

電極形状が導電性ポリマーのマイクロパターニングに及ぼす影響

首都大学東京 ○青戸隆志, ◎金子新, 増子龍也, 武田伊織

細胞への機械的刺激を与えるため、マイクロパターン化した導電性ポリマー（ポリピロール）の作製と駆動を試みている。本報告では、電気化学重合のために用いる下部電極の形状が、ポリピロールの形状および変形特性に及ぼす影響を明らかにしている。基板側の作用電極（ITO 膜）の面積が減少すると、ポリピロールは垂直方向の成長が相対的に促進された。これは電極形状によって得られる電場が影響したと考えられる。

1. 緒言

細胞に機械的刺激を与えることで分化や増殖が活性化される¹⁾。そのような細胞機能を調査する既存の試験装置は、細胞の集合体に刺激を与えるため、細胞間相互作用を含む結果が得られてしまう。

杉原らは、図 1(a)に示すようなドット型の導電性ポリマーを作製し、単一細胞への機械的刺激の付与を試みた²⁾。図 1(b)に示すように導電性ポリマーはイオンの吸収・放出により膨張・収縮する。細胞の接着面に 10%以上の変形（ひずみ）を与えると、細胞が機能発現した例を考慮すると、導電性ポリマーの変形率も同程度が必要と考えられる。しかし、杉原らの導電性ポリマーは同仕様を必ずしも充足していない。

前述したように、導電性ポリマーはイオンの吸収・放出によって変形するので、イオンの移動量や速度は電束密度に依存する。そこで、図 2 に示すように、電極の表面積を減少させることで電束密度を増加させて、導電性ポリマーの変形量の増加を図れると考えられる。しかし、電極面積は導電性ポリマーの重合機構にも影響を及ぼすと考えられ、かつマイクロ構造化した導電性ポリマーでも期待どおりの効果が得られるかは明らかでない。そこで本研究では、パターニングされた電極が導電性ポリマーの生成、ならびに変形特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 電極形状が導電性ポリマー生成に及ぼす影響

本研究では、電極となる ITO が全面成膜されているガラス基板を使用している。そこで電極形状を変えるために図 3 に示すプロセスで ITO 電極のパターニングを行った。まず、基板（2cm×2cm）の ITO 膜上にしたレジストをマスクとして用い、ドライエッチングによって ITO ライン&スペースのパターンにする。図 4 はパターニングした結果である。ITO の幅 50 μm 、ピッチ 100 μm のもの、幅 100 μm 、ピッチ 50 μm のものと、エッチングせず平坦な電極の 3 種類の電極を持つ基板を用意した。次に、OFPR をスピンコートし、フォトリソグラフィを用いて直径 10 μm 、ピッチ 50 μm のホール形状のテンプレートを作製する。一方で、0.1 M の NaDBS にピロール 0.2 M 加えた溶液を準備する。そして、同溶液内に作製した基板を設置して電気化学重合を行い、ホール内で露出した ITO にポリピロール (PPy) を生成する。対向および参照電極はそれぞれ Al と Ag/AgCl を用い、電圧 +1 V で電荷量が 25 C に達するまで重合した。

図 5 に重合後の基板表面を観察した結果を示す。図 5(a)平坦な電極、そして図 5(b)および図 5(c)パターン電極上に生成したものである。すべての PPy はテンプレートのホールを乗り越えて円錐台形状に生成されて

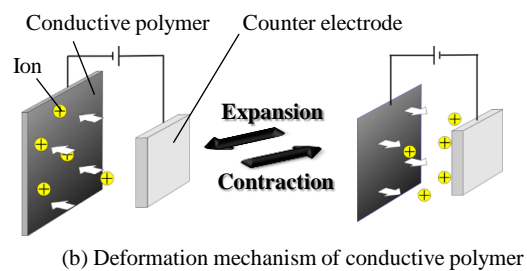
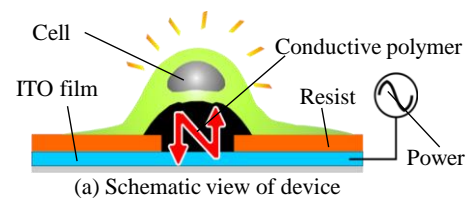


Fig. 1 Cell stimulation device utilizing micro-patterned conductive polymer.

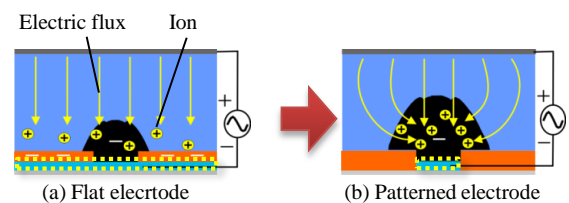


Fig. 2 Change in the electric flux.

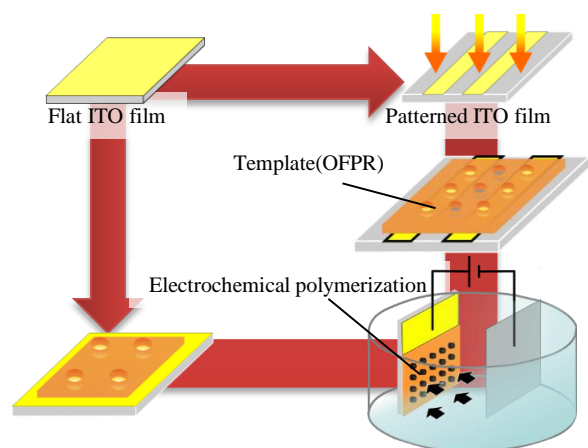


Fig. 3 Micro-patterning process of PPy dots.

いた。上部は概ね平坦であり、上面と底面の直径を図中に併記した。テンプレートのホール直径が同一であるにもかかわらず、電極形状によって、PPyの寸法は異なっていた。(a)と(c)比較すると、上面が約2 μm 、底面が約10 μm 増加し、高さも約2 μm 増加した。これは、図2のように電極面積の減少により電束密度の増加したことで、単位時間あたりの電極へ集まるピロールの量の堆積量が増加したと考えられる。一方で、PPyドット重量と体積から膜密度を算出すると、平坦な電極が10.8 mg/mm^3 、パターン電極のITO膜100 μm のものが2.84 mg/mm^3 、50 μm のものが6.97 mg/mm^3 となった。すなわち、平坦な電極に比べて、パターン電極上でPPyの重量密度が低い。同じ電荷量を与えているので、ピロールの総量はすべての基板で同じであるが、ピロールの単位時間あたりの堆積量の違いから、隙間の多いPPyが生成されたため体積が増加したと考えられる。以上から、電極形状を変化させることPPyの膜密度が変化し体積が増大すると言える。

3. 電極形状がPPyの駆動特性に及ぼす影響

前章で作製したPPyを用いて、電圧印加時の変形特性を調査した。図6に示すように、電解液として0.1MのNaDBSを用い、電解液中でPPyドットに $\pm 1\text{V}$ の矩形波(0.008Hz)を印加した。対向および参照電極はそれぞれAlとAg/AgClを用いた。PPyは液中から取り出してAFMとCCDマイクروسコープを用いて観察する。

図7に-1Vを印加したパターン電極(100 μm)のPPyドットの観察結果を示す。図7(a)が電圧印加前、図7(b)が印加後を示しており、図7(c)がAFM画像である。いずれのPPyにおいても、底面直径の変化は見られないが、直径が増加したのに対し高さは減少しているため、PPyは-1V時に潰れて横に広がるような変形挙動を示すと考えられる。また、図7にそれぞれの電極で生成されたPPyの上面直径と高さの変形率と膜密度を示している。上面直径に関しては、膜密度と平均変形率は反比例の関係にあり、膜密度が低いほど変形率が増加した。高さに関しては、平坦な電極とパターン電極(50 μm)を見ると、膜密度が低いものは変形率が増加していたが、パターン電極(100 μm)に関しては差がなかった。このため、電極形状の変化による高さの変形率への影響は少ないと考えられる。図8に示すように低い膜密度の方がイオンの出入りが容易であり、多くのイオンを吸収できる^{3,4)}。したがって、電極形状による膜密度の変化が、直径の変形率が増加の要因として考えられる。

以上の結果から、本研究では、細胞の接着面である上面直径の変形率が増加しているため、電極形状によってPPy自体の特性が変化したことにより変形率の増加に成功したと言える。

4. 結言

本研究では、電極形状が導電性ポリマーの重合機構および駆動特性に及ぼす影響を明らかにした。また、電極形状の変化によって、導電性ポリマー自体の特性が変化し体積や変形率が増加した。電極形状を変化によって、細胞接着面において変形率の増加に成功した。

5. 参考文献

- 1) N. Sakai et al., *Dental Medicine Research*, **30**(2), (2010), 117-123.
- 2) 金子, 杉原ほか, *精密工学会誌* **81**, (2014), 81-85.
- 3) R. Mashiko et al., *Mechatronics*, (2014), OS-5-9.
- 4) K. Yamato et al., *Analytica Chimica Acta*, **568**, (2006), 133-138.

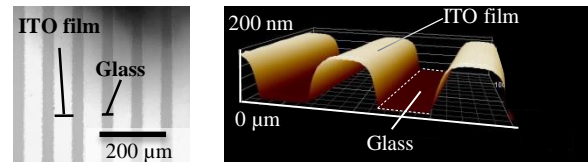


Fig. 4 Photomicrograph and AFM image of etching ITO film.

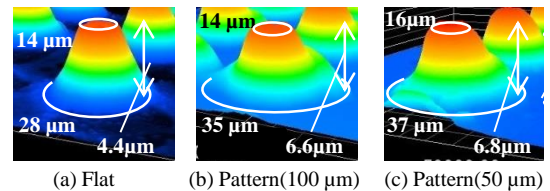


Fig. 5 AFM images of PPy dot arrays grown.

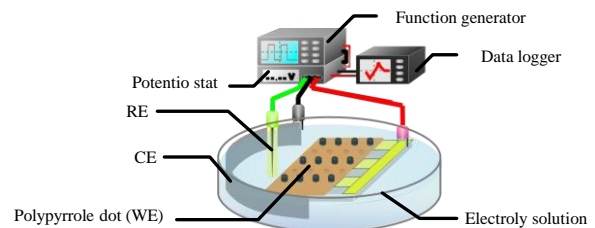


Fig. 6 Actuation system of PPy dot.

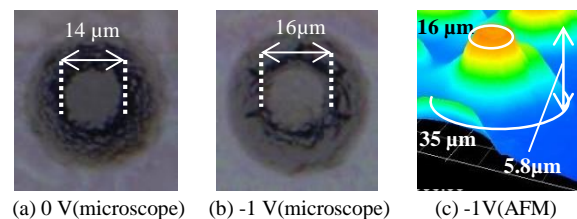


Fig. 7 Photomicrograph and AFM image of PPy dot.

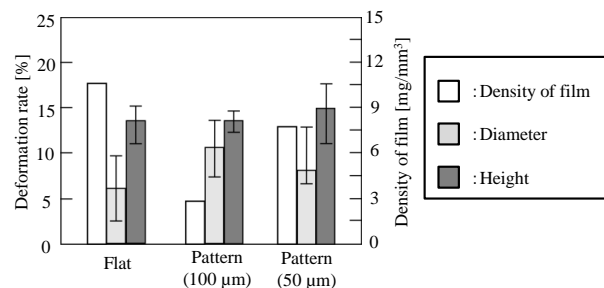


Fig. 7 Density of film, Diameter, height change.

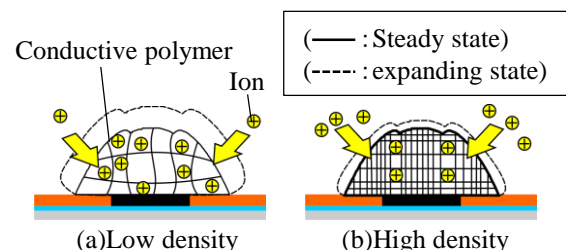


Fig. 8 Model of ion absorption for density.