

# 医療用高分子マイクロマシンの開発

## Development of Micro Machine for Medical Use

システム工学部光メカトロニクス学科：○土谷茂樹、越本泰弘、幹浩文、菊地邦友  
産業技術総合研究所人工細胞研究グループ：安積欣志

S. TSUCHITANI, Y. KOSHIMOTO, Y. MIKI, K. KIKUCHI,  
and K. ASAKA

○印研究代表者連絡先：tutitani@center.wakayama-u.ac.jp、電話073-457-8146  
本研究に関連するホームページURL：http://www.wakayama-u.ac.jp/~kikuchi/Lab/

**要約**：我々がこれまで培った高分子アクチュエータ技術と微細加工技術を融合し、安全で高機能な医療・福祉用高分子マイクロマシンを開発することを目的とした。まず、マイクロマシン駆動装置としての高分子アクチュエータ（イオン導電性高分子アクチュエータ、電子導電性高分子アクチュエータ、誘電エラストマアクチュエータ）の発生力向上や動作環境の改善などを図った。さらに、同アクチュエータと微細加工技術とを融合し、低侵襲医療用のマイクロ能動カテーテル、経皮薬物送達用のマイクロノードルアレイ、人工水晶体やカプセル内視鏡に応用可能な可変焦点レンズの要素技術開発を行った。

### 1. 緒言

近年、高齢化の進展、健康志向の高まりに伴い、高度で精密な医療・福祉機器に対する要求が強くなって来た。医療では検査や治療に精密作業が必要な場合が多く、マイクロマシンの概念提唱の当初より医療はマイクロマシンの重要な応用分野と位置づけられた。1966年に制作された米国映画「ミクロの決死圏」に登場した微小な潜水艦は、マイクロマシン技術の究極の目標と言われている。

マイクロマシンとは、マイクロメートルオーダーからミリメートルオーダーサイズの機械を言う。従来の巨視的な機械を小型化した「マイクロメカトロニクス」と半導体微細加工技術を用いて作製する「MEMS (Micro Electro Mechanical System : 微小電気機械システム)」とに分類される。現在、マイクロマシン (MEMS) の研究開発では医療用途は一大分野を形成している[1]。

従来のマイクロマシン特にMEMSではシリコンや金属など無機材料が主要な構成材料であったが、近年MEMSデバイスの材料をシリコンから高分子材料に変える研究が盛んになってきている。シリコンでは得

られない特性・構造のデバイスを開発できたり、低コストで製造できる利点がある。特にバイオ・チップや光学デバイスといった分野での有力な基盤技術となる可能性が高い。また、医療用マイクロマシンには柔軟で生体適合性のある材料の使用が必要であるが、高分子には生体内での使用に適したものが多い。

本研究は、これまで我々が培ってきたマイクロマシン技術、特に高分子アクチュエータ技術、磁気アクチュエータ技術、及び無機材料や高分子材料の微細加工技術を基盤とし、これらの技術を医療・福祉用の高分子マイクロマシンの開発に応用展開することを目的とする。具体的には、これまで研究を進めてきた各要素技術、すなわち高分子アクチュエータ技術や微細加工技術を医療・福祉用高分子マイクロマシンへの応用の観点からさらに改良すると共に、これら要素技術を総合し医療や福祉用途の高分子マイクロマシンに応用展開を図る。

本研究でターゲットとした応用デバイスは、近年低侵襲医療に多用されるカテーテルに外部から電気制御可能な屈曲機構を搭載した「マイクロ能動カテーテ

ル」、薬物を皮膚の真皮／表皮層に送達する経皮薬物送達システム用の「マイクロニードルアレイ」、人工水晶体やカプセル内視鏡などに応用可能な「可変焦点レンズ」である。

## 2. 高分子マイクロマシンの要素技術の研究

### －高分子アクチュエータの性能向上－

マイクロアクチュエータはマイクロマシンを駆動するための重要な構成要素である。表1は各種マイクロアクチュエータ材料の性能比較を示す。従来MEMS分野で多用されたマイクロアクチュエータは、表1に記載する圧電体セラミックスを用いた「圧電（ピエゾ）アクチュエータ」と、一対の電極間に電圧を印加したときに生じる静電気力を駆動力とする「静電アクチュエータ」である。しかし、両者は駆動に高い電圧（数十～100V程度）を必要とし、得られる変位量も小さい（数～数100 $\mu\text{m}$ ）。

これに対し、近年注目されているのが電気刺激性高分子（EAP: Electro Active Polymer）を用いた高分子アクチュエータである[2]。代表的なEAPは、表1に記載のイオン導電性高分子、電子導電性高分子、誘電エラストマ、及び高分子圧電体を用いたアクチュエータである。特に前三者は、最大ひずみや最大圧力が生体筋並みかそれを上回る性能を有する。そこで、我々はこれまでEAPを用いた高分子アクチュエータの研究を行ってきた。

表1 各種アクチュエータ材料の性能比較

種類	最大ひずみ	最大圧力	エネルギー密度	動作速度
イオン性高分子	~40%	0.3MPa	0.06J/cm <sup>3</sup>	中
電子導電性高分子 (ポリアニリン)	10%	450MPa	23J/cm <sup>3</sup>	遅い
誘電エラストマ (アクリル系)	215%	7.2MPa	3.4J/cm <sup>3</sup>	速い
高分子強誘電体 (PVDF)	0.1%	4.8MPa	0.0024J/cm <sup>3</sup>	速い
強誘電体セラミック (PZT)	0.2%	110MPa	0.10J/cm <sup>3</sup>	速い
形状記憶合金	5%	200MPa	100J/cm <sup>3</sup>	遅い
生体筋肉	~40%	0.35MPa	0.07J/cm <sup>3</sup>	中

### 2.1 イオン導電性高分子アクチュエータの高性能化

図1はイオン導電性高分子アクチュエータの構造（断面）を示す。イオン交換膜などイオン導電性高分子（高分子電解質ゲル）膜の両面に薄膜電極を設けた構造を有し、イオン導電性高分子金属接合体（IPMC: Ionic Polymer Metal Composite）と呼ばれる。IPMCを水

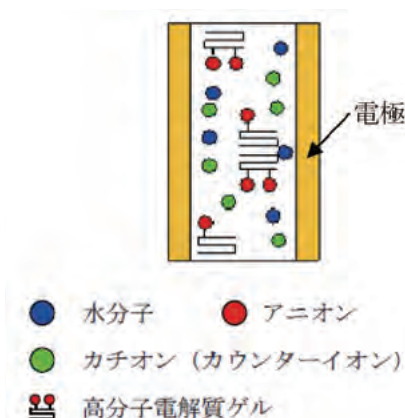


図1 イオン導電性高分子アクチュエータの構造

などの極性溶媒で膨潤させ、電極間に電圧を印加すると解離したカウンターイオン（溶媒が水の場合水和イオン）の移動とそれに伴う電気浸透による溶媒の流れにより、膜の両面で膨潤の度合いに差を生じる。カウンターイオンが正のとき、負極側はイオンと溶媒が集まって膨張し、逆に正極側はこれらが減少するため収縮する。その結果、IPMCは正極側に屈曲する。長さ10mm程度のIPMCでは、1~2Vの電圧印加で先端部が数mm程度変位する。このようにIPMCでは低電圧で大変位を生じるが、カウンターイオンを解離させるすなわちイオン導電性を確保するため、動作環境は溶媒中に限られると共に膜状の構造であるため発生力が小さい（我々のこれまでの実績では、幅2mm、長さ10mmのIPMCの発生力は数mN）という問題がある。そこで、本研究ではIPMCの医療用マイクロマシンへの応用を目指し、これらの欠点を改善するため「IPMCの空気中駆動化」及び「発生力の向上」を図った。

#### 2.1.1 IPMCの空気中での駆動化

上述のようにIPMCは、イオン導電性高分子膜内のカウンターイオンと溶媒の移動により屈曲する。乾燥状態では、カウンターイオンは膜内の高分子鎖に存在する極性基（イオン基）にクーロン力により束縛されるが、極性溶媒の収着によりクーロン力が低減し、カウンターイオンは極性基から解離し易くなる。すなわち、イオン伝導度が向上する。従来のIPMCでは、溶媒として誘電率の大きな水（比誘電率 $\epsilon_r \approx 80$ ）が多用された。しかし、水は蒸発し易く蒸発防止策が必要となる。そこで、本研究では蒸気圧が低く誘電率の大きなイオン液体（ $\epsilon_r = 10 \sim 15$ ）を溶媒に使用した。イオン液体は常温で液体の塩で常温溶融塩と呼ばれ、難燃

性・不揮発性・高極性・高イオン伝導性・高耐熱性などの性質を有する。

### (1) イオン液体含有IPMCの作製法及び評価法

イオン導電性高分子にはDupont社製イオン交換膜Nafion117（厚さ230 $\mu\text{m}$ ）、電極には金を使用した。Nafion膜への電極形成は無電解めっき法により行った。めっきは、金錯体水溶液への浸漬によりNafion膜に金錯体を吸着する「吸着工程」と、吸着した金錯体を還元しNafion膜表面に金を析出させる「還元工程」からなる。吸着・還元工程を繰り返し行い、金の膜厚を向上させた。金錯体にはジクロロ（1,10-フェナントロリン）金（III）塩化物、還元剤には亜硫酸ナトリウムを使用した。

電極形成後のNafion膜を短冊状の微小片（2 $\times$ 15mm）に切断し、評価用IPMCとした。その後、各微小片をイオン液体と水の混合液に48時間浸漬し、IPMCにイオン液体を含有させた。使用したイオン液体は、1-ethyl-3-methyl-midazolium tetrafluoroborate (EMIBF<sub>4</sub>)、1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (BMIBF<sub>4</sub>)、及び1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate (BMIPF<sub>6</sub>)の3種類である。図2にそれらの構造式を示す。

作製したIPMCを温湿度一定の空気を満たした環境制御チャンバー内に装着し、IPMCの一端を固定して電圧を印加し、先端部の変位をレーザ変位計で測定した。同時にIPMCの駆動電流も測定した。測定した変位量はサンプル長に依存しない曲率（曲率半径の逆数）に変換した。

### (2) イオン液体含有IPMCの空気中での駆動結果

図3は空気中でイオン液体を含有させたIPMCに矩

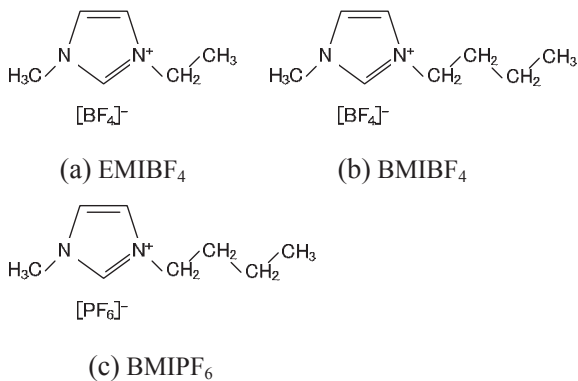


図2 使用したイオン液体の構造

形波電圧（1Hz,  $\pm 1\text{V}$ ）を印加した時の10秒間の屈曲曲率の時間変化を示す。各IPMCでは電圧変化に追従して屈曲曲率が変化していることが分かる。

図4は空気中で上述の周期、振幅の矩形波電圧を3時間印加したときの屈曲曲率の振幅の経時変化を示す。いずれのIPMCでも、3時間の駆動で屈曲曲率の振幅はほとんど変化しなかった。従来の水で膨潤させたIPMCでは、水の蒸発により空気中では数分程度しか駆動しないのとは好対照である。

#### 2.1.2 IPMCの発生力向上

これまで当研究室で作製した長さ10mm、幅2mmの短冊状IPMCの先端部での発生力は数mN（長さ依存）であった。そこで、医療分野を始めとしてIPMCの応用分野拡大のため、発生力のさらなる向上を目指した。

IPMCの発生力は、IPMCの幅に比例し、厚みの2乗

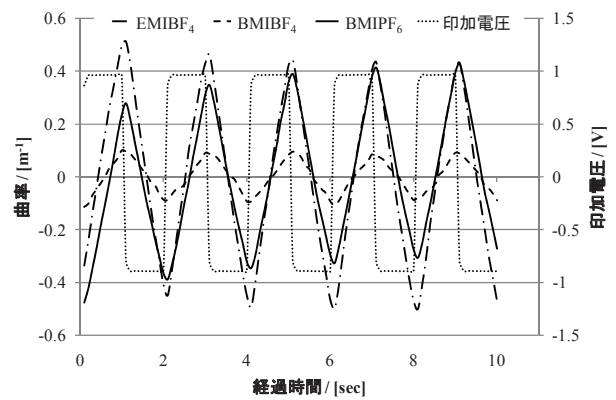


図3 空気中でイオン液体含有IPMCに矩形波電圧（1Hz,  $\pm 1\text{V}$ ）印加時の屈曲曲率の時間変化（0～10s）

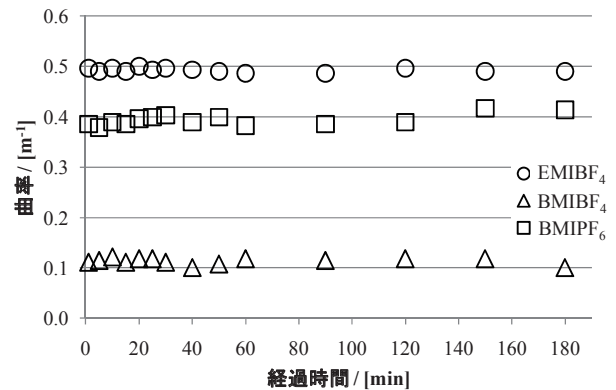


図4 空気中でイオン液体含有IPMCに矩形波電圧（1Hz,  $\pm 1\text{V}$ ）印加時の屈曲曲率の振幅の長時間変化

に比例すると共に、駆動時におけるイオンの移動量に比例することが理論的に予測される[3]。そこで、イオン交換容量が上記Nafion（等量：1,100 g/mol）よりも大きい旭硝子製のFlemion（等量：694.4g/mol）をイオン導電性高分子として使用することにした。

### (1) FlemionベースのIPMCの作製法と評価法

FlemionベースのIPMCでも、NafionベースのIPMCの場合と同じく無電解めっきによって金電極を形成した。厚み300 $\mu$ mのFlemion膜を用い、めっきを3回繰り返し電極を形成した。カウンターイオンには、NafionベースIPMCでよく使用されたLi<sup>+</sup>以外にイオン半径が大きなイオン液体を使用した。イオン交換の際に用いたイオン液体は図1に示した3種類である。

作製したカウンターイオンの異なる4種類のIPMC（15 $\times$ 2mm）を水中に取り付け、ステップ電圧（高さ：0.5, 1.0, 1.5, 2.0V）を印加したときの先端部（固定端から10mm）の変位と駆動電流の時間変化を同時に測定した。また、同サンプルに水中でステップ電圧を印加し、先端部（固定端から10mm）での発生力をロードセルで測定した。

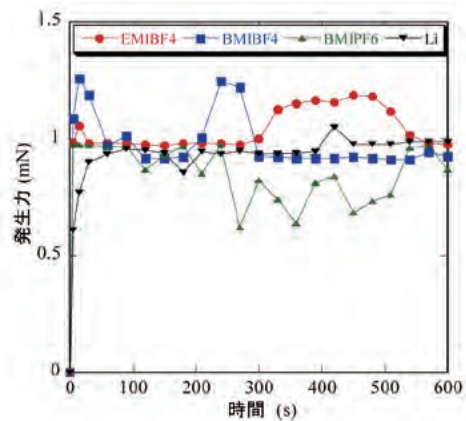
### (2) FlemionベースのIPMCの評価結果

図5はステップ電圧印加時のFlemionベースIPMCの発生力の時間変化を示す。印加電圧2.0Vでは、EMIBF<sub>4</sub>を含むIPMCで12mNの発生力が得られた。この値これまで当研究室で得られたNafionベースIPMCの発生力の5倍程度である。また、カウンターイオンをイオン半径が小さなLi<sup>+</sup>とした場合、印加電圧2.0Vでも従来並みの2~3mNの発生力しか得られなかった。以上の結果から、イオン導電性高分子としてイオン交換容量が大きなFlemionを用いると共に、イオン半径が大きなイオン液体を含有させることにより発生力を向上できることが分かった。ただし、図4(c)ではEMIBF<sub>4</sub>のカチオン（陽イオン）（EMI<sup>+</sup>）よりサイズが大きなカチオン（BMI<sup>+</sup>）を有するBMIBF<sub>4</sub>を含むIPMCの方が発生力が小さくなっているが、その原因は不明である。

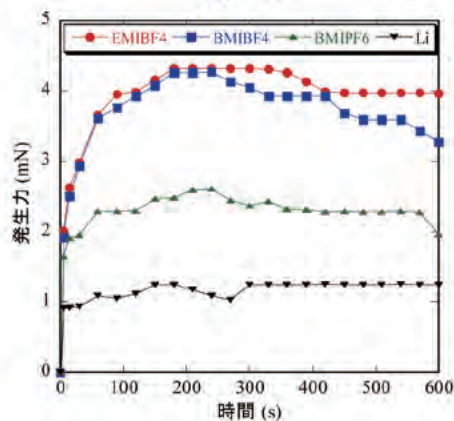
図6はステップ電圧印加時における屈曲曲率の時間変化を示す。理論から予測される通り、電圧1.5V印加時における曲率のサンプル間の大小関係は、電圧1.5V及び2.0V印加時における発生力のサンプル間の大小関係と一致していることが分かる。

## 2.2 電子導電性高分子アクチュエータの高性能化

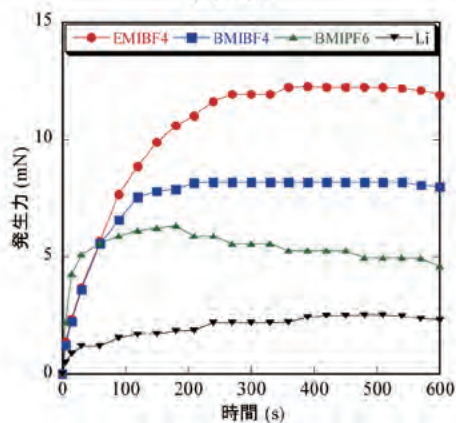
電子導電性高分子アクチュエータは、ポリピロール（PPy: Polypyrrole）、ポリアニリンやポリチオフェン



(a) 1.0V



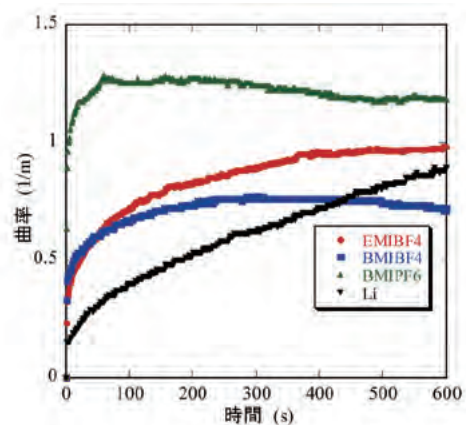
(b) 1.5V



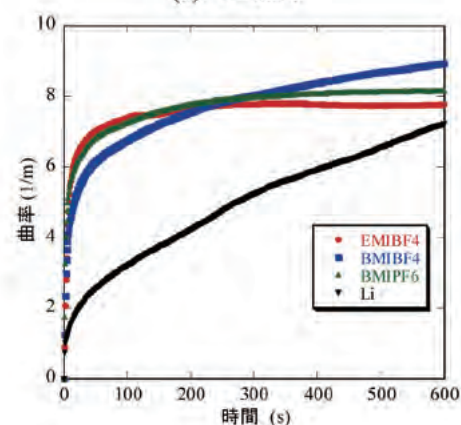
(c) 2.0V

図5 FlemionベースIPMCの発生力のステップ電圧応答

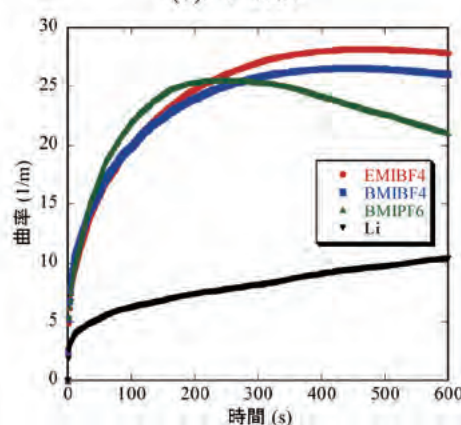
などの電子導電性高分子を用いたアクチュエータで、電解液中で対向電極との間に電圧を印加すると、主として電気化学的な酸化・還元（電解液中の嵩高いイオンの出入り）により伸縮動作を行う。この現象を「電解伸縮」という。化学的に安定で無毒のPPyがよく使用される。図7にPPyの構造式を示す。PPyは電解重合



(a)  $V=0.5V$



(b)  $V=1.0V$



(c)  $V=1.5V$

図6 FlemionベースIPMCの屈曲曲率のステップ電圧応答

法や化学重合法によって作製できる。アクチュエータに用いるPPyは一般的に電解重合法で作製される。電解重合では、図8に示すように容器内に作用電極、対向電極、参照電極、及び溶媒としてピロールと電解質を溶解した電解液を入れ、作用電極と対向電極との間

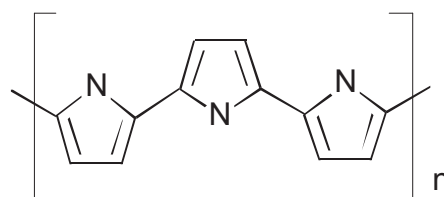


図7 ポリピロールの構造式

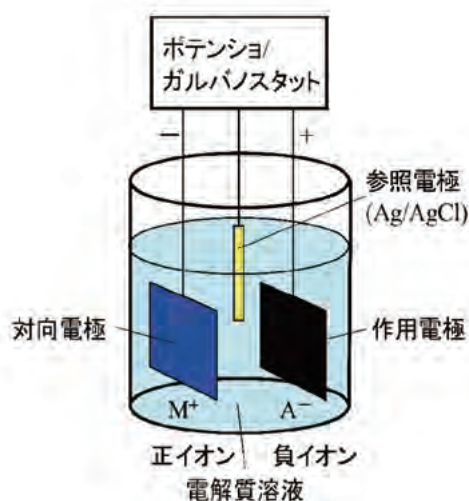


図8 ポリピロールの電解重合装置

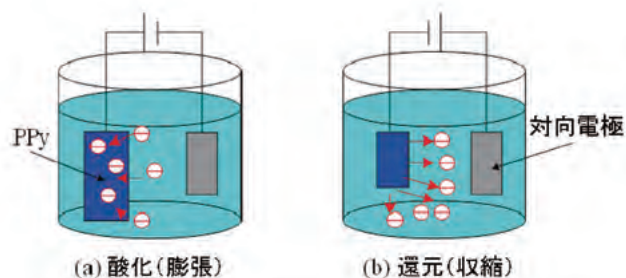


図9 ポリピロールの伸縮原理

に定電流を流すか定電圧を印加すると作用電極でピロールが酸化されて水素が脱離し、ピロールラジカルが多数結合して作用電極上に黒いフィルム状にPPyが重合される。

図9はPPyの伸縮原理を示す。正イオンと負イオンを含む電解液中でPPyと対向電極との間に電圧を印加する。対向電極に対して正の電圧をPPyに印加すると、PPyが酸化され正に荷電したキャリアが生成される。このとき、キャリアと同じ数の負イオンがPPyに挿入(ドーピング)され電荷のバランスが取られる。取り込まれたイオンの体積分だけPPyの体積が増え膨張する。

逆の電圧を印加すると、PPyに電子が付与され、元の状態に戻りドーパされた負イオンは電解液中に戻り（脱ドーパ）、PPyは収縮する。しかし、重合時にドーパされた初期ドーパントの種類により、電圧の極性と伸縮の関係が逆になることもある。初期ドーパントに長いアルキル鎖を有するイオンなどサイズが大きいイオンを使用すると、ドーパントがPPyの高分子主鎖に絡まり、負電圧を印加しても脱ドーパされずPPyに電荷の偏りが生じ、これを打ち消すため電解液中の正イオンがPPyにドーパされることで膨張する。収縮するときにも同じことが言える。このように、電解液中の正イオンまたは負イオンがPPyにドーパ・脱ドーパすることによってPPyの体積変化が起こりPPyは伸縮運動が起きる[3]。

本研究では、PPyの医療用マイクロマシンへの応用を目指し、以下の2点を研究課題とし、その達成を図った。

- 1) 導電性薄膜上へのPPyの重合と伸縮率向上
- 2) PPyの空気中駆動化とその動作寿命の向上

### 2.2.1 導電性薄膜上へのPPyの重合と伸縮率向上

#### (1) 導電性薄膜及びPPyの作製方法

薄膜はマイクロマシンの重要な構成要素であり、PPyをマイクロマシンに応用するには、導電性薄膜上にPPyの電解重合を行う必要がある。そこで、伸縮率の大きなPPyを作製するための導電性薄膜選定の指針を得ることを目指した。

まず、Ti, Cu, Ni, Cr, Al, ECR (Electron Cyclotron Resonance) スパッタカーボン膜 (ECR-Cと呼ぶ) の6種類の導電性薄膜材料を作用電極としてその表面にPPy膜を電解重合し、作製したPPyの伸縮率を評価した。Ti, Cu, Ni, Cr, Al膜はRFスパッタ装置で成膜した。ECR-C膜はECRスパッタ装置で成膜し、バイアス電圧0Vのものとバイアス電圧75Vのもの2種類を作製した。ECR-Cは結晶構造がグラファイト構造のカーボン膜で高導電性を有する[4]。各薄膜の膜厚と四探針法で測定したシート抵抗を表2に示す。

表2 導電性薄膜の厚さと電気抵抗

	Ti	Cu	Ni	Cr	Al	ECR-C (0V)	ECR-C (75V)
膜厚[nm]	112	104	99	102	108	40	40
電気抵抗 [Ω/□]	21	14	14	11	12	11	10

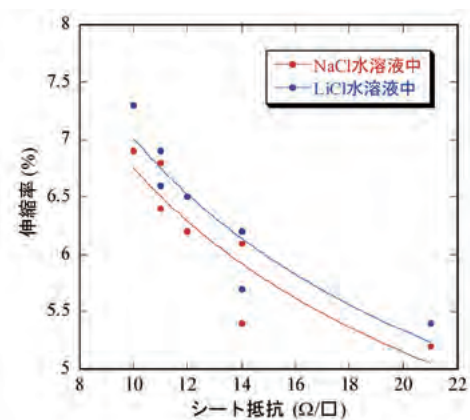


図10 導電性薄膜のシート抵抗とポリピロールの伸縮率の関係

PPyの重合では、ピロール濃度 0.25M, ドーパント濃度 0.20M の電解液を使用した。ドーパント材料には常温で固体の親油性電解質であるテトラブチルアンモニウム-トリフルオロスルホン酸イミド (TBA-TFSI)、溶媒には安息香酸メチルとフタル酸ジメチルの混合溶液 (体積比 1:5) を用い、これらを混合して重合用電解液とした。フタル酸ジメチルを溶媒に用いると安息香酸メチルを溶媒に用いたときに比べ多孔質な膜ができるが、フタル酸ジメチルはイオン伝導度がよくなく重合が円滑に進まないため、よりイオン伝導度が高い安息香酸を用いることで重合反応の円滑化を図っている。

重合時の浴温度については、低温で重合したほうが重合速度が遅くなるものの緻密なPPy膜ができ高伸縮なPPy膜が得られることが先行研究でわかっているため、当研究室の重合環境下では最低の温度 (-20°C) で重合した。同温度の電解液中にPPyを成膜する作用電極と対向電極 (Pt板) を浸漬し、2.0Vの定電圧を24時間印加して重合を行った。作用電極には、表2に示す5種類の金属薄膜及び2種類のECRスパッタカーボン膜を用いた。

#### (2) 伸縮率のシート抵抗依存性

図10は薄膜のシート抵抗と、各薄膜上に重合されたPPy (厚さ15μm) のNaCl及びLiCl水溶液中 (1.0M) での1.5V印加時の伸縮率 (電圧印加による長さ変化/電圧印加前の長さ) との関係を示す。いずれの水溶液中でも、伸縮率のシート抵抗依存性は似た傾向を示し、伸縮率はシート抵抗の減少と共に増加した。両溶液中とも、両者はほぼ  $R \propto \varepsilon^{-0.4}$  の関係で表せた。以上の実験結果から、高伸縮率のPPyを導電性薄膜上に作製す

るにはシート抵抗が低い薄膜を使用すればよく、シート抵抗が低ければ低いほどより効果的であることが分かった。

なお、NaCl水溶液中よりLiCl水溶液中の方が伸縮率が大きかった。TBA-TFSIを電解重合液に用いたため、PPy膜中にはTFSI<sup>-</sup>イオンが初期ドーパントとして取り込まれたものと推定される。TFSI<sup>-</sup>イオンはイオンサイズが大きいため重合時にPPy膜中に固定され、駆動時には上記のように駆動電解液中の陽イオン (Na<sup>+</sup>またはLi<sup>+</sup>) がPPy膜に出入りすると考えられる。Li<sup>+</sup>はNa<sup>+</sup>よりも水和イオン半径 (ストークス半径) が大きく、より嵩が高い水和Li<sup>+</sup>イオンがPPyに出入りしたことによりPPyはより大きく伸縮したと考えられる。

### 2.2.2 PPyの空气中駆動化とその動作寿命の向上

近年、不揮発性、高導電性といった特徴を持つイオン液体をPPyの駆動液として用いることにより、PPyの駆動寿命が延びることがわかっている[5,6]。さらに、PPyの空气中駆動を実現するため、イオン液体をゲル化し、これをPPy膜に塗布して駆動負電解質とすることを考案した。

#### (1) 実験方法

##### ① PPyの作製方法

PPyの重合条件を表3に示す。ドーパント材料には2.2.1(1)項に記載のTBA-TFSIを使用した。溶媒には安息香酸メチルとフタル酸ジメチル(体積比1:5)の混合溶液を使用した。ドーパントの濃度やピロール濃度などは2.2.1(1)項で述べた条件と同条件である。ドーパントとピロール、溶媒を混合したものを10分間N<sub>2</sub>ガスでバブリングを行いながら攪拌して重合に使用する重合溶液を作製した。ビーカーに重

表3 PPyの重合条件

ドーパント	TBA-TFSI(0.20M)
モノマー	ピロール(0.25M)
溶媒	安息香酸メチル：フタル酸ジメチル =1:5 (体積比)
作用電極	Ti板
対向電極	Pt板
参照電極	Ag/AgCl
電流密度	0.10(mA/cm <sup>2</sup> )
重合時間	18(h)
浴温度	-20℃
電極間距離	10(mm)

合溶液と作用電極、対向電極、参照電極を入れ、ポテンショ/ガルバナスタットを用いて定電流で重合した。電流密度は0.10mA/cm<sup>2</sup>、重合時間は18hとした。

##### ② 駆動電解液の選定

駆動電解液に使用する電解質として、イオン液体の一種である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMI-TFSI)を使用した。EMI-TFSIは粘性が小さく導電率が大い、電位窓が比較的広いといった特徴を有する。駆動電解液にEMI-TFSIを用いた理由は、2.2.1(2)項に記載のように、TBA-TFSIドーパのPPyは電解液中のカチオン(陽イオン)の出入りによってPPyが伸縮運動を行うカチオン駆動の特性を示しており、カチオンのアルキル鎖が比較的短いイオン液体を使用したほうがPPy膜内にイオンが出入りしやすく伸縮率が大きくなると考えたためである。アルキル鎖が長いと電解液中のカチオンがPPyにドーパ・脱ドーパを繰り返していくうちに高分子主鎖にカチオンが絡まってしまい伸縮運動に影響を与える恐れがあるため、アルキル鎖が比較的短いイオン液体を選定した。また、EMI-TFSIは疎水性であるため空气中の湿気をあまり吸収せず、駆動中に電解液の濃度があまり変化せず安定して駆動できると考えた。

##### ③ 電解質溶液中でのPPyの駆動評価の方法

電解質溶液中でのPPy膜の伸縮長さは読み取り顕微鏡を用いて測定した。変位量の測定精度は0.01mmである。長さ12mm、幅3mmのPPy膜サンプルの上端をワニ口クリップで、下端をカプトンテープで挟み、PPy膜の伸縮部の長さが5mmになるようにワニ口クリップとカプトンテープの位置を調節した。カプトンテープにおもりとして白金線を吊るし、白金線の下端の上下動の変位を測定した。測定した変位(ΔL)を伸縮可能なPPy膜の長さ(5mm)で割ることでPPyの伸縮率を求めた。対向電極には白金板を使用し、駆動電解液にはNaCl水溶液(1.0M)とEMI-TFSIの原液用い、PPyに-1.0Vのステップ電圧を印加したときの伸縮率を測定した。また、±1.0Vの電圧を1サイクル20秒の周期で印加し、20サイクルまでのPPyの伸縮率を測定してPPyの伸縮率の経時変化も測定した。

##### ④ 空气中駆動用電解質ゲルの作製方法

PPyを空气中で駆動するための電解質ゲルとして、通常の電解質であるNaClゲルとイオン液体であるEMI-TFSIゲルの2種類を作製した。

イオン交換水にNaClを溶かしたのちメチルセルロ

ース粉末を液面に広げた。NaCl水溶液 (0.25M) とメチルセルロースの重合比を11.5:1の割合で混合し、これを冷蔵庫の中に保管するとメチルセルロースが溶けてくる。約1日冷蔵庫中に放置すると完全にメチルセルロースが溶けるが、それでも溶けない場合はさらに冷蔵庫中に放置するか、冷えた状態で攪拌してメチルセルロースを溶かす。その後NaCl水溶液とメチルセルロースの混合液を100℃に設定したホットスターラーで温めると混合液がゲル化する。しかし、常温に放置するとまた元の状態近くまで戻ってしまうため、その状態からさらにホットスターラーで温める。すると常温でも液体状態に戻らないゲルが作製できる。

EMI-TFSIをゲル化するゲル化剤として、図11に構造式を示すポリ[ピリジウム-1,4-ジイルイミノカルボニル-1,4-フェニレンメチレンビス(トリフルオロメタン スルホニル)アミド](PICPM-TFSA) (関東化学製) を使用した。PICPM-TFSAを用いると導電率を大きく損なうことなくイオン液体をゲル化できることが分かっている[7]。PICPM-TFSAとEMI-TFSIを混合し、200℃に設定したホットスターラーで攪拌しながら加熱する。すると、ゲル化剤が完全に溶けて混合液が透明になるので、透明になったら混合液を常温で放置すると混合液がゲル化し、EMI-TFSIゲルが作製できる。

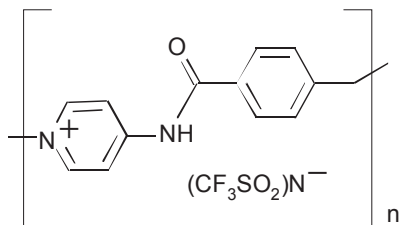


図11 EMI-TFSIのゲル化剤(PICPM-TFSA)の構造式

### ⑤ 空气中駆動の実験方法及び評価方法

PPyの空气中駆動を評価するためのアクチュエータの構造を図12に示す。厚み約1mmのゲル層を両側から2枚のPPy膜(長さが20mm、幅5mm)で挟んだサンドイッチ構造を有する。2枚のPPyの間に電圧を印加すると両側のPPyの極性が互いに逆になり、一方のPPy膜が膨張し他方のPPy膜が収縮するため、サンドイッチ構造の部分が屈曲動作を行う。1.5Vのステップ電圧を印加したときのアクチュエータの屈曲変位をレー

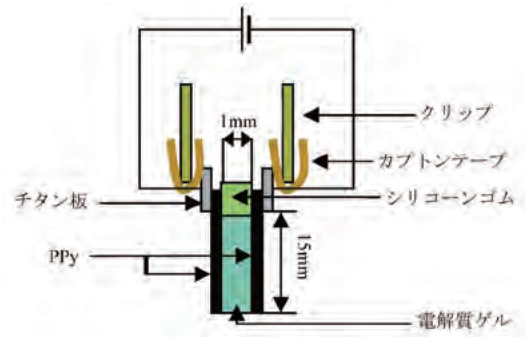


図12 空气中駆動評価用アクチュエータ

ザ変位計で測定した。また、±1.5Vの電圧を40秒の周期で印加して約20分間アクチュエータを駆動させ、連続駆動時の変位量の時間変化を測定した。

### (2) 駆動実験結果

#### ① 電解液中での駆動実験

NaCl水溶液中およびEMI-TFSI中でPPyに-1.0Vを印加したときの変位の時間変化を図13、図14に示す。NaCl水溶液中での最大変位は0.400mm、EMI-TFSI中で

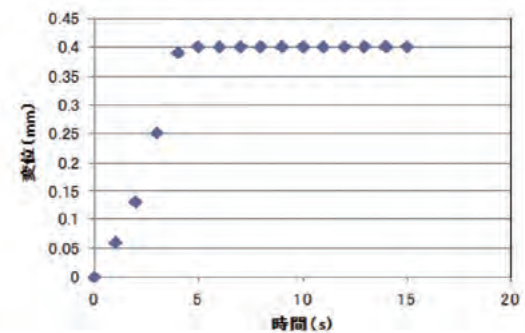


図13 PPyにNaCl水溶液中で-1.0Vのステップ電圧印加時の変位の時間変化

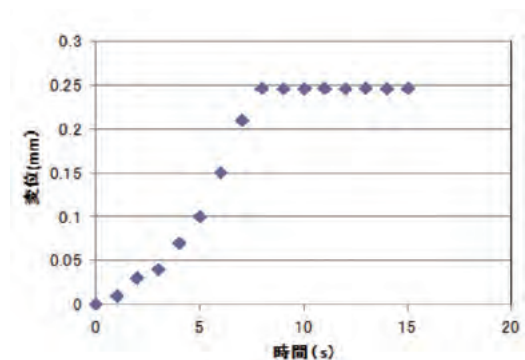


図14 PPyにEMI-TFSI中で-1.0Vのステップ電圧印加時の変位の時間変化



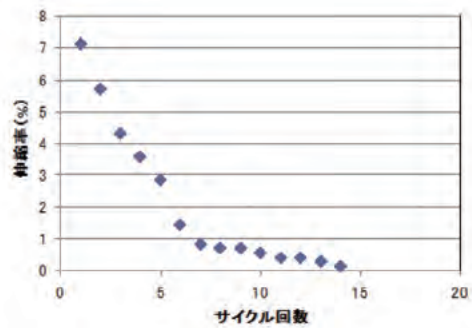


図15 NaCl水溶液中で繰り返し駆動時の伸縮率変化

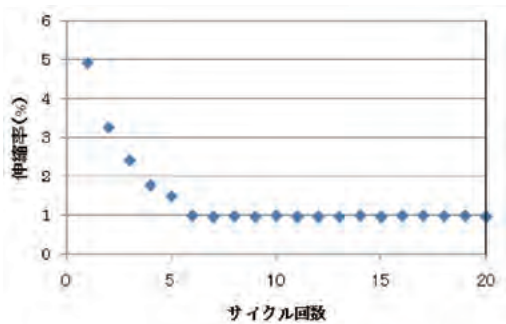


図16 EMI-TFSI中で繰り返し駆動時の伸縮率変化

の最大変位は0.246mmで、伸縮率はそれぞれ8.00%、4.92%であった。EMI-TFSI中に比べ、NaCl水溶液中での駆動のほうが伸縮率が大きい結果となった。最大変位に達するまでの時間もNaCl水溶液中の方が速かった（約5s）。

また、NaCl水溶液中およびEMI-TFSI中で±1.0Vの電圧を周期的に印加したときのPPyの伸縮率の変化を図15、図16に示す。NaCl水溶液中で駆動させたPPyは、最初は伸縮率は大きいものの数サイクルのうちに伸縮率が大きく低下し、その後も伸縮率の低下が進み、15サイクル目には読み取り顕微鏡で変位が確認できなくなった。NaCl水溶液は無色透明であるが、5サイクルを過ぎたあたりから溶液の変色を確認された。EMI-TFSI中で駆動させたPPyは、最初の数サイクルで伸縮率は低下したが、5サイクル以降からは伸縮率1%前後の安定した駆動を示し、20サイクルを超えても読み取り顕微鏡で伸縮動作が観測された。駆動後のPPyの導電率を測定したところ、NaCl中で駆動させたPPyの導電率は $1.967 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 、EMI-TFSI中で駆動させたPPyの導電率は $1.658 \text{S/cm}$ であった。EMI-TFSI中で駆動させると、NaCl水溶液中での駆動に比べ伸縮率は大きくはないが、電圧印加サイクルが増えても伸縮率は

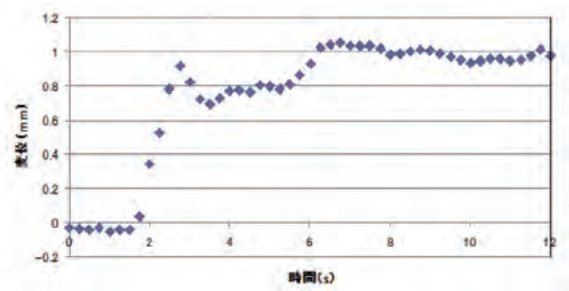


図17 NaClゲルを用いたアクチュエータに1.5Vのステップ電圧印加時の変位の時間変化

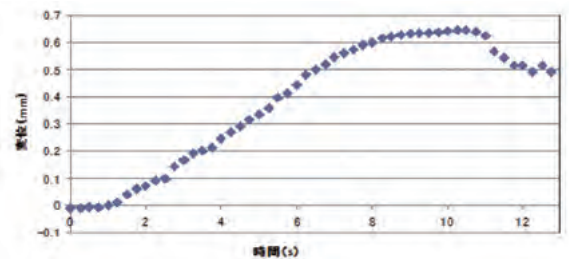


図18 EMI-TFSIゲルを用いたアクチュエータに1.5Vのステップ電圧印加時の変位の時間変化

低下が見られず安定した駆動を示す結果となった。

## ② 空気中での駆動実験

NaClゲル及びEMI-TFSIゲルを用いた空気中駆動アクチュエータに1.5Vのステップ電圧を印加した時の変位の時間変化を図17、図18に示す。また、NaClゲル及びEMI-TFSIゲルを用いたアクチュエータの繰り返し駆動時の変位の時間変化を図19、図20に示す。図17、図18より、NaClゲルを用いたときの最大変位は1.096mm、EMI-TFSIゲルを用いたときの最大変位は0.654mmであった。空気中でも電解液中での駆動の場合と同様にNaClを駆動電解質に用いた方が最大変位量が大きい結果となった。図19、図20から、連続駆動した場合EMI-TFSIゲルを用いた場合の方が長時間変位の変化を観測できていることがわかる。NaClゲルを用いた場合、数サイクル駆動させると徐々に変位量が低下し10サイクルを越えるとほとんど変位の変化がなくなった。一方、EMI-TFSIゲルを用いると最大変位量はNaClゲルを用いた場合に劣るものの、10サイクル程度までは変位量があまり減少せず安定した駆動を示すことがわかる。しかし、10サイクルを越えたあたりで変位量が徐々に低下していくが駆動時間が20分を超えても変位の変化が確認できた。EMI-TFSIゲルを用いると最大変位量は大きくはないが長時間安定した駆動

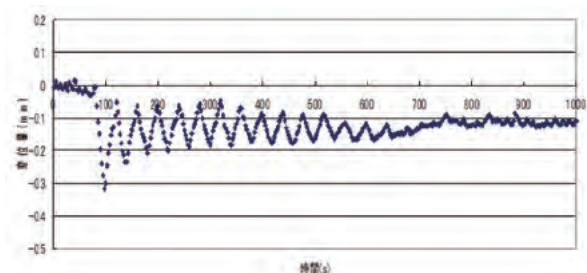


図19 NaClゲルを用いたアクチュエータを繰り返し駆動した時の変位の時間変化

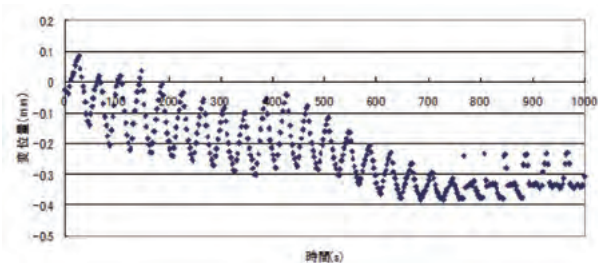


図20 EMI-TFSIゲルを用いたアクチュエータを繰り返し駆動した時の変位の時間変化

を示す結果となった。

なお、繰り返し駆動時（図 18，図 19）に変位量の周期的変化の中心が徐々に負方向にドリフトしているが、これはゲルが粘性材料であることから駆動を繰り返すうちにゲル層の形状が変化したためではないかと考えている。すなわち、PPy の伸縮率の経時変化によるものではないと考えている。

### 2.3 誘電エラストマアクチュエータの高性能化

ロボットの実用化は産業分野で始まったが、近年は人間の生活環境へも応用が広がろうとしている。特に、精密作業が必要な医療分野や従来人手に頼ってきた福祉分野からの要求が強い。医療現場でのリハビリテーションや機能回復訓練、介護現場などでの機能補助や機能強化の際には、人間の動作に近い動き可能なロボットが望ましい。そこで、従来の電動モータに代わり生体筋のように柔軟で伸縮動作が可能な人工筋肉の実現が求められている。最近では、樹脂やゴム系材料からなる柔軟な袋への給気による伸縮動作を用いた空気圧アクチュエータを採用したパワーアシスト装置が開発されているが、同アクチュエータは制御が難しく、また給気のためのコンプレッサーを要する。そこで、我々はこれに代わる扱いやすい人工筋肉の実現を目指し、誘電エラストマアクチュエータ（DEA: Dielectric Elastomer Actuator）の開発を行っている。

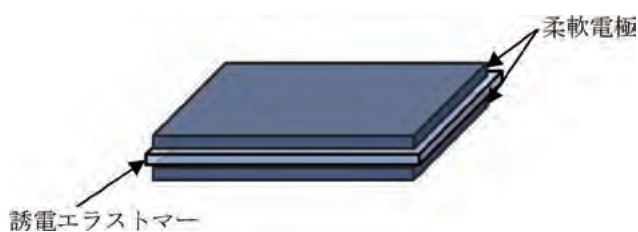


図 21 DEA の構造

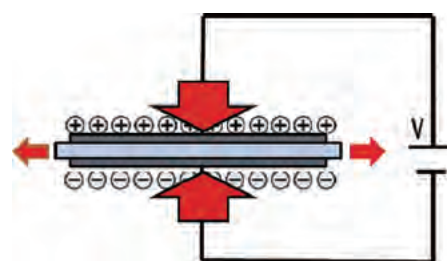


図 22 DEA の駆動原理

#### 2.3.1 DEAとは

DEA は誘電体の一種である誘電エラストマーを柔軟電極で挟んだ平行平板コンデンサと同様の構造を有する。エラストマーとはゴム状の弾力性を有する工業用材料の総称である。図 21 に DEA の基本構造を示す。DEA は、厚み 100 $\mu\text{m}$ ~1mm のアクリルゴムやシリコンゴムなどの誘電エラストマー膜の両面に導電ゲル、導電グリースや導電ゴムなどの柔軟電極を形成した構造を有する。

図22に駆動原理を示す。柔軟電極間に数kVの高電圧を印加することによって電極間にクーロン力が働き、誘電エラストマーが厚み方向に収縮すると共に、膜面方向に伸張する。そこで、誘電エラストマーの伸縮を阻害することなく共に伸縮可能であり、かつ伸縮しても導電性が変化しない柔軟電極を形成することが DEA 開発の重要な課題である。

#### 2.3.2 DEAの伸張率向上

##### (1) 評価用DEAの構造と作製方法

伸縮率評価用のDEAの構造を図23に示す。誘電エラストマー膜（住友スリーエム社製VHBTMアクリルフォーム構造用接合テープY-4910J, 膜厚: 1mm）を面積が10倍になるよう等方的に四方に引き延ばして（プレストレインと言う）円形の固定枠に張り付け、電極端子用の銅箔テープをエラストマー膜に貼りつけた後、柔軟電極を形成するため膜両面に導電ゲル溶液を滴下し、乾燥させて作製した。作製した評価用DEAの

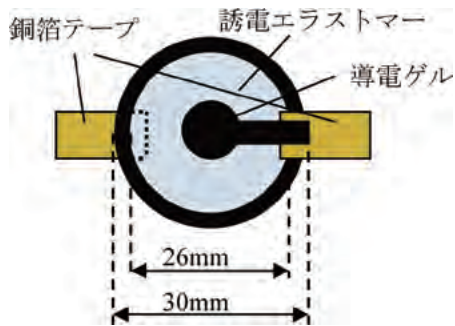


図23 評価用 DEA の構造

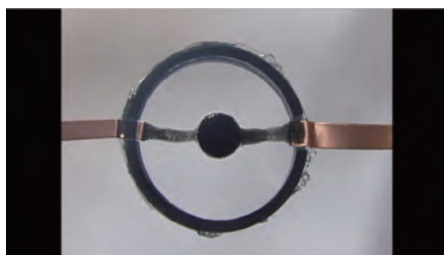


図24 評価用DEAの外観

表4 導電ゲルの作製条件

導電剤	番号	体積濃度[%]	導電剤量[g]	PDMS量[g]	ヘプタン量[ml]
CNT	①	1.0	0.002	2.0	5.0
	②	3.0	0.004	2.0	5.0
	③	5.0	0.008	2.0	5.0
	④	7.0	0.012	2.0	5.0
	⑤	10.0	0.016	2.0	5.0

外観を図24に示す。

表4は、柔軟電極用導電ゲル溶液の作製条件を示す。導電剤としてカーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube: CNT) を使用した。CNT、ヘプタン及び液体シリコーン (polydimethylsiloxane: PDMS) を混合して導電ゲルを作製した。表4に示すCNTの濃度が異なる5種類の導電ゲルを用いた評価用DEAを作製し、伸縮率の評価を行った。

図25は作製したDEAの最大面積歪と印加電圧との関係を示す。CNTの体積濃度が1%では電圧を印加しても誘電エラストマーは全く変形せず、CNT濃度3%以上でDEAは電圧に反応して歪みが生じた。CNT濃度3%で最大の面積歪 (電圧印加による面積変化/電圧印加

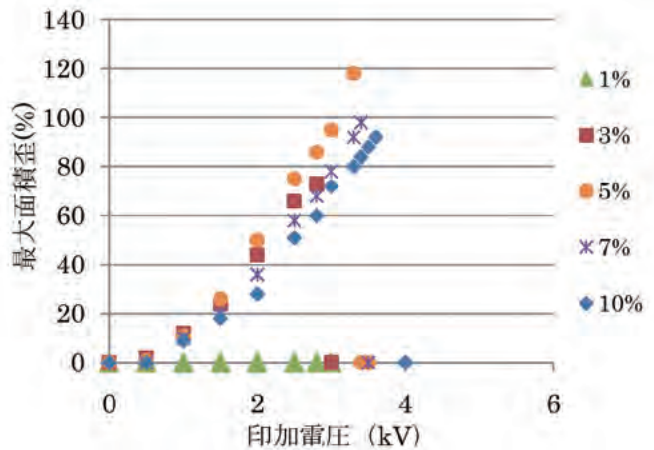


図25 最大面積歪の印加電圧依存性に及ぼすCNTの体積濃度の効果

前の面積) 120% (線形歪48%) が得られた。

絶縁体マトリックス中に導体粒子を分散させたとき、粒子濃度がある閾値を越えるとマトリックス中に導体粒子が長距離的につながった導電パスが形成される現象がある (パーコレーション理論)。上記導電ゲルでは、CNTの体積濃度が1%と3%の間にこの閾値があると考えられる。

### 3. 高分子アクチュエータ技術及び微細加工技術の医療用高分子マイクロマシンへの応用

本章では、第2章で述べた高分子アクチュエータに関する要素技術及び半導体微細加工技術の医療用高分子マイクロマシンへの応用について述べる。

#### 3.1 マイクロ能動カテーテルの開発

##### 3.1.1 能動カテーテルとは

カテーテルとは、医療用に用いられる中空の柔らかい管のことである。胸腔や腹腔などの体腔、消化管や尿管などの管腔部または血管などに挿入し、体液の排出、薬液や造影剤などの注入点滴に用いる。近年低侵襲治療に多用されている。

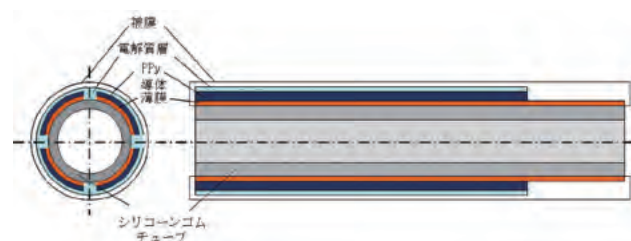
カテーテルを体内に挿入する場合、セルジンガー法という方式が主流となっている。この施術方式は、カテーテルに先行して剛性の高いガイドワイヤーを挿入するものであり、ワイヤによって血管内壁を傷つける恐れがあることや、操作の難しさ、患者への負担など、いくつかの問題点がある。そのために医師の熟練した操作が必要となる。このような背景から、カテーテルにアクチュエータを搭載し、外部から屈曲制御可

能な能動カテーテルの研究が活発に行われている[8, 9]。現在は表1に示した形状記憶合金をアクチュエータに用いた能動カテーテルが研究の中心となっている[9]。しかし、形状記憶合金を駆動するには加熱冷却機構による温度制御が必要であり、構造が複雑となる。そこで本研究では、表1に示すEAPの中でも発生力が大きく、1~2Vの低電圧で駆動可能な電子導電性高分子をアクチュエータとして用いた能動カテーテルの開発を行った。表1に記したポリアニリンは高発生力が得られるが毒性があるため、安全性の高いPPyを使用することにした。

### 3.1.2 マイクロ能動カテーテルの構造、動作原理と目標仕様

作製を目指すマイクロ能動カテーテルの断面構造を図26に示す。シリコンチューブなど柔軟で生体適合性のあるチューブ表面に導体薄膜を形成し、その上にPPy層、ゲル状電解質層を順次積層する。ゲル状電解質はPPyの駆動電解質である。さらに、電解質層を生体適合性のある被膜で被覆する。導体薄膜及びPPy層をチューブの中心軸に平行な方向に4分割する。

図27は同カテーテルの屈曲原理を示す。4分割された導体薄膜のうち対向した2つの導体薄膜間に電圧を印加すると両導体の極性が互いに逆となる。各



(a) 中心軸に垂直な断面 (b) 中心軸を含む断面

図26 マイクロ能動カテーテル構造

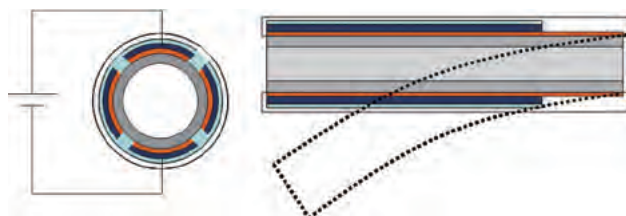


図27 マイクロ能動カテーテルの屈曲原理

導体上に形成されたPPy層はゲル状電解質層に含まれるイオンをドーブ・脱ドーブし、一方のPPyが伸長すると他方は収縮、またはそれぞれが逆の動作をする。PPyと導体薄膜、導体薄膜とチューブの接着強度が十分強いとPPyと導体薄膜/チューブの伸縮率の差(導体薄膜とチューブは伸縮しない)により、すなわちバイメタル効果によりチューブは屈曲する。対向したPPyの伸縮が逆となり、チューブは収縮するPPy側に屈曲する。電解質層は柔軟なゲル状であるため、PPy層と電解質層の境界ではせん断応力は小さく、電解質層はチューブの屈曲には影響を及ぼさない。

現在、医療分野で用いられるマイクロカテーテルは直径がおおよそ1mm以下と定められている。そこで、本研究では直径1mm以下、屈曲時の曲率半径30mm以下を目標として開発を行っている。

### 3.1.3 作製プロセス

上記マイクロ能動カテーテルの作製プロセスを図28に示す。まず、①チューブ表面にPPyを電解重合するための導体薄膜を形成する。次に、②導体薄膜の一部を除去して溝を形成し、チューブの軸に平行な方向に4分割する。導体薄膜への溝の形成は、フォトリソ加工または高エネルギーレーザーの照射で行う。その後、③分割された導体薄膜を作用電極とし、PPyを電解重合する。最後に、④PPy上に電解質ゲルを塗布し、表面を樹脂膜などで被覆する。

### 3.1.4 チューブの寸法と材質の決定

カテーテル作製に先立ち、有限要素法解析ソフト(ANSYS)を用い、PPy膜の膜厚、チューブの寸法

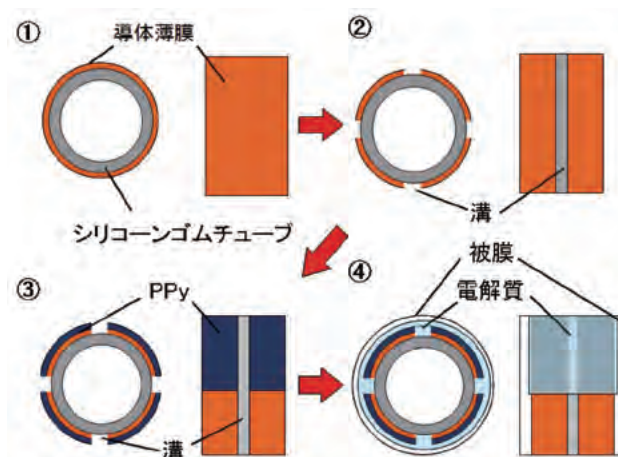


図28 マイクロ能動カテーテルの作製プロセス

(内径、外径)及びチューブ材料のヤング率を変化させ、曲率半径が最小となる条件を探した。その結果、チューブの外径が1mmのとき、PPyの膜厚(20~100 $\mu\text{m}$ )及びチューブの厚み(60~100 $\mu\text{m}$ )に係りなく、チューブ材料のヤング率が5~20MPaのとき、最小曲率半径(約50mm)が得られることが分かった。さらに、PPyの膜厚、チューブの膜厚及びヤング率を一定として計算したところ、曲率半径はチューブの外径と共に減少し、PPyの膜厚20 $\mu\text{m}$ 、チューブの膜厚60 $\mu\text{m}$ 、ヤング率5MPaのとき、目標とする曲率半径30mm以下が得られることが分かった。主なチューブ用高分子材料の中でヤング率が上記最小曲率が得られる値(5~20MPa)に最も近い材料はシリコン樹脂(10~100MPa)である。そこで、外径0.5mm及び1.0mmの2種類のシリコンチューブを用いることにした。シリコン樹脂は従来のカテーテルにも使用されている。

### 3.1.5 薄膜導体材料の選定

PPy重合用の薄膜導体の材料と成膜方法を選定するにつき、次の点を考慮する必要がある。

- 1) 導体薄膜の剛性: チューブの屈曲を阻害しないよう、導体薄膜はできるだけヤング率の低いものが望ましい。高剛性の金属を使用する場合は膜厚を低減する必要がある。一方、PPyの伸縮が効果的にチューブに伝えられるよう、導体薄膜のヤング率は小さすぎるのも望ましくない。
- 2) 導体薄膜とチューブの密着性: 屈曲時に導体薄膜がチューブから剥離しないよう、十分な密着強度を確保する必要がある。
- 3) PPyと導体薄膜の密着性: 伸縮時にPPyが導体薄膜から剥離しないようの十分な密着強度を確保する必要がある。

今回、金属材料の中でも比較的低剛性の銅(ヤング率130GPa)と、電子導電性高分子の一種であるポリチオフェンを薄膜導体材料として検討した。

### 3.1.6 マイクロ能動カテーテルの作製

#### (1) 導体薄膜材料として銅を用いた場合

導体薄膜材料としてまず銅を試みた。シリコンゴム板上にRFスパッタで成膜した銅薄膜のシート抵抗に及ぼす膜厚の影響を図29に示す。膜厚100nmを越えるとシート抵抗は1 $\Omega/\square$ 以下まで低減した。いずれの膜厚でも銅薄膜の剥離は認められなかった。

そこで、シリコンマイクロチューブ(ARAM製、

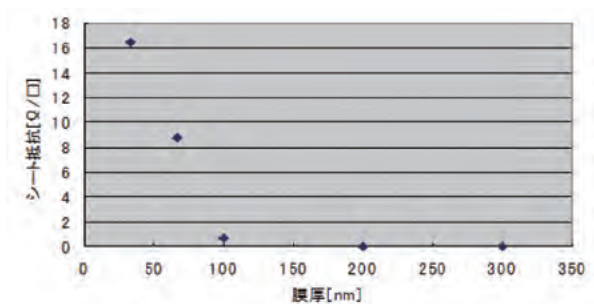


図29 シリコンゴム板上にRFスパッタ成膜した銅薄膜のシート抵抗の膜厚依存性

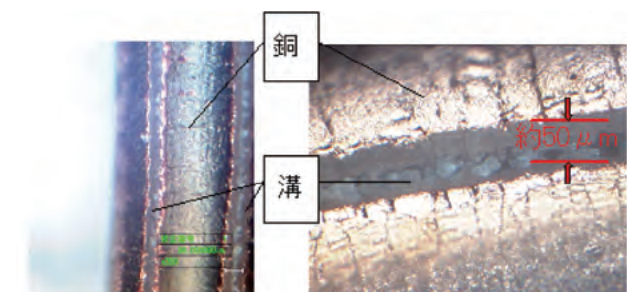


図30 レーザ加工後のシリコンマイクロチューブ(左:250倍,右:1000倍)

外径0.5mm、内径0.4mm)表面に膜厚200nmの銅薄膜をスパッタ成膜した後、薄膜を分割(図27工程②)するためUV-YAGレーザー(波長:355nm,スポット径:25 $\mu\text{m}$ )を照射して溝加工を行った。溝幅の目標値を50 $\mu\text{m}$ とした。図30にレーザー加工後のシリコンチューブ表面のデジタル顕微鏡写真を示す。銅薄膜に分割溝を形成できているが、溝の底部分には銅が除去しきれずに残った。また、銅薄膜部(溝と溝の間)の幅が一定になるよう加工することを目標としたが、幅の大きさに20 $\mu\text{m}$ 程度のばらつきが見られた。これはチューブを90°回転して隣の溝加工を行う際、柔軟なチューブの固定が確実ではなかったためと考えられる。溝のエッジ部にはジグザグが確認できるが、溝幅の平均値は約50 $\mu\text{m}$ であった。今後、レーザー照射条件の最適化とチューブの確実な固定、及びチューブ回転時のねじれ防止や伸縮防止が必要である。

図31は銅薄膜表面へのPPyの重合(溶媒:フタル酸ジメチル+安息香酸メチル、印加電圧2.0V、重合温度:-18 $^{\circ}\text{C}$ 、重合時間:9h)後のチューブのデジタル顕微鏡写真である。銅薄膜全体にPPy膜(黒色の部分)が形成されていることが確認できる。

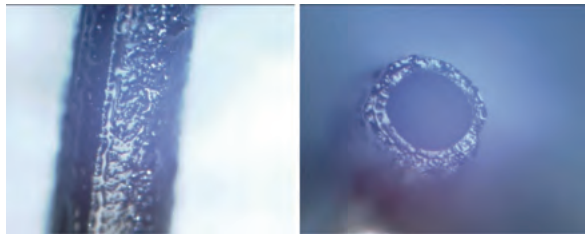


図 31 銅薄膜表面への PPy の重合結果(250 倍)

## (2) 導体薄膜材料としてポリチオフェン系導電性高分子を用いた場合

導電性高分子塗料とは、導電性高分子を水や有機溶剤に分散させた溶液で、帯電防止コーティングや電磁波シールドに用いられる。金属に比べ低剛性の薄膜電極を形成するため、同塗料の中でも優れた導電性を有するポリチオフェン系導電性高分子塗料（信越ポリマー製セプルジータ OC-U1）を PPy の重合電極として用いることにした。この塗料はポリチオフェンをアルコール、水に分散させた液であり、基材に塗布・乾燥するだけで導電膜が形成可能である。カタログ値では膜厚 400nm のときの抵抗は約 500 Ω/□である。

カテーテルの作製には外径 1.0mm、内径 0.5mm、膜厚 250μm のシリコンチューブを用いた。導電性高分子塗料セプルジータ上に重合した PPy がシリコンチューブを屈曲させるに必要な発生力を有するか評価するため、図 32 に示すようにシリコンチューブの片面にセプルジータを塗布した後、PPy を重合した。作製プロセスは次の通りである。

- ①シリコンチューブの洗浄
- ②RIE による CF<sub>4</sub> プラズマでのチューブ表面の親水化処理
- ③シリコンチューブ片側へ電極となる導電性高分子塗料セプルジータの塗布
- ④電解重合（時間：24h、温度：-20℃、ドーパント：TBA-TFSI）によりセプルジータ膜上に PPy を形成

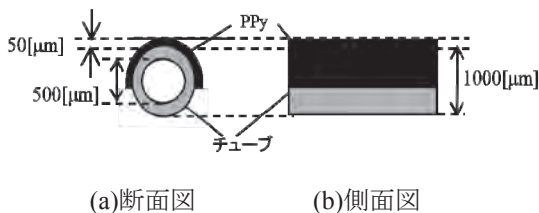


図 32 能動マイクロカテーテルの構造

作製した能動マイクロカテーテルの動作を確認するために NaCl 水溶液中で電圧を印加し、チューブの屈曲変位量を測定した。レーザ変位計による変位測定部は全長 20mm のサンプルの下端から 5mm 上の部分とした。印加電圧を±1V とし、変位が飽和してから約 20s 後に電圧の極性を切り替えた。印加電圧と変位の時間変化の一例を図 33 に示す。平均変位は 194μm（曲率半径は 580mm）であった。正電圧印加時にマイナス方向へ変位していることから、PPy が収縮していることがわかる。逆に負電圧印加時には元の位置に戻り、PPy が伸張していることがわかる。

外径 1.0mm、内径 0.5mm、膜厚 250μm のシリコンチューブを用いた場合、有限要素法による計算では屈曲変位が 505μm（曲率半径 223mm）となることが予想された。上述した変位の実測値は計算値の 38%であった。セプルジータと PPy の接着が不十分な領域があったことから、これが実測値が計算値よりも小さいことの原因の 1 つと考えている。また、PPy の伸縮率が計算で想定した 5%よりも小さい可能性も考えられる。

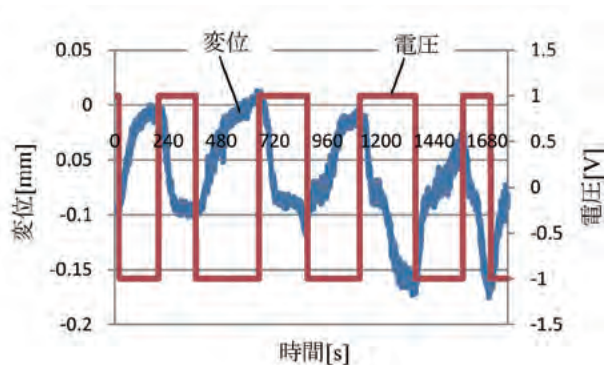


図 33 印加電圧と変位の時間変化

## 3.2 マイクロニードルの開発

### 3.2.1 背景

現在、生物医学の分野において少量の液体を経皮的に投与することや、体液などを経皮的にサンプリングすることの重要性が増している。マイクロニードル法とは、長さ約 150μm の微小なアレイ状マイクロニードルの表面に薬液を塗り、これを皮膚に突き刺して薬液を体内に導入する方法である。針は表皮の角質層を貫通するが真皮層の神経には到達しない程度の長さを有するため、痛みがなく、低分子および高分子化合物で 1,000 倍以上透過係数が上昇する

ことから、新しい経皮薬物送達システム (TDDS: Transdermal Drug Delivery System) として期待されている。

マイクロニードルを TDDS に応用するには、信頼性や生体との親和性など様々な技術課題がある。臨床では接触による感染を避ける必要があり、使い捨てが可能なほどの低コストでマイクロニードルを作製できる新しい加工プロセスを考案する必要がある。また、マイクロニードルは身体の任意曲面に対応できる柔軟性ある基板の上に形成される必要があると共に、角質層を通過できる硬い針部を有することが求められる。マイクロニードル作製の手法として、マスター (鋳型) となるマイクロニードルを元にして転写加工で大量生産する手法が知られている。型を取って作製するには、転写加工に適した針形状のマイクロニードルの開発が必要である。転写加工に適した針形状とは、転写の際に破損しにくく、型から取り外ししやすい形状のことである。よって針全体が細い形状ではなく、先端は尖っているが根元は太い形状が必要である。

従来研究では、深堀り反応性イオンエッチング (DRIE: Deep Reactive Ion Etching) とフォトリソグラフィなどを用いて作製する手法が開発されたが、これらは数段階のエッチング工程が必要であるなど加工プロセスが複雑である。そこで本研究では、転写加工に適した針形状を Si 基板のダイシングとエッチングを利用した単純な加工プロセスで作製することを目標とした。

### 3.2.2 加工プロセス

本研究でのマイクロニードルの作製プロセスを以下に示す。

- ① Si ウェハからダイシングソーで試験片を切り出す。
- ② 試験片の裏面にエッチング時の保護膜 (エッチングマスク) として Cr 膜を形成する。
- ③ 表面にダイシングにより初期パターンを作製する。マスクパターンをダイシング法により形成することで加工プロセスの単純化を図る。
- ④ KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチングにより針形状を形成する。

図 34 はダイシングにより Si 基板 ((100)面、厚さ 525  $\mu\text{m}$ ) 表面に形成した初期パターンの SEM 写真を示す。ダイシング速度は 0.15mm/sec とした。四角柱状に形成されたパターンの高さは 400 $\mu\text{m}$ 、幅は

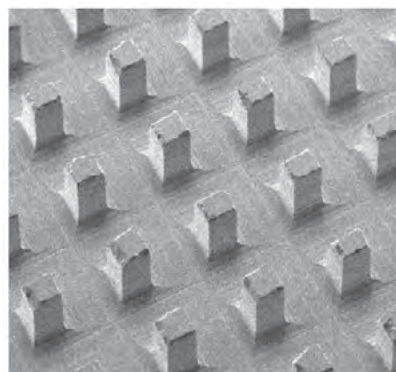


図 34 ダイシングにより形成した初期パターンの SEM 写真

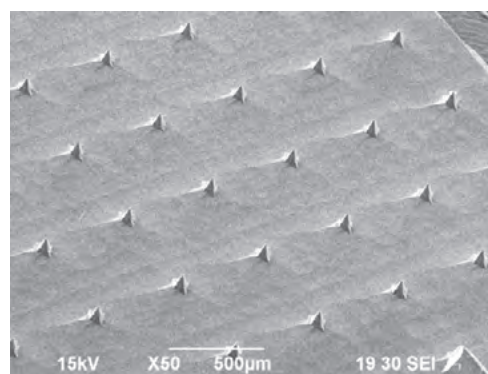


図 35 Si 基板表面に形成されたマイクロニードルアレイ

210  $\mu\text{m}$  である。これを KOH 水溶液 (濃度 34%、温度 70 $^{\circ}\text{C}$ ) 中で 55 分間異方性エッチングを行った結果、図 35 に示すような針形状のマイクロニードルアレイが形成された。各マイクロニードルの高さは約 100  $\mu\text{m}$  である。

今後は、加工精度の向上を図ると共に、Si 基板の加工で作製したマスターを鋳型とした高分子製マイクロニードルアレイの作製技術の確立、及びマイクロニードル内部に薬剤を流すためのマイクロ流路やマイクロポンプを設けた能動型マイクロニードルの作製を目指す。

### 3.3 イオン導電性高分子アクチュエータの変焦点レンズへの応用とマイクロ化技術の開発

変焦点レンズは電圧など外部からの刺激により焦点距離を変化させることが可能なレンズである。人間の目には変焦点機能が備わっており、筋肉の力により水晶体の厚みを変化させその焦点距離を変化させる。変焦点レンズはカメラの自動焦点機構

への応用が可能であり、マイクロ化により携帯電話のカメラを始め、水晶体を損傷した場合における人工水晶体、カプセル内視鏡搭載の体内撮影用カメラなど医療用への応用が広がる。例えば、携帯電話に應用する場合、10mm 以下の範囲で焦点距離を可変にする必要がある。

可変焦点レンズには、電気光学効果によりレンズ材料の屈折率を変化させるタイプ（屈折率変化型と呼ぶ）と、液体を封入したレンズ状の袋を加圧し、レンズの厚みを変化させるタイプ（形状変化型と呼ぶ）がある。屈折率変化型では屈折率の変化が小さく、自動焦点機構などへの応用に必要な焦点距離変化が得られない。そこで、世の中では圧電アクチュエータやエレクトロ・ウェットティングによりレンズ形状を変化させる形状変化型可変焦点レンズの開発が行われている[10,11]。圧電アクチュエータは応答速度が速いが印加電圧が 100V 程度と高く、電池駆動の可変焦点レンズに應用するには昇圧回路が必要である。また、医療応用には危険が伴う。また、エレクトロ・ウェットティングを用いた可変焦点レンズでも、40~50V 程度の印加電圧が必要となる。

そこで、我々は圧電アクチュエータに比べ応答速度は遅いものの、1~2V の低電圧で大変位が得られるイオン導電性高分子アクチュエータ (IPMC) に注目し、その可変焦点レンズへの応用の研究を進めてきた。

### 3.3.1 IPMC を用いた可変焦点レンズの1次試作

図 37 は当研究室で作製したイオン導電性高分子アクチュエータを用いた可変焦点レンズの第1次試作品の外観（正面図）である。円形（直径4mm）にくり抜いた窓（瞳部）にシリコーン樹脂の一種である PDMS の薄膜（厚み 100 $\mu$ m）を張った Si 基板と、アクリル製容器（Si 基板の下部）とで密閉容器を構成し、その内部に液体を封入した。四方に配置したイオン導電性高分子アクチュエータ (IPMC) で Si 基板を加圧することで液体の圧力が増し、PDMS 膜がたわんでその曲率が大きくなり焦点距離が減少する。IPMC に電圧を印加したところ、レンズ中心部が約 20 $\mu$ m 盛り上がることを確認された。

### 3.3.2 IPMC のマイクロ化

可変焦点レンズの小型化を進めるためには IPMC の発生力のさらなる向上と共に、IPMC のマイクロ化技術の開発が必要である。従来、IPMC の作製に

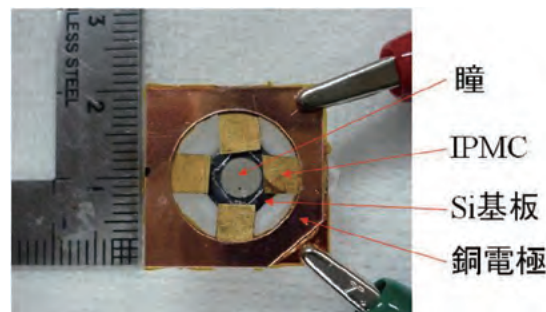


図 37 イオン導電性高分子アクチュエータを用いた可変焦点レンズの第1次試作品の外観

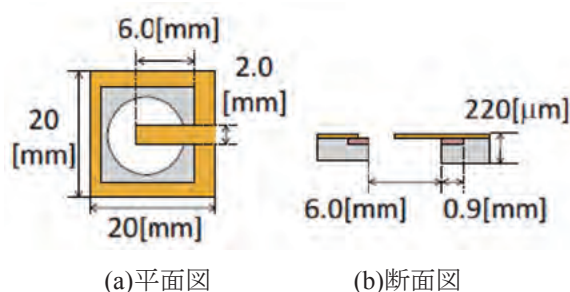


図 38 カンチレバー型マイクロ IPMC の構造  
(黄色部：IPMC、灰色部：Si 基板)

はほとんどの場合市販のイオン交換膜が使用された。市販の膜は品質が保証されているものの、厚み（数百 $\mu$ m）の決まった大面積で提供されるため IPMC のマイクロ化への応用は難しい。そこで、本研究ではイオン交換樹脂の一種である Nafion (2.1.1(1)項参照) を分散させて溶液状にした Nafion 分散液 (20% Nafion® Dispersion Solution DE2020 CStyle, DuPont) を乾燥させて作った Nafion 薄膜を用いた IPMC を作製した。

#### (1) マイクロ IPMC の構造

IPMC マイクロ化の基本技術確立のため、図 38 に示す構造のカンチレバー（片持ち梁）型 IPMC の作製を行った。図中の黄色で示した部分が IPMC で、これを微細加工に適した Si 基板（灰色で表示）上に形成した。基板中央部に円形窓を形成し、この部分に IPMC を作製した。

#### (2) マイクロカンチレバー型 IPMC の作製プロセス

図 38 に示したカンチレバー型マイクロ IPMC の作製プロセスを図 39 に示す。以下各工程について説明する。



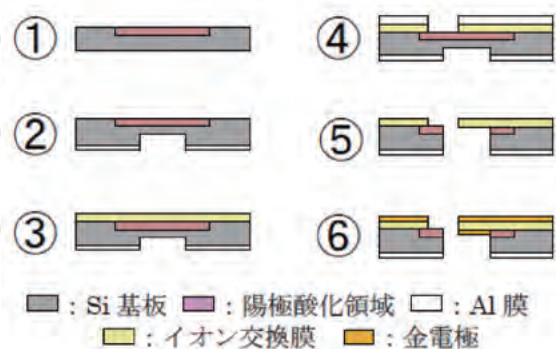


図 39 マイクロ IPMC の作製プロセス

- ① Nafion と Si 基板（厚さ 200 μm）の密着性を向上するため、Si 基板表面を陽極酸化し、多孔質にする。
- ② Si 基板裏面から、反応性イオンエッチング（RIE: Reactive Ion Etching）によりエッチングし、厚み 50 μm のダイアフラム構造を形成する。
- ③ Si 基板表面に Nafion 分散液をスピコート、乾燥し、厚み 20μm のイオン交換薄膜を成膜する。
- ④ Al 膜をマスクとし、イオン交換膜を酸素プラズマでカンチレバー形状にエッチングする。
- ⑤ Si 基板のダイアフラム部を裏面からエッチングし、Si 基板を貫通させる。
- ⑥ イオン交換薄膜に無電解めっきを施し、金電極を形成する。その後、イオン交換を行いカウンターイオンを所望のイオンに置き換える。今回、空气中駆動 IPMC を作製するため、イオン液体の一種である BMIBF<sub>4</sub>（図 1 参照）水溶液中で IPMC のイオン交換を行った。

### (3) マイクロカンチレバー型 IPMC の駆動評価

作製したマイクロカンチレバー型 IPMC の駆動評価を行った。空气中で IPMC に振幅 4.0V、周波数 100mHz の矩形波電圧を印加し、長さ 5mm のカンチレバーの先端から 1mm の箇所の変位をレーザ変位計で測定した。

印加電圧、屈曲変位、駆動電流の時間変化を図 40 に示す。IPMC の動作が確認でき、その最大変位量は 170μm であった。

今後はさらなる小型化と変位量及び発生力の向上を進めると共に、マイクロ可変焦点レンズを始めとする応用システムへの展開を図っていきたい。

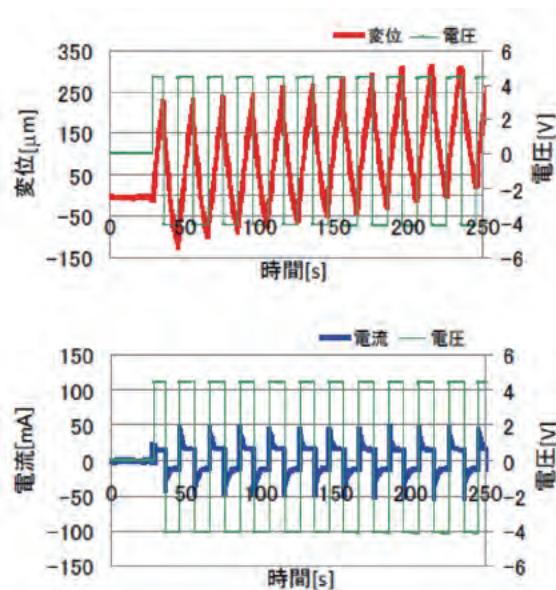


図 40 マイクロカンチレバー型 IPMC への印加電圧、屈曲変位、駆動電流の時間変化

## 4. 結言

### 4.1 研究開発のまとめ

我々がこれまで培った高分子アクチュエータ技術と微細加工技術を融合し、安全で高性能な医療・福祉用高分子マイクロマシンを開発することを目的とした。

まず、マイクロマシン駆動装置としての高分子アクチュエータ（イオン導電性高分子アクチュエータ、電子導電性高分子アクチュエータ、誘電エラストマアクチュエータ）の発生力向上や動作環境の改善などを図った。その後、高分子アクチュエータに関する要素技術及び半導体微細加工技術をベースに医療用高分子マイクロマシン（マイクロ能動カテーテル、マイクロニードルアレイ、可変焦点レンズとそのマイクロ化）への応用展開を進めた。

- (1) イオン導電性高分子アクチュエータ（IPMC）にイオン液体を含有させることにより、空气中駆動を実現した。また、イオン導電性高分子としてFlemionを用いたIPMCにイオン液体を含有させることで、これまでのNafionを用いたIPMCに比べて発生力を数倍に向上できた。
- (2) 電子導電性高分子アクチュエータのマイクロマシンへの応用を図るため、各種導電性薄膜上にPPyを重合し伸縮特性を評価した。高伸縮率のPPyを作製するにはシート抵抗が低い導電性薄膜を使用すればよいことが分かった。

- (3) 空气中駆動PPyの実現を目指し、イオン液体をゲル化したゲル電解質を駆動電解質に用いた。PPyの空气中駆動が確認できると共に、NaClゲルを用いた場合より連続駆動時の駆動回数を向上できた。
- (4) 導電剤としてカーボンナノチューブをPDMS中に分散させた導電ゲルを誘電エラストマーアクチュエータの柔軟電極に用いることにより、従来当研究室で導電性炭素粉末（カーボンブラック）を導電剤に用いて作製した場合より伸縮率を向上でき、伸縮率120%を達成した。
- (5) シリコンチューブ表面に導電性高分子アクチュエータの一種であるPPyを形成し、PPyの伸縮によりチューブを屈曲させるマイクロ能動カテーテルを考案した。シリコンチューブ（外径1mm, 内径0.5mm）表面にポリチオフェン系導電性高分子塗料を塗布し、その上にPPyを重合して能動カテーテルを作製したところ、NaCl水溶液中でチューブの屈曲動作が確認できた。
- (6) 経皮薬物送達用のマイクロニードルアレイ作製のマスター（鋳型）を、Si基板のダイシングとKOHによる異方性エッチングとの組み合わせによる簡易プロセスで作製し、高さ約120 $\mu$ mのSiマイクロニードルアレイを形成できた。
- (7) IPMCをアクチュエータとする液体レンズ型可変焦点レンズのマイクロ化を目指し、IPMCのマイクロ化技術の開発を行った。Nafion分散液を用いたイオン導電性高分子の薄膜化技術とフォトリソグラフィを用いた微細加工技術との組み合わせによりカンチレバー型マイクロIPMC（6 $\times$ 2mm）を作製し、その動作を確認した。

#### 4.2 今後の課題

- (1) 用途に応じた仕様を満足できるよう、高分子アクチュエータの性能をさらに向上する。
- (2) 高分子アクチュエータと他材料や他部品との組み合わせ、複合化、集積化技術を向上する。

#### 参考文献

- [1] Proceedings of the 4th Int. Conf. Solid State Sensors and Actuators (Transducers 2007), IEEE (2007).
- [2] 長田義仁 編著代表, “ソフトアクチュエータ開発の最前線～人工筋肉の実現をめざして～”, エヌ・ティー・エス (2004).
- [3] T. Yamaue, H. Mukai, K. Asaka, and M. Doi, “Electrostress Diffusion Coupling Model for Polyelectrolyte Gels”, *Macromolecules*, **38**, 1349-1356 (2005).
- [4] S. Hirono, S. Umemura, M. Tomita, and R. Kaneko, "Superhard conductive carbon nanocrystallite films", *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 425 (2002).
- [5] Wen Lu, et al. "Use of Ionic Liquids for  $\pi$ -Conjugated Polymer Electrochemical Devices", *Science*, 297, 983-987 (2002).
- [6] 大和健太郎, “導電性高分子アクチュエータの多孔質化とイオン液体を用いた駆動安定化に関する研究”, 九州工業大学博士学位論文 (2009).
- [7] “有機電解質オリゴマー -ゲル化剤 -”, <<http://www.kanto.co.jp/siyaku/sozai.html>>.
- [8] Y. Muryari, et al., “Development of hydraulic suction type active catheter using super elastic alloy tube”, *Proc. 20th Sensor Symposium*, 57-60 (2003).
- [9] 芳賀洋一, 江刺正喜, “形状記憶合金コイルを用いた細径能動カテーテル”, *電気学会論文誌*, **E-120**, 11, 509-514 (2000).
- [10] 金子卓, 川原伸章, "積層型圧電アクチュエータおよび可変焦点レンズ装置", 特開 2000-77736.
- [11] 竹本禎広, 加藤義明, 前田史貞, "エレクトロウエッチング装置, 可変焦点レンズ, 光ピックアップ装置, 光記録再生装置, 液滴操作装置, 光学素子, ズームレンズ, 撮像装置, 光変調装置, 表示装置, ストロボ装置及びエレクトロウエッチング装置の駆動方法", 特開 2010-107908.

#### 研究成果の発表状況

##### 1. 原著論文

- K. Kikuchi and S. Tsuchitani, "Nafion-based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature ", *Journal of Applied Physics*, **106**, 053519 (2009).
- C. Koshimizu, T. Ohta, T. Matsudo, S. Tsuchitani, and M. Ito, " Low-coherence interferometry-based non-contact temperature monitoring of a silicon wafer and chamber parts during plasma etching ", *Applied Physics Express*, **3**, 5, 056201 (2010).
- K. Kikuchi, T. Sakamoto, S. Tsuchitani, and K. Asaka, "Comparative study of bending characteristics of ionic polymer actuators containing ionic liquids for modeling actuation", *Journal of Applied Physics*, **109**, 073505 (2011).

## 2. 著書

- ・長田義仁, 田口隆久監修, "未来を動かすソフトアクチュエータ —高分子・生体材料を中心とした研究開発—", 第5章 イオン導電性高分子アクチュエータ担当 (菊地邦友, 安積欣志, 土谷茂樹), シーエムシー出版 (2010).

## 3. 国際会議論文

- ・ K. Kikuchi, M. Miwa and S. Tsuchitani, " Operation Characteristics of Ionic Polymer-Metal Composite using Ionic Liquids", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.1134 (Polymer-Based Smart Materials-Processes, Properties and Application), 1134-BB03-06 (2009).
- ・ Tsuchitani, K. Chikatani and K. Kikuchi, Bilayer Microactuator of Two Kinds of Polypyrroles Doped with Different Dopants, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.1134 (Polymer-Based Smart Materials-Processes, Properties and Application), 1134- BB03-11 (2009).
- ・ T. Yokota, K. Maeda, K. Kikuchi, and S. Tsuchitani, " Development of an Active Micro Catheter Using a Polymer Actuator", *Proc. ICROS-SICE International Joint Conference 2009*, 4B08-1 (2009).
- ・ K. Kikuchi and S. Tsuchitani, " Effects of Environmental Humidity on Electrical Properties of Ionic Polymer-Metal Composite with Ionic Liquid", *Proc. ICROS-SICE International Joint Conference 2009*, 4B08-3 (2009).
- ・ I. Shimizu, K. Kikuchi and S. Tsuchitani, *Proc. ICROS-SICE International Joint Conference 2009*, 4B08-4 (2009).
- ・ S. Tsuchitani, M. Tanaka and M. Bando, " Evaluation of dynamic properties of thin lubricant films for HDD using a tapping mode atomic force microscope", *Proc. 5th Int. Colloquium MICRO-TRIBOLOGY 2009*, 19-20 (2009).
- ・ S. Tsuchitani, K. Kikuchi, D. Hiraoka, and I. Shimizu, "Ionic Conductive Polymer Actuators Fabricated using MEMS Technology", *Proc. 4th Conference on Artificial Muscle* (2009).
- ・ K. Kikuchi, S. Tsuchitani and I. Shimizu, "Fabrication of a Planer-type Ionic Polymer Actuator Fabricated with MEMS Technology", *Proc. 2010 MRS Fall Meeting*, HH4.11 (2010).
- ・ M. Okamoto, K. Kikuchi, S. Tsuchitani, "Evaluation of

Operating Characteristics of Flemion-Based IPMC with Ionic Liquids Operated in Water", *Proc. 2010 IEEE/SICE International Symposium on System Integration*, 272-276 (2010).

- ・ I. Shimizu, K. Kikuchi, S. Tsuchitani, "Fabrication of Ionic Polymer-Metal Actuator of Microcantilever Type", *Proc. 2010 IEEE/SICE International Symposium on System Integration*, 277-281 (2010).
- ・ Y. Kinoshita, S. Tsuchitani, K. Kikuchi, " Development of Flexible Rubber Electrode for Dielectric Elastomer Actuator", *Proc. 2010 IEEE/SICE International Symposium on System Integration*, 282-286 (2010).
- ・ M. Okamoto, S. Tsuchitani, K. Kikuchi, "Electromechanical properties of Flemion®-based ionic polymer actuators ion-exchanged with ionic liquids", *Abs. 1st Int. Conf. Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles* (EuroEAP 2011) (2011).
- ・ K. Kikuchi, S. Tsuchitani, I. Shimizu, "Formation of a patterned electrode for ion conductive polymer actuator using a plasma treatment method as a MEMS technology ", *Abs. 1st Int. Conf. Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles* (EuroEAP 2011) (2011).

## 本研究に関連した外部資金の獲得状況

- ・ 土谷茂樹, "電子導電性高分子アクチュエータを用いた能動カテーテルの開発", 科学研究費補助金【基礎研究(C)】(2009-2011年度).
- ・ 菊地邦友, "イオン導電性高分子アクチュエータを用いたマイクロマシンに関する研究", 科学研究費補助金【特別研究員奨励費】(2009年度).
- ・ 菊地邦友, "イオン導電性高分子アクチュエータを用いた異分野融合型マイクロデバイスの基礎の確立", 科学研究費補助金【研究活動スタート支援】(2010-2011年度).