

学 位 論 文 題 名

Fabrication and Chemical Applications of Polymer Microelectrode Chips

（電極内蔵型ポリマー基板マイクロチャンネルチップの創製と化学的応用）

学位論文内容の要旨

半導体微細加工技術により作製された IC（集積化回路）は、携帯電話やパソコンなどに使用され、現代社会にとって必要不可欠なものとなっている。このような微細加工技術は化学の研究に応用され、1980 年代半ばには、マイクロマシン技術により作製された複雑な構造をもつ微小電極が新規な電気化学測定法や分析機器の検出デバイスに利用されるに至った。さらに、近年、数センチメートル四方の固体基板上にマイクロメートルオーダーの微小流路を形成したマイクロチャンネルチップが次世代の分析システムの基盤技術として注目されるようになった。これまで、マイクロチャンネルはシリコンあるいはガラス基板上に作製され、電気泳動やクロマトグラフィーなどの分析システムへの応用や、新規分析法の開発などを研究の対象として行われてきた。しかしながら、チャンネル中の溶液の化学反応や物質移動過程を直接観測し、これを理解するといった基礎的な研究例は未だ少ない。そこで、本研究ではポリマー基板の電極内蔵型マイクロチャンネルチップを作製し、マイクロチップ中における電気化学応答の特徴を明らかにするとともに、空間分解顕微分光測定法によりチャンネル中の化学反応過程の追跡と溶液の流速に基づいた反応制御を行うことを目的とした。

電極内蔵型ポリマー基板マイクロチャンネルは、フォトリソグラフィー／インプリンティング法により作製した。図 1 に示すように、流路となるチャンネル(溝)基板は、シリコン基板上にリソグラフィー／ドライエッチングにより作製した凸型構造を持つ鋳型基板をポリスチレン基板に熱圧着す

ることにより形成させた。一方、別のポリスチレン基板上に金を真空蒸着後、リ

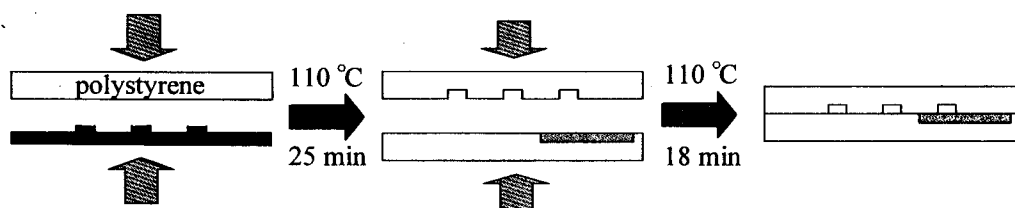


図 1 電極内蔵型ポリマーマイクロチャンネルチップの作製工程

ソグラフィー／化学エッチング法により作製した電極基板を、チャンネル基板と熱融着法により接合することによりマイクロチャンネル－電極チップとした。作製したマイクロチャンネルの写真を図 2 に示す。作製したマイクロチャンネルの幅は 100 μm 、深さは 20 μm であり、バンド電極の幅は研究目的に応じて 10~500 μm とした。

マイクロチャンネル中における電気化学応答の特徴を、図2中のWE3, 4のデュアルバンド電極を用いて詳細に検討した。本研究における深さ 20 μm のマイクロチャンネル中において得られたフェロセン誘導体のボルタモグラムは、ディスク電極を用いて得られるものと同様に半無限拡散に特徴づけられる。これは、マイクロチャンネル中においては、流路の流れ方向に沿って形成された一次元的な拡散プロファイルを反映するためである。この特徴は、WE3 で酸化した化合物を WE4 で還元する generation-collection (GC) mode の実験におい

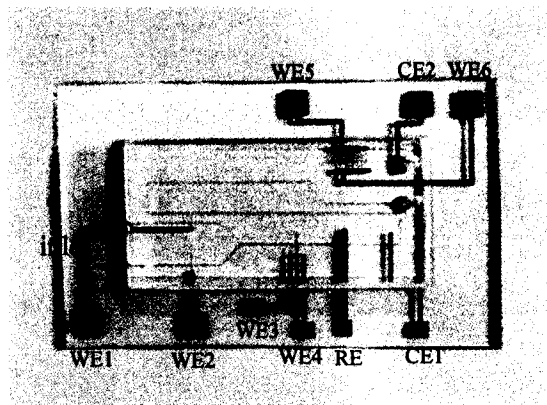


図2 電極内蔵型マイクロチャンネルチップ
WE (作用電極)、RE (参照電極)、CE (対極)

て顕著に示された。溶液を流していない時の GC-mode の捕捉率は、最大で 50 %弱となり、チャンネル中では無い、同じデュアルバンド電極を用いた時の結果の約 2 倍の捕捉効率を達成した。一方、溶液フロー条件下においては、上流の電極から下流の電極への強制的な分子輸送により、最適条件では最大で 90 %近い捕捉率を達成した。この捕捉率は、電極間距離が数 μm のくし型マイクロアレイ電極を用いてはじめて達成される値である。このような実験を通し、マイクロチップを用いて高効率な電気化学センサーを設計するための指針を得た。(Chapter 5)

以上のような電極内蔵型マイクロチャンネルの特徴に基づき、マイクロチップ中における電気化学反応、電気化学反応中間体の分光計測の研究に展開した。マイクロチップ中の電極上において生成した短寿命な電気化学中間体を *in-situ* 空間分解顕微吸収測定することにより、系統的に電気化学活性種を追跡することが可能なシステムの構築を行った。(Chapter 6) このシステムによりマイクロチップ中で誘起された電解合成反応のメカニズムを詳細に検討することが可能であることを示した。また、チャンネル中の電極配置の設計や流速により電解反応の収率や選択率を制御することが可能であることを示した。(Chapter 7)

さらに、チャンネル中のマイクロ電極はマイクロヒーターとしても利用可能である。実際に、マイクロチャンネル中の溶液のヒーター加熱による温度プロファイルを顕微分光測定から明らかにするとともに、これを熱反応に応用し、マイクロチップが高効率な有機合成反応が可能であるマイクロリアクターとして機能することを明らかにした。(Chapter 8)

以上、本研究では電極内蔵型ポリマー基板マイクロチャンネルチップを作製し、その化学反応過程を電気化学的及び分光学的な見地から追跡した。特にマイクロチップ中における物質移動過程や反応メカニズムの特徴について明らかにした。マイクロチップを用いた化学システムは、未だ萌芽的であるが、本研究で示したように最適条件を探索することにより、次世代の有用な反応デバイスとして用いることが可能である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 教 授 三 澤 弘 明

(大学院工学研究科 (電子科学研究所))

副 査 助教授 金 幸 夫

(東京大学工学部附属総合試験所)

学 位 論 文 題 名

Fabrication and Chemical Applications of Polymer Microelectrode Chips

(電極内蔵型ポリマー基板マイクロチャンネルチップの創製と化学的応用)

微細加工技術により作製された集積化回路は、携帯電話やパソコンなどに使用され、現代社会にとって必要不可欠なものとなっている。このような技術は化学の研究に応用され、1980年代半ばには、複雑な構造をもつ微小電極が電気化学測定法や分析機器の検出デバイスに利用されるに至った。さらに、近年、数センチメートル四方の固体基板上にマイクロメートルオーダーの微小流路を形成したマイクロチャンネルチップが次世代の分析システムの基盤技術として注目されるようになった。これまで、マイクロチャンネルはシリコンやガラス基板上に作製され、新規な分析法・システムへ応用する試みが行われてきた。しかしながら、シリコン・ガラス以外の材料を用いたチャンネルチップの作製法の研究は少ないとともに、チャンネル中の溶液の化学反応や物質移動過程を直接観測し、これを理解するといった基礎的な研究例は未だ少ない。そこで、本論文では、簡便かつ容易に複数のマイクロチップを作製可能なインプリンティング法による種々のポリマー基板マイクロチャンネルチップの作製法を確立するとともに、その化学的応用を試みた。

まず、重要な研究結果として電極内蔵型ポリマー基板マイクロチャンネルの作製法を確立した(第2章)。流路となるチャンネルを有する基板は、シリコン基板上にリソグラフィー/ドライエッチングにより作製した凸型構造を持つ鋳型基板をポリスチレン基板に熱圧着することにより形成した。一方、別のポリスチレン基板上に金を真空蒸着後、リソグラフィー/化学エッチング法により作製した電極基板を、チャンネル基板と熱融着法により接合することによりマイクロチャンネル-電極チップとした。マイクロチャンネルの幅は 100 μm 、

深さは 20 μm であり、バンド電極の幅は研究目的に応じて 10~500 μm とした。

これを応用した主要な研究成果として、マイクロチャンネル中における電気化学応答の特徴を明らかにしている（第5章）。即ち、マイクロチャンネル中において得られたフェロセン誘導体のボルタモグラムは、ディスク電極を用いて得られるものと同様に半無限拡散に特徴付けられることを示した。これは、マイクロチャンネル中においては、流路の流れ方向に沿って形成された一次元的な拡散プロファイルを反映するためである。この特徴は、酸化した化合物を隣接電極で還元する generation-collection (GC) mode の実験で顕著に示された。溶液を流していない時の GC mode の捕捉率は、最大で 50 % 弱であり、チャンネル中では無い、同じデュアルバンド電極を用いた時の結果の約 2 倍の捕捉効率を達成した。一方、溶液フロー条件下においては、上流の電極から下流の電極への強制的な分子輸送により、最適条件では最大で 90 % 近い捕捉率を達成した。この捕捉率は、電極間距離が数 μm のくし型マイクロアレイ電極を用いてはじめて達成される値である。このような実験を通し、マイクロチップを用いて高効率な電気化学センサーを設計するための指針を与えることに成功した。

更に、以上のような電極内蔵型マイクロチャンネルの特徴に基づき、マイクロチップ中における電気化学反応、電気化学反応中間体の分光計測の研究に展開した。マイクロチップ中の電極上において生成した短寿命な電気化学中間体を *in-situ* 空間分解顕微吸収測定することにより、系統的に電気化学活性種を追跡することが可能なシステムの構築に成功した（第6章）。また、チャンネル中の電極配置の設計や流速により電解合成反応の収率や選択率を制御することが可能であることを示した（第7章）。さらに、チャンネル中のマイクロ電極はマイクロヒーターとしても利用可能である。実際に、マイクロチャンネル中の溶液のヒーター加熱による温度プロファイルを顕微分光測定から明らかにするとともに、これを熱反応に応用し、マイクロチップが高効率な有機合成反応が可能であるマイクロリアクターとして機能することを明らかにした（第8章）。この他、マイクロチャンネルチップ中における液/液抽出のダイナミクス解析（第3章）や油/水界面光反応への応用にも成功した結果を述べている（第4章）。

これを要するに、電極などの種々の機能を集積化したポリマー基板マイクロチャンネルチップの作製法を確立するとともに、チップ中で生起する化学反応過程を電気化学的及び分光学的な見地から追跡することに成功した。特にマイクロチップ中における物質移動過程や反応メカニズムの特徴について明らかにしている。マイクロチップを用いた化学システムは萌芽的であるが、本研究で与えられた種々の研究成果はマイクロチップが関わる基礎、応用研究の今後の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。