



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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
Author(s)	菊地, 竜也; 上田, 晋吾; 上田, 幹人 他
Citation	表面技術, 60(5), 335-341
Issue Date	2009-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40016
Type	journal article
File Information	kikuchi_JSFSJ60.pdf



【論文題目】

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

(Fabrication of Three-dimensional Micro-actuators with Polypyrrole / Gold Bi-layer Structure)

【著者名】

菊地 竜也[※]、上田 晋 吾[※]、上田 幹 人[※]、坂入 正 敏[※]、高橋 英 明[※]
[※] (Tatsuya KIKUCHI[※], Shingo UEDA[※], Mikito UEDA[※], Masatoshi SAKAIRI[※], and Hideaki TAKAHASHI^{※※})

【研究機関名】

※北海道大学大学院工学研究科 〒060-8628 北海道札幌市
北区北 13 条西 8 丁目

(Graduate School of Eng., Hokkaido Univ., N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628)

※※旭川工業高等専門学校 〒071-8142 北海道旭川市春光
台 2 条 2 丁目

(Asahikawa National College of Technology, Shunkohdai2-2, Asahikawa, Hokkaido, 071-8142)

Abstract

Three-dimensional micro-actuators, consisting of a polypyrrole (PPy)/Au bi-layer, were fabricated by Al anodizing, laser irradiation, and electrochemical techniques. Aluminum specimens covered with porous type oxide films were irradiated with a pulsed Nd-YAG laser to locally remove the oxide films, and then an Au layer and a PPy layer were deposited at the area where the film had been removed. Finally, the specimens were immersed in a NaOH solution after connecting with/without a Pt plate to separate PPy/Au actuators from the Al substrate and anodic oxide film.

The PPy layer didn't lose its electro-conductivity when the specimen was immersed in NaOH solution after connecting with a Pt plate, while the conductivity was lost after immersion of the specimen alone. The immersion with Pt connecting suppressed the reduction of PPy, and enabled the fabrication of PPy/Au actuators.

Three-dimensional PPy/Au bi-layer micro-actuators were successfully fabricated using column Al specimens, and much flexible than PPy/Au/resin three-layer actuators reported in a previous paper.

キーワード

Micro-actuator, Polypyrrole, Aluminum, Anodizing, Laser Irradiation

1. 緒言

近年、導電性高分子を用いたアクチュエーターの作製に関する研究開発が活発に行われている^{1)~8)}。導電性高分子アクチュエーターは、ポリピロール（以下 PPy と呼ぶ）、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどの導電性高分子と金属電極からなり、これを電解質水溶液中に浸漬してアノードおよびカソード分極を行うと、カチオンあるいはアニオンが導電性高分子層中にドーピング・脱ドーピングするが、これに伴って導電性高分子層の体積が膨張・収縮する^{9)、10)}。この体積変化を利用し、導電性高分子／金属電極を屈曲させることにより、アクチュエーターの機構を実現している。最近では、イオン性液体と導電性高分子とのサンドイッチ構造を用いることにより、空气中で利用可能なアクチュエーターも試作されている^{11)、12)}。

従来、微細な導電性高分子アクチュエーターを作製する方法として、フォトリソグラフィーを利用した微細加工法が用いられてきたが、フォトリソグラフィーは複雑な立体形状を有する微細構造体の作製には適さない。このような観点から、著者らは、レーザー照射と電気化学的手法を用いた微細構造体作製法の開発を試みてきた^{13)~16)}。この方法は、アノード酸化皮膜を化成した Al 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、電気めっき、無電解めっき、電着塗装および電解重合などの電気化学的手法を用いてレーザー照射部のみに金属や有機物を局部析出させる方法である。本手法は、アルミニウムの表面に均一な厚さを有するアノード酸化皮膜を容易に形成し、パターンニングを行うことができる点に大きな特徴を有する。

著者らはこれまでの研究において、レーザー照射部に Au めっきおよびアクリル樹脂の電着塗装を行ったのち、Al 素地およびアノード酸化皮膜を溶解除去し、その後 PPy を Au めっき層裏面に析出させることにより、PPy／Au／アクリル樹

脂の3層からなるマイクロアクチュエーターが作製できることを報告した^{17)、18)}。アクリル樹脂層は、金属電極の片面にのみ PPy を析出させるための「絶縁層」として必要なものであるが、その存在はアクチュエーターの動作距離および速度を制限すると考えられる。すなわち、アクリル樹脂の無い、PPy/金属電極の2層からなるアクチュエーターを作製できれば、動作速度が速く、駆動力の大きなアクチュエーターとして利用できるものと予想される。

本研究においては、アノード酸化、レーザー照射、Au めっきおよび PPy 析出により、局部 PPy/Au 析出層を形成したのち、Al 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、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を試みた。著者らは従来の研究において、Al 素地およびアノード酸化皮膜を溶解除去するために試料を高濃度の NaOH 水溶液中に浸漬すると、PPy が導電性を失い、このプロセスを断念した経緯を持つ¹⁷⁾。そこで本研究においては、PPy の導電性喪失の原因と導電性を失わない方法を探るとともに、2層構造マイクロアクチュエーターの新規作製プロセスの確立を目的とした。

2. 実験方法

2. 1 試料の前処理

試料には Al 板（純度 99.99 wt%、20 mm×18 mm×0.4 mm、枝付き、日本軽金属）および Al 管（純度 99.5 wt%、外径 2.0 mm、内径 1.6 mm、長さ 35 mm、ニラコ）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 30 min 行い、厚さ 9 μm のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した（図 1 a）。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 15 min 浸漬することにより、封孔処理を施した。

2. 2 PPy/Au からなる 2 層構造体の作製

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（図 1 b）。レーザー照射装置の模式図は前報を参照されたい¹⁹⁾。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、直線状に照射した。レンズと試料との間の距離 $L = 60.5$ mm、レーザーパワー $P = 10.0$ mW、レーザー走査速度 $v = 200$ $\mu\text{m/s}$ の条件でレーザー照射を行い、11 mm×0.21 mm の面積を有する皮膜除去部を形

成した。

レーザー照射ののち、 $E_c = -0.7 \sim -1.1 \text{ V}$ (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 $5 \mu\text{m}$ の Au を析出させた (図 1 c)。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 上に厚さ $4 \mu\text{m}$ の PPy を析出させた (図 1 d)。

PPy 析出ののち、以下の 2 つの方法により Al 素地およびアノード酸化皮膜を溶解除去し、PPy/Au からなる 2 層構造体を分離した (図 1 e)。

- i) 化学溶解法：上述の PPy/Au 析出試料を 3M NaOH 水溶液中 (室温) に自然浸漬した。
- ii) 電気化学溶解法：上述の PPy/Au 析出試料を、Cu 線を介して Pt 板 (面積 111 cm^2) と接続し、試料および Pt 板を 3M NaOH 水溶液中 (室温) に浸漬した。

2. 3 化学的および電気化学的溶解過程の模擬実験

両者の溶解法における Al 試料の溶解挙動を検討するため、電解研磨した Al 板を 3M NaOH 水溶液中に a) 自然浸漬した場合と、b) Pt 板に接続して浸漬した場合の、試料の電位 (E) の時間 (t_i) 変化を測定した。また、上述の浸漬実験においては、試料の質量の時間変化 (ΔW vs. t_i) を測定するとともに、Pt 板接続試料の場合には、試料と Pt との間に流れる電流 (I_{gc}) を無抵抗電流計 (HM-103、北斗電工) により測定した。

2. 4 サイクリックボルタモグラムの測定

PPy/Au 析出 Al 試料および Al 素地から分離した PPy/Au-2 層構造体を 0.1 M NaDBS 水溶液中 (室温) に浸漬したのち、走査範囲 $E = 0.3 - -0.8 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)、走査速度 $v = 5 \text{ mV/s}$

の条件でサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。また、NaOH 水溶液浸漬の影響を検討するため、市販の Au 板 (99.95 wt%、厚さ 0.05 – 0.10 mm、2.0 mm×20.0 mm、ニラコ) を試料とし、これに 2.2 項と同じ条件で PPy を析出させたものの CV 測定を行った。

2. 5 3次元マイクロアクチュエーターの作製

Al 管試料にアノード酸化、レーザー照射、Au めっき、PPy 析出および電気化学溶解の連続プロセスを施すことにより、PPy/Au の 2 層からなる 3 次元マイクロアクチュエーターを試作した。なお、レーザー照射においては、3 次元 XYZ ステージ上に θ 回転ステージを組み合わせることにより、立体的なレーザー加工を施した¹⁴⁾。試作したアクチュエーターと Cu 線を銀ペーストにより接続したのち、接続部をシリコーン樹脂により被覆した。その後、試料を 0.1 M NaDBS 水溶液中 (室温) に浸漬し、 $E = 0.3 - -0.8 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ の定電位分極を行ったさいの、アクチュエーターの動作の様子をデジタルビデオカメラにより観察した。

3. 実験結果

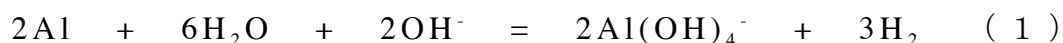
3.1 化学溶解法および電気化学溶解法による PPy/Au 層の分離挙動

アノード酸化ののち、レーザー照射、Au めっきおよび PPy 析出により PPy/Au 層を形成した Al 試料を NaOH 水溶液中に自然浸漬すると（化学溶解）、PPy/Au 層の周囲から H₂ ガス発生を伴って素地金属が溶解し始めた。時間とともにアノード酸化皮膜も溶解するため、試料全面において H₂ ガスを伴う素地金属の溶解が見られるようになった。PPy/Au 層の下に存在する Al の溶解は、周囲から中心部に向かって進行し、およそ 15～20 分の溶解時間で PPy/Au 層が素地金属より分離し、沈降した。

これに対して、白金を接続して試料を浸漬すると（電気化学溶解）、H₂ ガスの発生は主に Pt 板上で観察され、試料表面からはほとんど観察されなかった。Al の溶解は、化学溶解と同様に PPy/Au 層の周囲から進行し、PPy/Au 層が素地金属より分離する時間は 70～90 分であった。

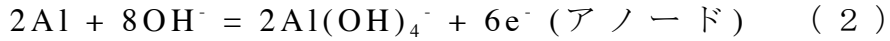
3.2 模擬実験における Al 試料の溶解挙動

図 2 は、電解研磨 Al 試料を 3 M NaOH 水溶液中に a) 自然浸漬した場合および b) Pt 板を接続して浸漬した場合における試料の電位 (E) の時間 (t_i) 変化を示している。a) の曲線においては、E は初期におよそ -2.0 V の値を示したのち、t_i とともに緩やかに上昇し、t_i が 2000 s をこえると E = -1.5 V 程度の定常値を示す。試料の目視観察より、浸漬開始直後から試料表面にガス発生が確認された。自然浸漬における NaOH 水溶液中への Al の溶解は、Al の全面腐食反応に対応し、以下の式により表される^{20, 21)}。



一方、b) の曲線においては、E の値は初期に -1.1 V を示したのち急激に低下し、その後、E = -1.2～-1.3 V の定常値を示す。

このさい、Al 試料表面からはわずかなガス発生が、また Pt 板表面からは大量のガス発生が確認された。Pt 板接続試料の浸漬においては、(1) 式に加えて以下の電気化学反応が予想される。



すなわち、Al 上では (2) 式が生起し、Pt 上では (3) 式が生起する。

図 3 は、図 2 で示した a) 自然浸漬および b) Pt 板接続浸漬における Al 試料の質量減少量 (ΔW_{Al} および $\Delta W_{\text{Al-Pt}}$) と浸漬時間 (t_i) との関係を示したものである。 ΔW_{Al} および $\Delta W_{\text{Al-Pt}}$ は、 t_i と共に直線的に増大するが、 $\Delta W_{\text{Al-Pt}}$ の増大速度は、 ΔW_{Al} のそれよりも約 2 倍大きいことがわかる。Pt 板を接続した浸漬のさいに Al-Pt 間に流れる電流 (I_{gc}) は、Pt から Al に向かって流れた。

Al-Pt ガルバニック対の形成により電気化学的に溶解する Al の質量 $\Delta W_{\text{Al-Pt, ED}}$ は、 I_{gc} と次の関係がある。

$$\Delta W_{\text{Al-Pt, ED}} = \{M_{\text{Al}} / (nF)\} \int I_{gc} dt_i \quad (4)$$

ここで M_{Al} は Al の原子量 (26.98 g/mol)、 n は Al の原子価 (3 価)、 F はファラデー定数 (96500 C/mol) である。また、化学的に、すなわち腐食反応により溶解する Al の質量 $\Delta W_{\text{Al-Pt, CD}}$ は、次の式により与えられる。

$$\Delta W_{\text{Al-Pt, CD}} = \Delta W_{\text{Al-Pt}} - \Delta W_{\text{Al-Pt, ED}} \quad (5)$$

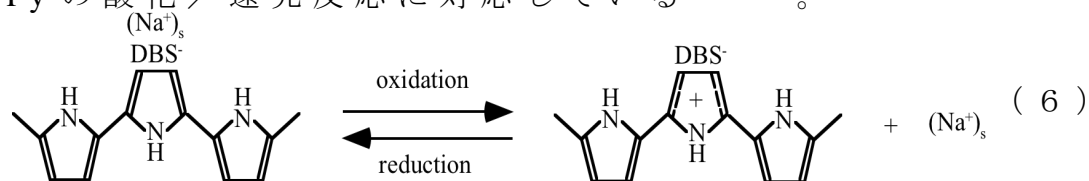
図 3 には、(4) および (5) 式を用いて求めた c) $\Delta W_{\text{Al-Pt, ED}}$ および d) $\Delta W_{\text{Al-Pt, CD}}$ と t_i との関係も示してある。図 3 より、 $\Delta W_{\text{Al-Pt, ED}}$ と $\Delta W_{\text{Al-Pt, CD}}$ の $\Delta W_{\text{Al-Pt}}$ に占める分担割合は、それぞれ 98% および 2% であることがわかる。

図 2 および図 3 の実験結果は、PPy/Au-2 層構造体を分離するさいの化学溶解法および電気化学溶解法の実験条件と厳密には等しくないが、PPy/Au-2 層構造体の表面積が Al 試料全体に比べて無視できるほど小さいこと、試料表面を覆っているアノード酸化皮膜が、PPy/Au 構造体の分離過程の初期に溶

解・除去されることを考えれば、分離過程における電位変化および溶解機構を模擬していると考えられる。すなわち、化学溶解法による分離過程においては、アノード酸化皮膜の溶解・除去ののち、試料は $E = -1.5 \sim -2 \text{ V}$ のかなり低い電位に保たれ、Al の溶解は Al の全面腐食を通して生起する。これに対し、電気化学溶解法による分離過程においては、試料の電位は、 $E = -1.2 \sim -1.3 \text{ V}$ の値に保持され、Al の溶解は主に Al のガルバニック腐食を通して生起する。

3.3 PPy/Au-2 層構造体の CV 測定

図 4 は、PPy/Au 析出 Al 試料（図 1 d）を 0.1 M NaDBS 水溶液中に浸漬して CV を測定したさいの電流密度 (i) - 電位 (E) 曲線を示している。 E を 0.3 V からカソード方向に走査すると、電流 (i) は E の低下とともにマイナス側に増大したのち、 $E = -0.6 \text{ V}$ において極小値を示すことがわかる。逆に、 $E = -0.8 \text{ V}$ からアノード方向に分極を行うと、 i は電位とともにアノード側に増大し、 $E = -0.4 \text{ V}$ において極大値を示していることがわかる。著者らのこれまでの研究によれば、この電位領域においては、アノード酸化皮膜を化成した Al 試料は、電気化学反応を引き起こさない¹³⁻¹⁶⁾。したがって、上述のアノードおよびカソード電流ピークは、(6) 式に示す PPy の酸化／還元反応に対応している^{17, 18)}。



すなわち、 $E = -0.6 \text{ V}$ においては、PPy の還元によって水溶液中の $(\text{Na}^+)_s$ がドーピングされ、 $E = -0.4 \text{ V}$ においては PPy の酸化によって $(\text{Na}^+)_s$ が脱ドーピングされる。ここで $(\text{Na}^+)_s$ は、水和したナトリウムイオンを示す。図 4 の CV を 500 サイクル測定したところ、アノードおよびカソード電流のピーク量にほとんど変化はなく、 $(\text{Na}^+)_s$ が、可逆的にドーピング／脱ドーピングされることがわかった。

図 5 は、PPy/Au 析出試料を化学溶解法により分離した PPy/Au-2 層構造体（図 1 e）の、0.1 M NaDBS 水溶液における CV 曲線である。アノードおよびカソード分極のいずれにおいても、酸化還元ピークは見られない。すなわち、化学溶解法により分離した PPy/Au-2 層構造体は導電性を失い、PPy の酸化還元が起きないことが明らかである。CV 測定時における 2 層構造体の目視観察では、いずれの E においても 2 層構造体の屈曲動作は認められず、 $(\text{Na}^+)_s$ のドーピング／脱ドーピングによる PPy の体積膨張／収縮が生じていないことが推察された。

Inganas らは、PPy 膜を強アルカリ水溶液中に浸漬すると、PPy の導電率が浸漬時間とともに減少することを報告している²²⁾。また、Kuwabata らは、PPy 膜をアルカリ水溶液中に保持すると、PPy の N-H 結合が切断され、PPy の導電性が失われることを報告している²³⁾。Xie らは、PPy 膜を長時間アルカリ水溶液中に浸漬することにより、PPy の 5 員環が開環することを見出している²⁴⁾。上述の報告から、PPy は NaOH 水溶液との反応により構造変化し、導電性を失うことが容易に理解され、図 5 は試料を NaOH 水溶液中に浸漬することにより生じた結果であると予想される。そこで、PPy を析出した Au 板を 3 M NaOH 水溶液中に種々の時間 ($t_i = 0 - 3 \text{ h}$) 自然浸漬し、その後 0.1 M NaDBS 水溶液中で CV を測定したところ、図 6 を得た。E = -0.6 V におけるカソードピークは、 $t_i = 0 \text{ h}$ の場合には $i = -7 \text{ A/m}^2$ の値を示すが、 t_i の増大とともにカソードピーク電流の値は減少し、 $t_i = 3 \text{ h}$ においては、 $i = -4 \text{ A/m}^2$ であることがわかる。同様に E = -0.4 V におけるアノードピーク電流も t_i の増大とともに減少する。すなわち、PPy 析出試料を 3 M NaOH 水溶液中に長時間浸漬することにより、PPy の導電性が徐々に失われていくことが明らかである。しかしながら、本研究において PPy/Au-2 層構造体を Al 素地から分離するために必要な NaOH 水溶液浸漬時間は 15～20 min であるので、図 5 の結果は、PPy/Au 析出試料の NaOH 水溶液

浸漬が主な原因であるとは考えにくい。

図 7 は、PPy/Au 析出試料に Pt 板を接続した電気化学溶解法により Al 素地を溶解分離し、得られた PPy/Au-2 層構造体の CV 曲線である。測定条件は、図 4, 5 および 6 と同じである。CV は、 $E = -0.6 \text{ V}$ および -0.4 V にそれぞれアノード電流ピークおよびカソード電流ピークを示す。それぞれの E において、PPy の体積膨張／収縮に伴う 2 層構造体の屈曲動作が観察された。すなわち、電気化学溶解法を用いることにより、PPy の導電性を保ったまま PPy/Au-2 層構造体を分離できることが明らかである。

図 4 と図 7 とを比べると、カソード電流曲線が両者で大きく異なることがわかる。 $E = 0.3 \text{ V}$ よりカソード側に電位を走査すると、カソード電流は、図 7 においては初期に比較的小さく保たれ、 $E = -0.4 \text{ V}$ を超えると急激に増加し、 $E = -0.6 \text{ V}$ におけるカソード電流ピークは、 -15 A/m^2 の大きな値を示すのに対し、図 4 においては、初期に比較的大きな値を示し、カソード電流ピークは、 -10 A/m^2 の比較的小さな値を示す。しかし、 $E = 0.1$ から -0.8 V 間のカソード分極中に流れる電気量を比べると、両者は、ほとんど同じ値を示すことがわかった。すなわち、電気化学的に素地金属を溶解分離すると、PPy の電気伝導性は保たれるが、 $(\text{Na}^+)_s$ のドーピングの挙動が変化することがわかる。

3.4 2 層構造 3 次元マイクロアクチュエーターの動作挙動

図 8 は、Al 管試料を用い、電気化学的溶解法を用いて作製した 3 次元マイクロアクチュエーターを、 0.1 M NaDBS 水溶液中に浸漬し、a) $E = 0.3 \text{ V}$ および b) -0.8 V の定電位分極を行ったさいの、ビデオイメージを示している。このマイクロアクチュエーターは 4 本のグリップハンドを持つマニピュレーター構造を持ち、外表面および内表面にはそれぞれ PPy 層および Au 層が露出している。マニピュレーターの電位を 0.3 V にすると（図 8 a）、PPy の酸化により PPy 中の $(\text{Na}^+)_s$ が

脱ドーピングし、PPy の体積が収縮するため、グリップは試料の外側に開くのに対し、電位を -0.8 V にすると（図 8 b）、PPy の還元によって $(\text{Na}^+)_s$ がドーピングされ、PPy の体積膨張によりグリップハンドは内側に曲がる。4 本のグリップの動作が不揃いであるが、これは PPy 層中への $(\text{Na}^+)_s$ ドーピング量の違いと考えられる。動作をそろえるためにはマニピュレーター作製における PPy 層の析出条件および電気化学的溶解条件を詳細に検討する必要がある。電位を 0.3 V に戻すと、マニピュレーターは a) の形状に戻った。前報¹³⁾において報告した PPy/Au/アクリル樹脂-3 層構造を有するマイクロマニピュレーターの動作と比較すると、グリップ先端の移動角はおよそ 30° から 90° 以上に向上していることが明らかである。したがって、樹脂層のない 2 層構造体を用いることにより、グリップ移動量の大きなアクチュエーターとしての利用が期待できる。

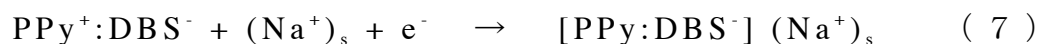
図 9 は、図 8 のマニピュレーターの先端部にリング状の構造体を加え、かご状構造体としたマイクロアクチュエーターのビデオイメージを示している。a) $E = 0.3\text{ V}$ においては、アクチュエーター側面の梁が PPy の収縮により直線状の形状になっているのに対し、b) $E = -0.8\text{ V}$ の場合には、PPy の膨張によって梁の中心部が外側方向に曲がっている様子が観察される。この屈曲動作に伴い、アクチュエーターは鉛直方向に若干収縮している。このようなアクチュエーターは、例えば水溶液中における位置センサー、マイクロスイッチ、マイクロポンプなどに応用することが可能であると考えられる。

4. 考察

4.1 化学溶解法および電気化学溶解法による PPy の構造変化

3.3 および 3.4 で述べたように、PPy/Au 析出 Al 試料の CV は PPy の酸化還元電流ピークを示す(図 4)。この Al 試料を用い、化学溶解法により分離した PPy/Au-2 層構造体の CV はピークを示さず、PPy は導電性を失う(図 5)。それに対し、Pt 板を接続して電気化学的に分離すると、二層構造体の CV は分離する前の試料のそれと同様に酸化還元電流ピークを示す(図 7)。この挙動の違いは、分離のさいに生起する反応が異なるためと考えられるが、これについて以下に考察する。

PPy/Au 析出試料を NaOH 水溶液中に浸漬し、Al 素地を化学溶解および電気化学溶解により分離したさいの、Al の溶解挙動を模式的に示したものが図 10 である。PPy/Au 析出試料表面の大部分は、浸漬前にはアノード酸化皮膜に覆われているが、アノード酸化皮膜は浸漬の初期に溶解除去されるので、図 10 には、Al 素地と PPy が表面に露出している状態が描かれている。PPy/Au 析出試料を NaOH 水溶液中に浸漬した場合(化学溶解、図 10 a)においては、Al は(1)式に従って H_2 ガスを発生しながら $Al(OH)_4^-$ として溶解する。(1)式の腐食反応は、(2)式および(3)式に示したアノード反応およびカソード反応からなる。カソード反応は、Al 表面の局部カソード部で主に起こるが、一部は PPy 上で起こると考えられる。PPy 上で H_2 ガスが発生するのは、Al 表面の局部アノード部で生成した電子が、Au 層および PPy 層を通過して PPy 層表面に到達するためである。PPy 層を通過する電子の一部は、PPy の還元反応に消費されると考えられる。



(7) 式は、(6) 式と異なって不可逆的であり、アノード分極によっても PPy の酸化および $(Na^+)_s$ の脱ドーピングは生じないと考えられる。これは、化学溶解過程において、Al 素地より電子が大量に供給されるためである。すなわち、単なる NaOH

浸漬による PPy の解重合あるいは分解によるのではなく、Al 素地から供給される電子により PPy の不可逆的還元が起こって導電性が失われると考えられる。

電気化学溶解の場合には(図 1 0 b)、Al の溶解により生じた電子の大部分は Pt 板に移動し、Pt 板上における水素ガス発生反応に消費される。図 3 から明らかなように、 $\Delta W_{\text{Al-Pt, CD}} / \Delta W_{\text{Al-Pt}} = 0.02$ であり、 $2 \Delta W_{\text{Al}} = \Delta W_{\text{Al-Pt}}$ であるので、電気化学溶解において Al 上で発生する H_2 ガス量は、化学溶解のさいの 4% にすぎない。そのため、Au 層を通して PPy に供給される電子は極めて少なく、PPy の導電性が保たれているものと考えられる。

図 3 に示したように、化学溶解における試料の電位が -1.5 V であるのに対して電気化学的溶解においては、-1.2 ~ -1.3 V であり、これが化学溶解による PPy の導電性喪失の原因であるとも考えられる。そこで、PPy に覆われた金電極を 3M NaOH 溶液中で $E = -1.9 \text{ V}$ までカソード分極したのち、CV を測定したところ、導電性の減少は測定されたが、図 5 に示すような完全な非導電性の挙動は見られなかった。

4.2 PPy/Au-2 層構造体が分離される時間

電気化学溶解における Al の溶解速度が、化学溶解における Al の溶解速度に比べて 2 倍大きいのに、PPy/Au-2 層構造体が分離される時間は、前者の方が長いのはなぜであろうか。化学溶解および電気化学溶解における PPy/Au-2 層構造体の分離の状況を観察すると、PPy/Au-2 層構造体は、Al 素地が完全に溶解し去る前に分離される。すなわち、PPy/Au 析出層の下部に存在する Al 素地の溶解速度が、分離速度を決定するものと考えられる。化学溶解においては、表面に存在するアノード酸化皮膜が短時間に溶解したのち、Al 素地金属と Au/PPy 析出層界面において Al の溶解が進行する。Al 溶解により発生する H_2 ガスの気泡が、溶液の攪拌を促進するとともに、Au/PPy 構造体に浮力、すなわち Al 素地金属から Au/PPy

構造体を分離する力を与え、化学溶解における分離作用を促進するものと考えられる。

5 . 結 論

A1 のアノード酸化、レーザー照射、Au めっき、ピロールの電解重合および A1 素地溶解の連続プロセスを用い、PPy および Au の 2 層からなる 3 次元マイクロアクチュエーターの作製を試みた結果、次の結論を得た。

(1) PPy 析出試料を NaOH 水溶液中に浸漬すると (化学溶解法)、A1 素地が溶解し、PPy / Au-2 層構造体を分離できる。このさい、A1 の溶解に伴って生じた電子により PPy が還元され、導電性が失われる。

(2) PPy 析出試料と Pt 板とを接続して NaOH 水溶液中に浸漬すると (電気化学溶解法)、A1 の溶解により生じた電子のほとんどが Pt 上における水素ガス発生に消費されるため、PPy の導電性が保持される。

(3) 3 次元レーザー加工および電気化学溶解法を用いることにより、立体的な形状を有する 2 層構造マイクロアクチュエーターを作製できる。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金および（財）軽金属奨学会からの研究費により行われたものである。また、高純度 A1 板を日本軽金属（株）の海老原健博士にご提供いただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) E. Smela, O. Inganäs, I. Lundström ; *Science*, **268**, 1735(1995).
- 2) T. F. Otero, I. Cantero, H. Grande ; *Electrochim. Acta*, **44**, 2053(1999).
- 3) A. S. Hutchison, T. W. Lewis, S. E. Moulton, G. M. Spinks, G. G. Wallace ; *Synth. Met.*, **113**, 121(2000).
- 4) T. Okamoto, Y. Kato, K. Tada, M. Onoda ; *Thin Solid Films*, **393**, 387(2001).
- 5) T. F. Otero, I. Boyano ; *J. Phys. Chem.*, **B107**, 6730(2003).
- 6) J. W. Paquette, K. J. Kim, D. Kim ; *Sens. Actuators*, **A118**, 135(2005).
- 7) S. Maw, E. Smela, K. Yoshida, R. B. Stein ; *Synth. Met.*, **155**, 18(2005).
- 8) G. Han, G. Shi ; *Sens. Actuators*, **B113**, 259(2006).
- 9) K. Kaneko ; *Electrochemistry*, **71**, 804(2003).
- 10) M. R. Gandhi, P. Murray, G. M. Spinks, G. G. Wallace ; *Synth. Met.*, **73**, 247(1995).
- 11) D. Zhou, G. M. Spinks, G. G. Wallace, C. Tiyaipiboonchaiya, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun ; *Electrochim. Acta*, **48**, 2355(2003).
- 12) G. Alici, N. N. Huynh ; *Sens. Actuators*, **A132**, 616(2006).
- 13) T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **47**, 225(2001).
- 14) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C567(2003).
- 15) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *Surf. Coat. Technol.*, **169-170C**, 199(2003).
- 16) T. Kikuchi, H. Takahashi, T. Maruko ; *Electrochim. Acta*, **52**, 2352(2007).
- 17) Y. Akiyama, T. Kikuchi, M. Ueda, M. Iida, M. Sakairi, H.

- Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **51**, 4834(2006).
- 18) T. Kikuchi, Y. Akiyama, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **52**, 4480(2007).
- 19) T. Kikuchi, Y. Wachi, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Iino, N. Katayama ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 555(2008).
- 20) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, P168 (National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974).
- 21) S. I. Pyun, S. M. Moon ; *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 267(2000).
- 22) O. Inganas, R. Erlandsson, C. Nylander, I. Lundstrom ; *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 432(1984).
- 23) S. Kuwabata, N. Nakamura, H. Yoneyama ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2147(1990).
- 24) H. Xie, M. Yan, Z. Jiang ; *Electrochim. Acta*, **42**, 2361(1997).

表・図のキャプション

Fig. 1 Schematic model of the steps in the fabrication of micro-actuator; a) anodizing, b) laser irradiation, c) Au electroplating, d) PPy deposition, and e) dissolution of the aluminum substrate and oxide film.

Fig. 2 Changes in the potential of electropolished aluminum, E , with time, t_i , during immersion in 3 M NaOH solution. Curve-a) was obtained for the specimen alone and curve-b) for the immersion of specimen connected with a Pt plate.

Fig. 3 Changes in the mass-loss of the electropolished aluminum specimen, ΔW , with time, t_i , during immersion in 3 M NaOH solution. Curve-a) was obtained for the specimen alone and curve-b) for the specimen connected with a Pt plate. Curves-c) and -d) correspond to the amounts of aluminum loss by electrochemical and chemical dissolution during immersion of the specimen connected with a Pt plate.

Fig. 4 Cyclic voltammogram of the PPy/Au-deposited specimen in 0.1 M NaDBS solution.

Fig. 5 Cyclic voltammogram of the PPy/Au bi-layer structure in 0.1 M NaDBS solution. The structure was separated from PPy/Au-deposited specimen by immersion in 3M NaOH.

Fig. 6 Effect of immersion time, t_i , in 3M NaOH on the cyclic voltammogram of Au plate covered with PPy layer in 0.1M NaDBS solution.

Fig. 7 Cyclic voltammogram of the PPy/Au bi-layer structure in 0.1 M NaDBS solution. The structure was separated from PPy/Au-deposited specimen by immersion in 3M NaOH after connecting with a Pt plate.

Fig. 8 Video images illustrating the motion of the 3D micro-manipulator with the PPy/Au bi-layer structure in 0.1M NaDBS solution at a) 0.3 V and b) changing to -0.8 V.

Fig. 9 Video images illustrating the motion of the 3D cylindrical network microstructure in 0.1 M NaDBS solution at a) 0.3 V and b) changing to -0.8 V.

Fig. 10 Schematic models of PPy reduction and aluminum dissolution during immersion of PPy/Au-deposited aluminum specimen in NaOH solution. Model-a) illustrates the mechanism for the immersion of specimen alone and model-b) for the immersion of specimen connected with a Pt plate.

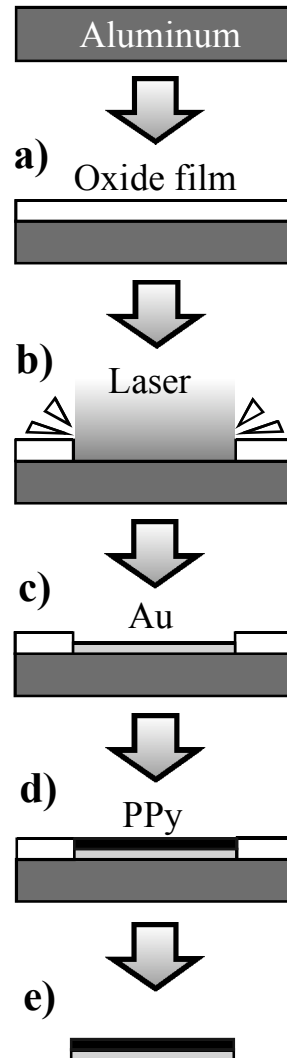


Fig. 1 Schematic model of the steps in the fabrication of micro-actuator; a) anodizing, b) laser irradiation, c) Au electroplating, d) PPy deposition, and e) dissolution of the aluminum substrate and oxide film.

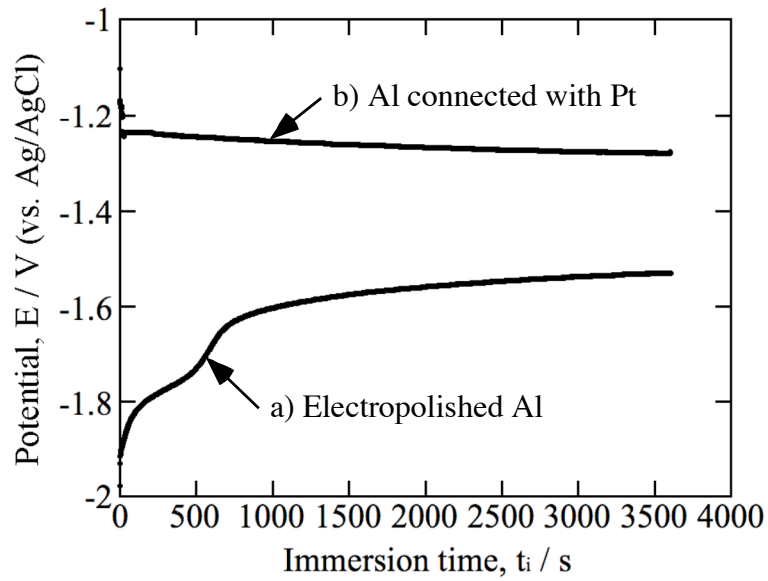


Fig. 2 Changes in the potential of electropolished aluminum, E , with time, t_i , during immersion in 3 M NaOH solution. Curve-a) was obtained for the specimen alone and curve-b) for the immersion of specimen connected with a Pt plate.

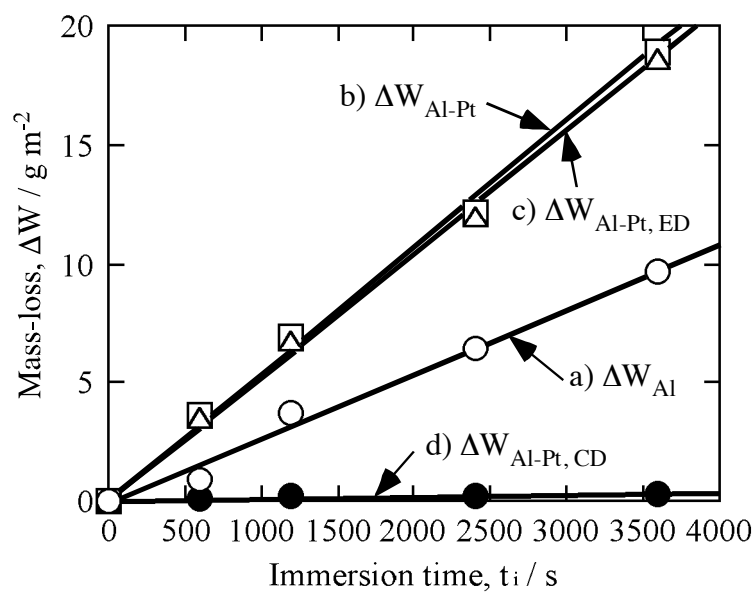


Fig. 3 Changes in the mass-loss of the electropolished aluminum specimen, ΔW , with time, t_i , during immersion in 3 M NaOH solution. Curve-a) was obtained for the specimen alone and curve-b) for the specimen connected with a Pt plate. Curves-c) and -d) correspond to the amounts of aluminum loss by electrochemical and chemical dissolution during immersion of the specimen connected with a Pt plate.

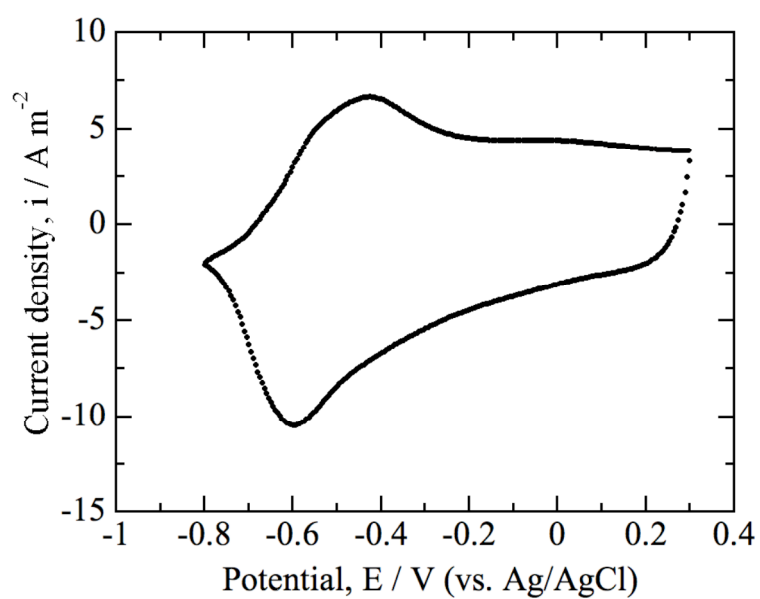


Fig. 4 Cyclic voltammogram of the PPy/Au-deposited specimen in 0.1 M NaDBS solution.

菊地竜也、上田晋吾、上田幹人、坂入正敏、高橋英明

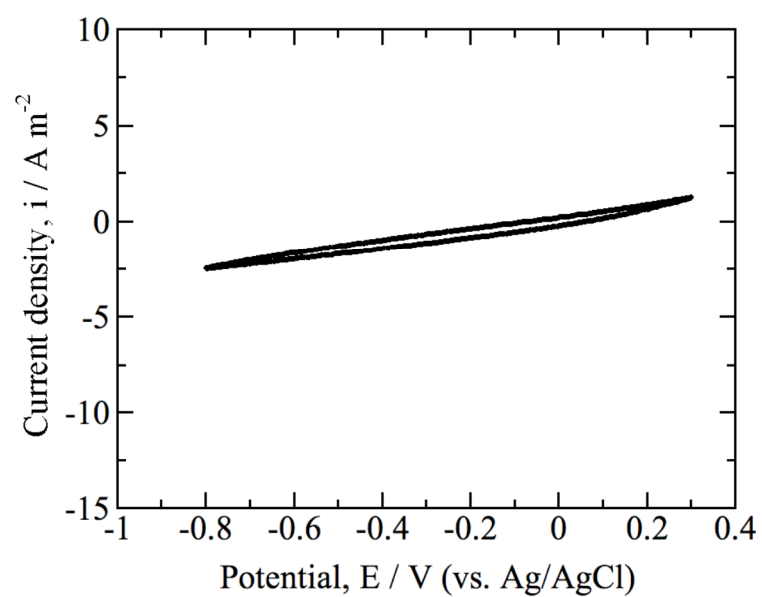


Fig. 5 Cyclic voltammogram of the PPy/Au bi-layer structure in 0.1 M NaDBS solution. The structure was separated from PPy/Au-deposited specimen by immersion in 3M NaOH.

菊地竜也、上田晋吾、上田幹人、坂入正敏、高橋英明

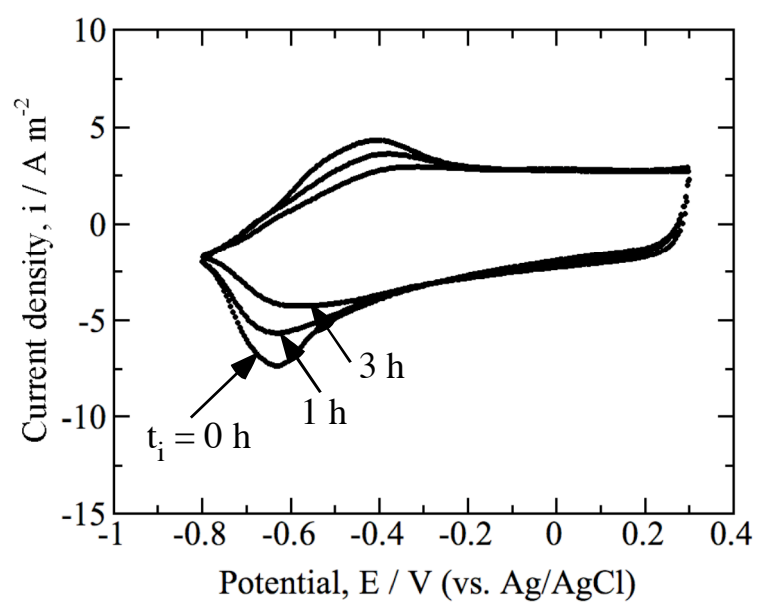


Fig. 6 Effect of immersion time, t_i , in 3M NaOH on the cyclic voltammogram of Au plate covered with PPy layer in 0.1M NaDBS solution.

菊地竜也、上田晋吾、上田幹人、坂入正敏、高橋英明

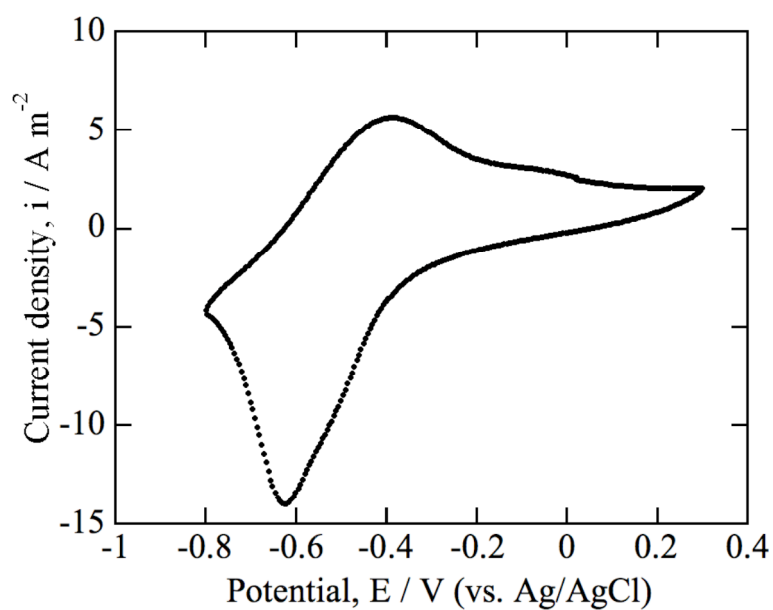


Fig. 7 Cyclic voltammogram of the PPy/Au bi-layer structure in 0.1 M NaDBS solution. The structure was separated from PPy/Au-deposited specimen by immersion in 3M NaOH after connecting with a Pt plate.

菊地竜也、上田晋吾、上田幹人、坂入正敏、高橋英明

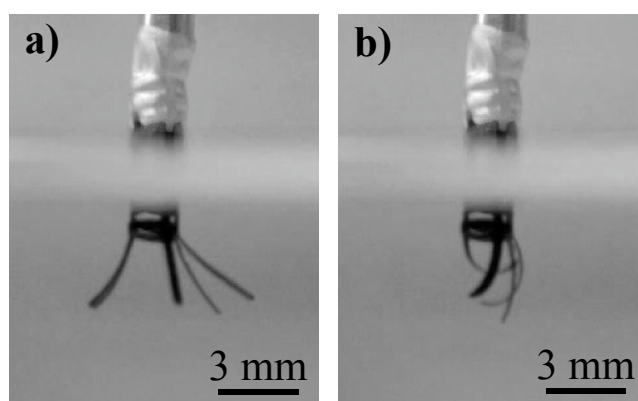


Fig. 8 Video images illustrating the motion of the 3D micro-manipulator with the PPy/Au bi-layer structure in 0.1M NaDBS solution at a) 0.3 V and b) changing to -0.8 V.

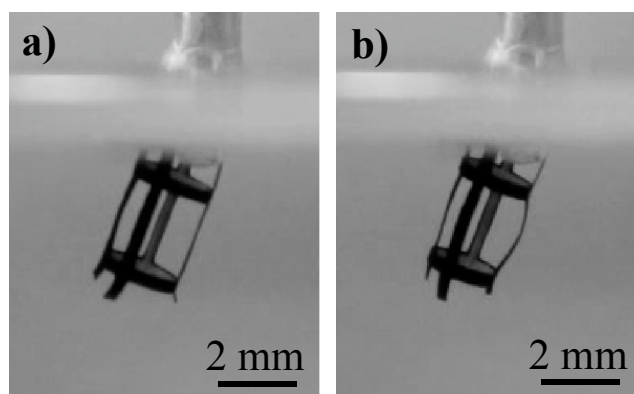
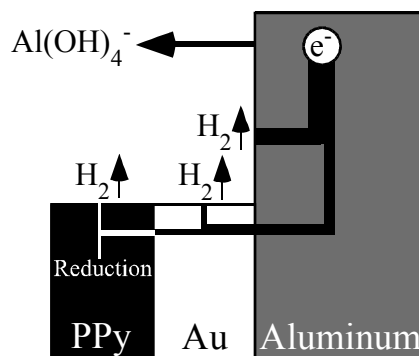


Fig. 9 Video images illustrating the motion of the 3D cylindrical network microstructure in 0.1 M NaDBS solution at a) 0.3 V and b) changing to -0.8 V.

a) Chemical dissolution



b) Electrochemical dissolution

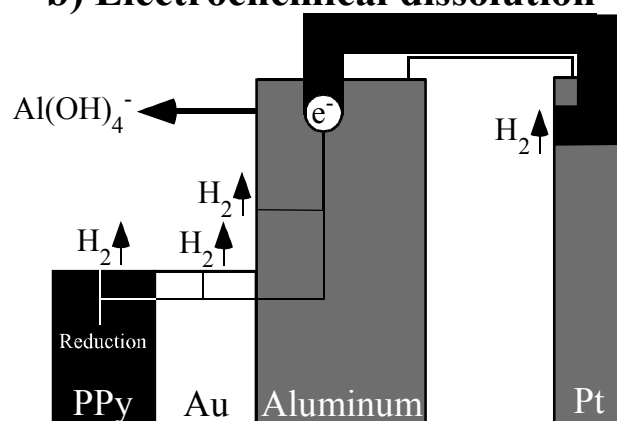


Fig. 10 Schematic models of PPy reduction and aluminum dissolution during immersion of PPy/Au-deposited aluminum specimen in NaOH solution. Model-a) illustrates the mechanism for the immersion of specimen alone and model-b) for the immersion of specimen connected with a Pt plate.