微小電極を用いた走査電気化学顕微鏡 ～その将来的可能性～

著：コンスタンツェ・ドンナー^{*}，訳：村主欣久^{**}

^{*}アトテヒ ドイツチュラント GmbH(ドイツ連邦共和国 10553 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20)

^{**}アトテック ジャパン(株)(〒226-0006 神奈川県横浜市緑区白山 1-18-2)

Scanning Electrochemical Microscopy with Microelectrodes – New Challenges and New Prospects

Constanze Donner^{*}(auth.) and Yoshihisa MURANUSHI^{**}(trans.)

^{*}ATOTECH, Deutschland GmbH(Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, German)

^{**}Atotech Japan K. K.(1-18-2, Hakusan, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-0006)

Keywords : Microelectrodes, SECM, Corrosion Studies, Metal Deposition, Micropatterning

1. 緒 論

電子材料・半導体のみならず、センサー技術、医療、生化学の分野においても、装置・機器の縮小化と多機能化に貢献するため、電気化学的なシステム・計測技術を、ミクロンあるいはサブミクロンのサイズで最適化することに大きな期待が寄せられている。このようなあらゆる用途に対応するため、微小作用電極や微小センサーなどの電気化学デバイスにも、さまざまなタイプが存在する¹⁾。

微小電極(microelectrode)は、従来のマクロ電極と比較して、物質移動が球面拡散となってスムーズに起こることになること、および表面積が小さいことに起因する、以下のような利点を持っている。

- (1) 応答時間が短く、容量電流の寄与が小さい。そのため、非常に大きな電位走査速度の適用が可能になる。
- (2) ファラデー電流が小さいために、IR 降下の影響が無視できる。また、ネルンスト型の拡散層の厚さが、時間に依存しない。
- (3) 応答が定常値に達するのが速い。

微小電極はその応用目的によって、大きさや形状も異なってくる。厳密に定義すると、微小電極という用語は、球面拡散が平面拡散に比較して支配的になるような形状を持つ電極に関して適用すべきである²⁾。この条件は、ネルンスト型の拡散層の厚さを δ とし、作用極の代表長さを r としたとき、 $\delta \gg r$ であれば満たされる(図1)。便宜上、上記の形状効果が現れ始める、約 100 μm のサイズより小さい電極から微小電極の範疇に含めている。さらに、約 20 μm 以下の電極を超微小電極(ultra microelectrode UME)、1 μm 以下の電極をナノ電極(nano electrode)と区分している。微小電極の形状が限界電流に及ぼす相違に関しては、総説が文献³⁾

に述べられている。

微小電極は、電極材料やその大きさに応じて、機械加工やリソグラフ法を用いて作製する。たとえば、ディスク電極の場合、細い金属ワイヤーをマイクロピペットやガラス製のキャピラリーに溶かし込む方法がよく使用される。その他の形状の電極を作製する方法については、文献^{1),4)}に述べられている。

微小電極のアプリケーションに関しては、一般に以下の分野がある¹⁾。

- a) 電気化学反応機構およびその速度論的解明(特に電気伝導性が低い溶液)
- b) 電気化学的トレース分析
- c) 流動溶液中での分析・センサー用途
- d) 生化学的対象の測定
- e) 走査電気化学的顕微鏡(Scanning Electrochemical Microscopy: SECM)への適用

これらの中でも、SECM は微小電極を利用した最も強力なツールとしてこの十年間継続的に注目を集めてきた。従来装置も併行して使用される一方、SECM は、基礎研究の枠を越えてさまざまな分野に活用されてきている。本稿では、以下特に SECM に焦点を合わせて、いくつかの例を挙げて、その有用性と将来の発展性を述べる。

最初の節では、SECM の一般的な測定モードに関して説明するが、これらは、本法の多種多様な応用の中の、ごく限られた例に過ぎない。

次の節では、SECM を適用することによって腐食化学、速度論の分野でどのような議論が展開されるか具体例を通して示した。

さらに、総括に入る前に、マイクロナノ・パターンニングをめぐるトピックについても概説する。

この総説だけでは SECM の表面分析における有用性の全貌を解説するには不十分である。該当する目的のためには関連する文献を参照されたい。

2. SECM の原理

2. 1 測定モード

走査トンネル型顕微鏡 (STM) に使用されている piezo 素子による表面走査と、微小電極を組み合わせた装置が SECM である。そのため、電気化学的セル内の反応の活性度が、高い空間分解能により in-situ で測定可能である。測定系には微小電極に加え、通常の電気化学的セルと同じく参照電極、対極、電解質溶液が含まれる。

しかし、基材と素子先端部間のトンネル電流から、基材

の電子密度分布に関する情報を得る従来の STM とは異なり、SECM では、表面の局所的な電気化学的・化学的情報は、ファラデー反応電流からもたらされる。SECM は、こういった走査プローブの持つ機能の相違に基づく分析的応用にとどまらず、マイクロメートルの次元で表面状態に変化を与える性能も併せ持っている。

通常、SECM で使用される微小電極は、ガラスで被覆された貴金属ワイヤーであり、平坦な表面形状を持っている⁵⁾。よって、SECM の空間分解能はこのチップ型電極の大きさと、正確に測定し得る電流の最小値によって決まる。

測定モードは、原理上、以下のように分類される：a) ネガティブおよび b) ポジティブ電流フィードバックループ、c) 生成・捕捉モード⁶⁾ (図 2)。

図 1 さまざまな形状に対する微小電極の条件定義

図 2 SECM の測定モード：細矢印はバルク化学種の拡散方向を表し、太矢印は基材あるいは電極先端部で生成した化学種の拡散を表す。

フィードバックは、微小電極上で進行する電気化学反応に起因すると同時に、基材の形状に影響されやすい。たとえば、基材サンプルから電極までの距離が適切であれば(図2 a)、定常電流の大きさは半球面拡散支配となる(図1)。しかし、微小電極の先端を近接して配置した場合(図2 b, c, d)、電極上の電気化学反応は基材サンプルの表面特性によって変化する。

a) 基材サンプルが絶縁体であれば(図2 c)、レドックス反応に活性な化学種の拡散が妨げられるため、化学種の濃度減少、すなわち反応電流の定常的な減少が観測される。実際に電極を基材表面に近づけるほど、測定電流値は小さくなる。このモードをネガティブ・フィードバックと言い、サンプル表面において、注目する化学種に関して不活性な領域で生じる。

電流値がちょうど減少し始める位置、言い換えると、SECMプローブと基材サンプルが相互に影響しあう位置のことを、接近領域(the near field)と呼ぶ。通常接近領域の大きさは、微小電極の直径の3～5倍程度である。

b) ポジティブ・フィードバックモードは、サンプルの表面が導電性を持っている時に観測される。その表面における電極電位は、平衡状態ではネルンスト式によって決定される。もし、微小電極上でレドックス対の一方が酸化されるならば、サンプル表面上では、その変化を相殺するために、該当酸化体の還元が進行するであろう。電極先端と基材との距離が接近するほど電流は増加するが、ある特定の距離を越えて近づくと、トンネル電流がファラデー電流を上回る領域に入る(図2 b)。

以上のように、ネガティブ、ポジティブの両フィードバックとも、電極先端と基材との距離に敏感に影響される。

c) 生成捕捉モードでは、レドックス反応に関与する化学種が基材サンプル表面上の活性な部分で生成し、これが表面から放出されてSECMの微小電極上で検出される。その逆もあり得る(図2 d)。物質移動の方向により、微小電極上で発生/基材サンプル上で捕捉するモード(*tip generation/substrate collection (tg/sc) mode*)と、基材サンプル上で発生/微小電極上で捕捉するモード(*tip collection/substrate generation (tc/s) mode*)に区別される。前者は、通常、電流測定を使用し、界面プロセスの速度論的研究に用いられることが多い。後者は、電流測定、電位測定のいずれも適用が可能で、酵素が関与する反応や腐食プロセスの観測に利用される。

2.2 データの取得

SECM像は微小電極をサンプル基材上で走査することによって得られるが、その際、微小電極の高さを固定するか、あるいは電流値を一定にするか、いずれかの方法を取る。(図3 A, B)。

電極の高さを固定する場合には、電流、電位の測定値のそれぞれを、XY平面上の電極位置の関数として記録する。この方法によれば、もし基材表面が均一な反応性と電気伝導性を有する場合には、表面のトポグラフィーに関する情報を得ることができる。一方、表面が測定系の分解能に照らして相対的に平坦であれば、注目する反応の速度が大きい箇所(hot spots)を特定できる。

微小電極を走査する際、電流を一定に保つモードは、電極と基材の接触を完全に防ぐことはできないものの、電極高さを固定する方法に比較して、その確率を下げるができる。また、使用する電極の大きさをより小さくできるため、空間分解能を向上させることが可能である。

電極高さを固定する方法は、電気伝導性と表面形態のいずれにおいても不均一な基材の場合には、その適用範囲に限界がある。この問題点を解決すると同時に、表面のより鮮明なイメージを獲得するため、電極先端位置の変更や化学レンズの採用を含めて最適化に取り組んでいるグループがある^{4),6)}。

3. 代表的な適用例

最近10年間、SECMの適用領域は大きく広がってきた。特に、金属腐食、半導体光触媒、導電性高分子、液/液界面現象、電解/無電解めっきの分野で有用な研究手法であることを示してきた。実用例が多岐に亘るため、ここでは、電気化学およびめっきに関連が深い適用例に焦点を合わせて紹介する。

3.1 腐食反応の解析

SECMは腐食反応の解析の際、さまざまなモード(フィー

図3 (A)微小電極の高さ、あるいは電流値を一定にした場合のトポグラフィーイメージ
(B)微小電極の高さ、あるいは電流値を一定にした場合の導電性イメージ

ドバック、電位測定)で使用されると同時に、他の高性能の表面分析や電気化学的分析手法、たとえば、電気化学的インピーダンス測定、AFM、水晶振動子マイクロバランス法、コンフォーカルレーザー走査顕微鏡などと組み合わせて使われる。腐食反応の研究が直面する多様な課題の解決には、自ずから多様な研究手法が必要となる。

表面のトポグラフィーをイメージ化するためには、観察するサンプルを開回路電位に保持しながら、SECMをフィードバックモードで操作する。

一例として、種々のコイル状鋼材に塗布したポリエステル系塗料の膨潤挙動を解析したケースが挙げられる。この場合には、白金製の微小電極を表面走査のためのプローブとして用い、硫酸塩と塩化物イオンを含んだ電解液中に所定の時間浸漬した被覆鋼板の表面を観測している⁷⁾。添加したフェロセンを微小電極の先端で電気化学的に酸化する際に、絶縁体表面と電極先端部の距離に関する情報を得ることが可能で、電極高さを固定することで、表面のトポグラフィーを観察することができる。

鋼材上に塗布したエポキシ樹脂に存在する欠陥が、皮膜のはく離に結び付くメカニズムを、非常に巧妙な方法で明らかにした例もある⁸⁾。このケースでは、表面に単純に欠き傷をつけた上で、試料を0.1 M NaCl 電解液中に浸漬し、電極高さを固定して表面形状が観測されている。その際、ファラデー電流は、電解液に添加したフェロシアン化物イオン/フェリシアン化物イオン間のレドックス反応を媒介として生じる。

基材自体には外部から電場が加えられていないので、腐食電位か開回路電位の状態にある。そのため、無限遠まで広がる溶液中での拡散限界電流を基準として、測定電流を評価することで、基材表面上の各点における電気伝導性の有無を識別することに成功している。

このような、「基材サンプル上で発生/微小電極上で捕捉するモード (*tip collection/ substrate generation (tc/sg)*)」は、腐食反応に関与する化学種の濃度プロファイルの検出にも有効である。たとえば、アノード側の半電池反応で Zn^{2+} イオンが生成し、一方、カソード側で、酸素を反応物とする半電池反応が進行する系に適用されている⁹⁾。また、基材上を走査することによって、腐食反応に関与する化学種の濃度が、局部的に消耗したり、蓄積したりする様子も把握できる⁹⁾。

微小電極上である種の化学種を電気化学的に発生させ、それを用いて、不働態化した耐食性皮膜に局部的に孔食を形成させることも可能である。一般的に、孔食を開始させるためには、観測対象の金属表面の近傍に塩化物イオンを供給する。文献¹⁰⁾の著者らは、金電極上でトリクロロ酢酸を還元、あるいは銀電極上で塩化銀を還元することによって、塩化物イオンを局所的に供給している。

微小電極に流れる電流と基材に流れる電流を独立に測定することで、孔食形成における各段階を識別することが可能である¹¹⁾。その際、両者は、バイポテンシオスタットを用いて、それぞれ異なった電位に設定される。

この方法の有効性を示す例として、不働態化した鉄皮膜の

解析が挙げられる。

- 1) 誘導過程 (*Induction period*) : 微小電極の先端から塩化物イオンが放出され、それにとまって電流値の増加が観測される。鉄は不働態化したままで、絶縁体として機能する。微小電極の電流が増加する一方、基材では電流は検出されず、そこでは電気化学反応が起きていないことを示す。
- 2) 初期の孔食形成 (*Pit initiation*) : 塩化物イオンの生成量が増加し、不働態化皮膜を再活性化することが可能な濃度に達すると、基材に流れる電流が増加して極大値を示す。
- 3) 孔食範囲の増加 (*Pit propagation*) : 孔食は加速されて基材のバルク中に潜り込む。微小電極と基材の両方で電気化学反応が進行するが、両者の速度論的メカニズムは異なる。
- 4) 孔食の再不働態化 (*Pit repassivation*) : ある一定の時間が経過すると、基材上の電流値はゼロに向かって減少し、孔食は不働態化状態に戻る。

これまでは、水晶振動子マイクロバランス法や電気化学的インピーダンス測定によって、孔食形成を単一の過程として捉えてきた。

SECMを利用して、腐食反応を巧みに解析した例は枚挙に暇がなく、上に述べた例はごく一部を任意に選んだに過ぎない。しかしながら、これらの限られた例からも、SECMが腐食反応を局所的に解析する際の有力なツールであることがわかる。

なお、SECMを電位測定モードで利用して腐食系を解析する研究例に関しては、文献^{12)~18)}を参照されたい。

3. 2. 1 微小部分への電析過程の解析

微小部分への電析過程をSECMで追究する場合にはフィードバックモードが使用される。対象とする化学種の析出が、微小電極の直下の領域以外では起こらないようにマスキングすることが、共通の手法として行われている。測定の原理を図4に示す^{19)~21)}。

重要なポイントは、その平衡がpHに敏感に依存する錯体を選択することにある。この目的のため、媒介として亜硝酸イオンを用いる。微小電極の電位は、亜硝酸イオンが硝酸イオンへ酸化する反応((2)式)が拡散支配となる領域に設定する。

図4 錯化された金属イオンの電析モデル(化学レンズ適用時)

微小電極の近傍ではプロトンが副生成物として生成するため、pH が減少する。

文献¹³⁾では、著者らはこの手法を用いて、鋼材および金電極上の銅の析出反応、さらに金電極上の銀の析出反応に関して検討している。以下の式に示されるように、微小電極上でのプロトンの濃度増加にともない、ジマロン酸銅(II)の錯体平衡が変化する：

遊離した銅イオンは、熱力学的に見て、錯体によってマスキングされたイオンに比較して鋼材の上でより還元されやすい。すなわち、局所的に pH を変化させたことにより、局所的に銅を析出させることが可能である(図4)。

この系では、水和した銅イオン(II)の放電と同時に、バイアスがかかっていない鋼材上で鉄原子の酸化が起こる。これは、基材が反応することで、一連のサイクルが完結することを意味する。実際、この測定原理は析出する金属に比較して基材が卑な場合に良好に機能する。

しかし、同様な測定モードは、基材がより貴な金属の場合にも適用できる。上述の場合との唯一の違いは、基材の電位が、マスクされていない銅イオン(II)の還元電位に設定されていることである。その結果、マイクロメートルサイズの銅が金電極上に析出可能になる。

基材上に電析した銅のスポットのサイズは、微小電極のそれにほぼ等しく、この例では約10 μmである。しかし、実際には基材と微小電極との間の距離が離れるに従って小さくなる。これは、化学レンズの作用に他ならない。

銅の電析と同様に、銀を線状やスポット状に析出させることができる。この測定方法を良好に機能させる鍵は、適切な錯体の選択と、微小電極の下部の pH 制御にある。

3. 2. 2 無電解析出

マイクロメートルサイズでコイン状の銅や銀を析出させることは、非電導性の基材の上でも同じように行うことができる。しかし、SECM における無電解析出の場合には、ガルバニ電流・腐食電流のいずれも基材に流れない。もっぱら、表面上で化学反応が加速されるだけであるが、それでも、おおよそ二つの異なったアプローチがある。

最初のアプローチでは、基材自体を化学反応の前駆体に用いるが、その際、前駆体を実験に先立って析出させておく必要がある。二番目のタイプのアプローチでは、前駆体は微小電極上に生成し、基材は反応物から成る。

一番目のアプローチの原理を銀の析出を例にとって説明する(図5)。その他の事例については文献¹²⁾を参照されたい。

無電解銀めっきの析出では前駆体化合物は塩化銀であり、あらかじめ系外で、蒸着により非電導性の基材、たとえばテフロンやガラス上に調製する。

還元過程に関しては、幾つかの異なった種類の化学反応が適切な条件化で利用可能であることが見出されている^{19),20),22)}。たとえば p-ベンゾキノン は微小電極に適当な電位を付加することで還元することができる。

生成した p-ヒドロキノン は基材表面まで拡散し、その地点で塩化銀の還元を開始する。同時に p-ヒドロキノン は p-ベンゾキノン に酸化される。反応式は以下のように表せる：

この方法によれば、390 nm の幅まで狭められたナノ構造が得られ、その形状を SEM で観察することができる。実験条件によっては、点状や線状の構造を得ることができる。

線は幾つかの銀の単結晶から成っている。それらを制御するには、微小電極を移動する速度、および微小電極の先端と基材の間の距離を調整する。移動速度が大きいほど、銀のラインの幅が狭くなる。著者らは、速度が大きすぎると明らかに銀が結晶化を開始する時間が足りなくなる、と推定している。

同様な方法で、ガラス上に前もって析出させた CuI から点状の銅を還元析出できることも確かめられている：

1) メチルピオロゲンカチオンを微小電極上で還元してメチルピオロゲンラジカルを生じさせる。

2) メチルピオロゲンラジカルをメチルピオロゲンカチオンまで再酸化する。

上述の例から、SECM が絶縁体上への無電解析出の方法として広範囲の可能性を有していることがわかる。その操作の原理上、多岐に亘る試料を取り扱うことができる。

微小電極を用いたマイクロあるいはナノパターニングは、金属の無電解析出だけに限らない。種々の導電性高分子を析出させたり、金属のエッチングを開始させたりすることもできる^{23)~27)}。しかし、SECM のツールとしての利点と欠点を評価するためには、分解能やアプローチの手法、また対象とする物質、走査速度を吟味する必要がある。

4. まとめと展望

以上、微小電極と SECM を融合した技術の適用例を解説してきた。詳細な議論と現象の理解のためには、その前提として数多くの実験が必要であるとはいえ、本法が分析的応用においてもマイクロストラクチャリングにおいても、大きな可能性を秘めていることに疑いの余地はない。ここに挙げた実

図5 SECM を使用した場合の無電解析出の一般的原理¹²⁾

施例だけでは、その全体像を提示する目的に遠く及ばないが、読者諸兄がこの魅力ある分野に対する興味を呼び起こされ、より深く関わるための一助ともなれば、望外の喜びである。

(2008-10-20 受理)

文 献

- 1) K. Stulik ; *Pure and Applied Chemistry*, **72**, 1483 (2000).
- 2) G. Buß, PhD Thesis, Düsseldorf ; <http://www.ulb.-uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2000/buss.html>
- 3) R. Sentamarai and L. Rajendran ; *Electrochim. Act.*, **53**, 3566 (2008).
- 4) F-R. F. Fan and C. Demaille ; Scanning Electrochemical Microscopy ed. by A. Bard, M. V. Mirkin, p. 75 (Marcel dekker Inc. 2001).
- 5) Thomas Recording GmbH ; <http://www.thomasrecording.com/en/cms/upload/document/secm.pdf>
- 6) M. V. Mirkin ; "Scanning Electrochemical Microscopy" ed. by A. Bard, M. V. Mirkin, p. 145 (Marcel dekker Inc., 2001).
- 7) R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia and S. Gonzalez ; *Corrosion Science*, **50**, 1637 (2008).
- 8) A. C. Bastos, A. S. Simoes, S. Gonzalez, Y. Gonzalez-Garcia and R-. M. Souto ; *Progress in Organic Coatings*, **53**, 177, (2005).
- 9) A. Simoes, D. Battocchi, D. Tallman and G. Bierwagen ; *Progress in Organic Coatings*, **63**, 260 (2008).
- 10) C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddarn, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau and V. Vivier ; *Electrochim. Act.*, **52**, 7706 (2007).
- 11) C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddarn, N. Portail, P. Rousseau and V. Vivier ; *Electrochim. Act.*, **53**, 7539 (2008).
- 12) J.-H. Lee, T.-S. Lim, Y. Seo, P. L. Bishop and I. Papautsky ; *Sensors and Actuators*, **B 128**, 179 (2007).
- 13) I. Choi, S. K. Kang, J. Lee, Y. Kim and J. Yi ; *Sensors and Actuators*, **B 129**, 734 (2008).
- 14) M. Küpper and J. Schultze ; *J. Electroanal. Chem.*, **427**, 1295 (1997).
- 15) K. Slowinska, S. W. Feldberg and M. Majda ; *J. Electroanal. Chem.*, **554-555**, 61 (2003).
- 16) N. Cui, H. Y. Ma, J. L. Luo and S. Chiovelli ; *Electrochem. Comm.*, **3**, 716 (2001).
- 17) R. Akid and M. Garma ; *Electrochim. Acta*, **49**, 17-18, 2871 (2004).
- 18) S. Reckers ; PhD thesis, HS Aachen (2002).
- 19) V. Radtke and J. Heinze ; *Z. Phys. Chem.*, **218**, 103 (2004).
- 20) V. Radtke, C. Heß, R. M. Souto and J. Heinze ; *Z. Phys. Chem.*, **220**, 393 (2006).
- 21) J. Ufheil, C. Heß, K. Borgwarth and J. Heinze ; *PCCP*, **7**, 3185 (2005).
- 22) B. B. Katemann and W. Schuhmann ; *Electroanalysis*, **14**, 22 (2002).
- 23) Y-M. Wu, F-R Fan and A. J. Bard ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 885 (1989).
- 24) C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub and W. Schuhmann ; *Adv. Mat.*, **7**, 38 (1995).
- 25) C. Marck, K. Borgwarth and J. Heinze ; *Adv. Mat.*, **13**, 47 (2001).
- 26) C. Marck, K. Borgwarth and J. Heinze ; *Chem. Mat.*, **13**, 747 (2001).
- 27) J. Ufheil, F. M. Boldt, M. Börsch, K. Borgwarth and J. Heinze ; *Bioelectrochem.*, **52**, 103 (2000).

~~~~~