

課題番号 : F-17-AT-0013
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : スパッタカーボン薄膜電極の表面修飾による機能化
Program Title (English) : Functionalization of sputter-deposited carbon film electrode by surface modification.
利用者名(日本語) : 芝駿介
Username (English) : S. Shiba
所属名(日本語) : 埼玉工業大学 先端科学研究所
Affiliation (English) : Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology.
キーワード/Keyword : 表面処理、Nanoparticle、Electroanalysis、Electrodeposition、Sputtering

1. 概要(Summary)

マイクロ・ナノメートルサイズの微小電極アレイは、物質の拡散形式の変化によりシグナルノイズ比が向上するため、金属イオン分析や生体分子検出に広く利用されている。しかし、ナノ微小電極の作製は従来のフォトリソグラフィ技術では困難であるため、その電気化学挙動についてはシミュレーションによる考察にとどまっている。本研究では、極めて平坦なフッ素化カーボン薄膜電極上に、電気化学活性の高い未フッ素化ナノドメインが点在したナノ微小電極アレイの構築法を開発した。具体的には、電極上への銅めっきによりサブ μm オーダーの銅ナノ粒子を析出し、そのナノ粒子をマスクとして表面平坦性を維持したままフッ素プラズマ処理を施した後、銅を除去した。作製した電極の電気化学挙動について代表的なレドックス種を用いて検討した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

電界放出形走査電子顕微鏡(S4800)、反応性イオンエッチング装置(RIE)。

【実験方法】

アンバランストマグネトロンスパッタ装置を用いて作製したカーボン薄膜電極を用いて、銅ナノ粒子をめっきした。具体的には、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $500 \mu\text{M}$ 溶解した酢酸バッファ(0.1 M, pH=5.0) に電極を浸し、溶液を攪拌せずにめっき電位(-0.2 V vs. Ag/AgCl)を 450 sec 印加した。その後、RIE にてフッ素処理を行った。 CF_4 ガスを流量 10 sccm、ガス圧 10 Pa となるように設定し、高周波パワーを 40 W として 30 sec 処理時間した。その後、硫酸水溶液(0.1 M)中で、-0.3 から+0.6 V まで 2 回電位掃引することで、残存した銅を酸化溶解した。その後、フッ素化カーボン上で電気化学的に不活性なフェリシアニド ($\text{Fe}(\text{CN})_6$

$^{3/4-}$ in 1 M KCl)を用いたサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、微小電極応答の確認を行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 はフッ素処理前後の銅ナノ粒子電着カーボン薄膜電極の FE-SEM 像である。フッ素処理前 (Fig. 1(a)) の電極表面には 300 nm 前後の銅ナノ粒子が散見された。一方で、フッ素処理後は銅ナノ粒子のエッチングによりナノ粒子が減少し、処理前に比べて小粒径(~100 nm)の銅ナノ粒子が、より低密度で分散しているのがわかった。続く硫酸溶液中での電位掃引により、銅の酸化溶解に伴う電流値を確認した。溶解前のナノ粒子間の間隔は、ナノ粒子サイズの 10~100 倍離れているため、ナノ微小電極アレイが構築できたと考えられる。しかしながら、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ の CV 測定では、微小電極応答に特徴的なシグモイド型の電流波形を示さなかった。フッ素化カーボン表面は疎水性であるため、長距離的に生じた溶液構造に変化が、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ の応答を均一に鈍化させたと考えられる。

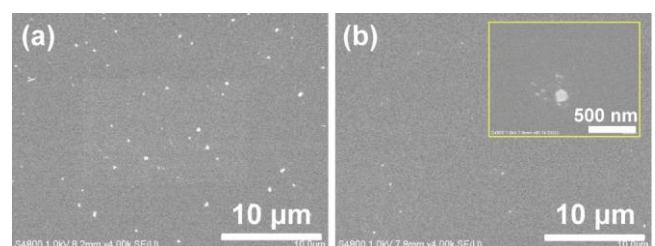


Fig. 1 FE-SEM image of the Cu nanoparticle electrodeposited on the carbon film electrode before (a) and after (b) fluorination.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。