

三次元櫛形電極の作製と電気化学測定への応用

電子技術部 電子デバイスチーム 伊 藤 健
化学技術部 バイオ技術チーム 青 木 信 義
電子技術部 電子材料チーム 金 子 智

櫛形電極は電気化学測定において、物質の酸化還元を繰り返し生じさせる（レドックスサイクル）ことで高感度な検出を行える手法として知られている。電極を三次元化することで電極表面積を増加させることが可能になり、生体材料の塗布領域が増加するなど様々なメリットが生まれる。今回、比較的簡便な手法で櫛形電極構造を三次元化する手法について検討したので報告する。

キーワード：微細加工，ナノ粒子，電気化学

1 はじめに

半導体作製に利用されてきた微細加工技術は、ナノメートルからマイクロメートルという非常に小さい加工を得意とし、様々な工業製品へ応用されてきた。近年は、微細パターンが複雑化し、三次元構造を持つようになり、機械要素部品、センサー、アクチュエーター、電子回路などを小型・集積化した MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術へと展開している。本報告は、微細加工技術の化学分野への応用例である。

櫛形電極(Interdigitated array electrode; IDA)は、微小な櫛歯型電極を 2 つ用意し、それらを対向させて使用する。片方の電極で物質の酸化を行い、もう一方の電極で還元を起こすことで生じる物質の酸化還元（レドックス）サイクルを利用することで検出感度を向上させることが可能である。¹⁾³⁾ 高感度化を促進するためには、電極の幅と電極間ギャップを狭くする必要がある。リソグラフィ技術を利用することでマイクロメートル以下の電極幅を持つデバイスを加工することが可能であるが、バイオセンサーへの応用を考えると電極への表面修飾が必要となる。その場合には、極小な電極へのコーティングは困難となる。そこで、本研究では将来的に電極への生体材料のコーティングを目指し、櫛形電極を三次元化して電極表面積を増加させる手法について取り組んだ。

2 実験方法

三次元櫛形電極の作製法を図 1 に示すと共に以下に記す。
①ガラス基板上に真空蒸着法により Au/Cr 膜を順次製膜する。
②感光性樹脂を塗布後、紫外線露光機を用いて電極パターンを転写し、ウエットエッチングにより必要以外の Au, Cr 膜を除去する。
③厚膜の感光性樹脂をラミネートする。
④紫外線露光により電極パターン上に開口部を形成するためのパターンを転写し、現像する。
⑤開口部に金ナノ粒子を含有したペーストを埋め込み、加熱によりペースト中の有機溶媒を蒸発させナノ粒子の融着を促進する。
⑥レジストを除去した後、表面をクリーニングする。

作製した電極は、電極幅及び対向する電極とのギャップ

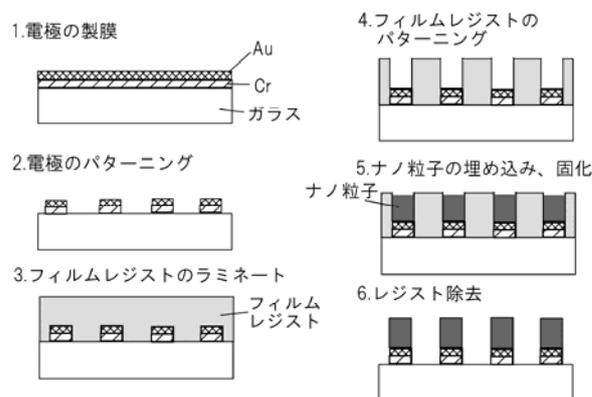


図 1 三次元櫛形電極の作製工程

を 30 μm 、電極長さを 800 μm 、10 ペアとした。このチップに対して、溶液に触れる部分のみを露出させるため（露出長さ 300 μm ）、電極部に感光性樹脂をコーティング後、紫外線露光によりパターンを転写し、現像により電気化学評価用パターンを得た。電極形状の評価にはキーエンス社製の超深度形状測定顕微鏡（VK-8510）を利用した。電気化学評価は、プレート電極評価セル（BAS 社製）を利用し、0.5M Na_2SO_4 溶液中に 10mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^3$ を溶解した測定液を利用した。チップをセルにセットし、測定液を滴下した後、チップ上の電極をポテンシオスタット（Solartron SI-1287）に接続した。この時、参照極には銀/塩化銀電極を、対極には白金電極を利用した。

3 結果と考察

ペースト塗布回数 4 回における超深度形状測定顕微鏡による観察結果を図 2 に示す。得られた形状は、端部がレジストの枠に沿って高くなり中央部が低くなることわかった。端部の厚みはペースト塗布回数にほとんど依存せず約 25 μm であったが、電極中央部の高さは図 2 に示すように塗布回数に対して線形的に増加することがわかった。また、電極幅は最初に電極をパターンニングした時とほぼ同じであり、寸法精度が高いことが確認された。電極表面を原子間力顕微鏡にて観察したところ、ペーストに含有されている粒子径を反映した粒が確認され、5 μm 角のエリアでの高低差は 350 nm と非常に大きく、電極表面積を増加させることが可能であった。

実験方法の工程②で準備した薄膜電極（厚み約 200 nm）を二次元電極と定義し、三次元化した電極と電気化学測定の結果を比較した。フェリシアン化カリウムをレドクス活性のある物質として選定し、サイクリックボルタメトリーによる測定を行った。このとき楕円電極のうち一方（ジェネレーター：W1）を掃引し（0~0.6 V vs. Ag/AgCl, 掃引速度 10 mV/s）、他方（コレクター：W2）は 0V vs. Ag/AgCl に固定した。得られたサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。二次元電極の場合には、定常電流値が理論的に解析できることが広く知られている。¹⁾ 定常電流値の実測値は 1.65 μA であり、理論値のそれ（1.72 μA ）と同等であった。三次元電極の定常電流値は、5.38 μA と二次元電極と比べて 3 倍以上となった。これは電極表面積の増加に起因するものと考えられる。一方、コレクター電極での補足率は、二次元及び三次元電極でそれぞれ 66 %、58 % となった。三次元電極の補足率が低下した理由として三次元電極の表面が凹凸に富んでいるためサンプル作製時に付着したレジストが取りきれないことによる電

極汚れが一因であると考えられる。

以上本研究では、三次元楕円電極の簡便な作製手法を提案し、得られた電極が二次元電極よりも電流値を増加させることが可能であることを確認した。

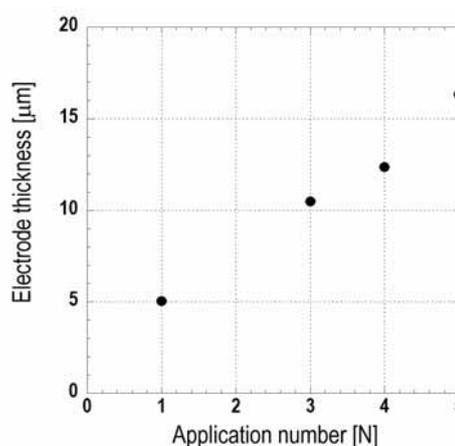
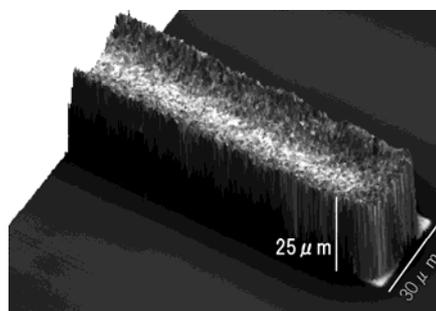


図 2 作製した三次元電極の鳥瞰図（上図）とペーストの塗り回数と電極厚みの関係（下図）

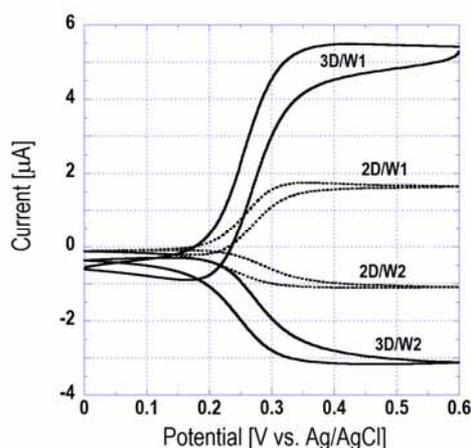


図 3 二次元及び三次元楕円電極を用いた際のサイクリックボルタモグラム（10mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^3$ in 0.5M Na_2SO_4 ）

文献

- 1) K. Aoki et al., *J. Electroanal. Chem.*, 256, 269 (1988).
- 2) O. Niwa et al., *J. Electroanal. Chem.*, 267, 291 (1989).
- 3) O. Niwa et al., *Anal. Chem.*, 62, 447 (1990).