

導電性高分子からなる微小立体構造物の光造形

山田勝実^{*1} 高梨令^{*2} 曽根順治^{*3}

Photo-fabrication of Three-dimensional Microstructures with Conducting Polymers

Katsumi Yamada^{*1} Rei Takanashi^{*2} Junji Sone^{*3}

An aqueous solution containing photo-induced electron transfer system is prepared to obtain polypyrrole by multi-photon sensitized polymerization. Polypyrrole three-dimensional (3D) microstructures can be constructed by moving the focal point of femtosecond laser in the X-Y and Z directions. With a newly developed photo-fabrication system, the 3D shapes on the display made from computer graphics and optical scanner could be reproduced as the 3D objects of polypyrrole inside the polymer sheet.

1. はじめに

ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどの導電性高分子は、単なる電気の流れる高分子としてだけでなく、電気や光などのエネルギーの刺激により能動的に諸物性を変化させることができ、記録・表示、光通信、ロボット、化学工業、医療等の多くの分野で期待されている材料である¹⁻⁶⁾。我々は、記録・表示分野への応用を考え、導電性高分子の光誘起エレクトロクロミズムによる二次元画像の形成について検討を行ってきた⁷⁾。ピロールやアニリンは、化学または電気化学的に酸化重合され、青緑色の高分子およびその薄膜を形成することができる。このようなモノマー酸化や高分子形成は、光化学的に行うことも可能である。光増感分子のトリスピリジルルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)と電子受容分子のメチルビオローゲン間の光誘起電子移動反応によって生じる酸化力により、ポリピロールやポリアニリンを得ることができる。この光増感重合反応は、光が入射される領域や時間内でのみ起こるため、所望の形状や光学濃度が必要な画像形成にとって大変都合が良い。この方法により、数ミクロン程度の解像度で平面パターンを再現性よく得ることができ、情報の記録・表示に用いることも可能である。

近年、フェムト秒レーザーを利用した多光子光

造形の研究が盛んになっている⁸⁻¹⁰⁾。光造形とは、コンピュータ上でデザインされた立体構造のデータを光硬化性樹脂の立体物として再現する技術であり、工業製品の形状デザインの試作や検討に用いられている。多光子光造形では、一度に二つ以上の光子を吸収して起こる多光子吸収反応の利用により、反応領域を光学系の回折限界より小さく且つ立体的に制限することが可能となり、ミクロ・ナノサイズの微細な立体構造を得ることができる。我々は、光造形で微小で且つ立体の形状を再現することは、高密度・大容量で画像情報を記録・表示することそのものと考え、無色透明な光硬化性樹脂の光造形に換わり、エレクトロクロミック特性を有する導電性高分子の光造形に着目した。

そこで、導電性高分子の光増感重合により微小な立体構造を得るために、制御ソフトを含めた新たな光造形装置システムを開発した。本報では、そのシステムを用いた実験条件と結果の詳細について述べる。

2. 実験

2-1 試薬：1 mM のトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム錯体塩化物 6 水和物($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)アルドリッチ製、1 mM のメチルビオローゲン (MV^{2+}) 東京化成製、0.22 M のピロール和光純薬製、0.1 M のテトラ

*1 東京工芸大学工学部ナノ化学科准教授 E-mail:kyamada@nano.t-kougei.ac.jp

*2 東京工芸大学芸術学部デザイン学科ヒューマンプロダクトコース講師 E-mail:takanashi@dsn.t-kougei.ac.jp

*3 東京工芸大学工学部コンピュータ応用学科准教授 E-mail:sone@cs.t-kougei.ac.jp

フルオロほう酸リチウム (LiBF₄) 東京化成製を、それぞれ光増感分子、電子受容分子、電子供与分子兼モノマー、支持電解質として純水に溶かし、重合液にした。析出基盤として、Nafion イオン交換シート (厚み: 0.15 mm) を縦横約 1 cm 角に切り出して用いた。

2-2 露光セル: 下部ガラス板、モノマーを含まない重合液に 30 分以上浸した Nafion シート、0.5mm 厚シリコンオーリングの順で重ね、オーリング内側にモノマーを含んだ重合液を 50 μ L 滴下し、上部ガラス板でカバーした後、手製の金属ケース内に固定化した。(図 1)

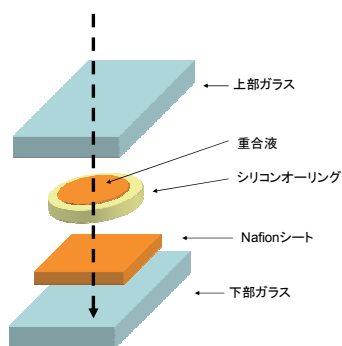


図 1 露光用セルの模式図

2-3 光造形装置: ダイオード励起固体レーザー Millennium Pro (スペクトラフィジックス製)、モードロックチタンサファイヤレーザー Tsunami (スペクトラフィジックス製)、ピエゾ XYZ 軸ステージと集光光学系を組み込んだ専用設計の光造形装置 (フォトサイエンス製: MPF-130) を用いた。各装置の配置図を図 2 に示した。試料に入射するレーザー光の条件は、波長は 800 nm、パルス幅は 150 fs、繰り返し周波数は 80 MHz、最終出力は対物レンズ下で最大 130 mW である。NA0.8 の対物レンズにより、レーザースポットの大きさは回折限界の 1.22 μ m まで絞られる。この焦点は、対物レンズの移動ではなく、析出基盤と露光セルが固定されているステージの移動 (XYZ 方向に各 50 μ m) によって、任意の位置を露光する。

2-4 制御ソフト: 露光セルが固定化された XYZ ピエゾステージの制御は移動量および移動速度を、レーザー光のシャッター開閉、アッテネーターによる

入射光強度の制御とともに、10 nm 精度で露光条件を設定できる専用ソフト (ランタイムインストルメント製: MPF Ver2.1.0) で行った。

2-5 実行データ生成ソフト: 再現したい立体構造を得るために、ピエゾステージ移動の実行データを作成するが、コンピュータ上の立体データ (STL: Stereolithography) を輪切り状に分割し、XYZ 軸の座標データや露光条件を設定できる市販のソフト (アウトストラダ製: AE-2000, E-Darts) を本装置用に改良して行った。

2-6 立体構造の評価: 透過平面像はオリンパス製システム生物顕微鏡 BX-60、立体像はオリンパス製共焦点レーザー走査型顕微鏡 FV1000-D により観察した。光造形を行った後、Nafion シート内に取り込まれたルテニウム錯体は青色励起で発光し、シート内に形成したポリピロロールは陰となるので、立体構造を認識できる。

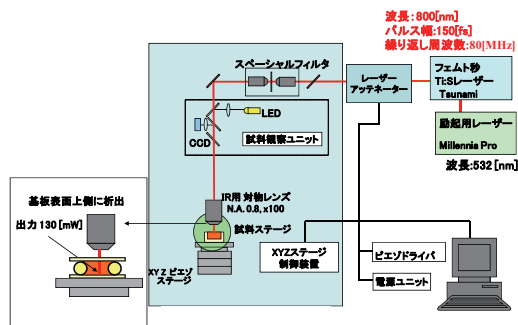


図 2 光造形装置の配置図

3. 結果と考察

本系によるフェムト秒パルス状近赤外光の照射により、ルテニウム錯体の二光子吸収が起こり、ガラス基板に 100~200 nm 膜厚の高分子薄膜を塗布した析出基盤を用いることで、図 3 のような光学系の回折限界 (1.22 μ m) を超えたポリピロロールの微細平面パターン (最小 780 nm 線幅) が得られることは報告した¹¹⁾。このような細線パターンの解像度は、重合条件の最適化、液浸の高 NA 対物レンズの使用で、100 nm 程度までさらに高くできるであろう。しかしながら、平面パターンを得ている状態では、多光子吸収反応の高さ方向の位置選択性を生か

しているとはいえない。そこで、Z軸方向の焦点位置の移動の条件について検討した。立体構造を得るために、線状のポリピロールを積み重ねる方法で、光造形を行った。図4はガラス板上にNafion薄膜

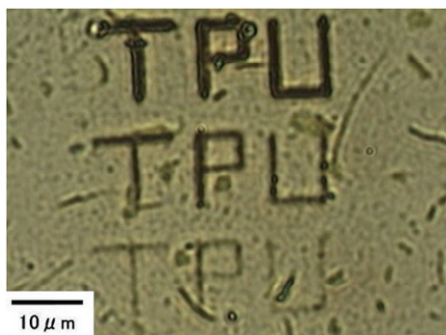


図3 高分子薄膜上に得られたポリピロールの平面パターンの光学顕微鏡観察により得られた写真

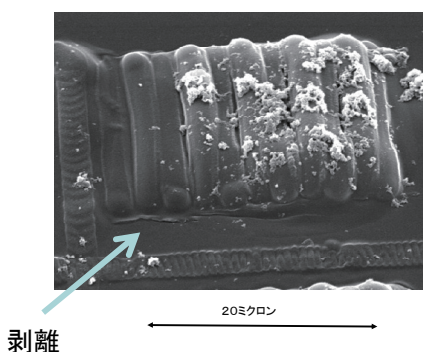


図4 Nafion薄膜上へ線状のポリピロールを同じ方向に3段積み重ねたものの走査型電子顕微鏡観察により得られた写真

を塗布し析出基盤とし、ポリピロール線状パターンを同じ方向で三段積み重ねた結果を示した電子顕微鏡写真である。線状パターンの真上にパターンを積み重ねたが、結果は横にずれが生じている。深刻な問題は、塗布したNafion薄膜が剥離していることである。恐らく、水中で析出したポリピロールが、乾燥時に大きく収縮し下地のNafion薄膜を引っ張っているのであろう。何度か同条件の実験を繰り返したが、結果は同じであった。積み重ねの回数が多くなり剥離がさらに大きくなれば、析出物がNafion

薄膜とともに基盤から脱落するに違いない。表面に何も塗布しないガラス板上ではもともと析出が起こりにくく、他の高分子薄膜をスピナーコート等の方法で塗布してみたが、剥離の問題を克服することはできなかった。

Nafion薄膜は、光照射により生じるポリピロール鎖とのスタッキングや静電的相互作用を利用して、基盤への接着力を増大させる目的で用いている。上述の実験は、Nafion薄膜表面上にレーザー焦点を置き、表面上にポリピロールを析出させているが、Nafion膜内部への析出も可能と考えた。本実験では、Nafion薄膜は市販の溶液から塗布しているため膜厚の調節が可能で、10 μm程度の比較的厚い膜を得ることができた。そこで、レーザー焦点をこのNafion厚膜の内部に置き、照射を行った。(図5) その結果、表面よりも少ない露光量でポリピロールの析出が起こり、パターン形成を行うことができた。このことは、モノマーがNafion膜内部にも十分に且つ連続的に供給されたことを示している。しかしながら、Nafionを厚く塗布すると、Nafion自体の伸縮によってガラス基盤からの剥離が起こりやすくなった。

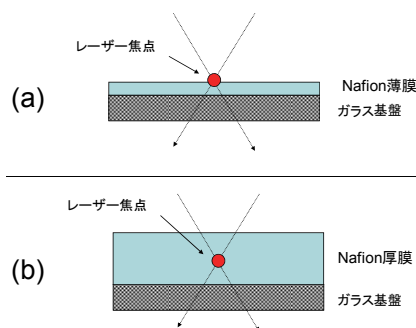


図5 レーザー光焦点の位置の違いの説明、Nafion膜表面(a)と膜の内部(b)

以上の実験結果からNafionシートを析出基盤に用いる方法を思い立った。ここで用いたNafionシートは、主に燃料電池用として市販されており、厚みが150 μmと析出基盤として平面性を維持するのに十分な強度を有している。透明な高分子シートをポリピロールの一光子吸収光重合の析出基盤として用いた例は嘗てあるが¹²⁾、水平および斜め方向へ

の張り出し（オーバーハング）がある複雑な立体形状のポリピロールを得るため、多光子光造形の析出基盤として Nafion シートを用いた例は初めてである。

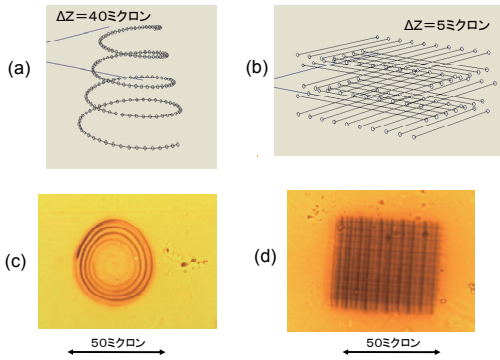


図 6 線状立体パターンのデザインを表した焦点位置移動の軌跡 (a,b) と光造形後の Nafion シートの光学顕微鏡観察により得られた写真 (c,d)

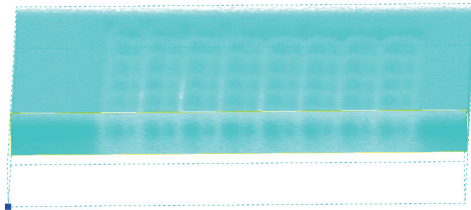


図 7 光造形後の Nafion シートの蛍光共焦点顕微鏡観察により得られた立体画像（ウッドパイル）

まず、線状の立体パターンの形成を試みた。図 6 はデザインと露光後に得られたパターンの光学顕微鏡写真である。入射光強度は、11 mW で、焦点の移動速度は $2.5 \mu\text{m/s}$ である。スパイラルでは、線幅約 $1 \mu\text{m}$ で、高さが $40 \mu\text{m}$ のパターンが、各層で積層方向を変えたウッドパイルでは、5 段で高さが合わせて $20 \mu\text{m}$ のパターンが形成された。後者を蛍光共焦点顕微鏡で観察した結果を図 7 に示した。Nafion シートに取り込まれたルテニウム錯体は青色励起光で発光し、形成したポリピロールは発光しないので、得られた立体画像を反転させ、構造を確認した。反転画像の明るい部分は立体的な構造を有しており、Nafion シート内部へのポリピロールの光造形を確認した。

次により複雑な形状を再現すべく、立体構造をデザインした。デザインにあたっては、面の推移で視覚的に立体感が感じられるような形状になるように留意し、また上から見たとき面の構成がわかりやすくなるように面の母線方向で線状データに変換することとした。ねじれを持たせた形状のため各々の線データは途中で高さ方向の上下関係が入れ替わることになるが、ポリピロールには入射光（波長 800 nm）に強い吸収があるため、一度析出させた部分の真下には、減光が起こり光重合できない。このため、立体構造を構築する露光の順序に矛盾が生じないように線データを分割し、実行データとした。

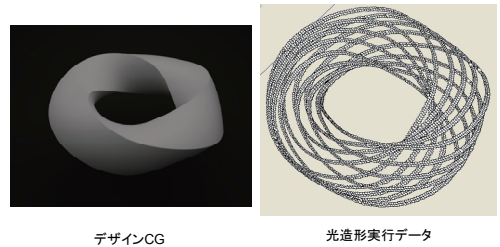


図 8 デザイン画の CG と光造形実行データの軌跡を立体表示したもの（メビウス）

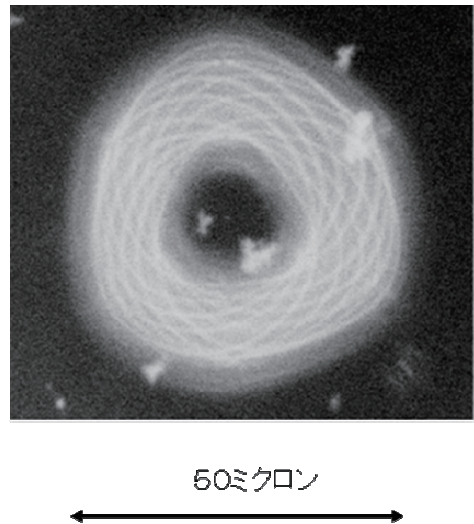
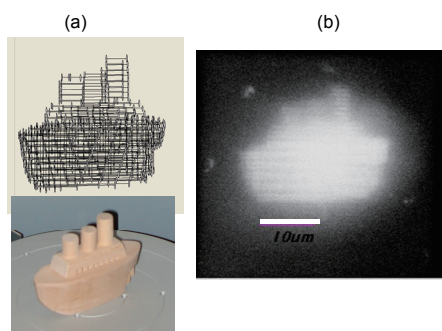


図 9 光造形後の Nafion シートの蛍光共焦点顕微鏡観察により得られた写真

図8は、メビウスの輪状の立体パターンを線で作る場合のデザインである。露光条件はスパイラルやウッドパイルと全く同じに設定した。実験結果の蛍光共焦点顕微鏡写真を図9に示す。真上から観察した状態であるが、奥行き感が感じられ、光造形に成功した。

さいごに、簡単な立体造形物を、三次元スキャナーを用いて STL データ化し、光造形実行データを作成したので、その造形結果を図10に示した。対象物は木製の船のおもちゃである。実行データを立



3Dスキャナーを用いた造形

図10 3Dスキャナーによりフネ模型のSTLデータを生成し、さらに光造形実行データ化したものの立体表示および実物の写真 (a)、光造形後の Nafion シートの蛍光共焦点顕微鏡観察により得られた写真 (b)

体表示したものと光造形後の蛍光共焦点顕微鏡写真を並べてみた。一層 $1\mu\text{m}$ ずつの間隔で23段階積み重ねを行い、デザインと同様な形状を得ることができた。

ここで行った実験は、あくまでも基礎的なデモンストレーションといえる。より複雑な導電性高分子の微小立体構造物の構築には、いくつかの課題が残されている。その一つとして、実際に透明高分子膜内へ構築された立体構造を観察および計測する手段を確立する必要がある。得られた立体構造をより詳しく評価することで、レーザー焦点の移動等の露光条件を検討できることだろう。

4. 結論

フェムト秒レーザーによるピロールの光増感重合において、微小立体構造を得るための立体的析

出基盤として Nafion シートを用いることで、回折限界を超えた解像度で光造形を行うことが可能となった。より複雑な立体構造の構築には課題は残っているが、コンピュータグラフィックスや科学計算でデザインされた立体構造を、従来とは異なり導電性高分子を用いて再現できるようになり、材料の選択の幅を広げることになった。このような導電性高分子の微小立体構造物の構築により、今後、ホログラフィックメモリー、三次元電子回路、能動型フォトリソグラフィック結晶、分子アキュエーター、マイクロナリアクター等への展開が期待される。

5. 謝辞

蛍光共焦点顕微鏡での試料観察に関してご協力いただいたオリンパス株式会社に感謝いたします。この研究は、平成18年度工芸共同研究助成費（東京工芸大学）によりサポートされたものである。

6. 参考文献

- 1) N. Kobayashi, K. Yamada and R. Hirohashi; Effect of Anion Species on Electrochemical Behavior of Poly(aniline)s Electropolymerized in Dichloroethane Solution, *Electrochimica Acta*, 37 [11] pp.2101~2102 (1992)
- 2) 山田勝実、赤藤昌彦、手島健次郎、小林範久、池田幸治、廣橋 亮; トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム錯体/メチルピオロゲン系を用いたポリアニリンの光酸化、*日本写真学会誌*, 57, pp.445-450 (1994).
- 3) K. Yamada, K. Teshima, N. Kobayashi and Ryo Hirohashi; Electropolymerization of Aniline Derivatives in Non-aqueous Solution without Proton Donor, *J. Electroanal. Chem.*, 393 pp.71~79 (1995).
- 4) K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi and R. Hirohashi; Effect of Electropolymerization Temperature on Structural, Morphological and Conductive Properties of Poly(aniline) Deposits Prepared in 1,2-Dichloroethane without a Proton Donor, *J. Electroanal. Chem.*, 426 pp.97~102 (1997).
- 5) K. Yamada, H. Koizumi, K. Ikeda and Y. Ohkatsu, "Direct Electron Communication

- Between the Redox Center of Glucose Oxidase and Electrode via Conductive Polypyrrole Matrix", Chem. Lett., pp.201-202 (1997).
- 6) K. Yamada, Y. Kume and H. Tabe, "A solid-state electrochemical device using poly(pyrrole) as micro-actuator", J.J.A.P., 37, pp.5798-5799 (1998).
- 7) K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi and R. Hirohashi; Photopolymerization of Aniline with A Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium complex-Methylviologen Polymer Bilayer Electrode System, Chem. Commun., pp.829~830 (1996).
- 8) B. H. Cumpston, et.al, Two-photon Polymerization Initiators for Three-dimensional Optical Data Storage and Microfabrication, Nature, 398 pp.51~54 (1999).
- 9) S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka and K. Takada; Finer Features for Functional Microdevices, Nature, 412 pp.697~698 (2001).
- 10) L. Li and J. Fourkas; Multiphoton Polymerization, Materialstoday, 10 [6] pp.30~37 (2007).
- 11) K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Chen, J. Sone and S. Urabe; Multiphoton-sensitized Polymerization of Pyrrole, Chem. Lett., 35 [8] pp.908~909 (2006).
- 12) H. Segawa, T. Shimidzu and K. Honda; A Novel Photo-sensitized Polymerization of Pyrrole, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp.132~133 (1989).