

Development of Nanostructured Interdigitated Array Electrodes as Spectroelectroanalytical Tool

(金ナノ構造を配置した櫛型マイクロ電極による
分光電気化学分析システムの開発)

学位論文内容の要旨

Microelectrodes and their arrays, particularly interdigitated array (IDA) electrodes, and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy have been proved to being sophisticated tools for trace analyzers, detectors, analytical and bioanalytical sensors and so forth. However, both of them have their inherent disadvantages; the former is restricted to analyze multicomponent mixtures, to detect short-lived species and to predict their molecular structure; while the later often produces non-reproducible SERS signals due to inhomogeneity in SERS substrates. To overcome those problems and obtain a novel device that could bring their additive advantages, a nanostructured IDA electrode was demonstrated here as spectroelectroanalytical tool.

For the development of nanostructured IDA electrodes, optical properties of metallic nanostructures, particularly nanohole arrays, which are complement of electrodes, were investigated experimentally and theoretically. The plus shape nanoholes with and without central nanoblocks were fabricated successfully using electron beam lithography (EBL) combination with lift-off techniques. It showed two predominant extinction peaks within visible wavelength region. To better understand the origin of extinction peaks, several finite-difference time-domain (FDTD) simulation models were constructed and contour maps of electric field distribution at wavelengths corresponding to extinction peaks were derived. The calculated spectra were good accordance with experimental spectra, and contour maps revealed the origin of extinction peaks. The electric fields at nanogaps of nanohole with a central nanoblock was found to be enhanced around 4 orders higher than that observed at nanohole without central nanoblocks. The huge enhancement of electric fields revealed that nanohole array with central nanoblocks is promising in developing nonlinear optical and opto-electronics devices. In addition, miniaturized chip, which are capable of generating optical hot-sites, are of great importance in lab-on-a-chip systems, μ -TAS, MEMS, microfluidics (Chapter 2).

Nanostructures that are consisted of nanohole arrays with central blocks were used to develop nanostructured IDA electrodes. Electrodes were fabricated using EBL and conventional photolithography, and applied to an *in-situ* electrochemical SERS study of ferri/ferrocyanide reversible redox couples in an aqueous KClO_4 solution. The standard cyclic voltammograms, steady current-time responses and the potential-dependent SERS responses were measured in single and generation-collection (GC) mode experiments. The intensity of strong SERS band appeared at 2155

cm^{-1} , which was assigned to stretching mode of $\text{C}\equiv\text{N}$ ligands in adsorbed ferricyanide ions, was found to be reduced to near zero in single mode at the negative end of the applied potential, while in GC mode it was enough strong as that of the initial potential over the entire potential region. The amplification of SERS signal in the GC mode revealed that nanostructured IDA electrodes offer a new opportunity in analytical science to improve sensitivity and detection ability. The number of redox cycling and the collection efficiency derived from electrochemical currents and SERS intensity were observed to be good accordance with each others, which is potentially significance, and these findings proved that SERS response at nanostructured IDA electrodes are not only an improved means of qualitative detection, but also a quantitative analyzing tool (Chapter 3).

It has been reported that IDA electrode with a narrower gap between the bands results in the higher sensitivity, and could detect short-lived electroactive species, because the reactive or unstable species can be collected to the adjacent electrodes before dissociation into other stable products, or involved in secondary homogeneous chemical reactions. To realize this, nanostructured IDA electrodes with different inter-electrode spacing were fabricated, and were used to investigate electrochemical SERS responses of electrochemical irreversible and, or quasi-irreversible crystal violet (CV) molecules in single and GC mode experiments. The potential-dependent SERS intensity of CV molecules showed two transitions at -0.4 and -1.0 V vs. Au in both single and GC mode experiments. The transition at -1.0 V in single mode was accomplished with decrease in SERS intensity, while in GC mode it increased to a steady value. The first transition is attributed to change in orientation of CV molecules at electrode surface due to revert of charge states, and second transition is a consequence of reduction of CV molecules. The first transitional feature was not observed in current-potential curves revealing that SERS function of electrodes could make deeper insight into the interfacial dynamics. The GC mode showed extra-ordinary amplification of SERS intensity due to the redox cycling, which is accomplished with the change in orientations of CV molecules at the electrode surface. The inter-electrode spacing dependent study enabled us to find the maximum redox cycling number, collection efficiency and amplification of SERS intensity in the GC mode. Thus, the SERS function of nanostructured IDA electrodes not only furnish the improvement of analytical sensitivity, but also monitoring ability of short-lived electroactive species and interfacial dynamics (Chapter 4).

So far, this study demonstrated the development of nanostructured IDA electrodes, their uses in improving the analytical (qualitative and quantitative analyses) sensitivities and real-time monitoring of the interfacial dynamics of both stable and short-lived electroactive species. In fact, nanostructured microelectrodes capable of enhancing electric fields can be employed to handle the intricate electrochemistry problems, for instance, the excited states or structural transition proceeded in multi-photon perturbation, photo-energy conversion and so on. The phenomena excited by optical and electric fields are not only restricted to electrochemistry, these are also the topics to all natural scientists; and thus, nanostructured microelectrode is an advanced, efficient and new means to them.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 三 澤 弘 明

副 査 教 授 清 水 孝 一

副 査 教 授 笹 木 敬 司

副 査 准教授 上 野 貢 生

学 位 論 文 題 名

Development of Nanostructured Interdigitated Array Electrodes as Spectroelectroanalytical Tool

(金ナノ構造を配置した櫛型マイクロ電極による
分光電気化学分析システムの開発)

電気化学検出法は、DNA マイクロアレイやグルコースセンサーなどのバイオセンシング技術に応用されている。特に、マイクロメートルオーダーの微小電極は、 μ -TAS (micro-total analysis system) や lab-on-a-chip などの微小な化学・分析システムに集積が可能であり、分析技術の基盤技術として重要な役割を担っている。しかし、電気化学検出法は、定量性が高い利点を有しているが、多数の分子が混在した溶液中における溶質の検出には適していないことが欠点としてあげられる。つまり、定性分析には向いていない。電気化学検出と分光分析技術を組み合わせた分光電気化学計測システムは、定性性と定量性を併せ持つ計測法であり、電気化学検出が有する欠点を克服するものとなる。特に、ラマン散乱分光法は、分子からの散乱スペクトルが極めて鋭い線幅を有しており、高い定性性を有する。しかし、検出感度が低いことが欠点であった。1977 年ノースウェスタン大の Van Duyne 等によって、金属の粗い電極表面においてラマン散乱シグナルが著しく増強される表面増強ラマン散乱が発見されて以来、幅広く研究が展開されてきた。表面増強ラマン散乱分光法は、定性性を有するだけでなく、高い検出感度を有することから、分光電気化学計測系として極めて有望である。しかし、計測の再現性や定量性が小さいことから、これまで応用技術として利用されることはなかった。これは、従来の研究では、電気化学的に形成した粗い表面を有する電極を実験に用いるなどの方法であったことから、局在表面プラズモン励起に基づく光電場増強効果が再現性高く得られなかったことが考えられる。本論文において著者は、半導体加工技術を用いて精緻に作製した金属ナノ構造を有する微小電極を実験に用いることにより、分子からの表面増強ラマン散乱シグナルを高い再現性を有して検出を行い、定性性および定量性を併せ持つ分光電気化学分析システムを構築することを目的とした。

著者は、ガラス基板上に電子線リソグラフィ/リフトオフ法により、光電場増強効果を示す金属ナノ構造を配置した電極をシングルナノメートルの加工分解能で作製する方法論を確立した。また、作製した金属ナノ構造のプラズモン分光特性を明らかにし、時間領域差分法を用いた数値シ

ミュレーションにより実験結果を再現することが可能であること、そして入射光電場強度の 10^4 倍に相当する光電場増強効果を示す電極であることを明らかにした。また、作製した金属ナノ構造電極は、電気化学測定用の電極として正常に動作すること、そして再現性高く表面増強ラマン散乱シグナルが得られることを確認している。著者は、構築した分光電気化学分析システムの有用性を明らかにするために、印加電位に対する電気化学種の反応量を電気化学計測とラマン散乱分光計測により同時にモニターし、それぞれを比較することによりシステムの性能を評価する方法論を提案した。2つの作用電極を1本ずつ交互に櫛型形状に配置した電極設計とし、1本の電極で還元した電気化学種を、もう1本の電極で酸化することにより、計測時間内において同一の化学種の酸化還元を繰り返す計測法と片側の電極において還元反応だけを誘起する計測法の2種類の測定を行い、分光電気化学特性を評価した。電極への電位印加に基づいて還元された化学種は、電流値の変化だけではなく表面増強ラマン散乱シグナルの変化量として追跡することが可能であることを明らかにした。また、印加電位に対する電流値およびラマン散乱シグナルの変化は、極めて高い相関を示すことを明らかにした。このことは、分光電気化学計測が正しく行われていることを示している。特筆すべき点は、単なる電極上で還元反応を追跡するだけでは、反応の進行(電極表面の濃度の減少)とともにラマン散乱強度が減少してしまうが、櫛型電極を用いた酸化還元を繰り返す測定法により電極上の化学種の濃度減少を妨げ、酸化還元反応を繰り返すことにより電流値の増幅と定常的な表面増強ラマン散乱シグナルの計測を同時に達成することに成功した点である。これにより、定性分析が可能なラマン散乱分光法を組み合わせた電気化学測定システムを構築することに成功し、高い再現性・定量性を有する分光電気化学測定システムを構築した。筆者は、本測定を電気化学的に安定な化学種だけではなく、実際の分析系に近い不安定電気化学種の計測にも適用可能であることを明らかにしている。

これを要するに、著者は、精緻に作製した金属ナノ構造を有する電極基板を実験に用いる方法により定量的な分光電気化学測定が可能であることを世界で初めて明らかにした。これらの研究成果から、著者は定性・定量性を併せ持つ分光電気化学分析システムを構築することに成功したと判断でき、分析化学の研究分野に大きく貢献したものと考えられる。よって著者は、北海道大学博士(情報科学)の学位を授与される資格のあるものと認める。