

平成21年6月1日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007年～2008年
 課題番号：19850012
 研究課題名（和文） 多孔質シリコンへの導電性高分子膜の電解重合による
 マイクロタスの作成
 研究課題名（英文） The formation of μ -TAS by electropolymerization of conducting polymer
 into porous silicon
 研究代表者 深見 一弘（FUKAMI KAZUHIRO）
 京都大学エネルギー理工学研究所・助教
 研究者番号：60452322

研究成果の概要：

多孔質シリコンを電極として導電性高分子を電解重合により充填することにより、ポリピロールのナノファイバー、マイクロチューブの作製に成功した。シリコンの多孔質化と孔内へのポリピロールの電解重合を繰り返すことで、ポリピロール被服多孔質シリコンの多層膜作製に成功した。多孔質シリコン中に作製したポリピロール微細構造を電位印加により駆動するには裸の多孔質シリコン電極を金属で被覆する必要があることが分かり、水溶液中で比較的安定な Cu, Pt, Au, Pd の電析を多孔質シリコン電極に行った。孔の形状や電解液の種類、印加電位等により析出する金属の形態を制御できることが明らかになった。Au で被覆した多孔質シリコンにグルコースオキシダーゼを固定化し、活性を測定すると平坦な Au 電極上での応答に比べて3倍近い感度を示すことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,190,000	357,000	1,547,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,390,000	357,000	2,747,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：多孔質シリコン，導電性高分子，酵素，電析

1. 研究開始当初の背景

シリコンをフッ酸溶液中で陽極酸化すると多孔質シリコンが得られる。作製直後の多孔質シリコンは水素終端化された表面を持ち、半導体であることからそのまま電極として使用できる。これを利用して、電気化学的に多孔質シリコンの孔内へ物質を充填し、機能化する研究が行われている。このとき、反応の原料となるイオンや分子は溶液バルク

側から供給されるため、孔の開口部で反応が優位に進行することが多い。金属電析や導電性高分子の電解重合を行うと、開口部での析出によりブラッキングが進行し、うまく機能化ができないことが報告されている。多孔質シリコンへ電気化学的に物質を充填するためには孔内での物質移動や孔壁上での局所電気化学反応を考慮した物質充填機構の解明が重要である。

多孔質シリコンへの導電性高分子の電解重合は幾つか報告があるものの、その析出形態を直接観察し議論したものはない。一方、多孔質シリコンへの金属電析であれば、印加電位や照射光などの実験条件により、ロッド状、チューブ状などの形態制御が可能であることがいくつか報告されている。孔内で重合する導電性高分子の形態が制御できればマイクロアクターや太陽電池、アクチュエーターの作製など幅広い応用が期待される。

2. 研究の目的

シリコンをフッ酸溶液中で陽極酸化することにより得られる多孔質シリコンを電極として孔内のみ選択的に導電性高分子を電解重合し、導電性高分子/多孔質シリコン複合体の作製を目指す。導電性高分子の形態が制御できれば、ポリピロールの重合時にグルコースオキシダーゼ等の酵素を重合液に分散させ、高分子膜内へ物理的に酵素の固定化を試み、酵素反応活性の向上を目指す。

多孔質シリコン内における導電性高分子の形態制御の中でも、チューブ状に重合することに精力的に取り組む。通常、導電性高分子は電気化学ドーピングにより膨潤収縮することが知られている。印加電位を周期的に変調することで、チューブ状の導電性高分子が多孔質シリコン内で膨潤収縮することを蛍光顕微鏡観察により確かめる。膨潤収縮することが確認されれば、多孔質シリコンを異方的な形状に制御し膨潤収縮させた場合、チューブ内で反応基質や生成物などの運搬が可能か検討する。最後に、導電性高分子を重合する際に酵素を分散させておき、物理的に膜内に固定化し、反応生成物を裏面へ運搬しながら酵素反応を行うマイクロアクターの作製を目指す。

3. 研究の方法

(1)電解重合する導電性高分子の検討

最も研究報告の多い導電性高分子の一つにポリピロールが挙げられる。ポリピロールは陽極重合により得られることから、電解重合時に鋳型である多孔質シリコンを酸化させてしまう恐れがある。孔壁が酸化することにより、得られる導電性高分子の形状制御が困難な場合には陰極重合が可能なポリチオフェン等の電解重合も試みる。

(2)多孔質シリコンの孔径が及ぼす影響

多孔質シリコンの孔内部に物質を充填しチューブやロッド状の構造を形成する為には、孔内部における物質の拡散挙動を理解する必要がある。特に、物質の拡散には多孔質シリコンの孔径と深さが強く影響すると考えられる。そこで、様々な孔径を有する多孔

質シリコンを電極として電解重合を行い、得られる高分子膜の形状について系統的な理解を目指す。

(3)生成高分子膜に対する印加電位・電流密度の影響

多孔質シリコンを電極として導電性高分子を重合する際に、印加電位や電流密度を制御し、得られる膜の形状や膜厚の変化、重合度などの基礎的データを収集する。特に、印加電位や電流密度は(2)の検討項目とも密接に関連すると考えられ、(3)で得られるデータと互いにフィードバックすることで、高分子の充填形態制御を目指す。

(4)多孔質シリコン内における導電性高分子膜の電気化学ドーピングによる膨潤収縮機能の評価

得られる導電性高分子膜へ電気化学的にドーピング/脱ドーピングを行い、膜厚の膨潤収縮を起こす。膨潤収縮の評価は蛍光顕微鏡により行う。多孔質シリコンを異方的な形状に制御し、膨潤収縮させたときに孔内で物質運搬が可能か、金コロイド液を用いて評価する。可能であれば、グルコースオキシダーゼを固定化した高分子膜を用いて、反応基質と生成物が一方向に運搬され、孔の出口で目的とする物質が得られるか液体クロマトグラフ等で評価する。

4. 研究成果

(1)様々な孔径を有する多孔質シリコンへのポリピロールの電解重合

多孔質シリコンは電解液の組成や基板の比抵抗等を選択することにより数ナノメートルから数十マイクロメートルまで、様々な孔径を有する多孔質シリコンを容易に作製することが出来る。

図1に示す孔径の異なる多孔質シリコンを電極として使い、ポリピロールの電解重合を行った。その結果、全ての孔径においてポリピロールを孔内に選択的に充填することに成功した。しかし、メソ孔や中間孔ではロッド状に重合されたのに対し、マクロ孔ではチューブ状に重合されたことから、重合挙動に孔径のサイズが影響することが明らかになった(図2)。また、重合時の電位の経時変化からも重合挙動をその場で把握することができることが分かった。

(2)多段階孔形成と電解重合により形成されるチューブ状ポリピロール

マクロ孔からなる多孔質シリコンを鋳型電極としてポリピロールを電解重合するとチューブ状の高分子膜が得られることを既に報告した。先の開いたチューブ状ポリピロールを得るために、孔形成と電解重合を繰り返す。

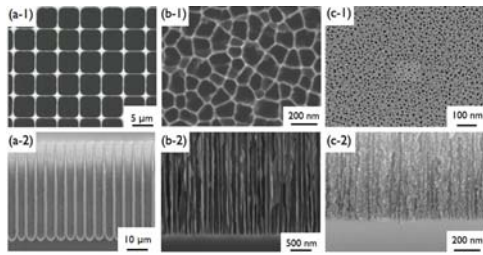


図1 多孔質シリコンの表面(-1)および断面(-2)のSEM像。(a), (b), (c)はそれぞれマクロ孔, 中間孔, メソ孔を示す。

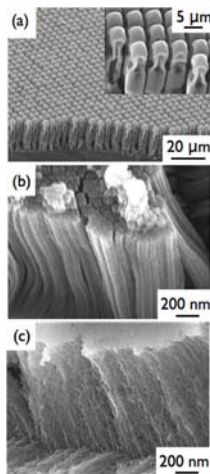


図2 様々な孔径を有する多孔質シリコンを電極として重合したポリピロールの微細構造。(a), (b), (c)はそれぞれマクロ孔, 中間孔, メソ孔を鋳型として重合した。

返しを行った。その結果、2回目の孔形成においてチューブ先端のみ選択的にポリピロール膜が溶解し、先端の開いたポリピロールチューブが作製され、その底部に1段階目の孔配列を維持しながら新たなマクロ孔が作製できることが分かった(図3)。

また、中間孔からなる多孔質シリコンを用いて、同様に多孔質化と電解重合を繰り返し、グルコースオキシダーゼを上層にのみ、あるいは下層にのみ選択的に固定化することに成功した。この手法を用いることで異なる酵素が固定化された多孔質シリコン/ポリピロール複合体の多層膜形成が可能であることが示唆された。

(3) 中間孔径を有する多孔質シリコンの形成機構

多孔質シリコンのなかでも100 nm前後の孔径を有する多孔質シリコンは中間孔と呼ばれ、形成する条件やメカニズムが明らかになっていない。低抵抗のn型Siを KMnO_4 を添加したHF中で電解すると中間孔が比較的容易に形成される。 KMnO_4 添加により(111)

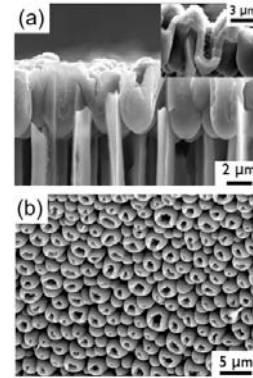


図3 マクロ孔に電解重合を行った後に再度孔形成を行った後のSEM像。(a)は断面、(b)は孔底部からのポリピロールを観察した像を示す。

面が露出し、多孔質シリコン表面が安定化されることが分かった。安定な表面の露出により、臨界電流密度が増加した。その結果、比較的高い電流密度まで電流を印加でき、得られる孔径がメソ孔から中間孔へと制御できることが分かった。精密に中間孔を制御することで、酵素のサイズに近い孔径を有する多孔質シリコンが作製できた。

(4) マクロ孔からなる多孔質シリコンへの位置選択的な金属電析

多孔質シリコンへチューブ状にポリピロールを重合し、同時にグルコースオキシダーゼを膜内に固定化しておく、チューブにグルコースが拡散すると酵素反応が進行する。その場で酵素反応活性を評価するには、酵素反応で生じる過酸化水素を電気化学的に検知する方法が知られている。多孔質シリコン上では過酸化水素はシリコンの酸化により消費されることから、定量的に酵素活性を評価できない。そこで、ポリピロール重合前に多孔質シリコンをAuやPtなどの貴金属でコートし、安定な多孔質電極を得ることを目指した。

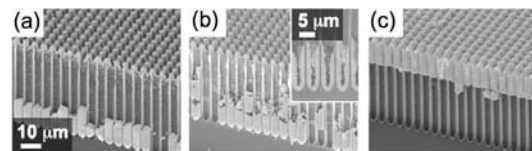


図4 多孔質シリコンに貴金属を電析した後の断面。(a), (b), (c)はPt, Pd, Auを示す。

多孔質シリコンへの貴金属電析には、めっき液の組成、孔の深さ、印加電位が影響することが分かった(図4)。特に、Auは塩化金酸から成る浴では開口部でプラグングして

しまいが、チオ硫酸から成る浴では光照射下においてチューブ状に孔内を均一にコートできることが分かった (図5)。単にAu板に作製したポリピロール/グルコースオキシダーゼ複合電極と比較して、Auコートした多孔質シリコン/ポリピロール/グルコースオキシダーゼ複合電極では、3倍近い酵素活性を示すことが分かった (図6)。その一方で、孔内へのグルコースの拡散が影響し、応答速度は平坦な電極と比較して悪いことが分かった。

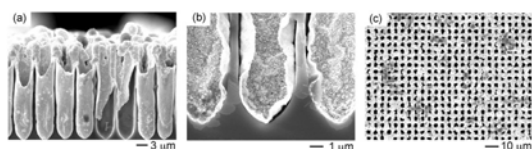


図5 Auコートされた多孔質シリコン。(a)断面、(b)孔先端の断面、(c)表面を示す。

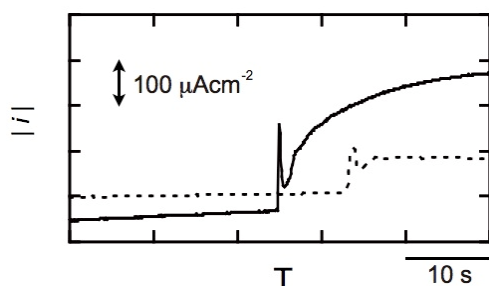


図6 平坦なAu電極上と、多孔質のAu電極上に形成したポリピロール/グルコースオキシダーゼ複合電極の酵素反応電流。実線はAuコート多孔質シリコン、点線は平坦なAu電極上での酵素反応により生じたH₂O₂の還元電流。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- (1) T. Matsumoto, K. Kobayashi, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Electrodeposition behavior of noble metals in ordered macroporous silicon, *Phys. Status Solidi C*, 2009. (印刷中) 査読有
- (2) K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Multistep filling of porous silicon with conductive polymer by electropolymerization, *Phys. Status Solidi A*, 206, 1259-1263, 2009. 査読有
- (3) K. Fukami, Y. Tanaka, M.L. Chourou, T. Sakka, Y.H. Ogata, Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution, *Electrochimica acta*, 54, 2197-2202, 2009. 査読有

(4) K. Fukami, K. Kobayashi, T. Matsumoto, Y.L. Kawamura, T. Sakka, Y.H. Ogata, Electrodeposition of noble metals into ordered macropores in p-type silicon, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, D443-D448, 2008. 査読有

(5) K. Fukami, H. Kamakura, T. Sakka, Y.H. Ogata, Formation mechanism of porous silicon with medium pores: the role of KMnO₄, *ECS Transactions*, 16, 125-132, 2008. 査読有

(6) K. Fukami, F. A. Harraz, T. Yamauchi, T. Sakka and Y. H. Ogata, Fine-tuning in size and surface morphology of rod-shaped polypyrrole using porous silicon as template, *Electrochemistry Communications*, 10, 56-60, 2008. 査読有

[学会発表] (計7件)

(1) 深見一弘, 田中祐輝, モハメドL. シューラー, 作花哲夫, 尾形幸生, シリコンに形成したメソ孔への水溶液からの銅の電析, 第10回関西表面技術フォーラム, 2008年12月2日, 甲南大学, 神戸市.

(2) 高橋諭史, 山内健, 坪川紀夫, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 微細構造を有するシリコンを用いた高分子ゲルの表面構造制御, 平成20年北陸地区高分子若手研究会, 2008年11月14日, 九頭竜, 福井市.

(3) K. Fukami, H. Kamakura, T. Sakka, Y.H. Ogata, Formation mechanism of porous silicon with medium pores: the role of KMnO₄, *Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science*, 2008年10月14日, ホノルル, アメリカ.

(4) 深見一弘, 松本翼, 小林克敏, 作花哲夫, 尾形幸生, p型シリコンに形成したマクロ孔への貴金属電析における置換めっきの影響, 表面技術協会第118回講演大会, 2008年9月2日, 近畿大学, 東大阪市.

(5) 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 山内健, 坪川紀夫, 多孔質シリコンへのポリピロール電解重合による微細構造形成, 電気化学会第75回大会, 2008年3月31日, 山梨大学, 甲府市.

(6) K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Filling of porous silicon with conductive polymer, *The 6th international conference of porous semiconductors-science and technology*, 2008年3月11日, サ・コマ, スペイン.

(7) 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 山内健, 多孔質シリコンへのポリピロールの電解重合, 第9回関西表面技術フォーラム, 2007年12月11日, 近畿大学, 東大阪市.

[その他]

[受賞] (計2件)

- (1) K. Fukami, Poster presentation award (V. Lehmann Award) in 6th international conference of porous semiconductors science and technology
(2) 深見一弘, 第10回関西表面技術フォーラム優秀講演賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深見 一弘 (KAZUHIRO FUKAMI)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号60452322