

### マイクロ電極基板の作製方法

#### 1 はじめに

ガラス基板上にマイクロメートルサイズの電極材料を配置させたマイクロ電極基板は、電気化学計測や電場による微粒子や細胞の操作に利用される。マイクロ電極は、微量サンプル中の電気化学活性種の高感度計測<sup>1)</sup>や単一細胞の捕捉と分泌物の分析<sup>2)</sup>などマイクロ・ナノ空間での電気分析化学に欠かせない。一方で、マイクロ電極基板の作製には半導体作製の設備が必要で、馴染みのない研究者の方々にはハードルが高い。しかし、細胞や微粒子が標的な場合、必要な電極サイズは $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$  m オーダーである。厳格なクリーンルームは不要で、比較的安価にマイクロ電極基板が作製できる。筆者らの研究室では通常の実験室の環境下で電極幅、間隔がともに $10\ \mu\text{m}$ 程度のくし形バンド電極を作製し、電気化学計測<sup>3)</sup>や細胞操作に用いている<sup>4)5)</sup>。本稿では、電極サイズの微小化にともなう利点を概説し、筆者らの研究室でのマイクロ電極基板の作製方法を紹介する。このような環境でもマイクロ電極基板の作製が可能であることを実感いただき、本稿がマイクロ電極基板を用いた分析化学の発展に寄与できれば幸いである。

#### 2 電気化学計測でのマイクロ電極の効果<sup>6)</sup>

通常電気化学計測で用いられるディスク電極のサイズは直径がmm~cm程度である。還元体を含む電解質溶液中で、還元体が十分酸化される電位を電極へ印加すると、電極表面上の還元体が酸化され電流が生じる。時間とともに電極近傍の還元体は酸化されその濃度は減少する。その結果、電極表面から沖合にかけて還元体の濃度勾配が形成され、還元体が電極表面へ拡散する。電流値は濃度勾配に依存するため時間に対して減少する。一方、電極サイズを直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度まで微小化すると、電極上での還元体の反応量と沖合からの還元体の供給量が釣り合い、時間によらず電流値は一定になる。この電流値から還元体の濃度や拡散係数を簡単に求めることができる。

#### 3 電場による細胞操作でのマイクロ電極の効果<sup>7)</sup>

水溶液中に存在する直径 $10\ \mu\text{m}$ の細胞には重力と浮力が作用する。細胞の密度は電解質溶液の密度よりもわずかに大きく(1.04倍程度)、 $2 \times 10^{-13}$  N程度の下向きの力を受ける。水溶液中で細胞を動かすにはそれ以上の外力が必要である。この外力を誘電泳動で作用させる

には数十 $\text{kV m}^{-1}$ 程度の電場が必要であり、二つの電極を $1\ \text{mm}$ 程度まで近接させても数十Vの電圧を要する。電極の間隔を $10\ \mu\text{m}$ 程度まで近接できれば1V以下の低い電圧で水溶液中の細胞を操作できる。

#### 4 マイクロ電極基板の作製方法

##### 4.1 作製環境

図1に筆者らの研究室でのマイクロ電極基板の作製環境を示した。実験室の一角をパーティションで区切り、フォトリソグラフィのために照明には黄色蛍光灯を用いている。スピコータ、露光機、ホットプレートがあれば透明電極であるIndium-Tin Oxide (ITO)のマイクロ電極基板を簡易的に作製できる。その手順を以下に示した。金や白金のマイクロ電極基板を作製する場合は、金属蒸着装置が必要である。

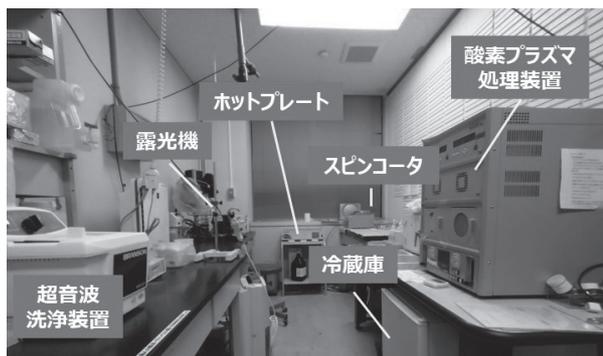


図1 筆者らの研究室でのマイクロ電極基板の作製環境

##### 4.2 フォトマスクの種類と作製

半導体プロセスで利用されるフォトマスク作製には多額な予算が必要である。しかし、実験室で使用するフォトマスクは2インチサイズで十分で、最小線幅も $10\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \text{mm}$ 程度のため、1枚数万円程度で試作できる。フォトマスクのデザインは、比較的安価な2D-CADソフトであるLayoutEditor (juspertor GmbH)を用いている。操作法に若干のクセがあるが、慣れると複雑なパターンもデザインできる。Adobe IllustratorやCorelDRAWといったイラストレーションソフトウェアも使える場合がある。フォトマスクには主に以下の3種類がある。

##### 4.2.1 クロムマスク

ガラス基板に、クロム薄膜のパターンが作製されたマスクである。クロム層はクロム膜と酸化クロム層の2

層から構成される。酸化クロムは照射された UV 光の反射防止のために形成される。傷つきにくく、最小線幅は 2  $\mu\text{m}$  程度である。

#### 4・2・2 エマルジョンマスク

ガラス基板に、ハロゲン化銀を含む乳剤層が塗布されたマスクである。ハロゲン化銀を黒色の金属銀へ還元させ、パターンを形成させる。クロムマスクより安価だが、解像度が悪く傷がつきやすい。

#### 4・2・3 フィルムマスク

フィルムへのパターンの印刷によって作製されたマスクである。イメージセッターを用いると、数十  $\mu\text{m}$  の線幅まで形成できる。家庭用のインクジェットプリンタでフィルムマスクが作製できる特殊なフィルムも販売されている（サンハヤト社）。数ミリメートル程度の電極サイズの場合、研究室でフィルムマスクを作製し、ガラス基板に張り付けてマスクとして用いている（図 2）。

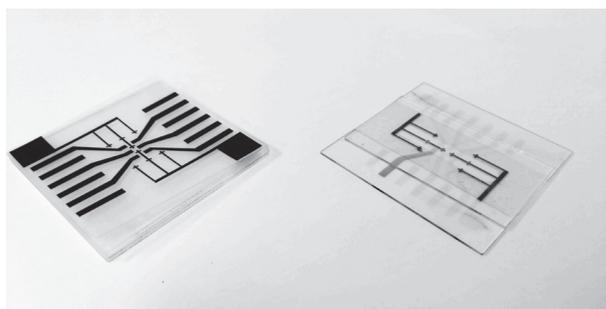


図 2 (左) 家庭用インクジェットプリンタで作製したフィルムマスク；(右) そのフィルムマスクで作製した ITO 電極基板

#### 4・3 ITO ガラス基板の購入と洗浄

ITO 膜付きガラス基板は少量でも複数のメーカーから購入できる。ITO 基板をダイヤモンドカッターで適当なサイズへ切断する。切断された ITO 基板をアセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄する。指紋が付着した場合は台所用中性洗剤でゴム手袋をした手でこすり洗いをする。もしくは酸素プラズマ処理を行う。洗浄後、窒素ブローやエアブローを用いて溶媒を除去して基板を完全に乾燥させる。

#### 4・4 フォトリソグラフィ（ポジ型）

フォトレジストが感光性のため、以下の操作はイエロールームで行う。ITO 基板にポジ型のフォトレジストをスピンコートによって均一に塗布する。筆者らの研究室では MICROPOSIT™ S1818™ (Dow® Shipley Rohm and Haas) を用いている。フォトレジストの膜厚が 1~2  $\mu\text{m}$  程度になる回転速度を選択する。ホットプレート

でレジストを乾燥させた後に、基板にフォトマスクを押し付けて UV 光を照射する。この時、フォトマスクの膜面はレジストが塗布された側と密着させる。基板とフォトマスクに厳密な位置合わせが不要な場合は、UV 光源だけがあれば十分で専用のマスクアライナは不要である。以前には UV 光源を木枠で囲み簡単な露光機を自作して使用していた。光源の強度、露光時間はフォトレジストに添付のマニュアルに従う。露光した基板を現像液に浸漬させ、紫外光が照射された領域のレジストを溶出させ、超純水で十分に洗浄する。最後に窒素ブローで溶媒を蒸発させ基板を乾燥させる。

#### 4・5 ITO のエッチングとリフトオフ

ITO のエッチング溶液には塩酸を含む混酸が用いられる。専用のエッチング溶液も市販されている。基板の浸漬時間はエッチング溶液の温度に依存し、温度が大きくなるほどエッチング速度が大きくなる。夏場と冬場でエッチング時間が全く異なるので注意が必要である。筆者らは、エッチング溶液を含むビーカーを 40  $^{\circ}\text{C}$  に設定したウォーターバスに設置し、エッチング溶液の温度を一定にしている。エッチング後の基板を超純水で十分に洗浄し乾燥させたのちに、アセトンへ浸漬させフォトレジストを除去する。以上の工程によって、ITO マイクロ電極基板を取得できる。その後、溶液と触れる電極面積を規定するために、ネガ型フォトレジストのパターンを作製する。手順は基本的にはポジ型のレジストと同じなので本稿では割愛する。

#### 5 おわりに

本稿では、簡単に安価に ITO マイクロ電極基板を作製する手順を紹介した。また、文部科学省の「マテリアル先端リサーチインフラ」事業にて、微細加工の技術相談や機器利用を実施している。より微細で複雑な電極構造を作製したい場合はそちらを活用いただきたい。

#### 文 献

- 1) K. Ino, H. Shiku, T. Matsue : *Curr. Opin. Electrochem.*, **5**, 146 (2017).
- 2) D. Kim, M. Sonker, A. Ros : *Anal. Chem.*, **91**, 277 (2019).
- 3) T. Yasukawa, Y. Yoshimoto, T. Goto, F. Mizutani : *Biosens. Bioelectron.*, **37**, 19 (2012).
- 4) S. Kawai, M. Suzuki, S. Arimoto, T. Korenaga, T. Yasukawa : *Analyst*, **145**, 4188 (2020).
- 5) M. Suzuki, Y. Minakuchi, F. Mizutani, T. Yasukawa : *Biosens. Bioelectron.*, **175**, 112892 (2021).
- 6) 青木幸一, 森田雅夫, 堀内 勉, 丹羽 修, “微小電極を用いる電気化学測定法”, (1998), (コロナ社).
- 7) R. Pethig : “Dielectrophoresis”, (2017), (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK).

〔兵庫県立大学大学院理学研究科 鈴木 雅登〕  
〔兵庫県立大学大学院理学研究科 安川 智之〕