia i disseny escollits per fabricar microelèctrodes no es donaran processos de acoblament entre línies de transmissió.

Amb aquesta estructura també es va trobar una relació entre l'amplada de la via i el gruix de platí dipositat. A la Figura 3.5 s'ha representat la relació de les diferents distàncies entre vies de platí que queden ben definides en el procés de fabricació enfront

de l'ample de via a diferents gruixos de platí dipositat per canó d'electrons. El gruix de platí es va mesurar amb un perfilòmetre Tencor model α -step 200 amb el que mitjançant una anàlisi de superfície es determina la magnitud del gruix de metall.

Es pot observar que existeix una tendència asimptòtica a cada gruix de platí dipositat, cap a uns valors líndars del voltant de 8 μm de distància entre vies i 50 μm de gruix de via.

En conclusió, l'ample de via mínim que es pot fer servir és de 50 μm , amb una distància entre elles mínima de 8 μm , independentment del gruix de platí.

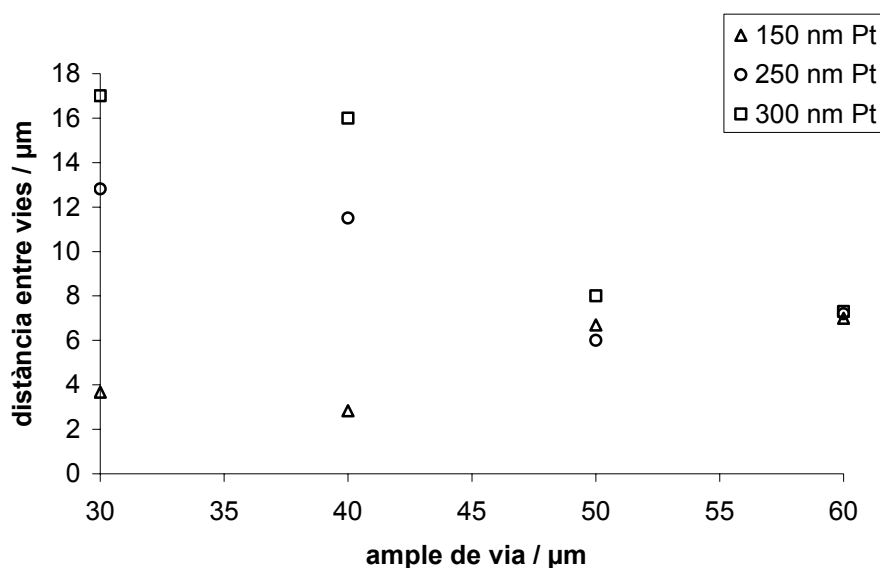


Figura 3.5: Variació de l'ample de via de les línies de transmissió en funció de la distància entre dues vies a diferents gruixos de platí.

3.1.3. Estructures de 'sandvitx' de poliimida-platí-poliimida.

L'objectiu d'aquesta estructura és avaluar els propietats mecàniques del sandvitx del poliimida-platí-poliimida i també les propietats electroquímiques del platí de canó d'electrons [3]. El disseny consisteix en una malla de poliimida amb platí. El contacte exterior del platí s'ha realitzat mitjançant un 'pad' al final d'una via de platí, que es troba passivada amb poliimida.

S'han dissenyat amb tres grandàries diferents de contacte de platí, de manera que es pot avaluar la influència del contacte de platí a la xarxa de poliimida, així com la seva resistència mecànica i flexibilitat. Els contactes de platí són de 0.040 mm^2 , 0.068 mm^2 i 0.120 mm^2 d'amplada respectivament, tal i com es pot observar a la Figura 3.6 a) a c). Totes les estructures dissenyades són de 6 mm de grandària.

En el procés de test i caracterització mecànica i la flexibilitat del sandvitx de poliimida-platí-poliimida, en primera instància, es va examinar al microscopi òptic l'èxit de la metal·lització després del procés de *lift-off*. Es van observar l'absència de ruptures i la bona resolució del procés en definir les estructures.

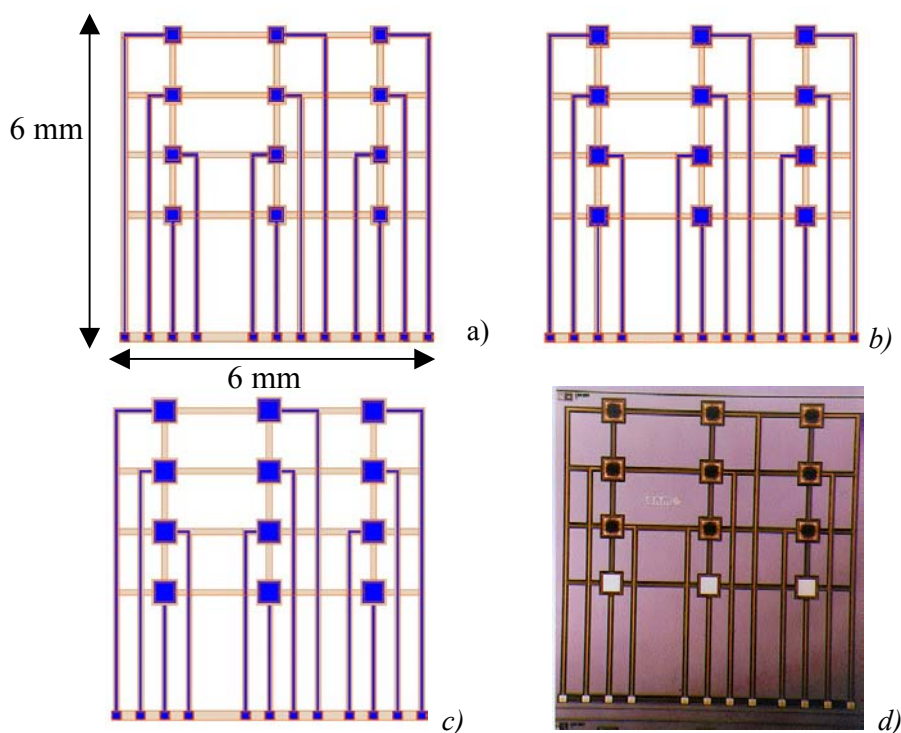


Figura 3.6: Disseny d'estructures 'sandvitx' de poliimida-platí-poliimida. Estructures dissenyades amb 0.040 mm^2 de contacte de platí (a), 0.068 mm^2 (b) i 0.120 mm^2 (c), (d) xip realitzat.

Per obtenir el dispositiu flexible s'alliberen les estructures de test de la base de silici amb un bany d'àcid fluorhídric (HF) al 1 %, que permet dissoldre la capa sacrificial d'òxid de silici SiO_2 dipositat per PECVD. D'aquesta manera s'obté la poliimida fora de la base de l'òbvia de silici. Es va comprovar la flexibilitat de la poliimida a diferents gruix de treball (de 6 a $12 \mu\text{m}$) fent petites flexions del dispositiu, de l'ordre de 10, 20 o 50 seqüències d'obertures i relaxacions i posterior comprovació

amb un microscopi òptic. Depenen del gruix es va constatar que la resistència mecànica era diferent, obtenint com a resultat que el gruix de 12 μm és el més adequat per a la fabricació dels microelèctrodes implantables, degut a la seva major resistència. Aquesta magnitud coincideix amb el gruix màxim de poliimida que es pot obtenir al Centre Nacional de Microelectrònica, que es troba al voltant de 12 μm .

Es ben conegut que la poliimida per si sola no mostra una robustesa suficient per la seva utilització sense substrat de silici, inclòs la seva biocompatibilitat es posa en entredit. Per aquesta raó, l'estructura en sandvitx s'alliberarà de l'estructura del substrat de silici i s'encapsularà amb silicona per millorar les propietats mecàniques d'elasticitat i flexibilitat [4].

A la següent Figura es pot apreciar l'estructura de sandvitx de poliimida-platí-poliimida de test, flotant en la dissolució de HF. També es pot observar el bon soldat entre les dos capes de poliimida i la bona adhesió del sistema Ti/Pt sobre aquesta.

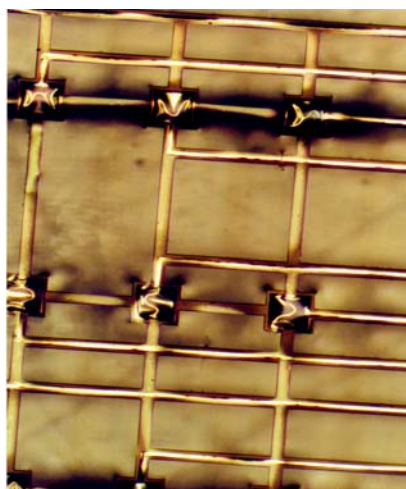


Figura 3.7: Elèctrode alliberat de l'oblia.

3.1.3.1. Tècniques d'avaluació electroquímica.

En l'avaluació electroquímica del metall que formarà els microelèctrodes implantables es van utilitzar l'espectroscòpia d'impedància [5] i la voltamperometria cíclica [6]. Aquestes són dos tècniques de caracterització àmpliament utilitzades i que ens donaran informació del platí dipositat sobre el polímer.

3.1.3.1.1. Espectroscòpia d'impedàncies.

L'espectroscòpia d'impedàncies (EI) es una eina analítica encarregada de caracteritzar l'impedància d'un sistema en un rang determinat de freqüències. Els resultats permeten determinar variables que intervenen en els processos de transport de massa, velocitat de reaccions químiques, propietats dialèctriques dels materials, anàlisis de microestructures, influència en la composició de sòlids en la seva conductivitat i altres tipus d'aplicacions [7].

Bàsicament l'espectroscòpia d'impedància consisteix en mesurar la impedància a partir de la variació de freqüències generades en el sistema que es vol analitzar. El sistema s'excita amb una senyal sinusoidal, normalment de voltatge i s'analitza la resposta del sistema, que també tindrà forma sinusoidal, normalment d'intensitat.

Per a poder calcular l'impedància d'un sistema químic s'aplicarà una senyal sinusoidal de forma:

$$V = V_m \sin \omega t \quad (3.2)$$

on: ω es la freqüència en radians per segon (rad/s)

V_m es el voltatge màxim o amplitud

i V es el voltatge a cada instant.

Aquesta senyal s'aplica a través dels terminals del sistema a analitzar, en el nostre cas dos elèctrodes de platí, un serà l'elèctrode implantable i l'altre un elèctrode patró de platí d'àrea coneguda (Figura 3.8).

La corrent que es genera pel sistema electroquímic es deguda a la senyal d'excitació en corrent i es pot representar amb l'equació:

$$I = I_m \sin(\omega t + \phi) \quad (3.3)$$

El caràcter sinusoidal de l'ona i la seva freqüència son invariables durant l'interacció que es produeix amb el sistema, les característiques del sistema vindrà determinades pel quocient V_m / I_m i pel valor de ϕ (desfasament).

Els sistemes poden presentar característica resistives o capacitives, característiques que poden ésser diferenciades pels seus efectes sobre l'ona d'excitació sinusoidal de voltatge. Així, per a una resistència pura (R Ohms, Ω) la corrent deguda a l'excitació vindrà expressada com:

$$I = \frac{V_m}{R} \sin \omega t \quad (3.4)$$

I per una capacitat pura (C Faraday, F):

$$I = \omega C V_m \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (3.5)$$

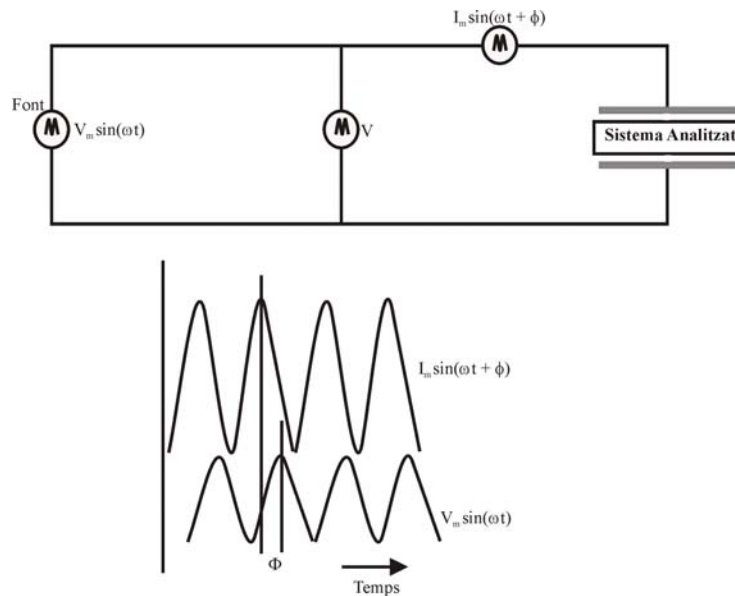


Figura 3.8: Esquema d'un analitzador d'impedància i l'ona que genera.

Per una resistència pura no hi ha desfasament entre el voltatge i la corrent i per una capacitat pura la corrent avança al voltatge en $\pi/2$ (90°). És a dir, el desfasament de la corrent tindrà valors d'entre 0 i $\pi/2$.

Per tant es pot definir la impedància, Z, com el quocient entre el voltatge i la corrent, tenint en compte que es tracta de un quocient de nombres complexos. Aquesta impedància es una funció complexa que relacionada amb la variable freqüència ($\omega=2\pi f$). Com tota funció complexa, es pot analitzar segons un vector planar que presenta una longitud i un sentit per cada valor específic de freqüència. La representació

d'aquest vector se realitza en un pla de coordenades polars o rectangulars, com el que es representa en la Figura 3.9.

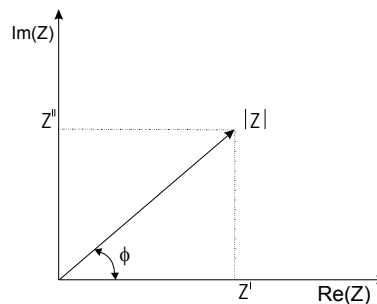


Figura 3.9: La impedància com una magnitud complexa.

Amb coordenades rectangulars, l'impedància (Z), es pot representar com un vector amb una component real i una component imaginària, que es poden calcular segons les equacions (3.6).

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(Z) &= Z' = |Z| \cdot \cos(\phi) \\ \operatorname{Im}(Z) &= Z'' = |Z| \cdot \sin(\phi) \end{aligned} \quad (3.6)$$

I amb coordenades polars, Z , es pot representar mitjançant una magnitud o mòdul i una fase, segons:

$$\begin{aligned} \text{Mòdul}(Z) &= |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \\ \text{Fase}(Z) &= \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

La relació d'Euler ens permet vincular aquestes dos formes de representació:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot e^{j\phi} = |Z| \cdot \cos \phi + j|Z| \cdot \sin \phi \quad (3.8)$$

L'impedància es una magnitud que depèn de la freqüència, $Z(\omega)$, és per això que a cada freqüència s'obtenen impedància del sistema diferent [8].

La impedància dels dispositius es va realitzar amb un equip d'espectroscòpia d'impedàncies Solartron 1260. Els escombrats es van realitzar de 0.01 Hz fins a 32 MHz amb una amplitud de 100 mV. Les mesures electroquímiques es van realitzar en suero fisiològic ($\text{NaCl } 0.154 \text{ mol l}^{-1}$) per donar unes propietats de conductivitat semblants al sistema on aniran implantats posteriorment els microelèctrodes [9].

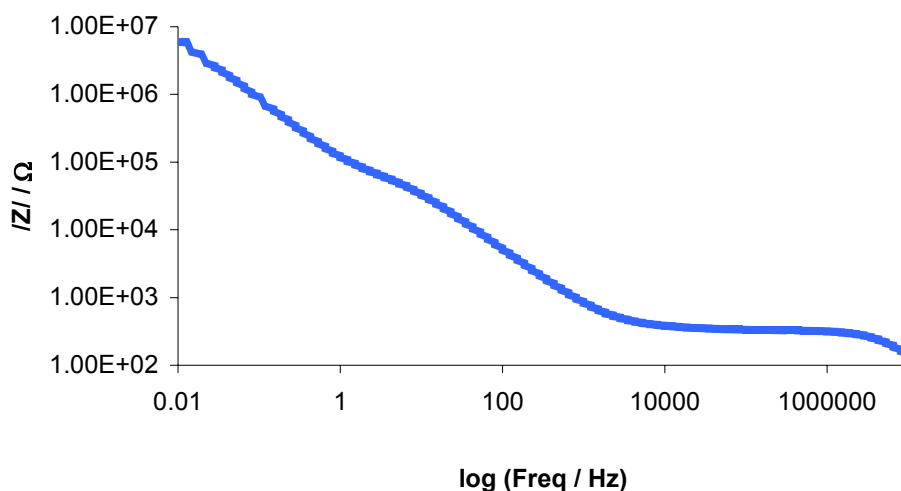


Figura 3.10: Escombrat d'impedància en freqüència de les estructures dissenyades, en suero fisiològic $[NaCl] = 0.154 \text{ mol l}^{-1}$.

A la Figura 3.10 es pot observar que per a aquest disseny, com que l'àrea del platí que contacte amb la dissolució és de 0.04 mm^2 , la impedància és molt alta. Per raons biològiques la finestra de treball dels elèctrodes es troba entre 10 a 1000 Hz. Amb els resultats obtinguts per aquests elèctrodes es pot veure que tenen una impedància massa alta per poder realitzar processos d'estimulació o registre, sobretot si es treballa en aquest rang de freqüències de treball. En el disseny de les estructures per implantar es va tenir en compte tots aquests resultats.

3.1.3.1.2. Voltamperometria cíclica.

La voltamperometria cíclica es un mètode electroquímic amb el que es realitzen mesures d'intensitat de corrent en funció del potencial aplicat obtingut en condicions que afavoreixen la polarització d'un elèctrode de treball. La voltamperometria es basa en la mesura d'un corrent que es desenvolupa a una cel·la electroquímica en condicions de polarització total de concentració [6].

A la voltamperometria s'aplica a un elèctrode de treball una senyal d'excitació, que és un potencial variable. Aquest potencial variable es forma amb una senyal triangular entre dos potencials determinats entre els quals es vol realitzar l'estudi. En

primer lloc es realitza un escombrat en sentit positiu, d'un potencial més negatiu fins a un altre potencial positiu i tot seguit es realitza el procés contrari [10].

Aquest senyal d'excitació provoca una resposta d'intensitat de corrent. La senyal s'aplica entre l'elèctrode de treball i un contraelèctrode. Amb un elèctrode de referència es llegeix el corrent que circula per a la cel·la electroquímica. A la Figura 3.11 es pot veure la disposició dels elèctrodes a la cel·la electroquímica per a poder registrar els processos.

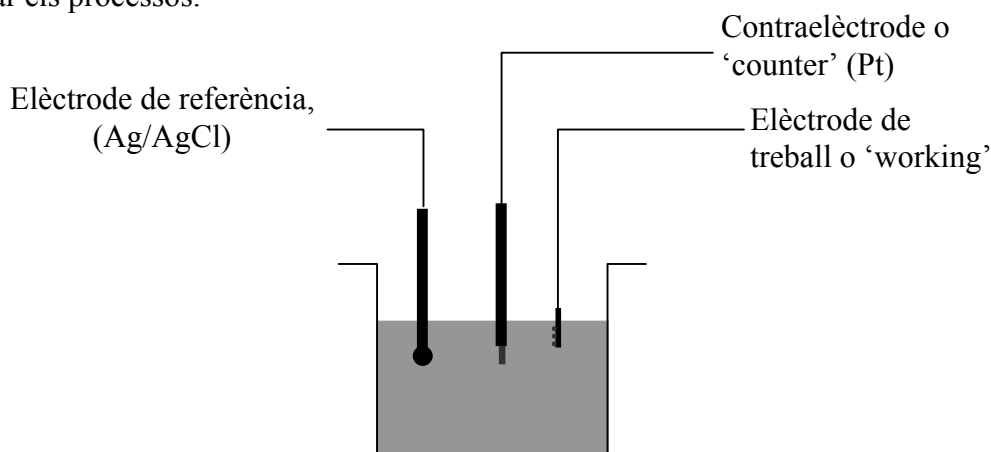


Figura 3.11: Cel·la electroquímica per a voltamperometria.

Aquest mètode ens permet avaluar la reversibilitat dels processos electroquímics que es produeixen entre aquests dos potencials, ja que en l'interval de potencials entre els que es realitzen els escombrats té lloc el procés d'oxidació i de reducció dels elements que es vol estudiar. Així amb la velocitat de reacció es pot controlar la velocitat del canvi dels potencials en l'interval en el que es realitza l'anàlisi, es poden produir petits canvis de potencials cada pocs segons (mV/s). Aquest paràmetre és l'anomenat 'step' de la voltamperometria cíclica.

Amb la voltamperometria cíclica no només es pot determinar la finestra de treball del platí sinó que també es pot obtenir la quantitat de càrrega que es pot injectar abans de la possible formació de H_2 o de O_2 , que és indesitjable en tècniques d'implants d'elèctrodes per processos d'estimulació, doncs s'han d'evitar la generació de processos redox irreversibles.

Els escombrats es van realitzar de +2 a -2V a 10 mV/s en una solució de suero fisiològic NaCl 0.154 mol l^{-1} amb tampó fosfat per ajustar el pH a 7, amb un

potenciostat de la casa Tacussel. El rang de treball es troba entre -1 V i $+1$ V (Figura 3.12). Aquest rang és el típic per elèctrodes de treballs de platí [11].

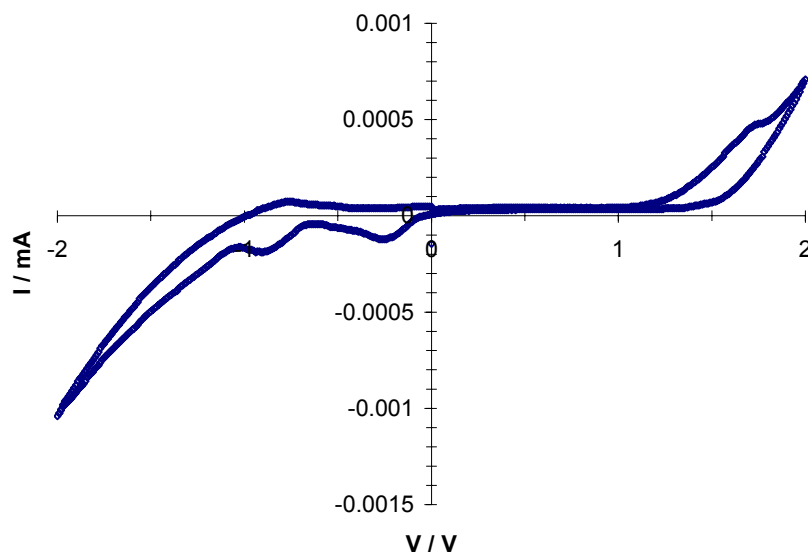


Figura 3.12: Voltamperometria cíclica de les estructures dissenyades, en siero fisiològic amb tampó fosfat ($pH= 7$) $[NaCl]= 0.154 \text{ mol l}^{-1}$.

3.2. Procés de fabricació dels elèctrodes amb tecnologia de capa prima.

Un cop estudiades les diferents etapes que intervindran en el procés de fabricació dels elèctrodes i caracteritzat el material obtingut a cada un d'aquests processos passem a parlar del procés de fabricació dels microelèctrodes implantables.

Els substrats sobre el qual es realitza tot el procés és una obla de 4'' (10 mm) de diàmetre de silici. La seva única funció en aquest procés de fabricació és de suport per les diferents etapes tecnològiques de capa prima, ja que l'objectiu final del procés és obtenir una estructura flexible. Aquesta flexibilitat ens la proporcionarà l'ús d'un polímer, que en el nostre cas és la poliimida estandaritzada al Centre Nacional de Microelectrònica dins dels processos tecnològics que pertanyen a la tecnologia d'interconnexió de 'Multi Chip Module' (MCM).

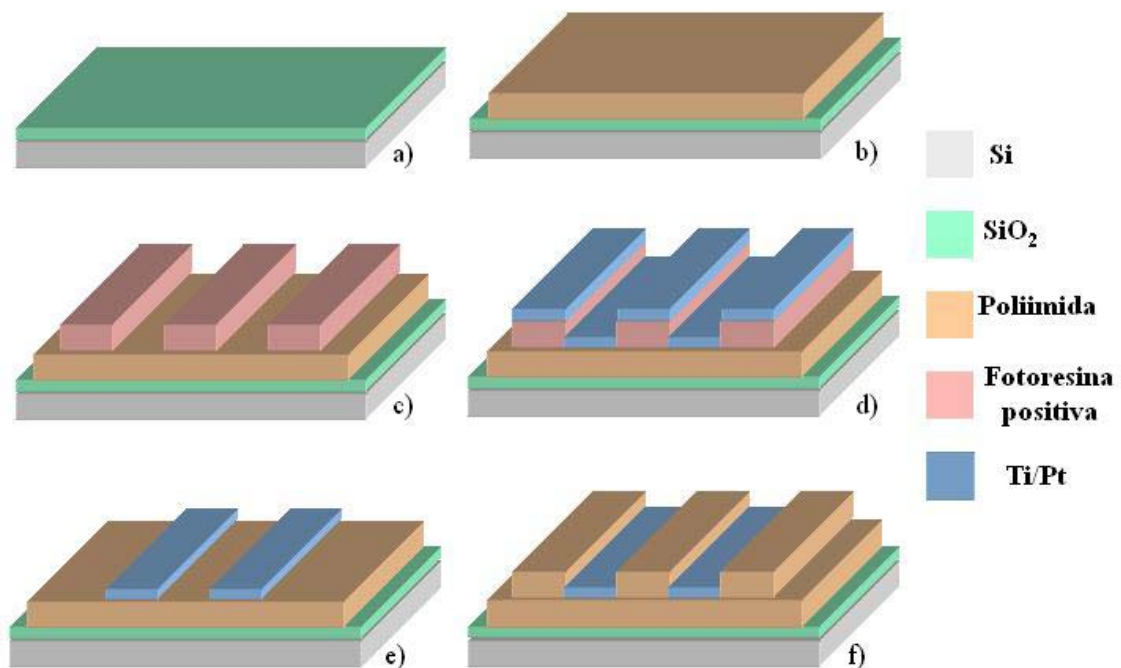


Figura 3.13: Esquema de les diferents etapes del procés de fabricació dels elèctrodes

1. La primera etapa de realització introdueix un procés de PECVD amb el que es diposita una capa de 1,5 μm d'òxid de silici, que ens servirà com a capa sacrificial per al posterior alliberament de l'estructura flexible. Aquest òxid de silici es forma a partir de silà i òxid nítrós en una proporció de 1:1, la temperatura de procés és de 380°C i la pressió dels gasos és de 1 torr. L'òxid creat amb aquesta tècnica forma una estructura poc compacte que pot ésser atacada fàcilment per l'àcid fluorhídric per poder aconseguir fàcilment l'estructura alliberada (Figura 3.13 a)).
2. En la següent etapa de fabricació (Figura 3.13 b)) es diposita la primera capa de poliimida (Dupont PI-2731) que formarà l'estructura de l'elèctrode implantable. La definició de la forma d'aquest elèctrode es fa a través d'un procés fotolitogràfic. Mitjançant la màscara adequada (per fotoresina negativa) es defineix l'estructura de l'elèctrode. Als annexes 2, 3 i 4 es poden veure els diferents nivells de màscares per la fabricació de les estructures dissenyades en el present treball d'investigació. Per aconseguir un gruix de 12 μm cal estudiar

el procés d'homogenització del gruix a través del spinner. Amb l'equació 2.1 es pot determinar el gruix de resina que es diposita sobre l'oblia de silici. Aquest gruix depèn també el tipus de fotoresina i de la seva composició, i del tipus de spinner que es fa servir per l'homogenització de la capa de fotoresina. En el nostre cas s'ha seguit el procés estàndard per a la deposició de poliimida per MCM, amb un temps de *spinnejat* de 5 s amb una acceleració de 2g i una velocitat de 3000 rpm per una quantitat de 40 g de fotoresina. El procés de *soft-bake* es realitza a l'estufa a 75°C durant 30 minuts. S'alinea la màscara amb l'oblia i s'insola 436 nm. Un cop polimeritzada la resina es procedeix al seu revelat amb una barreja dels dissolvents adequats per fotoresina de poliimida. Per finalitzar aquesta etapa es realitza un procés de *hard-bake* a 200°C durant 1 h en estufa.

3. La metal·lització de la poliimida amb platí es realitza mitjançant un procés de *lift-off* (Figura 3.13 c) a e)). Aquest consta de tres etapes, una fotolitografia amb fotoresina positiva per a definir la forma de les pistes i els contactes metàl·lics sobre la superfície del polímer, una deposició d'una capa prima de titani i posteriorment de platí, mitjançant la tècnica de canó d'electrons i per últim l'immersió de l'oblia en un bany d'acetona per a definir l'estructura final.

☞ Primer de tot, per definir els contactes metàl·lics sobre la poliimida es realitza una fotolitografia amb fotoresina positiva gruixuda de 6 µm (MA-P-1275 Micro Resist Technology). La màscara es dissenya d'acord a un procés per fotoresina positiva. El procés de *soft-bake* es realitza a 100 °C durant 30 minuts. L'insolació es realitza a 365 nm, amb aquest tipus de fotoresina no es necessari el procés de *hard-bake*, es passa directament al revelat.

☞ Un cop preparada la fotoresina positiva es continua amb la deposició de Ti/Pt que ens dona l'estructura dels contactes metàl·lics. Es realitza amb un equip de canó d'electrons o pulverització catòdica. Cal tenir en compte que amb el substrat es troben dos capes de polímer sobre les quals es vol dipositar el platí. Normalment els processos de deposició de metalls en capa prima fa augmentar la temperatura del substrat considerablement, ja que en aquestes deposicions es realitzen per bombardeig d'ions i es pot arribar a una temperatura de fins a 400°C. Si es vol

metal·litzar un substrat amb polímer cal tenir en compte la seva temperatura de fusió i si el procés farà que canviïn les propietats d'aquest un cop finalitzada la deposició, normalment amb aquest tipus de polímers es pot treballar fins a una temperatura de 250 °C. Si augmenta durant els processos de deposició la fotoresina positiva o la poliimida poden eliminar dissolvents de la seva estructura i crear gasos a la seva superfície, si això succeeix la capa metàl·lica que es crea no haurà adquirit l'adherència necessària per poder continuar amb el procés de fabricació.

Amb la tècnica de canó d'electrons, ens permet treballar a pressions de l'ordre de 10^{-7} torr de manera que disminueix considerablement la temperatura del substrat a l'ésser bombardejat, ja que no cal una forta descàrrega per activar la formació dels ions de metall que es migrarà fins a dipositar-se sobre el polímer, aquesta temperatura normalment es troba al voltant de 150°C. Disminuint la pressió es treballa a temperatures més baixes, permetent conservar les propietats del metall i del polímer.

La deposició de metall consta de dues etapes, primer de tot es diposita una capa prima de titani de 20 nm d'espessor, i seguidament es diposita una capa de platí de d'entre 150 a 250 nm que serà el metall transductor que dóna la forma dels contactes per l'estimulació o pel registre. El titani realitza la funció de promotor d'adhesió entre el platí i la poliimida igual que en el cas de l'òxid comentat anteriorment [3]. El platí en general no té bona adhesió sobre els polímers, en canvi el titani sí, de manera que ajuda a mantenir la capa de platí estable sobre la poliimida.

☞ Per acabar de definir l'estructura del metall sobre els elèctrodes es completa l'etapa de *lift-off* amb l'immersió de l'oblia en un bany d'acetona. L'acetona dissolt la capa de fotoresina positiva que es troba sobre la poliimida, i així arrossega el metall que es troba sobre ella, en canvi, el metall que es troba en contacte directa amb la poliimida es queda sobre aquesta degut a la bona adhesió entre la poliimida, el titani i el platí.

Amb aquest procés es pot dissenyar qualsevol tipus de distribució dels contactes metàl·lics per a la realització dels elèctrodes, de manera reproduïble.

4. Per finalitzar l'elèctrode es diposita una segona capa de poliimida, per aïllar la part del metall que no es vol que en mantingui en contacte amb el nervi a treballar. Aquesta segona capa de polímer es diposita tal i com s'ha descrit en el primer pas de fotolitografia, però la màscara per irradiar la poliimida serà diferent, per poder definir les diferents zones en contacte amb el metall, zones que l'aïllen del medi i zones on es troba en contacte amb el medi (Figura 3.13 f)). En aquest cas el procés de *hard-bake* es realitza a 350°C durant 2 hores, per acabar de polimeritzar la poliimida i ajudar al soldat entre les dues capes, ja que es vol un sistema estanc i que únicament es mantingui en contacte el platí a les obertures realitzades amb la màscara de la capa 3 del procés de fabricació, amb aquest curat final s'assegura l'estanqueïtat final de l'elèctrode.

Cal destacar i remarcar que després de tot aquest procés s'obtenen uns elèctrodes de 12 µm de gruix, les dos capes de poliimida dipositades en el procés tenen un gruix cada una de 12 µm, però durant el procés de curat final i la formació del polímer la fotoresina perd molts dissolvents, de manera que es redueix a la meitat el seu gruix.

Com que les estructures finals han d'ésser flexibles, cal separar el “sandvitx” de poliimida-platí-poliimida de la seva base de silici, per això es submergeixen en una dissolució de HF al 1 %. Aquest procés és ràpid i en aproximadament 10 minuts s'obtenen els microelèctrodes flexibles alliberats [12].

3.3. Caracterització dels elèctrodes resultants.

En la caracterització dels elèctrodes es pot parlar per una banda del metall transductor dipositat per canó d'electrons i per un altre del polímer que dona l'estructura al microelèctrode, la poliimida. En la caracterització del platí dipositat mitjançant la tècnica de capa prima es fan servir l'espectroscòpia d'impedàncies i la voltamperometria cíclica. En la caracterització de la poliimida s'han realitzat diferents proves tant químiques com físiques per comprovar la flexibilitat i el bon soldat entre les capes de polímer per corroborar la viabilitat del sistema.

3.3.1. Caracterització del platí.

Els escombrats per espectroscòpia d'impedància s'han realitzat amb un instrument de la casa Solartron model 1260 controlat amb el programa D-plot, el tractament de les dades s'ha realitzat amb el programa Z-View. Les ones sinusoidals emprades tenen 100 mV d'amplitud, amb un rang de freqüències de 10 a 10^6 Hz, els escombrats s'han realitzat a una dissolució de suero fisiològic de concentració 0.154 mol l^{-1} (0.9 %) de NaCl, enfront d'un elèctrode de platí comercial de la casa Radiometer ($A=0.25 \text{ mm}^2$).

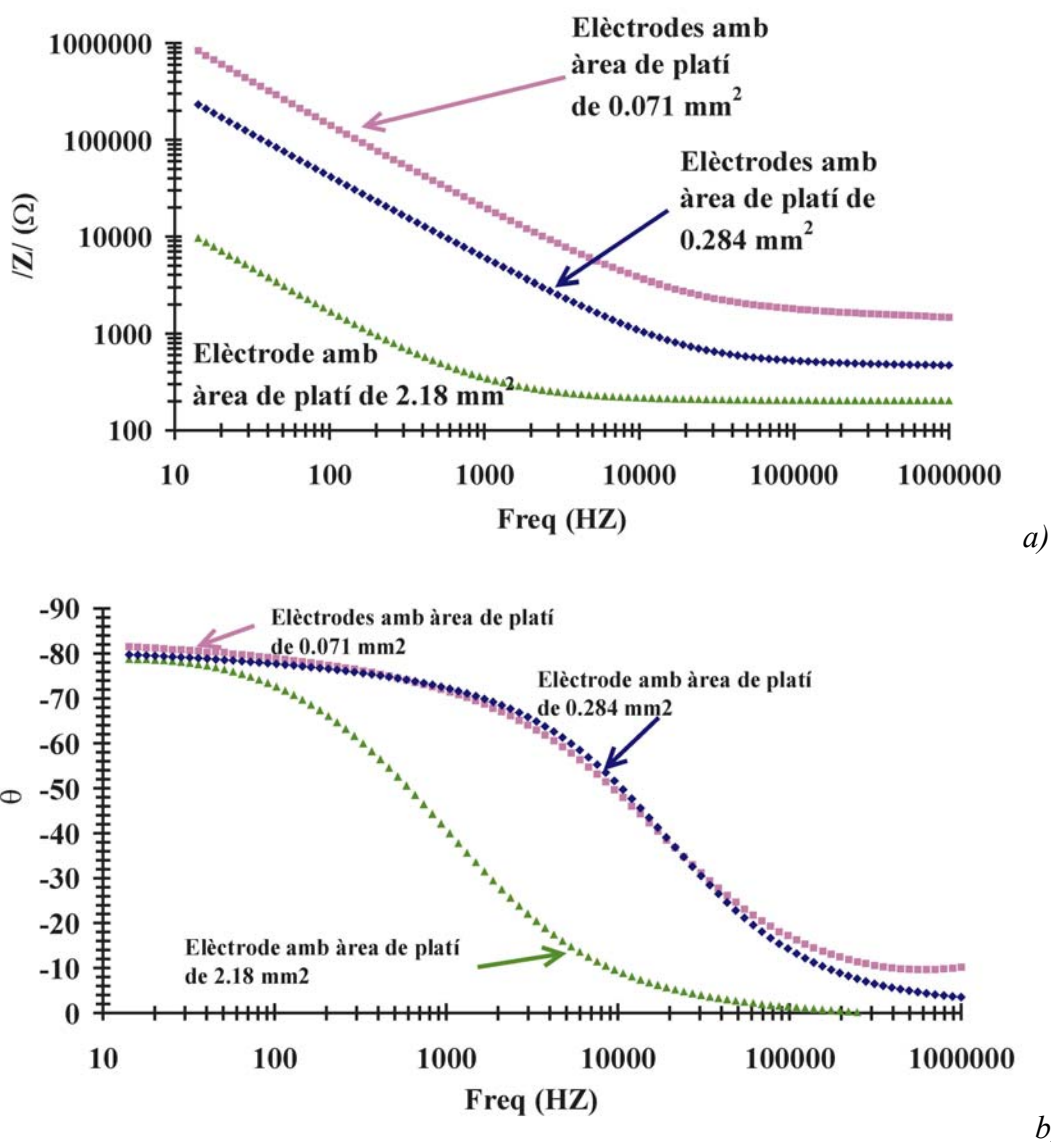


Figura 3.14: Representació de la variació del mòdul de la impedància (a) i de l'angle theta (b) amb la freqüència, a diferents àrees d'elèctrode.

A la Figura 3.14 es poden veure diferents escombrats per espectroscòpia d'impedància de diferents elèctrodes fabricats amb àrees de 0.071, 0.284 i 2.18 mm². A la representació de la primera gràfica es pot trobar com varia l'impedància del sistema amb la freqüència. Aquesta variació depèn de les propietats físiques de l'elèctrode i del tipus de dissolució en la que es trobi. Per disminuir l'influència de la dissolució en que s'estudia el sistema s'ha triat el suero fisiològic, ja que es un medi molt conductor i similar a les característiques del medi en el que es trobarà l'elèctrode un cop implantat.

En la representació del mòdul de Z amb la freqüència (Figura 3.14a)) es pot observar que existeixen dues zones a on el comportament de l'elèctrode a la dissolució és diferent. La zona a on existeix una certa pendent s'anomena zona de comportament capacitiu i la zona més plana, on el mòdul de Z no varia amb la freqüència és la zona de comportament resistiu. Aquestes dues zones de comportament de l'elèctrode és característic dels sistemes electroquímics. També aquestes dues zones es poden observar en la representació de l'angle de fase (θ) enfront de la freqüència (Figura 3.14 b))

El circuit equivalent per aquesta resposta d'impedància és d'una resistència en sèrie amb una capacitat (Figura 3.15), ja que la representació del diagrama de Nyquist (Figura 3.16), en la que es representa la part real d'impedància (Z') enfront de la part imaginària (Z'') ens mostra una línia recta amb una certa pendent. Aquesta es deguda a que la capacitat no és una capacitat física, sinó que es tracta d'una capacitat electroquímica, anomenada CPE (constant phase element) [13].



Figura 3.15: Circuit equivalent corresponent a la resposta dels elèctrodes.

A l'annex 5 es troba una discussió detallada sobre la forma del circuit equivalent que explica el comportament dels elèctrodes.

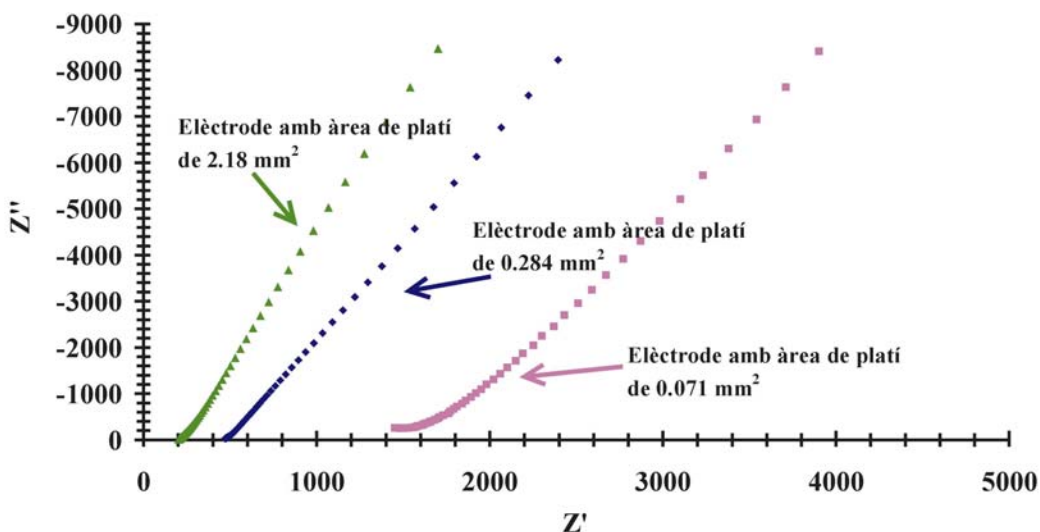


Figura 3.16. Diagrama de Nyquist amb diferents àrees de plati dipositat per canó d'electrons.

Degut a la formació d'una capa electrificada entre la superfície de l'elèctrode i els ions que formen part de la dissolució es pot definir aquesta interacció com un condensador (Figura 3.17).

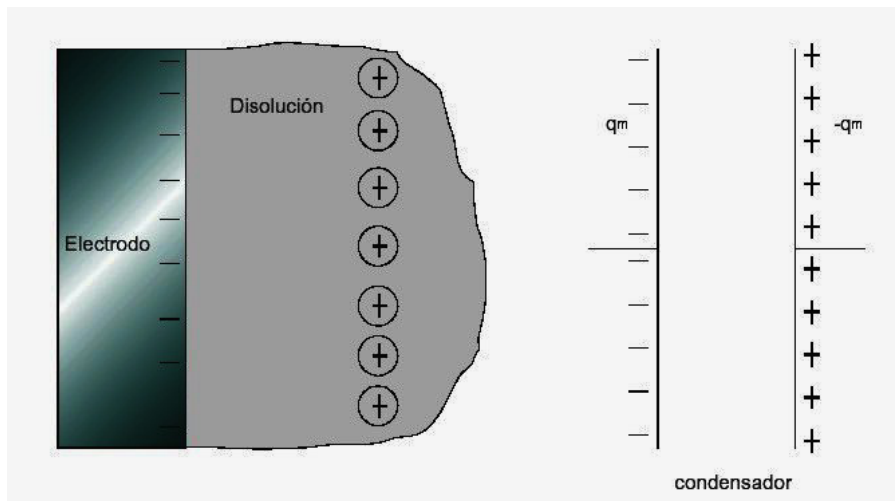


Figura 3.17: Comparació entre la formació de la capa elèctrica en una dissolució i un condensador.

Aquesta CPE es pot relacionar amb la freqüència mitjançant l'equació (3.9):

$$|Z| = \frac{1}{T(\omega j)^p} \tag{3.9}$$

a on T és el valor de la capacitat (designat per CPE-T) i P (CPE-P) es un factor que varia entre 0 i 1 que ens indica la variació respecte al comportament capacitiu pur (quan $P = 1$).

Depenent de l'àrea de l'elèctrode, el comportament del platí és diferent. En el cas de l'àrea més petita (0.071 mm^2), es pot observar que la zona capacitiva és molt més àmplia que la zona resistiva, és a dir que es comporta com una capacitat en un rang de freqüència molt més ampli en comparació amb els elèctrodes d'àrea més gran. Un altre dada important és el valor de la resistència. Es pot veure que a la zona plana, la part resistiva té un valor molt més gran als elèctrodes d'àrea petita, que no pas als elèctrodes d'àrea més gran. A la Taula 3.1 es pot veure els valors de la impedància a una freqüència de 1000 Hz, que és el valor màxim amb el que es pot estimular un nervi, sense produir tetanosis en la musculatura [14].

Taula 3.1: Mòdul de l'impedància i capacitat dels elèctrodes amb tres àrees diferents.

<i>Àrea (mm^2)</i>	<i>Freqüència (Hz)</i>	<i>R / Ω</i>	<i>CPE-T / nF</i>	<i>CPE-P</i>
0.071	1047	11037	9.301E-11	0.78
0.284	1047	5841	1.71E-10	0.80
2.18	1047	339	4.38E-09	0.65

Amb els resultats obtinguts es pot observar que quan més gran és l'àrea de l'elèctrode més petita es la resistència que existeix entre l'elèctrode i la dissolució i més gran és la capacitat que es forma entre l'elèctrode i els ions de la dissolució. La desviació del comportament ideal en la formació de la doble capa elèctrica, es troba reflectida en la CPE-P i a mesura que augmenta l'àrea es desvia més del valor ideal de 1.

D'altra banda, els escombrats per voltamperometria cíclica es van realitzar amb un instrument de la casa Solartron model 1086 controlat amb el programa Corr-Wave, el tractament de les dades s'ha realitzat amb el programa Corr-View. Els escombrats han variat entre 2V fins a -2 V a una velocitat d'escombrat de 10 mV/s . L'elèctrode de referència va ésser de Ag/AgCl 3M en KCl de la casa Crison i el contraelèctrode va ésser de platí de la casa Radiometer. La dissolució emprada es a realitzar l'estudi ha estat tampó fosfat de pH 7 [9].

A la Figura 3.18 es pot observar un escombrat realitzat mitjançant voltamperometria cíclica en la que es pot veure els pics de formació d'oxigen sobre la superfície de l'elèctrode a partir de 1 V i el pic de formació d'hidrogen a partir de -1 V. Degut a que els escombrats s'han realitzat amb solució tampó de fosfat de pH 7, també s'observen els pics d'oxidació dels ions fosfats presents a la dissolució, als potencials d'oxidació d'aquest dos ions.

Amb aquesta tècnica s'han pogut establir els potencials màxim i mínim amb els que es pot estimular d'una manera segura, sense formació de oxigen o hidrogen entre la superfície de l'elèctrode.

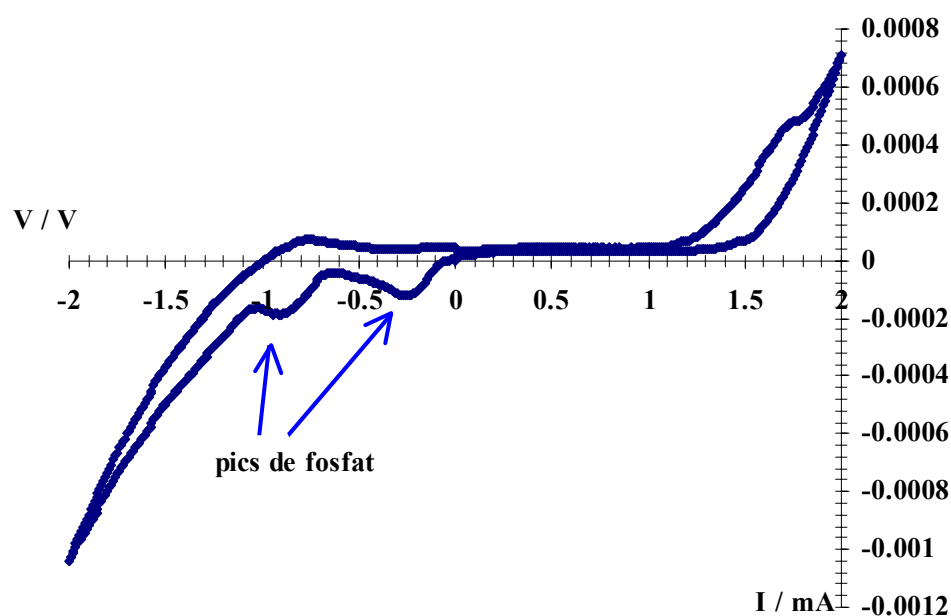


Figura 3.18: Escombrat per voltamperometria cíclica d'un elèctrode amb platí dipositat per canó d'electrons en tampó fosfat a pH 7.

Amb aquesta caracterització del platí dipositat per canó d'electrons, es va comprovar que amb un procés d'estimulació bifàsica [15] en continu amb aquest tipus d'elèctrodes, en el que es fa passar durant unes hores de forma contínua una corrent determinada, porta a una dissolució del platí a l'elèctrode. Aquest fenomen de corrosió es va pensar en solucionar amb l'electrodeposició de platí, com a últim procés tecnològic de fabricació aplicat. En aquest cas, a més a més, a l'augmentar el gruix de

platí també ens fa disminuir l'impedància del dispositiu, ja que si s'augmenta el gruix d'àrea de metall, l'impedància disminueix.

3.3.2. Caracterització de la poliimida.

La caracterització de la poliimida com a material dielèctric està molt estudiada [3], però no així la seva funcionalitat amb l'aplicació que ens ocupa. Les raons per utilitzar aquest polímer com a suport en la fabricació dels elèctrodes implantables van ser, per una banda la fàcil manipulació amb el processos tecnològics de capa prima, ja que existeix una àmplia gana de resines precursors de poliimida dintre dels processos de fotolitografia.

A més a més és un dels pocs polímers biocompatibles que es poden metal·litzar, és a dir que sobre l'ell es poden dipositar diferents tipus de metalls, i que a més es mantinguin estables durant el procés del funcionament del dispositiu [16]. A la Figura 3.19 es pot veure una fotografia d'un elèctrode de poliimida un cop alliberat de l'òbvia de silici.

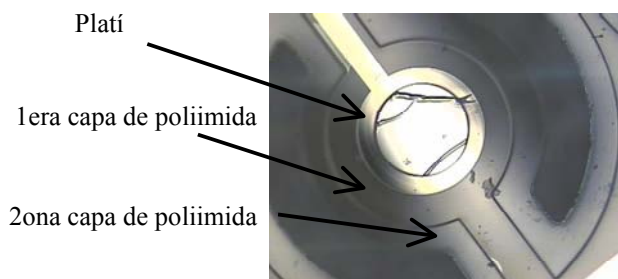


Figura 3.19: Fotografia d'un elèctrode de platí i poliimida alliberat de l'òbvia de silici.

Es pot observar que el metall se troba perfectament definit sobre la poliimida i es pot comprovar el bon soldat de les dos capes de poliimida que formen l'elèctrode, sense fuites de corrent entre elles.

En la caracterització mecànica de la poliimida, les característiques més importants per la seva aplicació als implants és la flexibilitat i la fragilitat. Les propietats mecàniques dels materials polimèrics són una conseqüència directa de la seva

composició, de la seva estructura molecular i del gruix de la capa que s'hagi format per a la seva utilització.

Per a un gruix de 12 μm , la poliimida és un material flexible, tal i com es pot veure a les fotografies de la Figura 3.20. Es pot manipular amb els dits i es prou resistent per a suportar plegaments com l'observat a la Figura 3.20 a). També pot treballar amb el dispositiu un cop alliberat amb unes pinces metàl·liques (Figura 3.20 b)), per la seva fàcil manipulació.

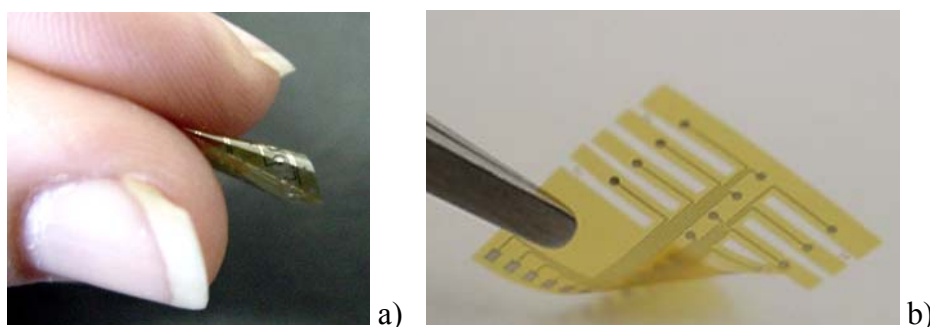


Figura 3.20: a) Fotografia d'un elèctrode doblegat en 180°. b) Manipulant un elèctrode amb pinces metàl·liques.

En canvi tal i com es pot veure a la Figura 3.21, aquest material és molt fràgil, degut a la seva poca elasticitat. Encara que suporti flexions important, no es prou resistent als estressos provocats en sentit longitudinal.



Figura 3.21: Fotografia d'un elèctrode que ha suportat tensions longitudinals.

L'estructura molecular de la poliimida la formen diferents capes de molècules imides entrecruades, de manera que formen una estructura rígida, que no permet un

comportament elàstic dintre de la xarxa del polímer (Figura 3.22). En enllaços entre les capes de poliimida es troben formats per enllaços de Van der Waals que són febles, aquests permeten obtenir flexibilitat als dispositiu, en canvi entre les molècules es existeixen enllaços covalents que provoquen la fragilitat de l'estructura [3].

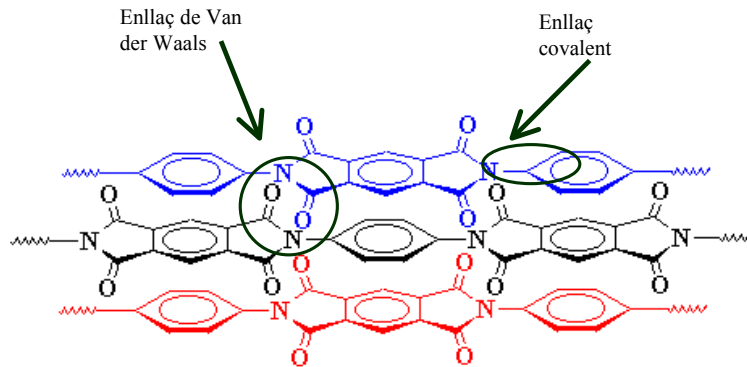


Figura 3.22: Estructura molecular de la poliimida. Es poden observar els enllaços de Van der Waals i els enllaços covalents de l'estructura.

Degut a que la poliimida és un material flexible però fràgil i poc elàstic es va pensar en una encapsulació de l'estructura sandvitx un cop alliberada de l'òbvia, entre làmines de silicona per mostrar una robustesa acceptable per poder ésser implantat amb facilitat i fiabilitat suficient.

3.4. Disseny dels elèctrodes i millores estructurals.

Una part molt important en la realització dels elèctrodes implantables fabricats amb tecnologia de capa prima es basa en el disseny de la distribució dels contactes metàl·lics i de l'estructura de la base de poliimida. Per definir la posició dels contactes de platí es fonamental conèixer el tipus de nervi i la funció que ha de realitzar, ja que si es vol fer un registre de senyal o una estimulació el disseny serà ben diferent. En quan a l'estructura de poliimida no es tant crítica per què el procés d'encapsulació amb silicona ens determinarà la forma i els diàmetres finals. És per això que la col·laboració entre metges i tecnòlegs és vital per definir el disseny. Cal coordinar les necessitats mèdiques amb les possibilitats tecnològiques de realització.

Per al disseny de les màscares dels diferents dispositius i estructures necessaris per disposar d'un conjunt d'elèctrodes d'utilitat contrastada per experimentació mèdica,

es va utilitzar un programa de disseny gràfic d'estructures en microelectrònica anomenat Cadence [17]. Primer de tot s'ha de pensar en quina disposició han de tenir els contactes metàl·lics al llarg de l'estructura de l'elèctrode. En principi, la posició del metall dependrà del diàmetre del nervi i de l'elèctrode final que serà de tipus *cuff*. D'altra banda la forma estructural de les capes de poliimida s'ha anat variant al llarg del present treball fins a trobar la forma més adequada per l'encapsulació amb silicona.

3.4.1. Distribució dels contactes metàl·lics als microelèctrodes tipus *cuff*.

En l'estudi sobre la distribució dels contactes metàl·lics al llarg del *cuff* cal conèixer a nivell teòric com és la forma d'un nervi. A la Figura 3.23 es pot veure un esquema de la distribució dels axons (component anatòmic del sistema nerviós responsable de la propagació del senyal elèctric) dintre del nervi.

Els nervis estan formats per 'fascicles' a on es troben els axons que transmeten la senyal del cervell a la musculatura. La mielina recobreix els nervis en el SNP. Aquest recobriment no es troba de forma continuada al llarg del nervi, sinó que existeixen unes separacions anomenades Nodes de Ranvier [18]. La separació entre nòduls depèn del tipus de fibra nerviosa i sol ser d'aproximadament 1.1 mm [19]. Si es vol estimular directament sobre la fibra nerviosa, amb baixa probabilitat de fer coincidir un contacte metàl·lic amb un nòdul, cal que la distància sigui de 1.1 mm entre els contactes de platí. L'àrea dels contactes metàl·lics depèn de l'aplicació de l'elèctrode i es pot dissenyar a la mida de cada nervi.

La llargada de la zona de contactes variarà segons el diàmetre del nervi en el que s'implantarà l'elèctrode. Es pot calcular amb el perímetre de la circumferència que forma la part interna del *cuff* (equació 3.10):

$$\text{Llargada en la zona de contactes} = 2 \pi r \quad (3.10)$$

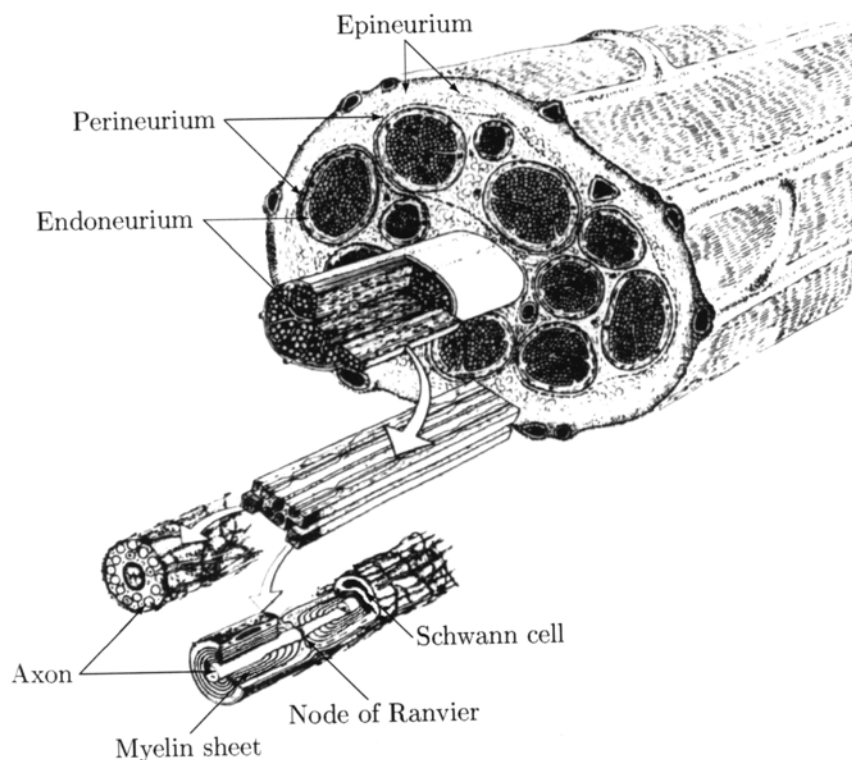


Figura 3.23: Esquema de les capes dels nervis [18].

A la taula 3.2 es veure els perímetres calculats per diferents diàmetres de nervi amb els que s'han dissenyat elèctrodes per diverses aplicacions. Per augmentar l'estabilitat de l'elèctrode un cop implantat es recomana que el dispositiu final o *cuff* realitzi dos voltes i mitja al voltant del nervi [20], per aquesta raó ha de tenir una llargada superior. En aquest cas es suma el perímetre de una circumferència i mitja a la llargada final del *cuff*.

Taula 3.2: Diferents diàmetres de nervi amb els que s'han dissenyat diferents estructures d'elèctrodes.

<i>Diàmetre del nervi</i> <i>(mm)</i>	<i>Llargada del cuff</i> <i>intern (mm)</i>	<i>Llargada total del</i> <i>cuff (mm)</i>
1.2	3.77	9.43
1.7	5.35	13.38
3.7	11.70	29.25

La distància entre les línies de contacte que van del 'pad' de soldadura a la connexió són paràmetres que s'han trobat experimentalment. Tal i com s'ha comentat a la secció 3.1 l'amplada mínima que poden tenir les vies de connexió entre el contacte metàl·lic i el 'pad' és de 50 μm i les distàncies entre línies de 8 μm .

Als elèctrodes de poliimida, la distància entre el final del polímer i el contacte metàl·lic ha de ser la més petita possible, però s'ha comprovat experimentalment que per definir l'estructura entre la poliimida i el metall ha d'haver una distància mínima de 500 μm per assegurar un bon procés de lift-off en la definició del metall (Figura 3.24), ja que la fotoresina positiva necessita un certa àrea sobre la poliimida per poder arrossegar el platí que no quedarà al microelèctrode.

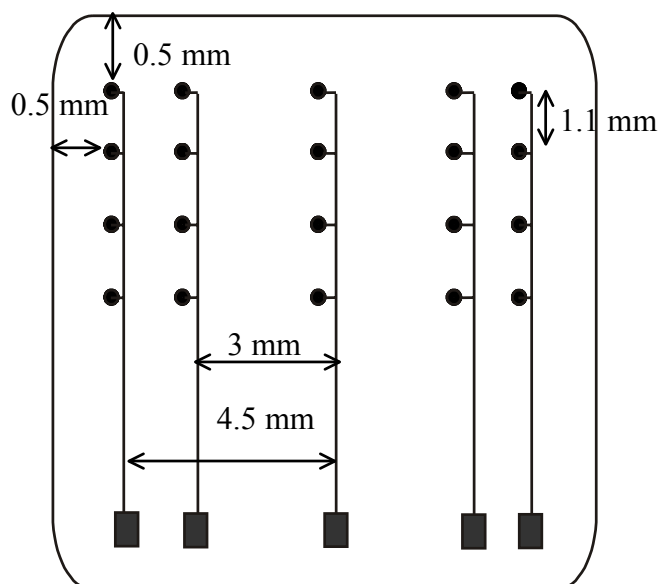


Figura 3.24: Exemple d'esquema de distribució dels contactes metàl·lics a un elèctrode de registre.

En aquesta etapa de definició els contactes metàl·lics es va realitzar d'acord amb l'equip mèdic que són els usuaris finals dels elèctrodes.

3.4.2. Efecte estructural en l'encapsulació amb silicona.

Per augmentar la robustesa i evitar problemes durant l'implant dels microelèctrodes de poliimida es va pensar en l'encapsulació amb silicona un cop

finalitzat el procés de fabricació amb tecnologia de capa prima, tal i com s'ha comentat abans.

Una part molt important en el present treball va ésser el desenvolupament de la tecnologia més adequada per encapsular aquests dispositius dintre d'una matriu de silicona. Es van realitzar diferents dissenys dels microelèctrodes pensant en diferents maneres d'encapsular, fins a trobar el disseny més adequat.

S'han contraposat dues maneres de realitzar l'encapsulació amb silicona, per una banda posar l'elèctrode de poliimida-platí-poliimida sobre un *cuff* de silicona ja format, i per un altre banda posant-lo entre dos planxes de silicona autoenrotllables. Això ha portat a plantejar dos problemes, en el cas de l'encapsulació sobre el *cuff* de silicona quin tipus d'adhesió té la poliimida amb la silicona no polimeritzada que es fa servir per a mantenir el microelèctrode sobre el *cuff*, i quin tipus d'adhesiu és el més adequat. En el cas de l'encapsulació dintre del *cuff* de silicona hi havia l'interrogant de com es pot posar el metall en contacte amb la solució un cop encapsulat, és a dir, com es pot obrir la silicona perquè el microelèctrode realitzi la seva funció?.

3.4.2.1. Microelèctrodes d'estructura planar.

Com a primera aproximació, per a donar una major resistència a la tracció es va pensar en una estructura planar i continua. Anomenem una estructura planar de l'elèctrode aquella en que la poliimida es una capa de geometria plana que dona forma a l'elèctrode.

Aquesta estructura es va dissenyar per realitzar estimulació nerviosa de forma selectiva amb 12 contactes metàl·lics de 300 µm de diàmetre cada un. Pel nervi ciàtic de rata de laboratori, amb diàmetre intern de 1.2 mm i que realitza una volta i mitja quan forma el *cuff*.

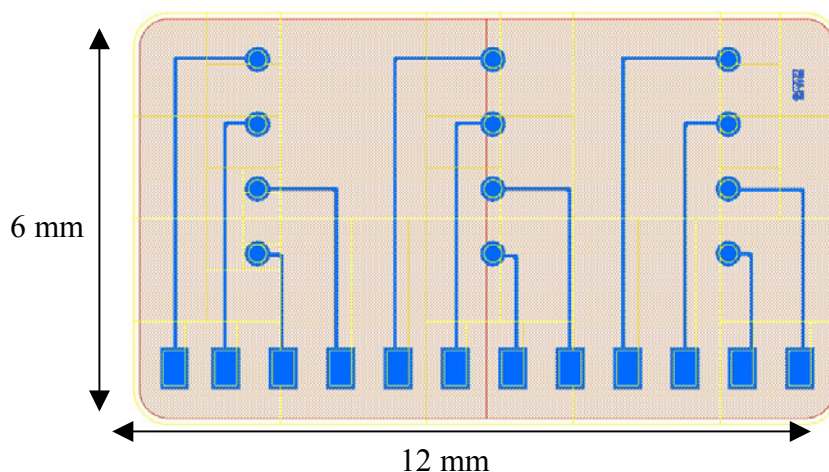


Figura 3.25: Dibuix del disseny realitzat per la fabricació de les microelèctrodes de políimida-platí-políimida.

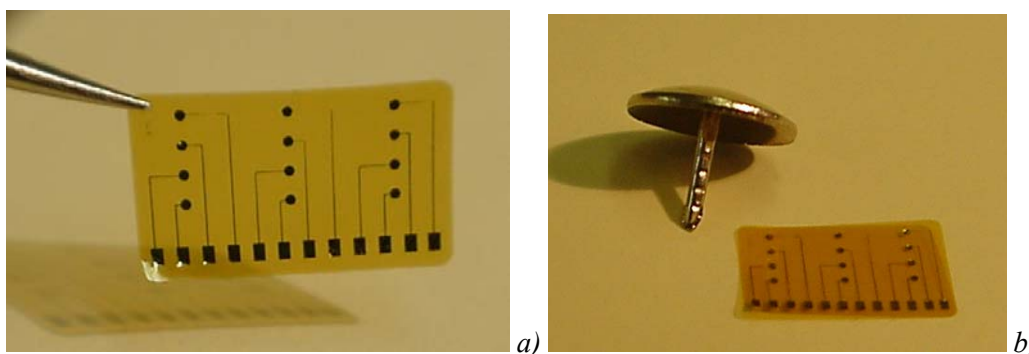


Figura 3.26: Diferents fotografies del microelèctrode d'estructura planar realitzat i alliberat de l'oblia.

Un cop obtingut l'elèctrode es procedeix al procés d'encapsulació amb silicona, com s'ha comentat, es pot procedir per dues vies diferents, encapsulat sobre un *cuff* de silicona ja format o encapsulat entre les planxes que formen el *cuff*.

A la Figura 3.27 es troba un esquema dels dos sistemes, en l'encapsulació sobre la silicona (Figura 3.27 a)) primer es forma el *cuff* o tub de silicona i sobre aquests s'adhereix l'elèctrode de políimida. En el segon cas l'elèctrode es troba entre les dos planxes de silicona, de manera semblant a la fabricació vista a la secció 2.1.

Les planxes de silicona utilitzades han estat de Nusil model MED-4750 de 120 μm d'espessor. Es van provar diferents tipus de silicona líquida (MED 2000 – MED

4210 – MED 4213 de Nusil) com adherent de les dues planxes de silicona. El curat es realitza a 90 °C durant 1 hora en tots els casos.

Les primeres proves realitzades es van fer sobre el tub de silicona directament (Figura 3.27 a)) i es va comprovar que amb els tres tipus de silicona líquida que havia d'estabilitzar l'elèctrode de poliimida, no va ser possible una bona adhesió, l'elèctrode no quedava ben adherit sobre la superfície del *cuff*. Es va pensar que una estructura en malla facilitaria el procés d'encapsulació.

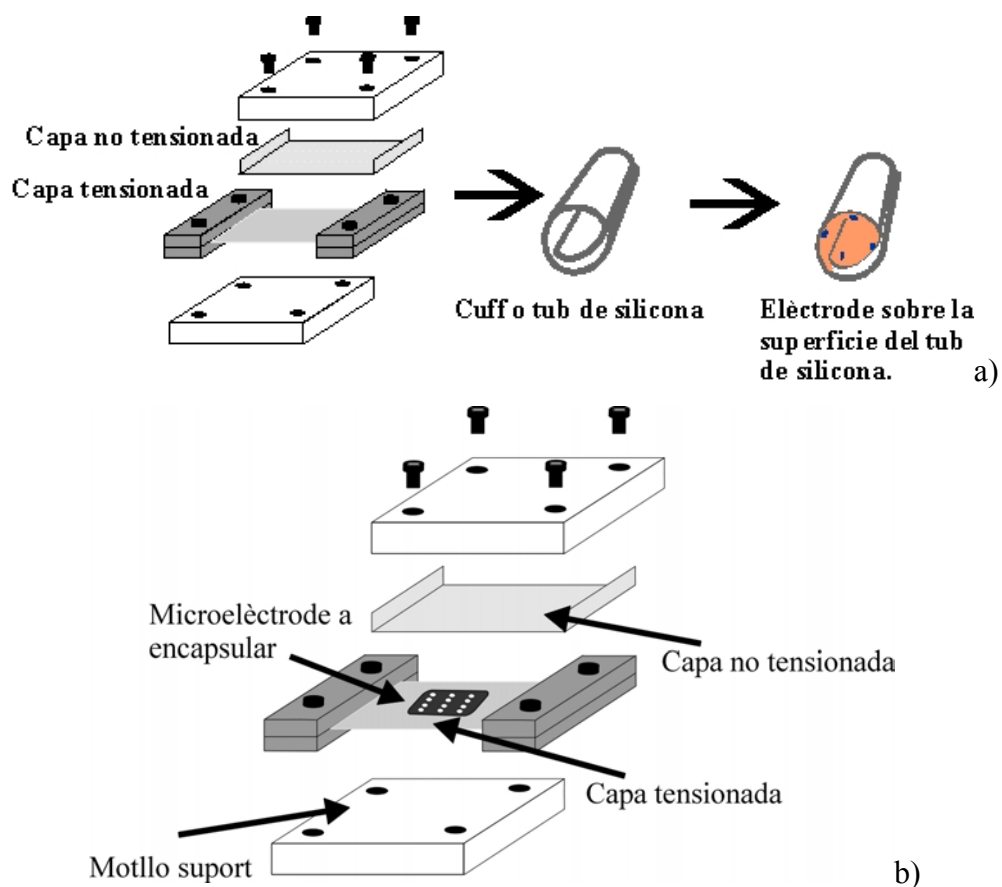


Figura 3.27: Esquema de l'encapsulació amb silicona. a) sobre un tub o cuff de silicona. b) entre dues planxes de silicona.

Posteriorment es va continuar amb l'encapsulació entre planxes de silicona (Figura 3.27 b)). Per aquest procés van sorgir dos problemes, primer que l'elèctrode no quedés aixafat pel motlle un cop es tanca, i en segon lloc l'obertura de forats un cop encapsulat.

El problema de la pressió es va solucionar inserint dues làmines metàl·liques de 50 μm de gruix entre les planxes de silicona abans de tancar el motlle per encapsular, a mode de limitant, d'aquesta forma es controla també el gruix final dels microelèctrodes. L'obertura de forats es va realitzar amb una agulla polida a mode de trepant de 500 μm de diàmetre. En aquest cas, es va constatar que els forats es poden obrir sense cap problema, però el disseny no és l'adequat. A la Figura 3.28 es pot veure una fotografia d'un elèctrode entre una planxa de silicona amb els forats pel contacte amb el nervi oberts. Es pot observar que les planxes de silicona es troben totalment separades i no s'adhereixen a l'elèctrode. Amb cap dels tres tipus d'adhesiu de silicona hi havia una bona adhesió entre la poliimida i la silicona.



Figura 3.28: Elèctrode de poliimida encapsulat entre dos planxes de silicona.

Per al següent disseny es va pensar en una estructura en forma de malla amb la que possiblement millorarà molt les propietats d'ancoratge o sellat de l'estructura sandvitx en la silicona.

3.4.2.2. Microelèctrodes d'estructura en malla.

El següent disseny plantejat es va realitzar per processos d'estimulació, però amb una disposició de 4 i de 6 contactes. En aquest cas no es tracte d'un elèctrode multicontacte (Figura 3.29). El disseny es va realitzar per implantar en el nervi òptic d'un gat de laboratori, amb un diàmetre intern de 3.7 mm i que realitzi dues voltes i mitja quan es genera el *cuff*.

Aquests microelèctrodes amb estructura en una malla, presenten avantatges en l'encapsulació amb les planxes de silicona ja que a través dels forats deixats en la

poliimida hi flueix la silicona líquida permetent un millor ancoratge entre les planxes i la poliimida resta immòbil en el microelèctrode implantable.

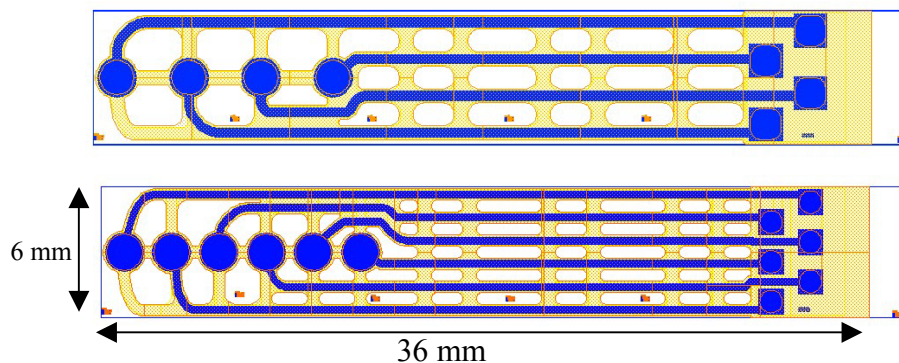


Figura 3.29: Estructures en forma de malla. a) amb quatre contactes, b) amb sis contactes.

En aquest tipus d'estructura es va encapsular sobre planxes de silicona, seguint el mètode descrit a la Figura 3.27. A la fotografia de la Figura 3.30 a) es pot veure un elèctrode encapsulat sobre un tub de silicona. Comparant els tres tipus de silicona per l'encapsulació sobre el tub de silicona, la més adient va resultar ésser la MED-4210.

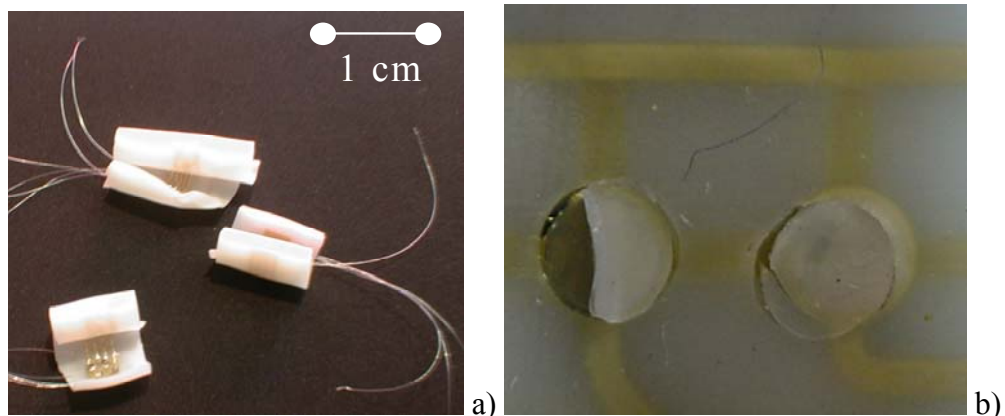


Figura 3.30: Diferents elèctrodes encapsulats. a) sobre d'un tub de silicona. b) entre dos planxes de silicona.

Les estructures tipus malla van resultar idònies per a l'encapsulació sobre un *cuff* de silicona prèviament format, com que la silicona no polimeritzada pot introduir-se entre la malla de poliimida l'elèctrode de poliimida queda ben fixat sobre el tub.

A la Figura 3.30 b) es pot veure una fotografia d'un elèctrode de poliimida encapsulat entre dos planxes de silicona. Seguint aquest mètode es pot apreciar la

dificultat en l'obertura de forats de la silicona per posar en contacte el platí amb el nervi. Aquest problema es degut a que l'estructura en malla deixa fluir silicona no polimeritzada sobre la superfície del metall i queda adherit a la silicona, de manera que no es pot obrir.

Per altres aplicacions d'estimulació i registre es va considerar oportú poder disposar d'un elèctrode de poliimida encapsulat entre planxes de silicona, ja que aquest sistema d'encapsulació millora les propietats mecàniques del dispositiu i com que la malla no ens resol el problema d'una encapsulació adient es van dissenyar altres estructures.

3.4.2.3. Microelèctrodes d'estructura amb forats i tipus papallona.

De la literatura es van extreure altres dissenys [21] i es van adaptar a les nostres necessites per poder realitzar una encapsulació entre planxes de silicona. Es van dissenyar tres tipus d'estructures amb 'forats': dos de registre i un d'estimulació i amb forma de papallona només d'estimulació.

A la Figura 3.31 es poden veure les estructures amb forats, a) d'estimulació i b) i c) de registre. Aquestes es consten de dos tipus diferents de contactes, amb un rectangle, de manera que quan formi el *cuff* es creï un anell i amb cercles de 300 µm de diàmetres, de manera que al formar el *cuff* quedin els 4 punts separats una distància de 1.1 mm. Aquest últim disseny es va realitzar per comparar l'obertura de forats entre cercles i rectangles.

Els elèctrodes de registre consten de 5 contactes metàl·lics. La fila de contactes central treballarà de càtode i els altres contactes d'ànode a diferents distàncies per poder estudiar la resposta del nervi. D'altra banda, els elèctrodes d'estimulació (de forats i papallona) consten de 12 contactes separats en tres grups de quatre contactes. El diàmetre intern dels elèctrodes és de 1.7 mm per ésser implantat en el nervi ciàtic de rata, és una mica més ample que en el cas de l'elèctrode en forma plana, i dona una volta i mitja un cop format el *cuff*.

Amb aquestes estructures es va pensar que l'encapsulació entre les planxes de silicona milloraria ja que la silicona no polimeritzada passarà entre els forats o en 'dits' de la papallona. Aquest fet ajudarà a ancorar l'elèctrode de poliimida amb l'estructura de silicona per no arribar a tancar els contactes metàl·lics de manera que es puguin obrir els forats.

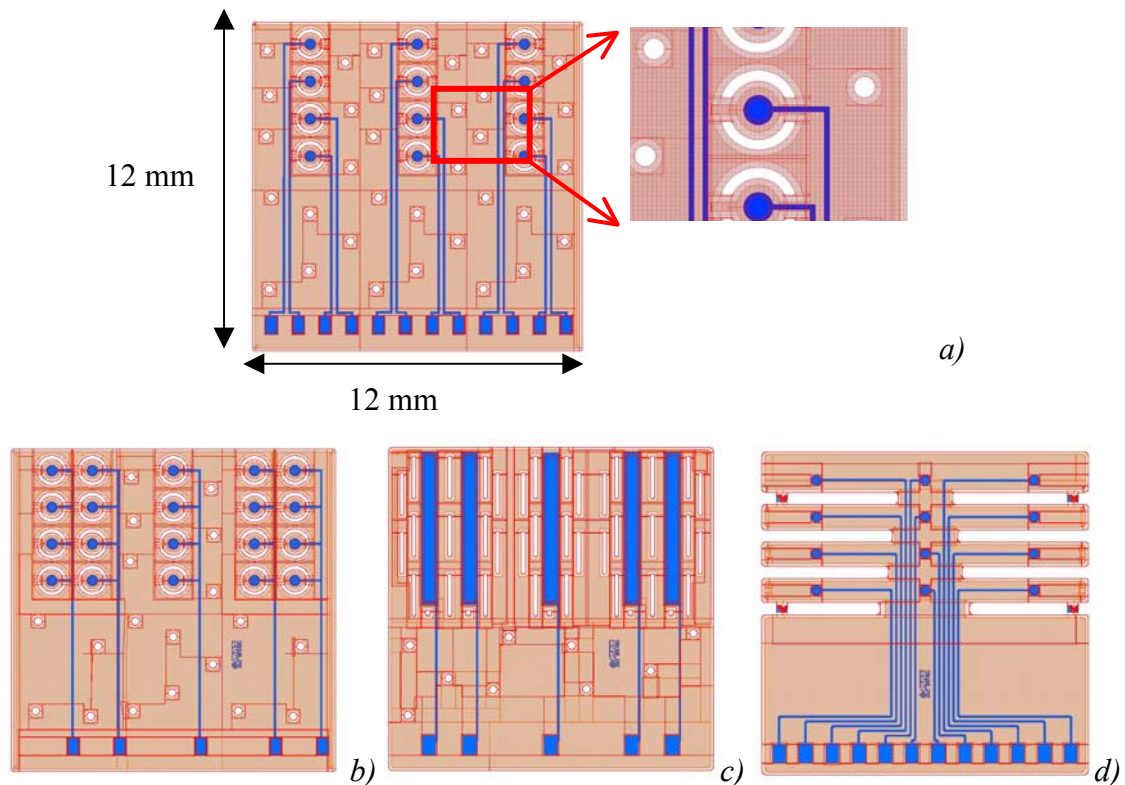


Figura 3.31: Diferents elèctrodes dissenyats. a) de forats, estimulació. b) de registre amb contacte rodó. c) de registre amb contacte rectangular. d) de 'papallona', estimulació.

A la Figura 3.32 es pot observar la seqüència amb fotografies de l'encapsulació entre planxes de silicona. Els elèctrodes es posen sobre una fina capa de silicona no polimeritzada distribuïts al llarg de la planxa. Les barres laterals que es troben al costat del elèctrodes (Figura 3.32 b)) eviten que al tancar el motlle d'alumini apareguin efectes d'aixafament o ruptura. Seguidament sobre els elèctrodes es disposa la segona planxa de silicona i es tanca el motlle amb uns cargols. L'ajust amb cargols es realitza per distribuir uniformement la silicona no polimeritzada al voltant de l'elèctrode de poliimida. El curat final es realitza a una temperatura de 100 °C durant 1 hora.

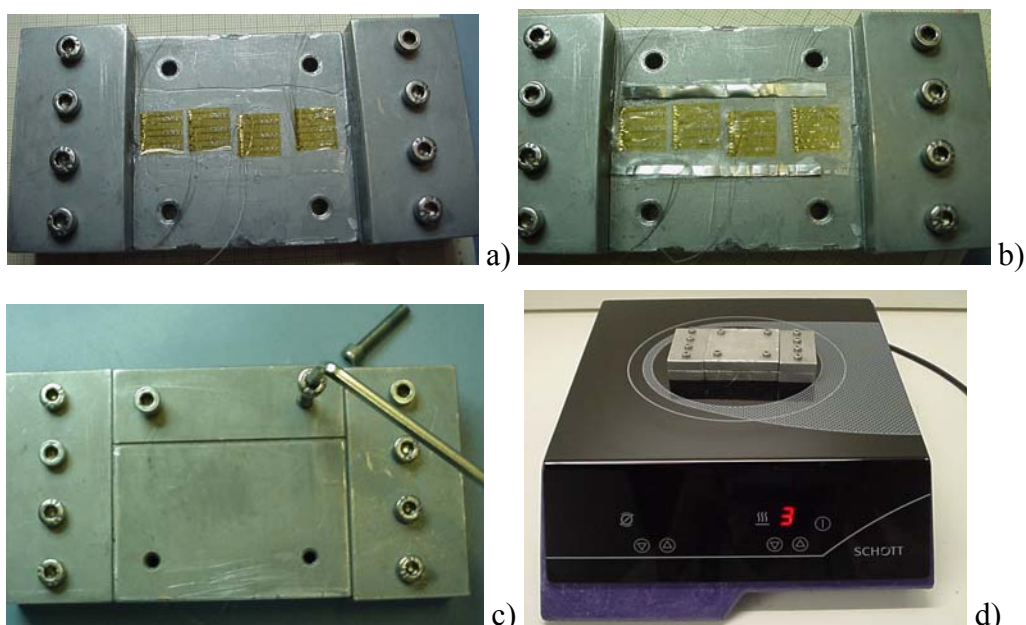


Figura 3.32: Fotografies de les diferents etapes del procés d'encapsulació. a) distribució sobre la planxa tensionada de silicona. b) disposició de les barres metàl·liques. c) tancament del motlle. d) curat de la silicona amb temperatura.

Un cop curat el polímer es procedeix a l'obertura de forats de la silicona i la seva separació de la planxa. A la Figura 3.33 es pot veure aquest procés. L'obertura de forats es realitza amb una agulla polida de 500 μm de diàmetre, per aquesta raó el forat realitzat queda una mica més ample que el contacte de platí, d'aquesta manera s'assegura que es posa en contacte tota l'àrea de platí amb el nervi.

La separació del *cuff* de la planxa de silicona es realitza amb una fulla de bisturí quan encara es troba l'elèctrode sobre el motlle. Un elèctrode en forma de *cuff* finalitzat es pot veure a la Figura 3.33 c).

Amb els tres dissenys realitzats, els dos d'estimulació (de forats i papallona) i el de registre es van poder obrir els forats correctament. En canvi l'elèctrode de registre amb el disseny de contactes rectangulars en lloc dels cercles no ha estat possible realitzar l'obertura dels forats, ja que al realitzar el procediment, l'estructura metàl·lica es va trencar degut a que el de platí tenia unes dimensions massa grans i per tant la robustesa era molt baixa.

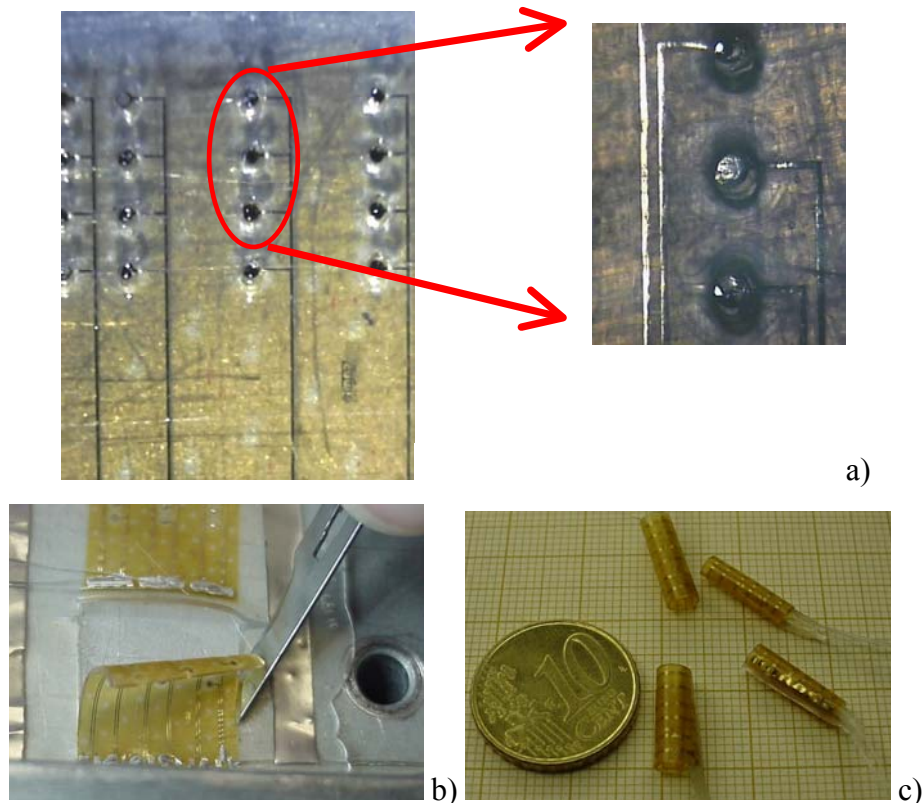


Figura 3.33: Diferents etapes de l'encapsulació. a) obertura de forats. b) separació de la planxa de silicona. c) diferents elèctrodes de poliimida en forma de cuff.

El diàmetre intern del *cuff* dependrà de la tensió realitzada a la planxa de silicona. A la Taula 3.3 es poden veure la relació entre l'estirament de la silicona i el diàmetre intern del *cuff* obtingut.

El motlle té una amplada de 6 cm, el % d'estirament és l'estirament produït per la planxa tensionada, des de una certa amplada (entre 2 a 4 cm) fins als 6 cm que té el motlle. Aquesta relació es pot representar gràficament (Figura 3.34) obtenint una relació entre l'estirament de la silicona i el diàmetre intern del *cuff*. Aquesta relació serà específica pel tipus de motlle, el gruix final del *cuff* (limitat per les barres metàl·liques col·locades al costat dels elèctrodes) i el disseny de l'elèctrode de poliimida. Aquesta relació és específica pels elèctrodes dissenyats amb forats i papallona amb un gruix de *cuff* de 50 μm .

Cal destacar que existeix una limitació en el % d'estirament, ja que a menys d'un 25 % el *cuff* ja no es forma el *cuff* i més del 65 % no es pot estirar més la silicona.

Per obtenir el diàmetre intern de 1.7 mm, que es el recomanat per l'equip mèdic i es pel qual l'elèctrode de poliimida està dissenyat, l'elongació de la silicona s'ha de trobar entre un 42 i un 50 %.

Taula 3.3: Dades sobre l'estirament de la silicona i el diàmetre intern el cuff.

<i>planxa inicial</i> (cm)	<i>estirament</i> (cm)	<i>% estirament</i>	<i>diàmetre</i> (mm)
6	4.5	25	2.5
6	4	33	2
6	3.5	42	1.8
6	3	50	1.5
6	2.5	58	1.3
6	2	67	1.1

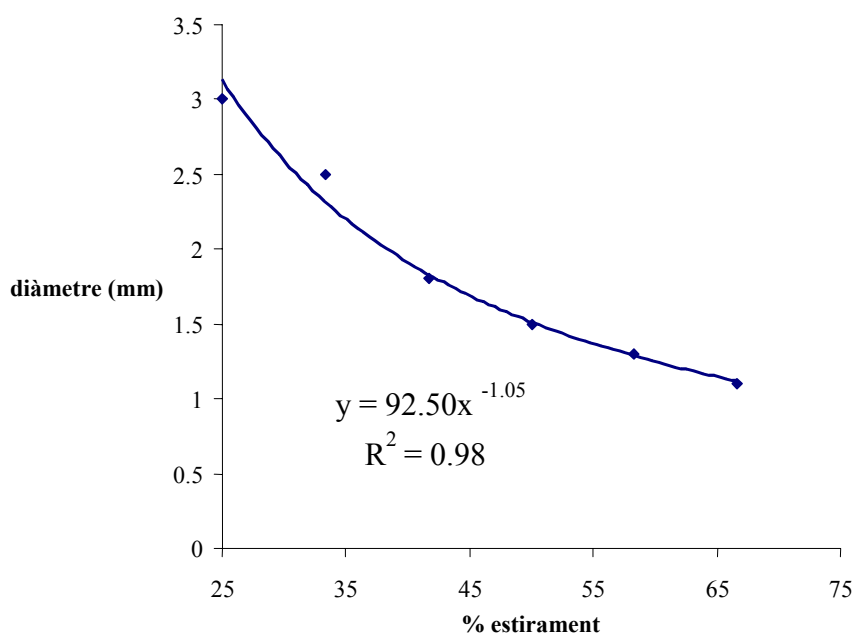


Figura 3.34: Relació entre l'estirament de la silicona i del diàmetre del cuff obtingut.

A la Figura 3.35 es pot veure l'impedància de diferents elèctrodes encapsulats amb silicona amb el platí de canó d'electrons en contacte amb la solució i amb platí electroquímic dipositat. Com es discutirà a la secció 3.5, al dipositar platí electroquímic l'impedància de l'elèctrode disminueix, aquest fet millora la resposta dels elèctrodes, tant per l'estimulació com pel registre de senyal nerviós.

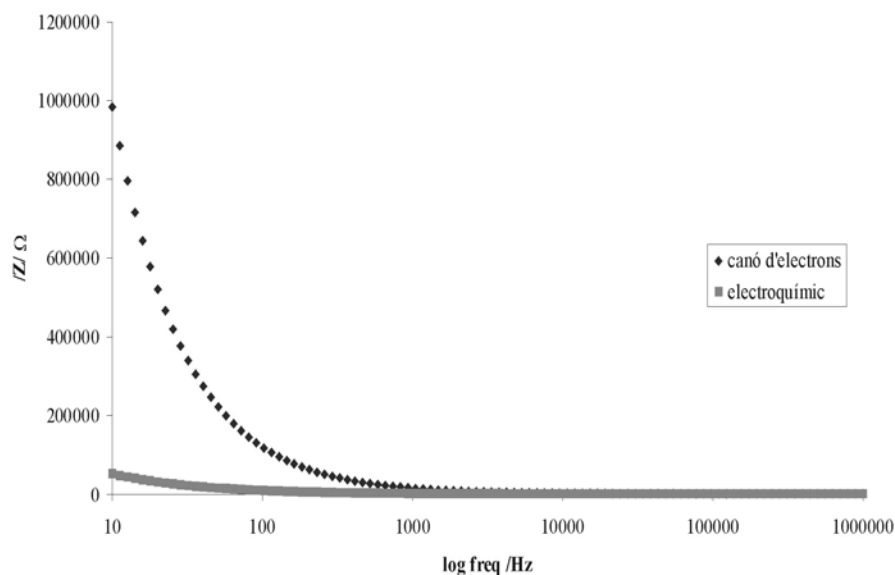


Figura 3.35: Impedància dels elèctrodes un cop encapsulats amb platí de capa prima (canó d'electrons) i electroquímic. Escombrat realitzat en suero fisiològic ($\text{NaCl } 0.154 \text{ mol l}^{-1}$).

3.5. Problemes amb el metall de capa prima (corrosió).

L'estimulació elèctrica de teixits biològics requereix un flux d'electrons sobre aquests. Degut a l'existència d'electrons entre el metall que forma part de l'elèctrode d'estimulació i del teixit, que rebrà aquest impuls elèctric, es crea una diferència de potencial que a més a més de l'acció exercida sobre el teixit també repercutirà sobre el metall que estimula. És per aquesta causa que el metall que forma part del elèctrode estimador pot patir un fenomen de corrosió a mesura que es va fent servir per a l'estimulació de teixits depenent de les condicions experimentals d'injecció de càrrega [23].

S'anomena injecció de càrrega a la relació existent entre la corrent d'estimulació aplicada entre el teixit i el metall i l'àrea total del metall que forma part de l'elèctrode. La càrrega injectada dependrà del tipus de teixit a estimular i del material amb el que es troba fabricat l'elèctrode. La reversibilitat d'aquesta injecció de càrrega suposa una menor corrosió en el material estimador. Depenent de la forma de l'ona d'estimulació variarà el límit de reversibilitat de injecció de càrrega. Aquesta injecció de càrrega pot ser induïda mitjançant dos mecanismes diferents: capacitatiu i faradaic [24].

El mecanisme capacitiu d'injecció de càrrega implica l'aparició d'una doble capa elèctrica entre el teixit i l'elèctrode. Amb aquesta mecanisme es produeix una atracció i repulsió dels ions en el teixit biològic, el que provoca canvis electrostàtics de càrregues sobre la superfície del metall. Aquest procés no provoca cap canvi en la superfície del metall ja que no hi ha una transferència electrònica entre el transductor i el teixit. Aquest tipus de mecanisme es pot realitzar amb materials poc conductors, de manera que es realitzi la transferència de càrrega sense intercanvi d'electrons.

El mecanisme faradaic es produeix quan existeix una transferència de càrrega entre l'elèctrode i el teixit a estimular. Quan existeix aquest intercanvi es pot produir una reacció química sobre la superfície de l'elèctrode, unes espècies es redueixen i altres s'oxiden. Aquestes reaccions es poden produir reversiblement o irreversiblement. Quan la reacció d'oxidació-reducció és irreversible es produeix el fenomen de la corrosió sobre la superfície de l'elèctrode. La corrosió es pot definir com la pèrdua de material sobre la superfície de l'elèctrode per l'acció del medi que l'envolta i la corrent que es fa passar a través del material transductor.

Aquest procés és el que es produeix quan es fa passar corrent a través del platí que es fa servir com a material transductor en els microelèctrodes implantables. Durant el procés d'estimulació amb elèctrodes de platí es produeixen bàsicament tres reaccions redox (equacions 3.1, 3.2 i 3.3), ja vistos en el capítol 1, dues d'elles reversibles i una irreversible i és aquesta última el procés que fa que el platí es vagi corroïnt [25].



3.5.1. Fiabilitat del platí de canó d'electrons.

En la realització de microelèctrodes implantables un fet determinant és el temps de vida del microelèctrode un cop implantat. El platí, encara que biocompatible i inert, com a metall transductor a mida que passa corrent pel seus sinus va desapareixent, es va corroïnt, degut als diferents processos redox que s'indueixen en l'estimulació. Per a realitzar un implant a llarg termini cal assegurar un temps de vida mínim, de l'ordre dels

10 anys [27]. Per tant, per poder establir una restricció temporal d'aquesta magnitud, per a l'estudi del temps de vida del platí dipositat mitjançant la tècnica de capa prima de canó d'electrons, és necessari tenir un sistema que simuli l'estimulació *'in vivo'* de l'elèctrode però en condicions de temps molt més curtes dissenyant processos d'envelliment. Aquests estudis es van realitzar amb dos estimuladors desenvolupats pel Departament d'Enginyeria Electrònica de la UAB i el Departament de Disseny de sistemes del IMB-CNM. En el primer cas es tracta d'un estimulador en corrent d'entre 1 μA fins a 40 mA. L'estimulació es pot realitzar en polsos o de forma continua amb un temps mínim de 1 μs . El sistema es programable per ordinador i les ones solen ser bifàsiques, disposa de 8 canals de corrent [28]. El segon sistema és l'estimulador de corrent dissenyat pel projecte CYBERHAND [29] amb un rang de corrent d'entre 10 μA fins a 20 mA, amb un generador d'ones bifàsiques amb un temps mínim de 10 μs i una freqüència màxima de 127 Hz. Aquest estimulador i és programable per ordinador. El sistema en aquest cas no funciona amb bateries.

L'estudi de la corrosió del platí durant l'estimulació s'ha realitzat amb diferents paràmetres de l'ona d'estimulació. S'ha fet servir una ona bifàsica catòdica – anòdica quadrada amb recuperació de càrrega d'amplitud variable i les freqüències van estar de 2 kHz i de 127 Hz. Tant l'amplada de l'ona d'estimulació com la freqüència d'estimulació influirà en el temps i la velocitat de corrosió del platí del dispositiu [30]. La dissolució emprada ha estat suero fisiològic, per reproduir les condicions de força iònica i cations i anions del cos (0.154 mol l^{-1} de NaCl).

A la Taula 3.4 es pot veure la relació entre diferents velocitats de corrosió i l'àrea de platí associada a aquesta. Es poden representar gràficament aquesta relació entre la velocitat de corrosió i l'àrea de platí com a material transductor i per obtenir una relació lineal entre la velocitat de corrosió en pg/C i l'àrea plana del platí. A la Figura 3.36 es pot veure que existeix una relació lineal entre la velocitat de corrosió i l'àrea activa, quan més àrea activa la corrosió disminueix a 127 Hz. Quan més àrea es té material transductor, la corrosió disminueix. La freqüència d'estimulació influeix en la velocitat de corrosió, ja que a més àrea la velocitat de corrosió ha de disminuir, en canvi a 2 kHz és més gran degut a que els processos de corrosió es troben influenciats per la freqüència d'estimulació.

Taula 3.4: Mitjanes de la velocitat de corrosió de diferents àrees de platí en solució 0.154 mol l^{-1} de NaCl.

Àrea de platí (mm^2)	V de corrosió (pg/C)	Freqüència de corrosió	Amplitud del pols
0.071	0.052 ± 0.01	127 Hz	2.5 mA
0.141	0.03906 ± 0.0001	127 Hz	2.5 mA
0.212	0.0367 ± 0.004	127 Hz	2.5 mA
0.283	0.025 ± 0.01	127 Hz	2.5 mA
2.243	0.248 ± 0.001	2 kHz	21 mA

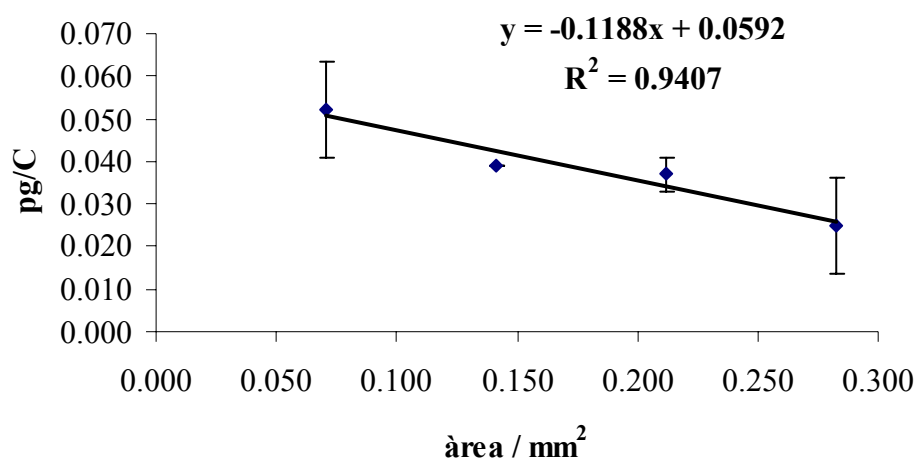


Figura 3.36: Relació entre la velocitat de corrosió (pg/C) i l'àrea estimulada.

A la Figura 3.37 es poden observar diferents escombrats realitzats per espectroscòpia d'impedància a diferents temps d'estimulació fins arribar a la corrosió total de platí dipositat per capa prima en els microelèctrodes. En aquests casos s'han dipositat 250 nm de metall. Es pot veure que a mesura que augmenta l'àrea de platí el temps durant el qual es realitza l'estimulació va augmentant, de manera per una àrea més gran el temps de vida de l'elèctrode s'incrementa.

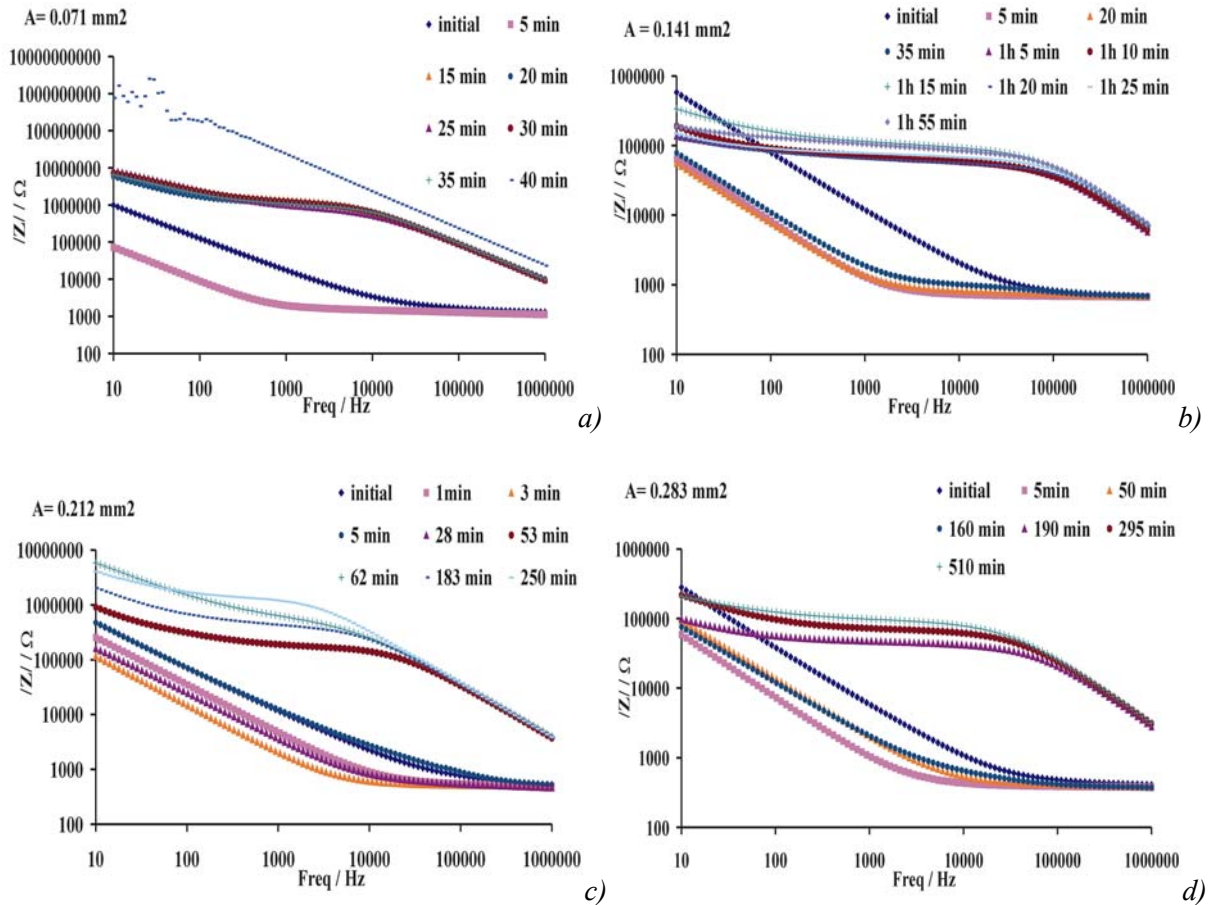


Figura 3.37: Mòdul de l'impedància enfront de la freqüència. Escobrants realitzats per les diferents àrees estudiades a 127 Hz i una amplitud de $2500 \mu\text{A}$ en $\text{NaCl } 0.154 \text{ mol l}^{-1}$. a) 0.071 mm^2 b) 0.141 mm^2 c) 0.212 mm^2 d) 0.283 mm^2 .

L'evolució de la forma del mòdul d'impedància en tots els casos és similar. D'una certa impedància inicial, els primers minuts de corrosió augmenta el seu valor per posteriorment disminuir fins que el metall s'ha dissolt totalment. Si s'observa l'evolució de la resistència i la capacitat de doble capa amb el temps (Figura 3.38) amb l'ajuda del circuit equivalent proposat en la Figura 3.15 es pot veure que a tots els casos en els primers minuts tant la resistència com la capacitat de doble capa augmenta per disminuir posteriorment fins a un valor menor que l'inicial. Aquest fet es pot explicar amb una variació amb l'àrea efectiva en la superfície del metall. En els primers moments de la dissolució del platí, la seva àrea efectiva disminueix, ja que el platí va disminuint en la superfície plana, però, arriba un moment en que la rugositat augmenta considerablement en comparació amb l'àrea plana de contacte, de manera que l'àrea efectiva real que existeix entre el metall i la solució és molt superior a l'àrea plana teòrica, de manera que la impedància disminueix [31].

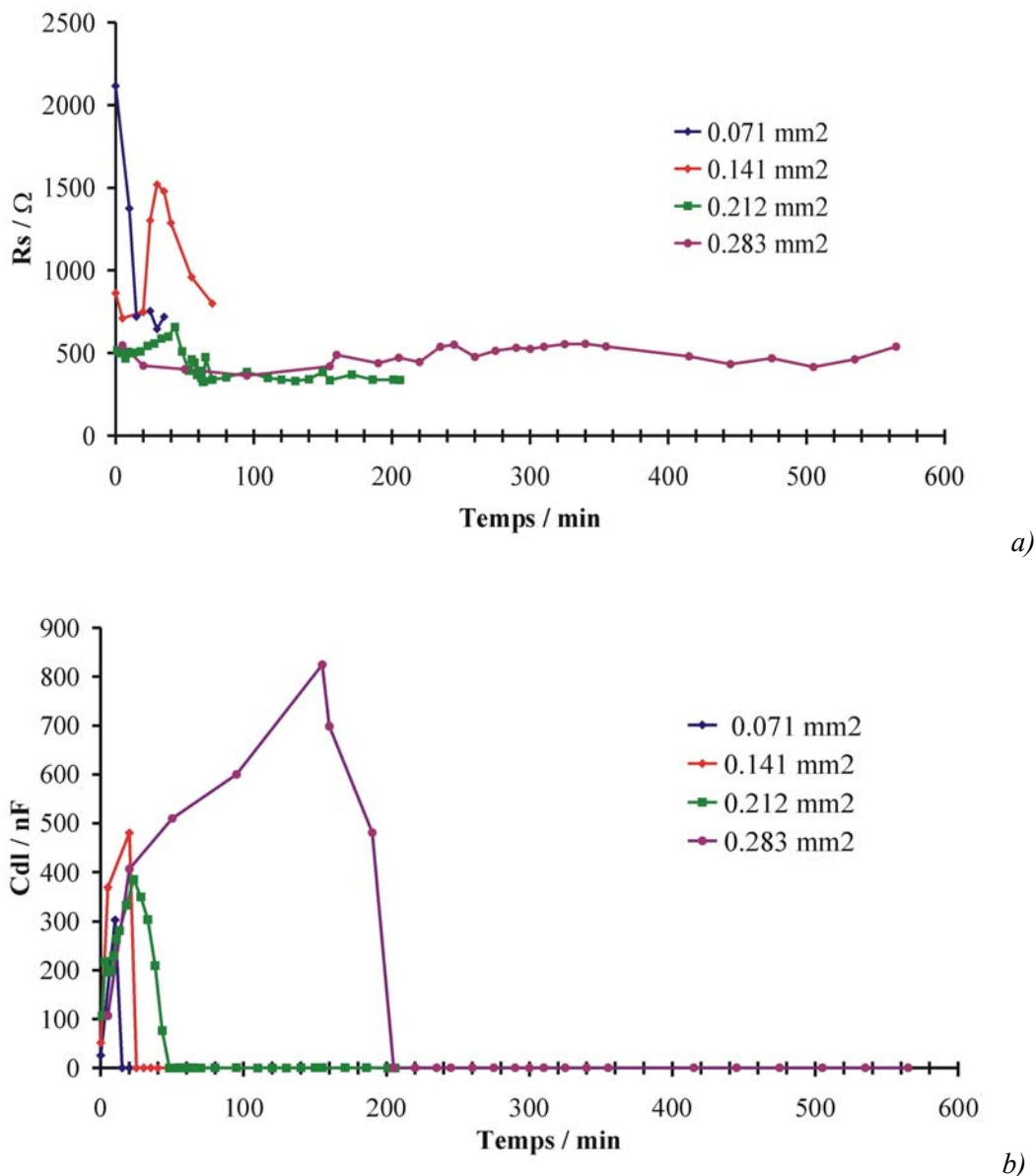


Figura 3.38: Variació de la resistència (a) i la capacitat de doble capa (b) amb el temps de corrosió per les diferents àrees estudiades a 127 Hz.

Per corroborar aquestes dades i comprovar la rugositat dels elèctrodes corroïts s'ha emprat un microscopi de força atòmica (AFM). Per a realitzar les mesures amb aquest tipus de microscopi s'ha fet servir una punta comercial de silici tipus-n⁺ cantilever amb 0.01-0.02 Ωcm amb una constant elàstica de 1.2 a 5.5 N/m. Amb aquest tècnica es pot obtenir informació qualitativa de la topografia de l'elèctrode així com valor quantitativus de la rugositat d'aquesta. S'adquireixen imatges (5 x 5 μm o 20 x 20 μm) de manera sistemàtica a diferents regions de la superfície a estudiar i s'estudia la rugositat a les diferents regions.

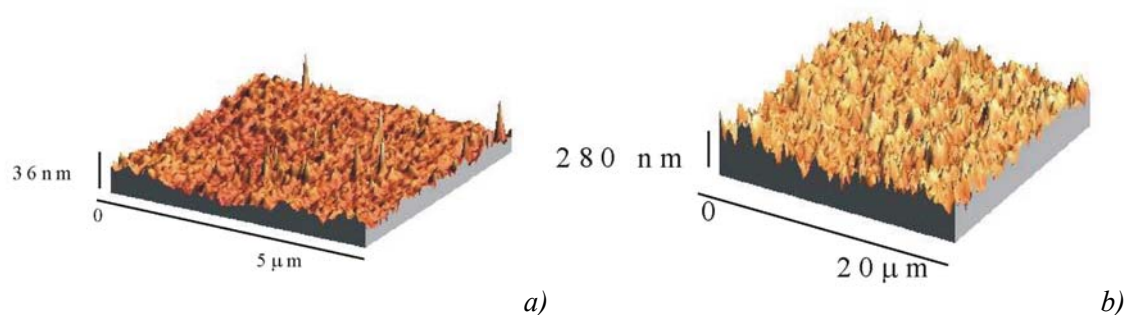


Figura 3.39: Imatge de la superfície dels elèctrodes abans d'èsser estimulats (a) i durant el procés d'estimulació (b) obtingudes mitjançant microscòpia de força atòmica (AFM).

A la Figura 3.39 pot veure un exemple de dos imatges de AFM del platí dipositat mitjançant la tècnica de capa prima de canó d'electrons abans d'èsser estimulat (Figura 3.39 a)) i després de 50 minuts d'estimulació (Figura 3.39 b)) en elèctrodes d'àrea 0.071 mm^2 . En tots els altres casos d'àrea diferent la rugositat és similar. A mesura que s'estimula el platí es corroïx augmentant la seva àrea efectiva, ja que en mitjana abans d'estimular el metall té una rugositat de 17 nm i posteriorment, quan s'observa la disminució de l'impedància es troben rugositats del voltant de 200 nm.

Un cop perduda la connexió del metall amb la dissolució es pot observar que aquest ha desaparegut totalment de la superfície de la poliimida com es pot observar en la seqüència de fotografies de la Figura 3.40.

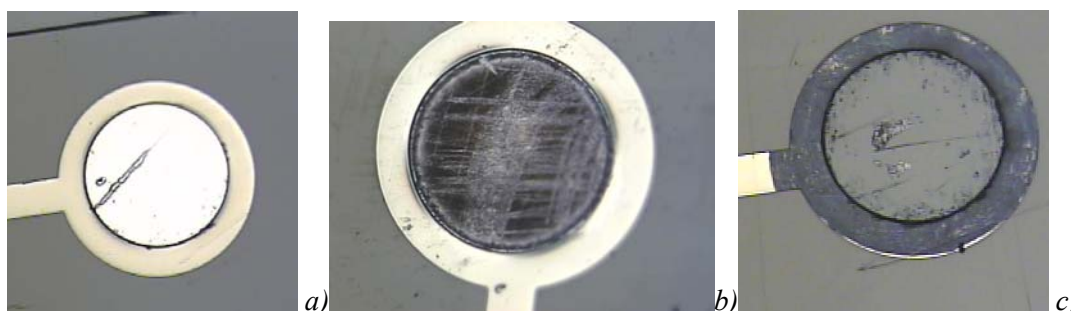


Figura 3.40: Fotografies d'un contacte de platí abans d'èsser estimulat (a) a meitat del procés d'estimulació (b) i un cop desapareguda la connectivitat elèctrica amb la dissolució, totalment corroït (c).

Es ben conegut que la corrosió del metall transductor disminueix amb la presència de proteïnes en el medi de treball, però aquesta disminució no es troba

quantificada electroquímicament. En el present treball s'ha realitzat un estudi de la influència en la velocitat de corrosió del platí amb presència de proteïnes en el medi d'estudi '*in vitro*', per diferents àrees de metall. S'ha emprat una dissolució de proteïnes en suero dissolt de manera que quedarà amb una concentració 0.125 mol l^{-1} (0.73 %) de NaCl en tampó fosfat de la casa Panreac 0.1 mol l^{-1} de pH 7.4 i concentració de HSA (Human Albumine Serum, de la casa Sigma) 0.2 mg/l [32].

Taula 3.5: Mitjanes de la velocitat de corrosió de diferents àrees de platí en solució 0.125 mol l^{-1} de NaCl amb tampó fosfat 0.1 mol l^{-1} i HSA (Human Albumine Serum) 0.2 mg/l .

<i>Àrea de platí (mm²)</i>	<i>V de corrosió (pg/C)</i>	<i>Freqüència de corrosió</i>	<i>Amplitud del pols</i>
0.071	0.023±0.01	127 Hz	2.5 mA
0.141	0.034±0.01	127 Hz	2.5 mA

Es pot observar comparant les dades de la velocitat de corrosió amb proteïnes (HSA) i sense proteïnes, (Taula 3.4) que s'ha produït una disminució de la velocitat de corrosió del platí, tant amb l'àrea de 0.071 mm^2 com en 0.141 mm^2 . Aquesta disminució ha estat de 2.26 vegades a l'àrea més petita i de 1.14 en l'àrea més gran. Aquests resultats indiquen que quan és petita és l'àrea de platí, l'influència de la presència de proteïnes en el medi de treball dels elèctrodes serà més efectiva, disminuint la corrosió del metall.

A la Figura 3.41 es pot observar l'evolució de la resistència i la capacitat de doble capa amb el temps en dos exemples d'estimulació amb proteïnes i sense proteïnes. Es veu que la forma de la variació tant de la resistència com de la capacitat de doble capa amb el temps és igual, tant si l'estimulació es produeix amb proteïnes o sense proteïnes. En canvi, el temps amb que es produeix la disminució de la resistència i de la capacitat és molt superior en el cas del sistema amb proteïnes que en l'estudi sense. D'aquestes dades es pot deduir que el mecanisme de corrosió tant en el sistema que conté proteïnes com en que no les conté és el mateix, l'única diferència que es troba és en la velocitat de corrosió. Aquests resultats ens indiquen que la corrosió un cop implantats els elèctrodes serà inferior a les obtingudes amb les proves '*in vitro*'. Però l'objectiu és assegurar uns 10 anys de temps de vida de l'implant i amb aquests resultats

el temps de vida encara és massa curt. Per disminuir la velocitat de corrosió, i d'aquesta manera augmentar la viabilitat del platí per implants a llarg termini es va posar a punt un sistema d'augment del gruix de la capa de platí mitjançant la deposició electroquímica.

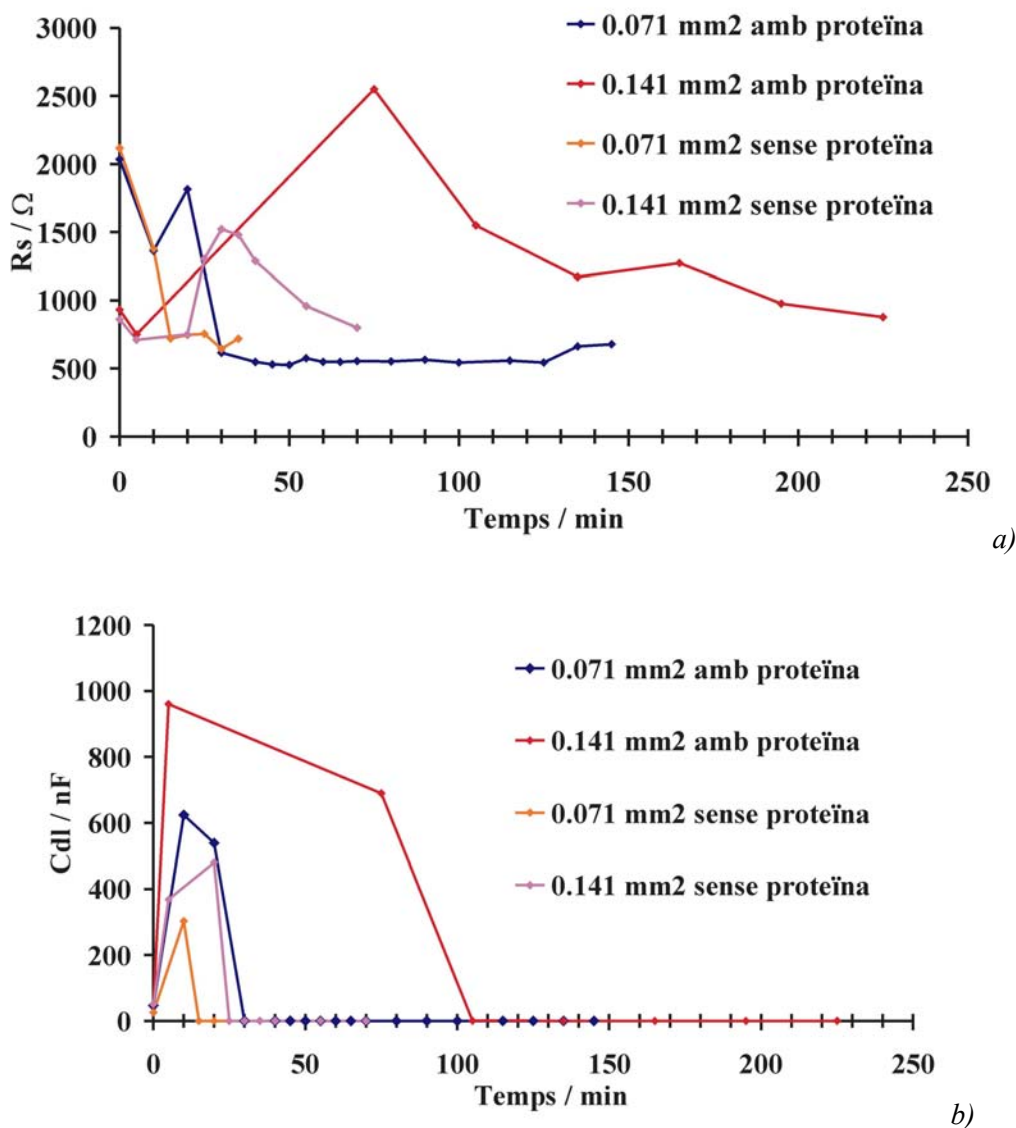


Figura 3.41: a) Variació de la resistència amb el temps per dues àrees de platí diferents amb dissolucions sense proteïnes i amb proteïnes. b) Variació de la capacitat de doble capa per dues àrees de platí amb dissolucions sense proteïnes i amb proteïnes.

3.5.2. Electrodeposició de platí

Amb l'electrodeposició de platí el que es pretén és augmentar el gruix de la capa de metall transductor per allargar d'aquesta forma el temps de vida dels implants. Com a conseqüència d'aquesta deposició de material s'obté també una disminució de

l'impedància del dispositiu, de manera que milloren les propietats del metall transductor per experiments tant de registre i com d'estimulació.

Els reactius emprats per l'electrodeposició de platí han estat H_2PtCl_6aq (Fluka reagent) i $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ (Panreac reagent) dissolt en HCl 0.1 mol l^{-1} . Per a totes les dissolucions s'ha fet servir aigua desionitzada.

Es van utilitzar diferents concentracions de platí per la realització diversos de banys per avaluar la possibilitat de disminuir la concentració en la dissolució. A la Taula 3.6 es troben resumides les concentracions que es van fer servir i el resultat obtingut. Els resultats ens indiquen que el millor bany és el 1.

Taula 3.6: Test de banys de platí per a la seva utilització en la platinització de microelèctrodes

Bany	$mol \text{ l}^{-1}$ H_2PtCl_6aq	$mol \text{ l}^{-1}$ $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	Resultat obtingut
1	0.07	0.00007	Platí negre adherència mitja
2	0.01	0.00001	No es platinitza
3	0.1	0.0001	Platí negre adherència dolenta

Cal destacar que abans de realitzar el procés de deposició la superfície del platí ha estat netejada amb etanol i un pinzell per eliminar possibles capes orgàniques adherides sobre aquests.

Per a realitzar aquesta electrodeposició s'ha estudiat tant el procés galvanostàtic de deposició com el procés a través de voltamperometria cíclica. Les més utilitzades a l'indústria electroquímica són les tècniques galvanostàtiques, encara que en els últims anys s'ha començat a fer servir la voltamperometria cíclica, però a petita escala [33, 34].

Per a portar a terme el mètode galvanostàtic cal tenir present que s'ha de saber a quina densitat de corrent obtindrem els millors resultats. Per això es van realitzar estudis amb diferents densitats de corrent, des de $10 \mu A/cm^2$ fins a $5000 \mu A/cm^2$. A la

Figura 3.42 es pot observar una fotografia de diferents estructures de test de platí que es van fer servir per a l'electrodeposició de platí a diferents densitats de corrent.

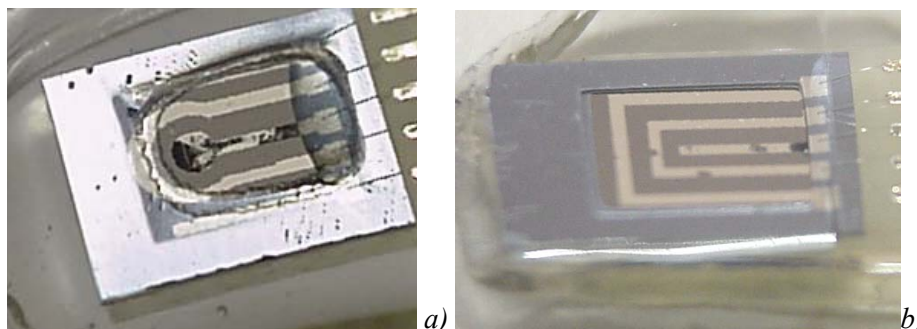


Figura 3.42: Exemples de dispositius platinitzats segons el mètode galvanostàtic. a) En aquest cas, a $5000 \mu A$, es pot observar que la adherència no és l'adient. b) amb aquesta estructura es va aplicar una densitat de corrent de $100 \mu A$, es pot observar que no s'ha produït la deposició de platí.

Amb aquesta tècnica es necessari un temps de deposició molt gran, si es vol que el platí obtingut no sigui excessivament porós i tingui una bona adherència sobre la base de platí dipositat per canó d'electrons. Si la electrodeposició es realitza directament a una densitat de corrent molt gran, de l'ordre de $5000 \mu A/cm^2$ o més gran, es forma platí negre, que té una gran porositat i no té una adherència molt bona (Figura 3.41 a)). En canvi si la electrodeposició es realitza a una densitat de corrent més baixa (de 200 a $500 \mu A/cm^2$), el platí que es forma no es tan porós i la adherència millora, però el temps de deposició s'allarga i el gruix de platí no és molt gran, s'obtenen gruixos de l'ordre de $0.5 \mu m$.

Per a millorar el gruix del dipòsit i el temps de deposició es fan diferents proves augmentant la densitat de corrent de forma progressiva a diferents temps. Amb aquest mètode, encara que augmenta el gruix, no s'obtenen increments significatius per a obtenir un gruix adient per a l'implantació del dispositiu. L'adherència s'ha comprovat mitjançant el mètode *Scocht* que consisteix en comprovar les propietats qualitatives de l'adhesió de la capa amb un tros de cinta adhesiva que s'enganxa sobre la superfície del metall dipositat. Si al treure'l, la capa es desprèn, el dipòsit no es considera bo.

Degut a que el gruix obtingut mitjançant el mètode galvanostàtic no era l'adequat, doncs es volia assolir gruixos de $1 \mu m$ com a mínim, es van realitzar diferents experiments mitjançant mètodes amb control del potencial aplicat, concretament amb la voltamperometria cíclica. Mitjançant aquesta tècnica es pot arribar a obtenir gruixos de

platí molt més grans, però en aquest cas l'adherència no es prou bona. El principal inconvenient es trobava en que un cop obtingut l'elèctrodipòsit, inclòs amb un pinzell es desprèn el material de la seva base.

Per a millorar l'adherència finalment es van combinar totes dues tècniques electroquímiques esmentades abans. Primer s'ha de realitzar una activació de la superfície dels elèctrodes mitjançant una tècnica a corrent constant i posteriorment es realitzen els escombrats amb voltamperometria cíclica.

L'activació de la superfície de platí es realitza mitjançant un galvanostat amb el que es fa passar una corrent de $-0.5 \mu\text{A}$ durant un minut en una dissolució de suero fisiològic. Seguidament es disposen els elèctrodes en el bany de platí amb densitat de corrent de $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 2 hores. A simple vista no s'observa cap canvi, però mitjançant les imatges obtingudes amb AFM (Figura 3.43) es pot observar que augmenta la rugositat de la superfície de metall del microelèctrode. Això és degut a que es creen centres actius sobre el platí i provoca que l'adhesió del platí que es diposita posteriorment sigui molt millor.

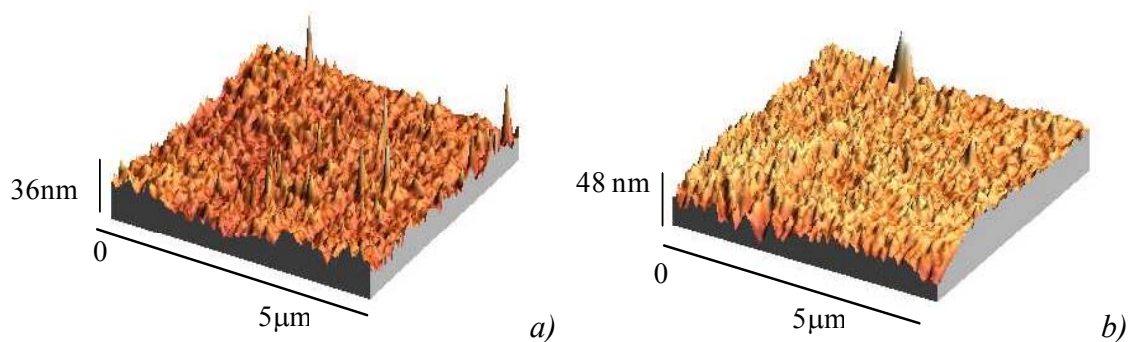


Figura 3.43: a) Superfície de Pt de canó d'electrons, la rugositat és de 17 nm. b) Superfície després de fer el tractament a 1 min a -0.5 mA i 2 hores a $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Rugositat de 50 a 80 nm.

El procés d'electrodeposició pròpiament dit es realitza amb un potenciostat, sobre el que es programa tota una sèrie d'escombrats a diferents velocitats. Primer es fan 4 escombrats a 10 mV/s entre 0 i 0.75 V . Amb aquests escombrats s'obtenen uns gruixos de platí electroquímic considerable i amb bastant bona adherència. Seguidament es neteja la superfície amb etanol i el pinzell i es procedeix a la segona

part de la deposició amb 2 escombrats a 5 mV/s, per a consolidar el platí electrodepositat. A la Figura 3.44 es pot veure la forma dels diferents escombrats registrats durant el procés de platinització. Cal destacar que a mesura que augmenta l'àrea de l'elèctrode la intensitat inicial disminueix, degut a l'augment de l'àrea efectiva de l'elèctrode.

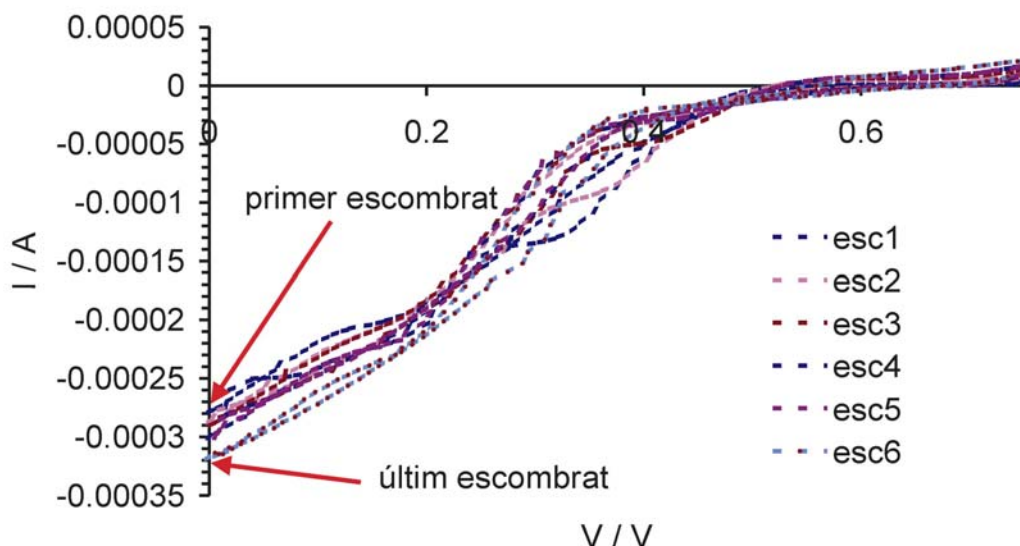


Figura 3.44: Diversos escombrats realitzats amb voltamperometria cíclica durant d'electrodeposició de platí per a un mateix microelèctrode.

Per estudiar els gruixos obtinguts s'han realitzat diferents mesures amb un perfilòmetre de la casa Tencor model α -step 200. A la Figura 3.44 es pot observar una imatge obtinguda abans de la platinització i després d'aquesta. Es pot veure com hi ha una diferència d'alçada abans i després de fer la platinització d'una mica més de 6 μm .

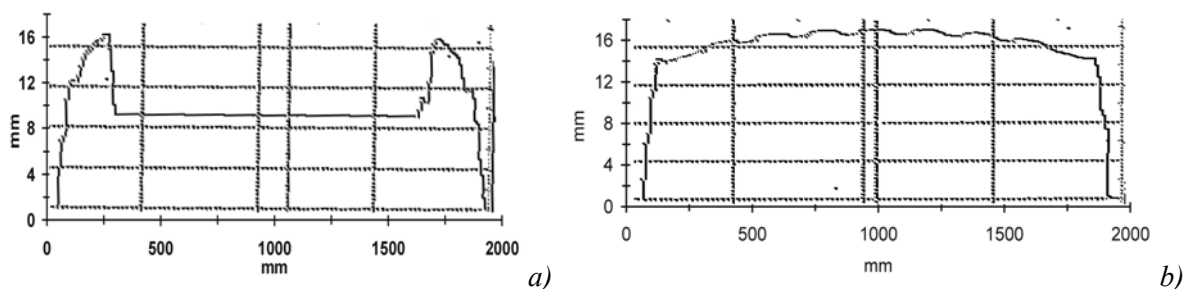


Figura 3.44. a) Perfil obtingut abans de la platinització. b) Perfil després de la platinització.

Amb la tècnica de AFM també es poden obtenir informació sobre quan dipòsit s'ha creat (Figura 3.45), encara que si aquest és massa gran no es pot observar, però es

pot veure la rugositat del material i la disposició del platí dipositat, que es troba en forma dendrítica, tal i com era d'esperar per aquests tipus de deposició [35].

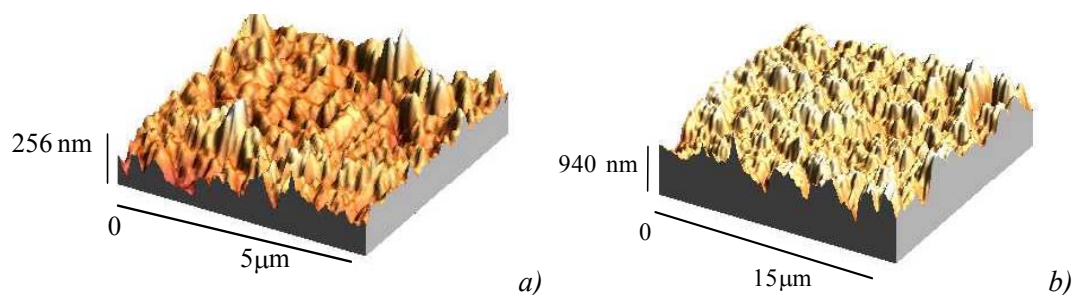


Figura 3.45: a) Superfície després de la primera etapa de platinització. La rugositat varia d'entre 150 a 300 nm. b) Superfície després de la segona etapa de platinització. La rugositat es de 460 nm.

Els gruixos obtinguts amb aquest tipus de deposició poden variar entre 4 i 8 μm , segons les condicions inicials de l'elèctrode. L'àrea plana d'aquest intervé en el gruix de deposició, i també la forma del contacte metàl·lic. Si l'estructura és rodona el dipòsit és molt més homogeni i els gruix és igual a tota l'àrea de platí. En canvi per estructures allargades es crea un gradient de gruixos en el dipòsit, essent més gran a prop de la connexió i menor quan s'allunya del punt d'entrada de corrent.

També s'ha observat que quan més àrea de platí es disposa, el gruix disminueix, arribant al punt que per àrees molt petites (com les estudiades de 0.071 mm^2) cal ajustar els escombrats entre 0 i 0.4 V per què es creant dipòsits d'entre 10 i 12 μm (Figura 3.46).

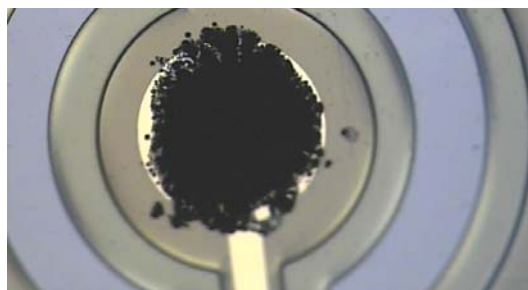


Figura 3.46: Fotografia després de platinitzar un elèctrode amb més de 12 μm de gruix de platí electroquímic.

A la Figura 3.47 es poden veure diferents fotografies d'elèctrodes platinitzats amb diferents gruixos. L'adhesió d'aquest platí és molt bona i l'adient per poder

implantar aquest elèctrodes sense problemes de caiguda del platí dipositat. Aquesta és la diferència més important respecte al platí negre obtingut sempre fins ara.

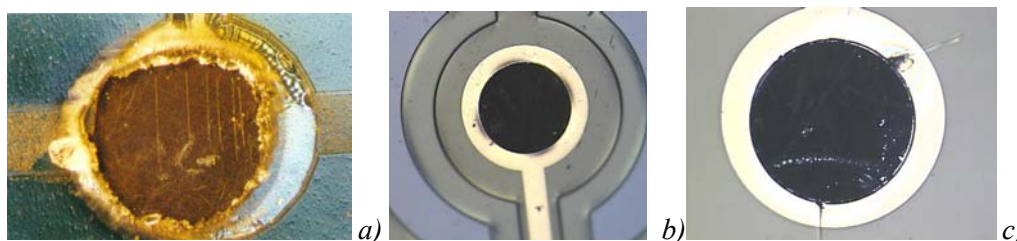


Figura 3.47: Elèctrodes amb diferents gruixos de platí electroquímic. a) 3μ , b) $6 \mu\text{m}$ i c) $8 \mu\text{m}$.

3.5.3. Caracterització del platí electroquímic.

Per la caracterització dels electrodipòsits es segueix un procés similar al descrit en la secció 3.3. Amb la tècnica d'espectroscòpia d'impedància ens dona informació de les característiques elèctriques del material. A la Figura 3.48 es pot veure un escombrat realitzat abans i després de dipositar el platí electroquímic. Es pot constatar que l'impedància de l'elèctrode disminueix considerablement quan augmenta l'àrea de platí electroquímic, encara que l'àrea plana del material transductor no ha variat. Això es degut a que la rugositat del platí electroquímic és molt més gran que el platí dipositat per canó d'electrons, de manera que l'àrea efectiva és considerablement superior. Com que l'impedància es troba directament relacionada amb l'àrea, aquesta disminueix si augmenta la superfície de contacte, tal i com es confirma a les representacions gràfiques.

A la Figura 3.48 b) es pot veure que la forma del circuit equivalent és igual abans i després de la platinització, la qual cosa ens confirma que el comportament elèctric del nou material dipòsit és similar al que teníem anteriorment, ja que el circuit equivalent no ens ha variat en les mateixes condicions d'escombrat.

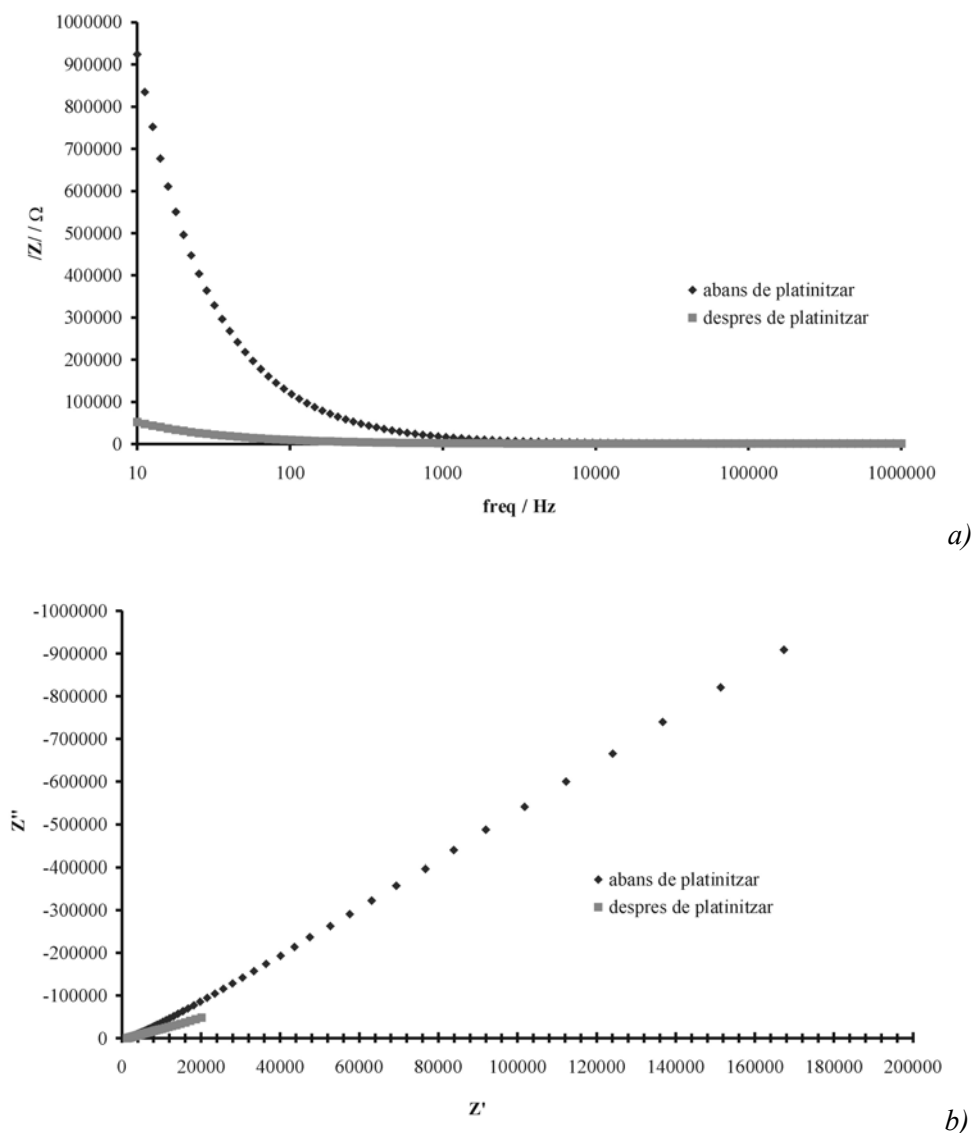


Figura 3.48 : a) Representació de l'impedància enfront de la freqüència abans i després de platinitzar el mateix elèctrode. b) Representació de la part real i la part imaginària de l'impedància abans i després de platinitzar el mateix elèctrode. Escombrats realitzats en NaCl 0.154 mol l-1

Amb la voltamperometria cíclica es pot caracteritzar el tipus de material que es troba sobre la superfície de l'elèctrode i ens ajudarà a confirmar que no es diposita plom (que s'utilitza com a additiu catalitzador en el bany electroquímic) durant el procés d'electrodeposició. Tal i com es pot observar la forma de l'escombrat és la mateixa, només que l'amplitud és diferent ja que ha augmentat l'àrea de contacte. Com que l'àrea de l'elèctrode de treball és molt més gran, la relació entre el contraelèctrode i aquest és molt més petita i l'intensitat que es recull en la voltamperometria cíclica és molt més petita.

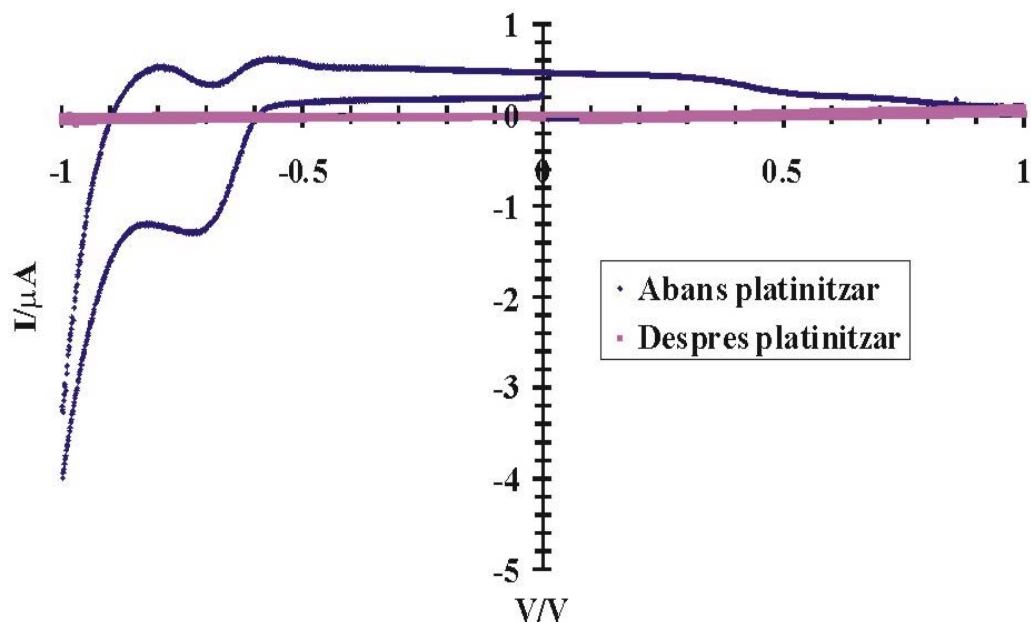


Figura 3.49: Comparació de la voltamperometria cíclica abans i després de platinitzar.

3.5.4. Durabilitat dels microelèctrodes resultants.

Per assegurar el temps de vida dels elèctrodes s'han realitzat estudis de corrosió del nou platí electrodepositat. A la Taula 3.7 es pot veure la comparació entre la velocitat de corrosió del platí abans de realitzar l'electrodeposició del platí i un cop dipositat. El càlcul s'ha realitzat amb el volum teòric de platí dipositat, sense tenir en compte d'àrea efectiva, ja que aquesta és molt difícil de determinar. Es pot comprovar que la velocitat disminueix considerablement, de manera que el temps de vida de l'implant augmenta de forma considerable. Amb aquests resultats es pot assegurar un temps de vida de 10 anys o més, depenent de la càrrega injectada a l'elèctrode.

Taula 3.7: Comparació de la velocitat de corrosió amb el platí de canó d'electrons i l'electroquímic, a dos freqüències d'estimulació.

Àrea de platí (mm ²)	V de corrosió (pg/C)	V corr. (pg/C) electroquímic	Freqüència de corrosió	Amplitud del pols
0.283	0.025 ± 0.01	0.004 ± 0.001	127 Hz	2.5 mA
2.243	0.248 ± 0.001	0.023 ± 0.08	2 kHz	21 mA

A la Figura 3.50 es pot observar l'evolució del platí electroquímic amb una ona d'estimulació de 127 Hz. Després de casi 327 hores d'estimulació contínua l'elèctrode es dissolt totalment. En comparació amb el platí de canó d'electrons, que la seva durabilitat era de 8 hores i mitja en les mateixes condicions, s'ha augmentat en 40 vegades el temps de vida de l'elèctrode respecte a l'inicial.

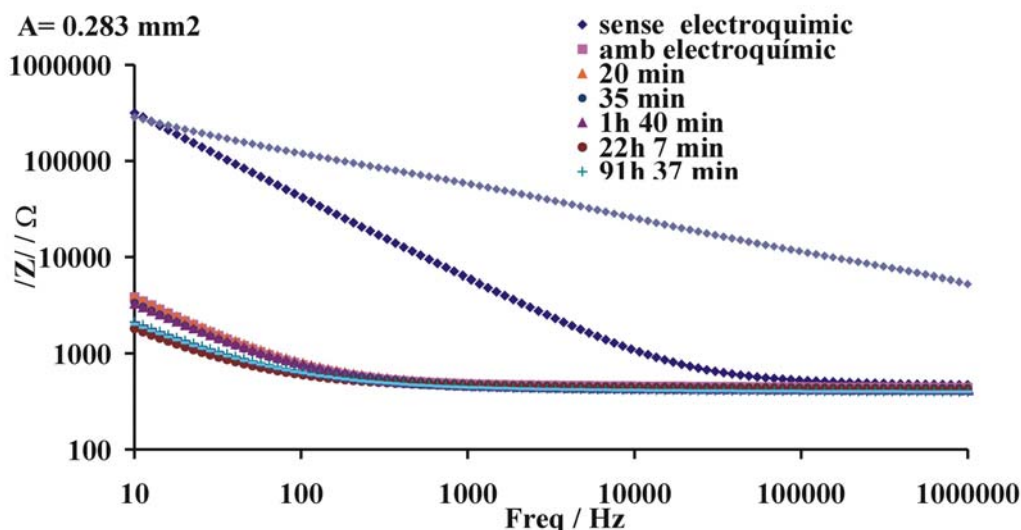


Figura 3.50: Mòdul de l'impedància enfront de la freqüència. Escombrats realitzats a 127 Hz i una amplitud de $2500 \mu\text{A}$ en suero fisiològic per 0.283 mm^2 .

El mecanisme de corrosió en aquest cas canvia respecte al vist en el cas del platí de canó d'electrons. Amb el platí electroquímic l'impedància és molt petita i la seva superfície és molt rugosa, de manera que a mesura que es dissolt per l'acció de l'estimulació, la seva àrea efectiva en aquest cas disminueix. Llavors la resistència es manté casi constant, varia de només 50Ω , degut a que aquest paràmetre és puc sensible a canvis petits d'àrea, mentre que la capacitat de doble capa augmenta, degut a que l'àrea ha disminuït. Si l'àrea es fa més petita la capacitat es fa més gran. Aproximadament a les 150 hores d'estimulació la impedància es manté, el que ens indica que s'ha arribat a un àrea efectiva constant fins que es dissolt totalment el platí.

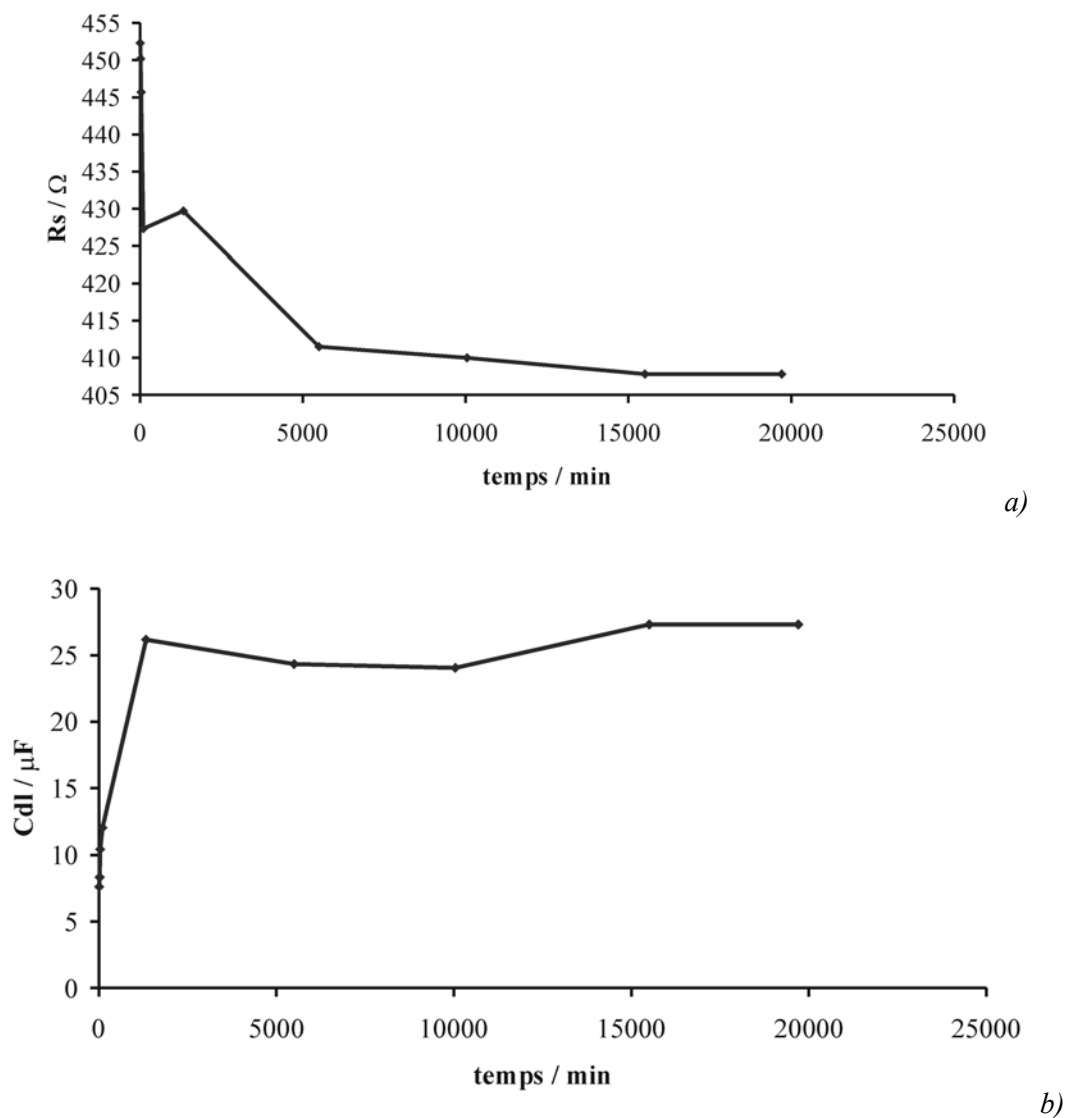


Figura 3.51: Variació de la resistència (a) i la capacitat de doble capa (b) amb el temps de corrosió per l'àrea de 0.283 mm^2 amb platí electroquímic a 127 Hz.

Amb les resultats obtinguts es pot preveure que amb la deposició de platí electroquímic, a més a més de disminuir l'impedància dels elèctrodes, cosa que fa més efectiva l'acció del microelèctrode en els processos d'estimulació i registre, es pot assegurar un temps de vida idoni per la realització d'implants a llarg termini. D'aquesta manera s'incorpora una gran millora tecnològica en el microelèctrodes fabricats amb tecnologia de capa prima i fa viable a priori la seva fabricació per futurs experiments en humans.

Bibliografia

- [1] Santander Vallejo, Joaquín. *Estrategias y metodología para el test paramétrico de tecnologías microelectrónicas*. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, mayo 1996.
- [2] Kim Y.-H., Kim J., Walker, Feger C. Kowalcyk S.P. *Adhesion and interface investigation of polyimide on metals*. J. Adhesion Sct. Technol. 2 v2 95-105, 1988.
- [3] Cella J.A. *Degradation and stability of polyimides*. Polymer Degradation and Stability 36; 99-110, 1992.
- [4] Stieglitz, T. Gross, M., *Flexible BIOMEMS with Electrode Arrangements on Front and Back Side as Key Component in Neural Protheses and Biohybrid Systems*. 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators "Transducers '01 Eurosensors XV" München 10.06.-14.06.2001. pp. 358-361 2001.
- [5] Ferris C.D. *Alternating-Current Electrode polarization*. Academic Press, New York, 1977.
- [6] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, 4art ed., Ed. Mc Graw-Hill, 1995.
- [7] Mansfeld, F., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection*, Electrochimica Acta 35(10), pp 1533-1544, 1990
- [8] Walter, G.W., *A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals*, Corrosion Science 26(9), pp 681-703, 1986.
- [9] Dymond, A. M. *Characterization of the metal-tissue interface of stimulation electrodes*. IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-23; 274-280, 1976.
- [10] Mabbot G. A. *An introduction to Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, v 60, 9 697-700, 1989.
- [11] Brummer S.B. Roblee L. S. Hambrecht F.T., *Criteria for selecting electrodes for electrical stimulation: theoretical and practical considerations* Ann. N.Y: Acad. Sci. 405; 195-171, 1983.
- [12] Muñoz J, Domínguez C., Losantos P., Valderrama E., Aguiló J.. *Thin-film flexible structures for implantable microelectrodes*. Medical & Biological Engineering & Computing,;37: 1098-1099, 1999.
- [13] Gabrielle C., *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Instrumentation Group, 1980.
- [14] Van den Honert C., Mortimer J.T. *A technique for collision block of peripheral nerve: single stimulus analysis*. IEEE Trans. On BME 28; 373-378, 1981.

- [15] McNeal D.R. *Analysis of a model for electrical excitation of myelinated nerve*. IEEE Trans. On BME 23; 329-336, 1981.
- [16] Liberman V., Malba V., Bernhardt A.F., *Integration of Vapor Deposited Polyimide into a Multichip Module Packaging Process* IEEE Transactions On Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part B, Vol. 20, No. 1, pp.13-16, Feb. 1997.
- [17] Virtuoso Layout Editor by Cadence. IC 4.46. Llicència Research Lab.
- [18] Lundborg G. *Nerve injury and repair*. Churchill-Livingstone; London-Edinburg, 1988.
- [19] Parrini S. *Mathematical modelling and numerical simulation of artificial nerve fibers activation*. PhD thesis, Université Catholique de Lovain, 2000.
- [20] Naples G.G. *An implantable spiral cuff electrode for electrical stimulation of peripheral nerve*. PhD thesis, Case Western Reserve University, May 1987.
- [21] White R.L., Roberts N.E. Cotter N.E., Kwan O.H. *Thin Film electrode fabrication techniques*. Ann. N.Y. Acad. Sci. 405; 183-190, 1983.
- [22] GRIP (An integrated system for the neuro-electric control of grasp in disabled persons) Funded by EU/ESPRIT Project n° LTR-26322 Duration: 1-1-98 to 30-6-01.
- [23] Brummer S.B., Turner M.J. *Electrical stimulation with Pt electrodes. II estimation of maximum surface redox (theoretical non-gassing) limits*. IEEE Trans. Biomed. Eng. BME 24; 440-443, 1977
- [24] Zeuthen T. *Potentials and small- signal impedances of platinum micro-electrodes in vivo and in vitro*. Med. Biol. Eng Comp. 16; 489-499, 1978.
- [25] Brummer S.B., Turner, M.J., *Electrical Stimulation Of The Nervous System: The Principle Of Safe Charge Injection With Noble Metal Electrodes*. Bioelectrochem. Bioenergetics, V. 2 pp. 13-15. 1975.
- [26] White R.L., Gross T.J. *An evaluation of the resistance to electrolysis of metals for use un biostimulation probes*. IEEE Trans. Biomed. Eng. BME 21; 487-490. 1974.
- [27] Grill W.M. Mortimer J.T., *Neural and connective tissue response to long-term implantation of multiple contact nerve cuff electrodes*. J. Biomed. Mater. Res. 50; 215-226, 2000.
- [28] Monfort J., Calderón E., Barniol N., *Estimulador de corriente multicanal y programable para experimentación en laboratorio*. Seminario anual de Automática, Electrónica Industrial e Instrumentación 1999. SAAEI'99. pp.293-295. Madrid. September 1999.
- [29] Sacritán J. *Sistema implantable para estimulación neuromuscular*. Projecte final de carrera- ETSE Universitat Autònoma de Barcelona, 2001.

- [30] Brummer S.B. Turner M.J. *Electrochemical considerations for safe electrical stimulation of the nervous system with platinum electrodes*. IEEE Trans Biomed. Eng. 24; 59-63, 1977.
- [31] de Haro C., Mas R., Abadal G., Muñoz J., Perez-Murano F. and Domínguez C. *Electrochemical platinum coatings for improving performance of implantable microelectrode arrays*, Biomaterials, 23:23; 4515-4521, 2002.
- [32] Robblee L. S., McHardy J., Marston J. M., Brummer S. B. *Electrical stimulation with Pt electrodes. V. The effect of protein on Pt dissolution*, Biomaterials, 1:3;135-139, 1980
- [33] Julve E.. *Electrodeposición de Metales*. Ed. E.J.S. 2000
- [34] P. Garrido, E. Gómez, E. Vallés. *Simultaneous electrodeposition and detection of platinum on silicon surfaces* J. Electroana. Chem., vol. 441 (1-2) pp. 147-515 1998.
- [35] Paunovic M., Schlesinger M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. Ed. Wiley-Interscience Publication. 1998.