

# 導電性高分子の微小立体加工法とそれらの応用

東京工芸大工<sup>o</sup>山田 勝実

E-mail: kyamada@chem.t-kougei.ac.jp

**要旨)** ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)薄膜は電解重合により金ナノロッドアレイ電極上に固定化された。このような高分子薄膜の立体配置により、薄膜でも強いエレクトロクロミック(EC)着色を示した。電解重合の条件を最適化することで、強い EC 着色と高速な変色を同時に実現することに成功した。色素増感剤の多光子吸収を利用したピロールの光重合により、光学系の回折限界を超える高い加工精度で、ポリピロールの微細立体構造物を得ることに成功した。

**緒言)** 導電性高分子は、透明電極、エレクトロクロミック(EC)表示、有機エレクトロルミネッセンス、太陽電池、バイオセンサー、人工筋肉等さまざまな分野での応用が期待されている。一般的にこれらの材料は溶媒に対して不溶であり、加工性が乏しいことが知られている。そのため、導電性高分子は粉末や薄膜状態（二次元パターンも含む）にしか加工できなかった。これらの材料の加工性の自由度を高くすることで、全く新しい応用・展開が創出されるに違いない。そこで、これらの材料の持つ機能と材料の微小な三次元構造により生じる機能をあわせて発現させるため、我々はテンプレート法を利用して作成した金ナノロッド膜(Au-NRM)に、導電性高分子薄膜を電解重合で形成し、それらの反射 EC 特性を評価してきた。これらの材料の立体配置や金ナノロッド膜の形状や柔軟性が、良好な応答性や耐久性に貢献していることが明らかとなった。[1,2] 我々は過去に、通常強度の白色光を光源に用いて導電性高分子の二次元パターン化を試みた。この方法による加工では、サブミクロン精度の加工や立体的な加工は困難である。これは、光源の波長より小さく集光焦点を小さくできないことと光路方向の反応選択性がないためである。一方、フェムト秒レーザー等の高エネルギーの光源を用いることで、色素等の多光子吸収を起こすことができる。多光子吸収は、回折限界よりも高い精度の平面加工および立体加工を期待できる。近年、我々は多光子吸収を利用した導電性高分子の光重合により、任意形状の微細三次元構造物を構築した。[3-5]ここでは、これらの導電性高分子の加工技術について述べる。

**実験方法)** Au-NRM は、多孔質ポリカーボネート膜をテンプレートにして、無電解メッキで作成した。テンプレート膜には、直径 50nm (から 800nm) の孔が膜を貫くように空いており、膜厚は 6 $\mu$ m (から 10 $\mu$ m) である。メッキ後、適当な基盤に金膜を固定化し、ク

ロロホルムでテンプレートを除去することで、金ナノロッドが下地金層から立ち並んでいる状態の Au-NRM を得た。Au-NRM の表面観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。銅テープを端子とした Au-NRM を作用電極にして、チオフェン誘導体を電解重合し、コアキシャル状に導電性高分子薄膜を得た。得られた導電性高分子固定化電極、シリコンオーリング、その内側に電解溶液、ITO 透明電極の順で挟み込んだものを EC 反射表示素子とした。素子に対して直流電圧を印加し、反射スペクトルや反射率の時間変化を測定した。導電性高分子の光重合および光造形には、トリスビピリジルルテニウム錯体、メチルビオローゲン、ピロール、テトラフルオロホウ酸リチウムを含んだ水溶液を用いた。波長 850 nm、繰り返し周波数 8 MHz、パルス幅 150 fs のチタンサファイアレーザーを光源にして、水浸対物レンズ(N.A: 1.20)でビームを集光し、コンピュータ制御下のピエゾスキャナーにより焦点位置を三次元的に移動させ、透明高分子シート内部にポリピロール微細立体構造を光造形した。造形物を含んだ透明高分子シートを、水洗後、飽和塩化ナトリウム水溶液に浸し、未反応モノマーをシート内部から取り除いた。造形物の立体構造は、透明高分子シートをマイクロマニピレーターにより造形物の近くで切断し、断面を露出させた状態で、光学顕微鏡により観察および寸法計測を行った。

## 結果および考察)

### 1. Au-NRM への EDOT の電解重合と得られた PEDOT/Au コアキシャルナノロッド膜の エレクトロクロミック特性

まず、同じ印加電位範囲で平板電極上に EDOT を電解重合した場合と Au-NRM 電極上にコアキシャル状に固定化した場合の EC 特性の差を検討した。Au-NRM の高いアスペクト比を有する形状から、平板電極に比べてより薄膜で強い EC 着色が得られた。しかしながら、EC による色変化の速度 (応答速度) は、ほとんど違いは認められなかった。

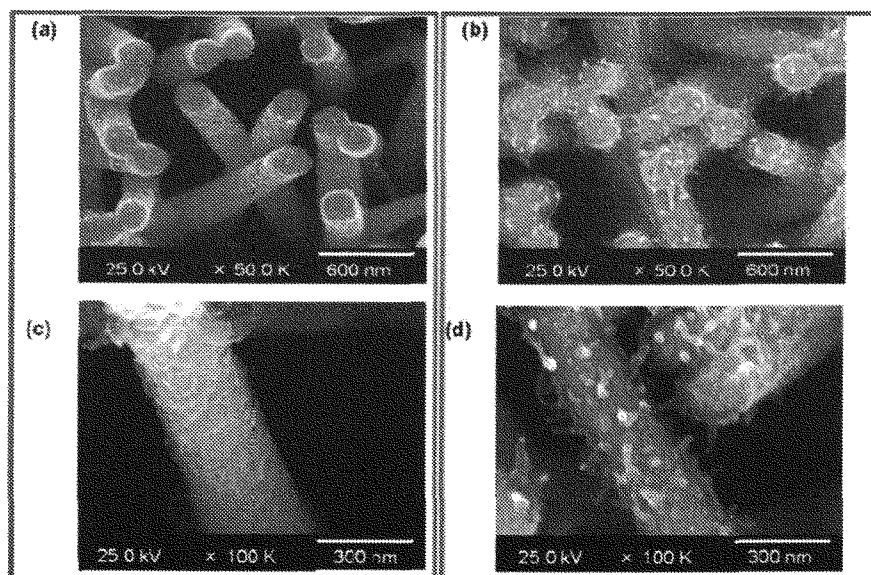


Fig. FE-SEM images of Au nano-rod electrode after the electropolymerization.

表面観察の結果、平板上ではフィブリル状の PEDOT 薄膜が形成されているのに対して、ナノロッド上にはスム

ースな表面状態の薄膜が形成されていた。[上図(a)(c)参照]そこで、形成される PEDOT 薄膜が十分に酸化還元されるように、より広い印加電位範囲で電解重合を行うことで、金ナノロッド上にフィブリル状の PEDOT 薄膜を得ることができた。[上図(b)(d)参照]フィブリル構造は、膜深部へのイオン移動に有利に働き、高速な電気化学反応および EC 応答を実現することができた。

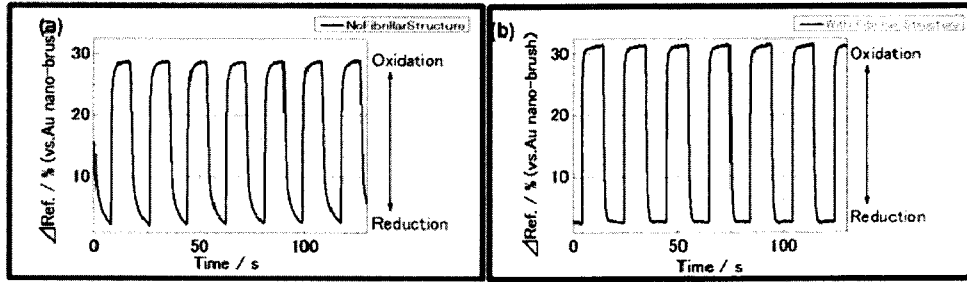


Fig. Change in reflectance at 600 nm with potential stepped between  $-2.5$  V and  $+2.5$  V. (a) No fibrillar structure, (b) With fibrillar structure.

Table Color switching time.

	Oxidation	Reduction
Nano-brush(200 nm, No Fibrillar structure)	0.58 sec	2.37 sec
Nano-brush(200 nm, With Fibrillar structure)	0.26 sec	1.22 sec

## 2. ポリピロールの微細立体加工

下図 a,b および c は、 $50 \mu\text{m}$  厚の Nafion シート内部に光造形されたポリピロールマイクログロイルのデザイン、表面および断面観察画像である。多光子吸収を利用した光増感分子による光重合では、光学系の回折限界よりも高い加工精度でポリピロールの立体構造が形成できた。

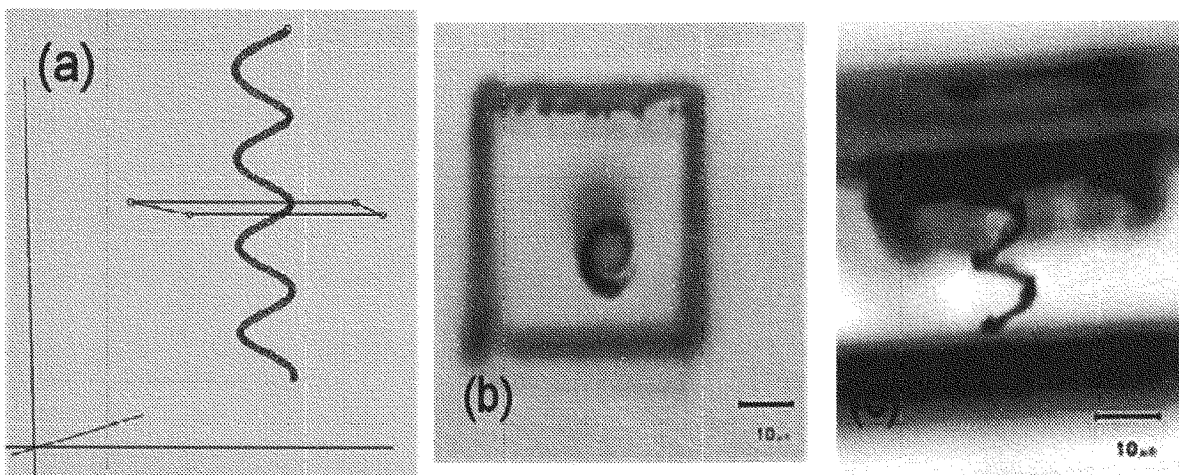
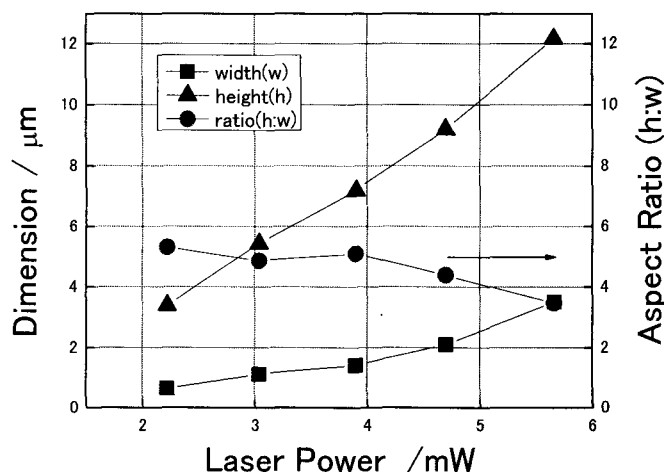


Fig. Scheme of design (a), and optical micrographs (b; surface view and c; cross sectional view) of polypyrrole 3D micro-structures.

この系によるポリピロール微細立体加工の加工精度を検討した。同じ焦点移動速度、異なるレーザー光の入射強度により線状のポリピロールを造形し、平面方向および高さ方向の加工精度を計測した。その結果、レーザー強度の増加に従って平面方向および高さ方向の線の太さは単純に増大した。しかしながら、高さ方向の太さ(h)/平面方向の太さ(w)の値 (アスペクト比) は、おおむね 5 で、照射強度の増加に伴い若干減少した。



紫外線硬化樹脂での光造形でも、最適化した状態でアスペクト比は約 2 であり、この系での加工精度の向上にはアスペクト比の改善が必要とされる。今回得られた結果より、照射強度を増大させればアスペクト比を改善できるが、造形物の大きさも大きくなってしまいうため、他の露光条件での改善が必要である。

Fig. Relationships between laser power and dimensions of the polypyrrole line depositions.

まとめ) PEDOT 薄膜を金ナノロッド表面上にコアキシャルに固定化することで、薄膜でも強い EC 着色が得られた。さらに PEDOT 薄膜をフィブリル構造とすることで、高速表示応答性を実現した。増感分子の多光子吸収を利用して、ポリピロールの微細立体加工を実現した。今後、加工精度の向上は必要であるが、マイクロコイルおよびそれらの配列により、光・電気・磁気的な機能を有する複合素子を実現する。

#### 参考文献)

- [1] K.Yamada, K.Seya and G.Kimura, Synth.Met. 159,188-193 (2009).
- [2] G.Kimura and K.Yamada, Synth.Met. 159,914-918 (2009).
- [3] K.Yamada, Y.Kimura, S.Suzuki, J.Sone, J.Chen and S.Urabe, Chem. Lett., 35, 908-909 (2006).
- [4] K.Yamada, J.Sone and J.Chen, Opt.Rev., 16, 208-212 (2009).
- [5] K.Yamada, A.Kyoya, J.Sone and J.Chen, Opt.Rev., 18, 162-165 (2011).