

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：14701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760209

研究課題名(和文)ドライプロセスを用いた高分子アクチュエータ融合デバイスの研究

研究課題名(英文)A study on a polymer actuator device fabricated by using dry process

研究代表者

菊地 邦友(KIKUCHI, Kunitomo)

和歌山大学・システム工学部・助教

研究者番号：20588058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シリコンや金属材料を用いた従来型MEMSデバイスの代表的な作製プロセスであるドライプロセスを用いたイオン導電性高分子アクチュエータ(イオン導電性高分子金属接合体 <Ionic Polymer-Metal Composite: IPMC>)を活用した異分野融合型デバイスの作製に必要な要素技術について基礎的検討を行った。検討した要素技術は、プラズマ加工技術を活用したイオン導電性高分子の微細加工技術、電極作製技術である。また、これらの検討した要素技術の有用性を確認するため、これまで報告がない幅0.1mm、長さ10mmの微細なIPMCを試作し、その特性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have developed a basic fabrication techniques for an ionic polymer conductive polymer actuator by using dry plasma processes as typical fabrication processes for conventional microelectromechanical systems (MEMS). Ionic polymer-metal composite (IPMC) is used as an ionic polymer conductive polymer actuator. In order to confirm the efficiencies of our developed techniques, a prototype of a miniaturized IPMC (0.1mm width, 10mm length) of cantilever-type was fabricated and the characteristics of it was evaluated. IPMCs of this size have been previously-unreported. As a result, we confirmed the operation of the fabricated miniaturized IPMCs and the effectiveness of our developed techniques.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、知能機械学・機械システム

キーワード：高分子アクチュエータ 微細加工 プラズマ処理 反応性イオンエッチング 選択的無電解めっき

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子アクチュエータ・センサのうち、電気刺激によって体積や形状を変えることのできる電気活性高分子 (Electroactive Polymer: EAP) は、大きな動的ひずみや応力を示す電気刺激応答性があり、軽量、成形が容易といった実用上重要な特徴を持ち、低コストであることから、最近盛んに研究されている。

(2) イオン導電性高分子アクチュエータや電子導電性高分子に代表される導電性 EAP は、電氣的に誘導されたイオンや分子の移動による体積や形状の変化を生じ、低電圧駆動 (1~2V) で大変形が得られ、空气中駆動可能な素子も報告されている。また、フッ素系樹脂など人体適合性の高い素材による作製が可能であるため、MEMS、医療・福祉機器などのアクチュエータとしての利用が期待されている。加えて、外部からの刺激に応じて、応答を示すセンサ特性も有している。

(3) MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) は、自動車、各種製造機器、情報機器等の小型・高性能・多機能化に貢献し、我が国の産業競争力に貢献してきた。近年では、これらの技術をさらに発展させ、ライフイノベーション・グリーンイノベーションのための新しいライフスタイルを創出する革新的 MEMS デバイスを創製することが求められている。

(4) これまで別々に研究されてきた高分子アクチュエータ・センサ技術と MEMS 技術を融合させることができれば、革新的な異分野融合型 MEMS の創製が期待でき、新たな学問分野、産業領域を創出する可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、電圧駆動可能で、軽量、低消費電力、動作安定性が高い導電性 EAP の一種であるイオン導電性高分子金属接合体 (Ionic Polymer-Metal Composite: IPMC) を研究対象とした。

IPMC の基材となるイオン導電性高分子は、市販されている平板膜が利用されており、使用可能な膜厚も限定されている。また、その加工もカッターなど機械的に加工されることが多く、微小サイズでの加工は難しい。加えて、イオン導電性高分子は一般に水や液体で膨潤し、その寸法が大きく変わるため、MEMS 作製技術で基本となるフォトリソグラフィ技術に代表されるウェットプロセスの適用は困難であった。このため、微小な IPMC の作製例はほとんど報告されていない。

このため、本研究の目的は、革新的デバイスとして期待されている異分野融合型次世代デバイスの創生を目指し、シリコンや金属材料を用いた従来型 MEMS デバイスと IPMC アクチュエータ・センサを融合したデバイス作製のための要素技術について基礎的検討を行うことである。

3. 研究の方法

(1) ドライプロセスを利用したイオン導電性高分子アクチュエータ・センサの微細加工方法の確立

IPMC の基材となるイオン導電性高分子は、市販されている平板膜が利用されており、使用可能な膜厚も限定されている。また、その加工もカッターなど機械的に加工されることが多く、微小サイズでの加工は難しい。このことから、本研究が目指す異分野融合型 MEMS の作製には、様々な形で MEMS と融合可能な IPMC の作製プロセスを確立する必要がある。そのプロセスはプラズマプロセスやフォトリソグラフィといった現在多用されている MEMS 作製プロセスの応用であることが最適である。

また、IPMC 作製は、イオン導電性高分子に対し、接合強度・信頼性が高い電極を接合できる無電解めっき法により行われることが良いとされる。

本研究では、イオン導電性高分子として Nafion (DuPont 製) を用いて研究を行った。この高分子は IPMC の基材として国内外の研究において一般的に使用されているものである。また、この高分子は成形可能な高分子分散溶液や熱成形可能な顆粒として入手可能であり、これらを利用して、微細加工したイオン導電性高分子成形品を作製することもできるが、まずは基本的な加工技術の確立のため、市販の既製膜を用いて研究を行った。

図 1 に本研究で提案する微細 IPMC 作製プロセスを示す。Nafion®成形品に対し、MEMS 作製装置として一般的であるリアクティブイオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) 装置を活用したドライプラズマプロセスを用いて、Nafion®を O₂ プラズマによりエッチングするとともに、CF₄ や SF₆ プラズマにより表面を改質させた。これにより、O₂ プラズマによるエッチングでは、不要部分の除去が行われ、微小な高分子膜が成形できる。また、表面改質により、IPMC 作製時の無電解めっきにおいて高分子膜表面に形成されるめっき電極領域を制御することが可能となると考えられるためである。

(2) RIE 処理後のイオン導電性高分子膜における化学的・物理的改質状況の考察

本研究で提案したドライプロセスを用い

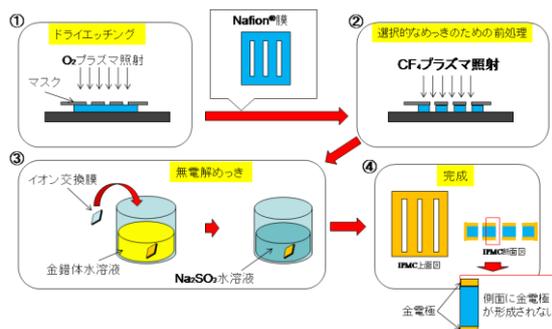


図 1 微細パターン IPMC 作製の工程

た IPMC の作製手法では、プラズマ処理した高分子膜は、照射部ではカウンターイオンが吸着されにくく、未照射部ではカウンターイオンが吸着可能といった改質現象が見られる。このことを利用して、めっき電極の作製領域を制御しているが、この原理などについて学術的な知見は少なく、微細加工技術への応用は行われていない。このため、プラズマ処理後の高分子膜における化学的・物理的改質状況の評価を行った。具体的には、電子顕微鏡による表面観察、FTIR などの分光解析による高分子膜の組成・結合状態を評価した。得られた知見は、微細加工技術の確立に反映させ、加工精度の向上に活用することを目的としている。

(3) イオン液体を用いたイオン交換における IPMC アクチュエータの動作特性評価

IPMC は、内部の可動イオンであるカウンターイオンの種類によって、その動作特性を大きく変化することが知られている。このカウンターイオンの交換は、一般に水溶液を用いて行われるが、交換方法により大きく特性が異なることが分かってきた。IPMC をデバイスに搭載する際には、動作特性の優れたものである必要がある。特に、本研究の対象である微小 IPMC においては、変位特性の向上は重要である。このため、すぐれた動作特性が期待できるイオンサイズの大きいイオン液体を用いてイオン交換することを検討した。特に、イオン交換の際のアニオンの影響について評価した。

また、駆動特性をシミュレーションできる環境を構築する必要があるため、デンドライト状電極を考慮した IPMC 膜内部のイオン分布について検討した。

(4) IPMC のセンサの動作特性評価

IPMC は、外力による屈曲に合わせた電圧を出力するセンサとしても利用されている。この特性は、外部センサが不要となるセルフセンシングアクチュエータの実現に寄与すると考えられ、微小 IPMC 活用デバイスの実現には非常に重要である。このため、センサ特性について評価した。

4. 研究成果

(1) ドライプロセスを利用したイオン導電性高分子アクチュエータ・センサの微細加工方法の確立

複数のプラズマ照射条件を検討した結果、表 1 に示す条件でプラズマ処理を行うことにより、微小 IPMC の作製を行えることがわかった。

表 1 プラズマ処理条件

| 条件 | ガス種 | 流量 [sccm] | RF出力 [W] | プロセス圧力 [Pa] | 時間 [min] |
|-----|-----------------|-----------|----------|-------------|----------|
| (a) | O ₂ | 100 | 100 | 20 | 195 |
| (b) | CF ₄ | 50 | 70 | 5 | 10 |

この条件より、幅 100 μm のライン・スペースパターンを有するメタルマスクを用いて試作した微細 IPMC の光学顕微鏡像を図 2 に示す。Nafion 膜には、N-212 (膜厚: 51 μm) を用いた。この結果、水で膨潤時、電極部分の幅は表面で 93.3 μm 、裏面で 104 μm であった。一方で、このサイズの IPMC の作製例の報告はこれまでほとんどされていない。このことからメタルマスク (幅 100 μm) との寸法誤差が 10 %以下で作製できた。通常の方法での IPMC の作製においては、Nafion 膜が水により膨潤するため面積が元の大きさの約 1.1 倍の大きさとなる。このため、今回作製した微細 IPMC は、10%以下の寸法誤差であることから、高い作製精度が実現できており、提案手法の有用性を確認した。

また、従来の IPMC 作製においては、駆動させる際に絶縁のため側面を切断する必要があった。一方、提案手法では、めっき電極形成領域を制御できることから、この絶縁行程が不要となり、微細加工に適すと考えられる点が最大の利点である。切断工程を行わず駆動可能かどうかを確かめるために、カウンターイオンを Li⁺に置換し、作製した微細 IPMC アレイから幅 100 μm 、長さ 10mm の IPMC を切り出し、ステップ電圧 1 V 印加、水中駆動での変位特性を評価した。この結果、図 3 に示すとおり、変位は時間の経過と共に増加し、120 s 電圧印加で最大約 0.065 mm の変位 (曲率: 1.6 m^{-1}) が得られた。したがって、切断工程を行う必要がなく、IPMC を駆動させることが可能であるという提案手法の有用性を確認することができた。

また、IPMC の性能を向上させる方法の一つ

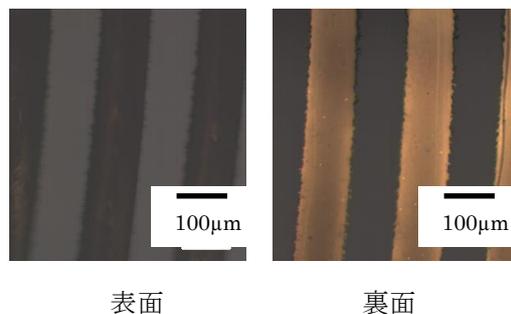


図 2 微細パターン形成 IPMC (表面: メタルマスクと接触していた面, 裏面: 基板と接触していた面)

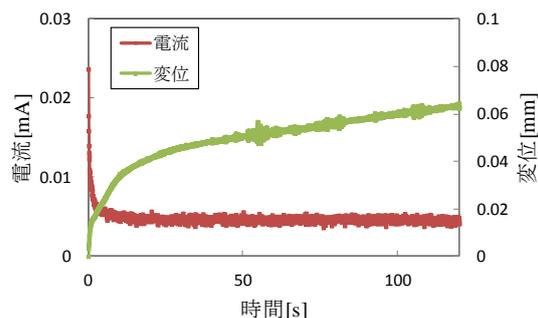


図 3 試作した微小 IPMC の駆動特性

に、繰り返し無電解めっきを行い、電極を成長させる方法がある。本提案手法でも繰り返しめっきすることが可能かを確認した。従来手法、提案手法による1回めっき、および2回めっきのIPMCの特性評価結果を図4に示す。比較に用いた従来手法で作製したIPMCの大きさは $2 \times 10 \text{ mm}^2$ である。この結果、2回めっきのものは、最大変位 0.14 mm (曲率： 3.5 m^{-1})であり、1回めっきの場合の変位量と比較して2倍以上の変位量が得られた。このことから、複数回めっきは提案手法にも有効であると考えられる。また、IPMCの動作性能が向上したことにより、1回めっきIPMCと比較して初期応答速度も向上していると考えられる。加えて、1回めっきと比較してピーク電流が 0.3 mA と上昇していることからIPMCに蓄えられる電荷量が上昇していると考えられる。このことから、IPMCとしての電気特性が向上していると考えられる。

一方、提案手法を用いて作製した2回めっき微細パターン形成IPMCは、従来手法のIPMCの曲率 12.3 m^{-1} に比べて曲率が 0.3 倍程度であった。この原因として、プラズマ処理による膜の劣化が考えられる。このため、本研究において求めたプラズマ処理条件よりも、さらに最適なプラズマ処理条件を選定する必要があると考えられる。また、駆動電流値を比較すると、ピーク電流値においても、提案手法の2回めっきIPMCは従来手法(電流値： 0.3 mA)に比べて約 0.3 倍の値であった。

以上により、本研究で提案した微細IPMCの作製のためのプラズマ処理手法の有用性を確認した。今後は、変位特性を向上させるための条件の改善が必要であろう。

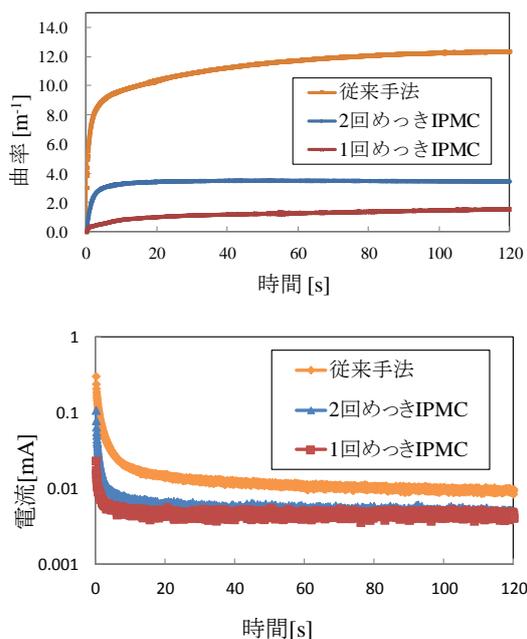


図4 提案手法により作製した微小IPMCの動作特性に対するめっき回数依存性

(2) RIE処理後のイオン導電性高分子膜における化学的・物理的改質状況の考察

Nafion膜の選択的電極形成メカニズムの解明を行うため、表2の条件でプラズマ処理をしたNafion N-212膜に対してフーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)分析を行った。

透過モードによる測定を行ったところ、ルホン酸基や他のピークにおける結合の変化に優位な差は確認できなかった。このため、プラズマ処理膜の膜表面付近の変化が大きいと考え、表3の条件で全反射測定法(Attenuated Total Reflection: ATR)による測定を行った。図5にATR測定結果を示す。この結果、 $800\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ 付近でピークの増加が見られた。Nafion膜の化学構造と参考文献より、プラズマ照射することでフッ化炭素系材料の結合が増加している可能性が示唆された。このことから、Nafion膜に CF_4 プラズマ処理を行うことにより表面がフッ化炭素系材料で被覆されていることが示唆された。フッ化炭素系材料は、一般的に疎水性であるため CF_4 プラズマ処理を行うことにより、Nafion膜の疎水性が向上していることが考えられる。

以上の結果により、Nafion膜に CF_4 プラズマ処理を行うことで膜表面にフッ化炭素系材料のコーティングが行われていることが考えられた。フッ化炭素系材料は疎水性材料であり、親水性の材料の吸着を阻害する。このため、無電解めっきにおいてNafion膜を金錯体水溶液に浸漬した際に、プラズマ処理部分では金錯体イオンの吸着を阻害し、未処理部分では吸着が行われ内部に拡散する。また、プラズマ処理部分では還元時に還元剤が膜表面で作用しないため金めっき膜は表面で成長できず、選択的にめっきができると考えられる。

表2 プラズマ処理条件(ATR測定)

| ガス種 | 流量 [sccm] | プラズマ パワー[W] | プロセス 圧力[Pa] | 時間 [min] |
|-----------------|--------------|----------------|----------------|-------------|
| CF ₄ | 50 | 70 | 5 | 0 |
| | | | | 5 |
| | | | | 10 |
| | | | | 15 |
| | | | | 30 |
| | | | | 60 |

表3 測定条件(ATRモード)

| | |
|-------|------------------------------------|
| 測定波数域 | $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ |
| 分解能 | 4 cm^{-1} |
| 積算回数 | 32回 |

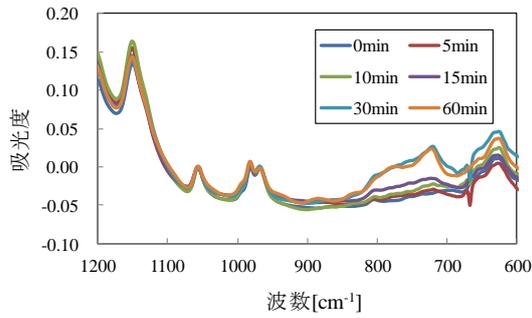


図 5 FT-IR 測定結果 (ATR モード)

(3) イオン液体を用いたイオン交換における IPMC アクチュエータの動作特性評価

同一濃度 (0.5M) の下, 同一のカチオンと異なる 3 種類のアニオンからなるイオン液体 ([EMI][TFSI], [EMI][BF₄], [EMI][TFA]) を用いて IPMC のカチオン交換を行い, カチオン交換時のアニオンの影響について評価するため, 駆動特性, FTIR 分析, 電気化学分析を行った。

図 6 にステップ電圧 1V 印加時の水中駆動における変位特性を示す。この結果, 同じカチオンを有するイオン液体を用いて置換したにも関わらず, 異なった駆動特性となった。特に, [EMI][TFA] を用いてカチオン交換した IPMC の初期応答時の曲率は, 2.37 [m⁻¹] であり, 揺れ戻りの傾向がみられなかった。

次に, 駆動特性評価した IPMC と同じ条件でイオン交換した Nafion 膜の 950-1000cm⁻¹ の範囲の FTIR 分析結果を図 7 に示す。この結果, 960-970cm⁻¹ 付近で, [EMI][TFA] を用いた場合にのみピークが観測できた。このピークは, [EMI]⁺ に由来する [C=C] の固有振動と考えられる。このため, 他の条件と比較し, [EMI]⁺ が膜内部に多く存在していると考えられる。それ以外は, スペクトルに優れた違いは確認できなかった。このことから, 駆動特性の違いは, IPMC 内部のカチオン含有量によるものであったと考えられ, イオン交換時にアニオンの影響を考慮することの重要性が示された。

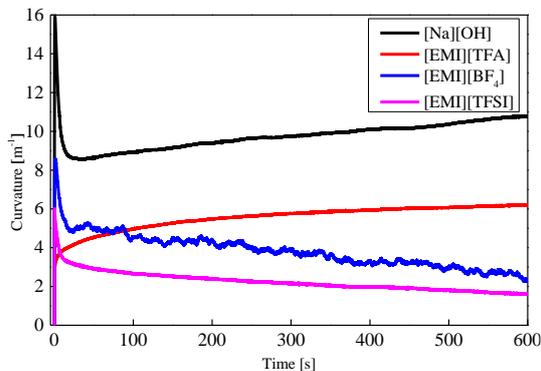


図 6 イオン液体を用いた IPMC の駆動特性に対するアニオンの影響

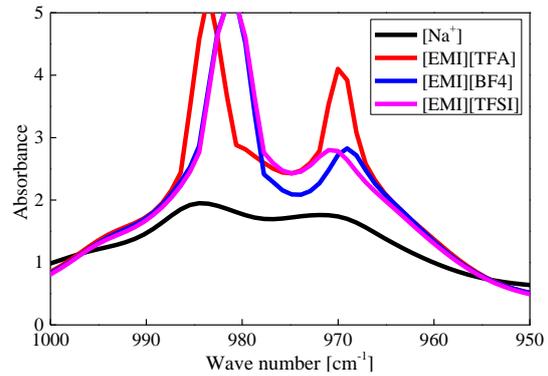


図 7 イオン液体を用いた Nafion 膜の FTIR スペクトルに対するアニオンの影響

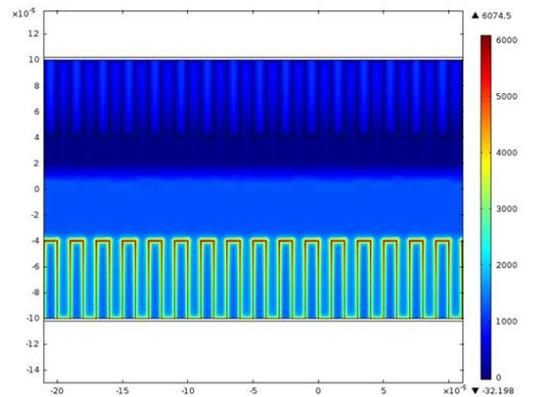


図 8 櫛歯電極を考慮した IPMC のカチオン分布の有限要素解析例 (電極の高さ 60 μ m, 印加電圧 2V)

また, これまでに提案されているシミュレーションモデルである有限要素法モデルを検討し, 電極のデンドライト構造を単純な櫛歯状モデルとして解析対象に適用し, 先行研究モデルにおける電極の表面粗さの影響を検討した。その結果, デンドライト構造を考慮した場合の方が変位が小さくなる結果となり, 従来手法ではデンドライト状電極の影響を単純には反映させることができないことが分かった。これは, 従来モデルでは, 電場やカチオン濃度の分布は均一に分布していると計算されているが, 櫛歯モデルでは, 電極境界付近にカチオン濃度が集中すると計算されるためと考えられる。計算結果の一例を図 8 に示す。

(4) IPMC センサの動作特性評価

IPMC センサは変形により内部のカウンターイオンの分布に一時的に偏りが生じるため, 電極間に電位差が発生し, 回路に電流が流れると考えられる。このため, 5 回めっきを行った幅 5mm, 長さ 25mm の Na⁺ をカウンターイオンとする IPMC センサに対して, 変形させた際の出力電流の速度依存性, 変位量依存性を評価した。

図 9 に変位量を 5 mm に固定し, 変形速度を 1 mm/s, 5 mm/s, 10 mm/s, 15 mm/s と変化させた際の出力電流の速度依存性を示す。この結果, 変形速度は出力電流に, 変位量は移動電荷量の総量に影響を与えることを確

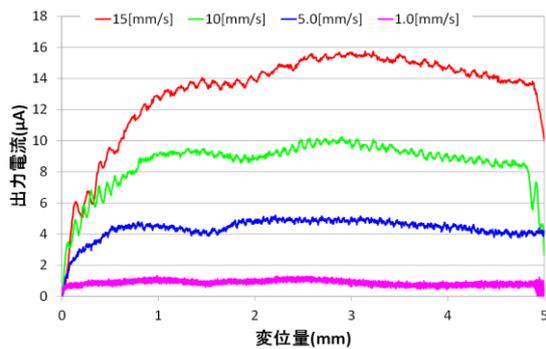


図9 IPMC センサ特性の速度依存性

認した. このことから, IPMC をセンサとして用いる場合, 移動電荷量の総量を測定することで変位を検知でき, 変位センサとして用いることが可能であることを確認した.

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)

[学会発表] (計10件)

- ① 森岡 大地, 菊地 邦友, 土谷 茂樹, 幹 浩文, “イオン液体を用いたイオン導電性高分子アクチュエータの動作特性に対するアニオンの影響”, 日本機械学会関西支部関西学生会 平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪府堺市 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 5P12, 2014 年 3 月 17 日.
- ② 藤本 勇輝, 土谷 茂樹, 菊地 邦友, 幹 浩文, “イオン導電性変位センサの動作特性に対する速度および変位量の影響”, 日本機械学会関西支部関西学生会 平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪府堺市 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 5P13, 2014 年 3 月 17 日.
- ③ 金 壯憲, 菊地 邦友, 幹 浩文, 土谷 茂樹, “イオン液体を含有したフレミオンベースの IPMC の電気機械特性に与える電極めっき回数の影響” 第 14 回 計測自動制御学会 システムインテグレーション部門講演会 (SI2013), 兵庫県神戸市 神戸国際会議場, 3I3-4, 2013 年 12 月 20 日.
- ④ 谷口 智久, 菊地 邦友, 幹 浩文, 土谷 茂樹, “微細パターンを有するイオン導電性高分子アクチュエータの作製精度向上と特性評価”, 第 14 回 計測自動制御学会 システムインテグレーション部門講演会 (SI2013), 兵庫県神戸市 神戸国際会議場, 3I3-5, 2013 年 12 月 20 日.
- ⑤ Kunitomo Kikuchi, Tomohisa Taniguchi, Hirofumi Miki, Shigeki Tsuchitani, “Evaluation of driving characteristics of miniaturized ionic polymer actuator fabricated by a selective plasma treatment method”, EuroEAP

2013: Third international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, スイス デューベンドルフ (チューリッヒ), 1.3.15, 2013 年 6 月 25 日.

- ⑥ 田中 雄一郎, 土谷 茂樹, 菊地 邦友, 幹 浩文, “イオン導電性高分子金属接合体のセンサ特性における寸法・湿度の影響”, 日本機械学会関西支部関西学生会 平成 24 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪府大阪市大阪工業大学 大宮キャンパス, 6A22, 2013 年 3 月 15 日.
- ⑦ 廣田 滉平, 菊地 邦友, 土谷 茂樹, 幹 浩文, “有限要素解析によるイオン導電性高分子アクチュエータの形状効果の検討と評価”, 日本機械学会関西支部関西学生会 平成 24 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪府大阪市大阪工業大学 大宮キャンパス, 14P11, 2013 年 3 月 15 日.
- ⑧ 谷口 智久, 菊地 邦友, 幹 浩文, 土谷 茂樹, “微細構造を有するパターン化 IPMC の作製手法の開発”, 第 13 回 計測自動制御学会 システムインテグレーション部門講演会 (SI2012), 福岡県福岡市 福岡国際会議場, 1N3-3, 2012 年 12 月 18 日.
- ⑨ 廣田 滉平, 菊地 邦友, 谷口 智久, 金 壯憲, 幹 浩文, 土谷 茂樹, “イオン導電性高分子アクチュエータにおけるデンドライト状電極のカチオン濃度分布への影響”, 第 13 回 計測自動制御学会 システムインテグレーション部門講演会 (SI2012), 福岡県福岡市 福岡国際会議場, 1N3-3, 2012 年 12 月 18 日.
- ⑩ Kunitomo Kikuchi, Tomohisa Taniguchi, Hirofumi Han, Shigeki Tsuchitani, “Improvement of a formation method of patterned electrodes for IPMC by Selective plasma treatment”, EuroEAP 2012: Second International conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, ドイツ ポツダム (ベルリン), 1.3.6, 2012 年 5 月 29 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.wakayama-u.ac.jp/~kikuchi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 邦友 (KIKUCHI KUNITOMO)
和歌山大学・システム工学部・助教
研究者番号: 20588058

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし