

平成22年 4月 9日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760484

研究課題名 (和文) 環境対応型三次元マイクロアクチュエーターの試作

研究課題名 (英文) Fabrication of Environment-friendly Three-dimensional Micro-actuators

研究代表者

菊地 竜也 (KIKUCHI TATSUYA)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60374584

研究成果の概要 (和文)：レーザー加工と電気化学的手法を用いた新規な微細構造体作製法により、固体電解質／金属電極／導電性高分子および金属電極／導電性高分子／金属電極の三層構造からなる微細構造体を試作した。アルミニウム表面に三層構造をパターニングしたのち、アルミニウム素地から分離することにより、三層構造体を得た。それぞれの構造体を分極すると、試料の屈曲動作が観察され、アクチュエーターとして使用できることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：A solid electrolyte / metal electrode / conducting polymer and a metal electrode / conducting polymer / metal electrode microstructures were fabricated by laser micro-machining and electrochemical techniques. The three-layer microstructures were obtained by removal from an aluminum substrate after patterning of these layers on the aluminum. The structures bent just after polarization, and these structures can be used as an actuator.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：電気化学、微細加工、表面処理

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：アルミニウム、アノード酸化、アクチュエーター、マイクロマシン、レーザー加工、導電性高分子

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロマシンや医療分野に応用するための導電性高分子マイクロアクチュエーター作製に関する研究開発が活発に行われている。Otero (Universidad del Pais Vasco)や金藤 (九州工業大学)らは、導電性

高分子の電気化学的な酸化還元反応において、電解質イオンが高分子中にドーブされたとき、その体積が膨張する性質を利用し、種々のアクチュエーターを試作している。一般にマイクロアクチュエーターを作製する手法としてフォトリソグラフィーが用いら

れており、この方法は、微細構造体を大量生産する方法として極めて優れているが、複雑な立体形状を有する材料上にパターンを施すことが困難である。このような観点から、フォトリソグラフィを用いない、新しい三次元微細加工法の開発が求められてきた。

報告者はこれまでの研究において、レーザー照射と電気化学的手法を用いた新規な三次元微細構造体作製法の開発に取り組んできた。この方法は、アノード酸化皮膜に覆われたアルミニウム試料にレーザー照射を行い、酸化皮膜を局部的に破壊・除去したのち、皮膜除去部のみに金属や導電性高分子をパターンニングする手法である。パターン形成ののち、アルミニウム素地および酸化皮膜とパターンとを分離することにより、三次元形状を有する金属・有機物微細構造体を作製することができる。

最近、報告者は、この微細加工技術を応用し、金属電極と導電性高分子からなるマイクロマニピュレーターの試作に成功した。このマイクロマニピュレーターは、導電性高分子中への電解質イオンのドーブ/脱ドーブによる体積膨張・収縮を利用し、マニピュレーションの機構を実現したものである。一方、上述の導電性高分子アクチュエーターは、使用環境が電解質を含む水溶液中に限られており、これが大きな欠点であった。したがって、使用環境に左右されない、環境対応型のマイクロアクチュエーター作製法を開発することができれば、応用の範囲が格段に広がるものと予想された。

2. 研究の目的

本研究においては、(1) 固体電解質を利用し、固体電解質/金属電極/導電性高分子からなる三層構造体、および(2) 導電性高分子をサンドイッチした、金属電極/導電性高分子/金属電極からなる三層構造体を試作し、その電気化学的な分極挙動を検討するとともに、環境対応型マイクロアクチュエーターへの応用の可能性を検討することを目的とした。すなわち、上述の三層構造体をどのように作製し、微細構造体として使用可能であるか検討すること、作製した微細構造体を用いて電気化学的な分極を行い、そのさいの電流応答および微細構造体の観察により、これらがアクチュエーターとして使用可能であるか検討すること、の2点を中心として研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 固体電解質/金属電極/導電性高分子からなる三層構造体の試作

試料には Al 板 (純度 99.99 wt%、枝付き) を用いた。試料をエタノール中で超音波洗浄したのち、13.6 M CH_3COOH / 2.56

M HClO_4 混合溶液中 (280 K) に浸漬し、28 V の定電圧電解研磨を行った。電解研磨ののち、試料を 0.22 M $(\text{COOH})_2$ 水溶液中 (293 K) に浸漬し、100 A/m² の定電流アノード酸化を行い、ポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。アノード酸化皮膜化成試料を 0.029 M アリザリンレッド S 水溶液中で着色したのち、沸騰 2 回蒸留水中に浸漬することにより、封孔処理を施した。

酸化皮膜化成試料を Au めっき水溶液中 (ECF-60、N. E. CHEMCAT、295 K) に浸漬したのち、レーザー照射によりアノード酸化皮膜を局部的に破壊・除去した。試料を保持したセルを 3 次元 XYZ ステージ (PS-20、中央精機) 上にセットしたのち、コンピューターに接続したステージコントローラー (CPC-2DN、中央精機) を用いてステップ駆動することにより、三次元ステージ上の試料を移動させた。用いたレーザーはパルス Nd-YAG レーザー

(GCR-130-10、Spectra-Physics) の 2 次高調波であり、波長 532 nm、パルス幅 8 ns、周波数 10 Hz の特性を持つ。レーザービームの直径を絞りにより 1.5 mm としたのち、焦点距離 60 mm の平凸レンズ

(SLQ-30-60P、シグマ光機) を用いてレーザーを集光し、照射した。

レーザー照射ののち、 $E_c = -0.7 \sim -1.1$ V (vs. Ag/AgCl) の定電位カソード分極を 30 min 行うことにより、レーザー照射部に厚さ 5 μm の Au を析出させた。カソード分極においては、Pt 板を対極として用いた。

Au 析出試料を脱気した 0.1 M ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 NaDBS と呼ぶ) / 0.2 M ピロール混合水溶液中 (室温) に浸漬したのち、0.56 V (vs. Ag/AgCl) の定電位アノード分極を 30 min 行うことにより、Au 上に PPy を析出させた。その後、上述の PPy/Au 析出試料を、Cu 線を介して Pt 板 (面積 111 cm²) と接続し、試料および Pt 板を 3M NaOH 水溶液中 (室温) に浸漬することにより、素地のアルミニウムおよび酸化皮膜と PPy/Au 構造体とを分離した。

この構造体および Au 対極を、電解質イオンを含む寒天水溶液中に浸漬し、水溶液の濃度、温度、浸漬時間および引き上げ速度を種々変化させることにより、試料表面に電解質膜の形成を試みた。得られた固体電解質/PPy/Au 三層構造体のサイクリックボルタモグラムを測定することにより、電気化学的な分極挙動を検討した。

(2) 金属電極/導電性高分子/金属電極からなる三層構造体の試作

電解研磨したアルミニウム板にアノード酸化、着色処理、封孔処理を施したのち、

Au めっき水溶液中に浸漬し、レーザー照射を行った。その後、定電位カソード分極およびアノード分極により、レーザー照射部に Au および PPy を析出した。PPy 析出試料を再び Au めっき水溶液中に浸漬したのち、定電位カソード分極を行い、PPy 上に Au を析出し、Au/PPy/Au 層の形成を試みた。上述の試料を、Cu 線を介して Pt 板と接続し、試料および Pt 板を 3M NaOH 水溶液中に浸漬することにより、素地のアルミニウムおよび酸化皮膜と Au/PPy/Au 構造体とを分離した。得られた Au/PPy/Au 三層構造体のサイクリックボルタモグラムを測定することにより、電気化学的な分極挙動を検討した。

4. 研究成果

(1) 固体電解質/金属電極/導電性高分子三層構造体の試作と分極挙動

アノード酸化を施したアルミニウム試料にレーザー照射を行い、酸化皮膜を局部的に破壊・除去したのち、Au めっきおよび PPy の電解重合を施すことにより、Au/PPy の二層構造を形成できた。試料を白金板と電気的に接続したのち、NaOH 水溶液中に浸漬し、アルミニウム素地およびアノード酸化皮膜を溶解・除去することにより、剥離やクラックなど欠陥部の無い Au および PPy の二層からなる三次元構造体を作製した。このさい、白金を接続せずに NaOH 水溶液浸漬を行うと、導電性高分子の電気伝導性が失われることがわかった。試料を NaDBS 水溶液中に浸漬し、白金を対極、銀/塩化銀電極を参照電極としてサイクリックボルタモグラムを測定すると、アノードおよびカソード分極において電流ピークを示すとともに、ポリピロール中へのナトリウムイオンのドーピング・脱ドーピングにより三次元構造体は屈曲し、アクチュエーターとして動作することがわかった。

上述の構造体および Au 対極を、電解質イオンを含む寒天水溶液中に浸漬し、水溶液の濃度、温度、浸漬時間、および引き上げ速度を種々変化し、試料表面に電解質膜の形成を試みた。引き上げ速度の低下とともに厚い電解質膜が析出できた。金/ポリピロール 2 層構造体を作用極、金を対極としてサイクリックボルタモグラムを測定すると、アノードおよびカソード分極により電流ピークを示し、ポリピロール中へのイオンのドーピング・脱ドーピングが生じているものと推定された (図 1)。また、このサイクリックボルタモグラムは、Au/PPy 二層構造体を NaDBS 水溶液中に浸漬して得られたものと比較的良い一致を示した。しかしながら、分極中におけるビデオカメラ撮影より、構造体の屈曲は観察されなかった。これは、電解質膜が厚いことによるものと考えられるため、比較的薄い電解質膜を形成す

ることにより、空気中において動作可能な三次元マイクロアクチュエーターを実現できることが示唆された。

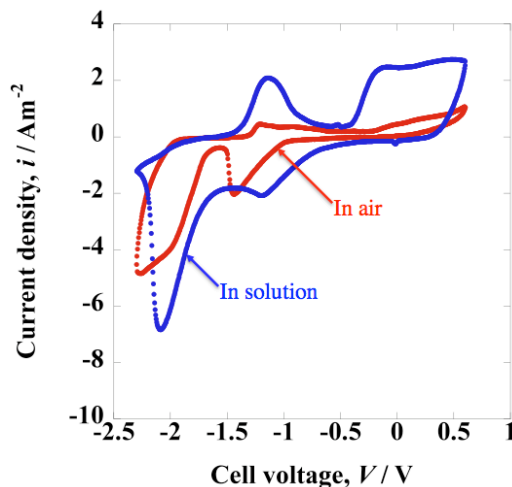


図 1 試作した構造体を a) NaDBS 水溶液および b) 空気中に保持し、測定した電圧-電流曲線。

(2) 金属電極/導電性高分子/金属電極三層構造体の試作と分極挙動

Au/PPy 二層析出試料を再び Au めっき水溶液中に浸漬し、分極曲線の測定を行うと、 $E = -0.4$ V 付近から電流が増大し、 $E = -0.6$ V 以下の電位においては、 -23 A m² 程度の定常値を示した。分極中の試料の目視観察より、この電位領域において、PPy 表面に黄色の析出部の形成が観察されたことから、この電流は水溶液中の Au イオンが PPy 上に還元析出したことに対応する。試料の定電位カソード分極においては、電流は初期にピークを示したのち、定常値を示した。この挙動は、PPy 膜中への Au イオンのドーピングと、その後の定常的な Au めっきに対応するものと考えられる。試料の SEM 観察より、Au は PPy 上に均一に析出するのではなく、微粒子状として比較的粗に生成し、その微粒子が分極時間とともに大きく成長することにより隣接している微粒子と結合し、最終的には一層の膜となることがわかった。

上述の三層構造体を NaOH 水溶液中に浸漬してアルミニウム素地およびアノード酸化皮膜を溶解・除去することにより、Au/PPy/Au 三層構造体を分離することができたが、Au と PPy との密着力が弱く、それらの層の局所的な剥離が観察され、アクチュエーターとして使用することは困難であった。そこで、第 1 段階目の Au めっきのさい、ガス発生を伴う Au めっきを行い、粗い表面を有する Au めっき層を形成したのち、PPy 電解重合および Au めっきを行うことにより、それぞれの層のアンカー効果が期待できる新しい構造体作製法を開発し、欠陥部の無い三層構造体を得た

(図2)。

得られた三層構造体を NaDBS 水溶液中に浸漬し、白金を対極、銀/塩化銀電極を参照電極としてとして定電位分極を行うと、電位の印可により電流が流れ、三層構造体の屈曲動作が観察された(図3)。すなわち、上述の三層構造体はアクチュエーターとして機能することが明らかになった。この試料を水溶液中から引き上げ、空气中に保持したのち、Au 電極の一端を陽極、もう一端を陰極として定電圧を印可すると、890 mA の大電流が流れ、三層構造体の屈曲を観察することはできなかった。これは、Au/PPy/Au 層のわずかなショートにより、PPy 中に電子電流が流れたものと推察された。このようなショートを防ぐためには、PPy 層を厚く形成する必要があるが、PPy が厚く成長すると PPy 表面が平滑となり、PPy と Au との密着力が低下するため、これらの最適条件を見出すことが重要となる。

(1) および (2) の実験結果より、レーザー照射と電気化学的手法を用いた新規な微細加工法により、固体高分子/金属電極/導電性高分子および金属電極/導電性高分子/金属電極のそれぞれ三層からなる微細構造体を試作し、アクチュエーターとしての応用の可能性を見出した。

a)



b)

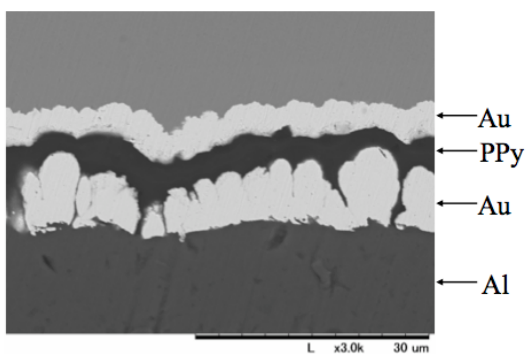


図2 作製した Au/PPy/Au 三層構造体の a) 光学顕微鏡写真および b) 断面 SEM 写真。金電極がポリピロール層をサンドイッチした構造を有していることがわかる。

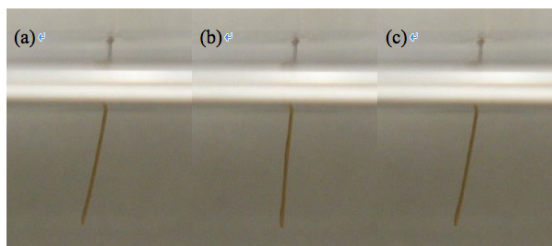


図3 三層構造体の屈曲動作のビデオカメライメージ。a) $E = -0.1 \text{ V}$ 、b) -0.8 V 、c) -0.1 V 。構造体がわずかに屈曲したのち、元の形状に戻っている様子が観察される。

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4件)

(1) 菊地童也、坂入正敏、米澤徹、Himendra Jha、高橋英明、アノード酸化皮膜を利用した新規な微細構造体作製法、表面技術、**61**、207、2010、査読無

(2) 菊地童也、上田晋吾、上田幹人、坂入正敏、高橋英明、ポリピロール/金の2層構造を有する3次元マイクロアクチュエーターの作製、表面技術、**60**、335-341、2009、査読有

(3) 高橋英明、坂入正敏、菊地童也、Himendra Jha、アノード酸化とマイクロ・ナノテクノロジー、表面技術、**60**、143-150、2009、査読無

(4) Hideaki Takahashi, Masatoshi Sakairi, Tatsuya Kikuchi, Micro- and Nano-Technologies Based on Anodizing of Aluminum - Combination of Laser Irradiation with Electrochemical Process -, *Electrochemistry*, **77**, 30-43, 2009, 査読無

[学会発表] (計5件)

(1) 菊地童也、ポリピロール電極を用いた電気めっき - 金属粒子析出挙動におよぼすめっき条件の影響 -、表面技術協会第121回講演大会、平成22年3月16日、成蹊大学(武蔵野市)

(2) 菊地童也、ポリピロール上における金属析出挙動、平成21年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会、平成22年1月22日、北海道大学(札幌市)

(3) 菊地童也、導電性高分子上における金属粒子の析出挙動、2009年電気化学秋季大会、平成21年9月11日、東京農工大学小金井キャンパス(小金井市)

(4) 上田晋吾、Au/ポリピロール/Au三層構造体の作製とアクチュエーターへの応用、化学系学協会北海道支部2009年冬季研究発表会、平成21年2月4日、北海道大学(札

幌市)

(5) 上田晋吾、空気中において使用可能な
三次元マイクロアクチュエータ作製の試み、
第 118 回表面技術協会講演大会、平成 20 年
9 月 2 日、近畿大学本部キャンパス (東大阪
市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 竜也 (KIKUCHI TATSUYA)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60374584

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：