

## 電気伝導性の評価に適した導電性高分子の光造形方法の改良

鈴木 歩<sup>\*1</sup> 曾根 順治<sup>\*2</sup> 山田 勝実<sup>\*3</sup>

## Improvement of stereolithography method for conductive polymers suitable for evaluating electrical conductivity

Ayumu Suzuki<sup>\*1</sup> Junji Sone<sup>\*2</sup> Katsumi Yamada<sup>\*3</sup>

In order to facilitate the evaluation of electrical conductivity, the scanning method of the laser focus using multi-photon sensitized polymerization of pyrrole has been replaced by a new method. As a result, polypyrrole depositions were exposed on both surfaces of the Nafion sheet. Furthermore, the obtained electrical conductivity of  $1203 \text{ Scm}^{-1}$  was clearly improved over previous methods.

## 緒言

導電性高分子の微細3Dプリンティングは、私たちの研究グループが世界に先駆け開発した技術である(図1参照)。<sup>1-4)</sup>多くの導電性分子の単量体は常圧で液体であるが、重合により生成物が不融不溶の固体となるため立体の造形物が得られる。ピロールは酸化により重合が進行しポリピロールとなるが、酸化反応を多光子吸収増感により達成するのが本研究である。多光子吸収反応は極めて高い空間選択性を有しており、導電性高分子の微細な立体造形物を得ることができる。私たちはこの方法により、ポリピロール(PPy)で最大  $410 \text{ Scm}^{-1}$ 、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)で最大  $3500 \text{ Scm}^{-1}$  の極めて高い電気伝導性を達成している。<sup>5,6)</sup>これらの結果には、光源のフェムト秒レーザーの極めて強い電磁場が高分子の配向を助け、加えて立体形状の支持体としてパーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマー(Nafion®)を用いているためドーパントとしてスルホン酸イオンがキャリア生成に貢献しているものと考えられる。ここでは、造形時のレーザー走査方向や方法が得られた導電性高分子の電気伝導性に与える影響を検討した。

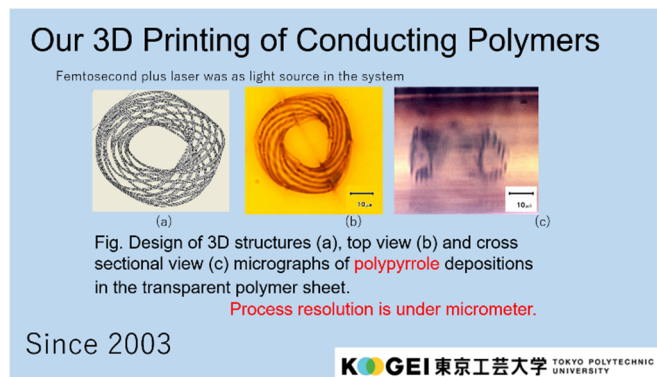


図1 本研究の特長を示した図

## 方法

この研究では、導電性高分子の単量体としてピロールを用いた。超純水に支持電解質であるp-トルエンスルホン酸ナトリウム(濃度 0.1 M)、電子受容剤であるジメチルジピリジウムジクロライド水和物(1 mM)、光増感剤であるトリス 2,2'-ビピリジルルテニウム錯体 6 水和物(1 mM)を加えベース溶液を調製した。そこに 1 cm 角に切断したイオン交換樹脂シート Nafion212(シート厚 50  $\mu\text{m}$ )を浸し、ルテニウム錯体等を静電的に導入した。その後、同じ組成の溶液にピロール(0.22 M)を加え、重合液とした。

代表的な露光条件としてレーザー波長 850 nm、入射レーザー強度 0.22~5.59 mW、パルス繰り返し周波数 8 MHz、焦点走査はウエイト 0.05 s、ピッチ 0.1  $\mu\text{m}$  に設定し、水浸対物レンズ(倍率 60 倍 NA1.20)を用いた。また、ペトリディッシュに Nafion シートを固定した状態で重合液を注ぎ、レーザー焦点を Nafion シート内部で三次元的に移動させて造形を行った(図2参照)。

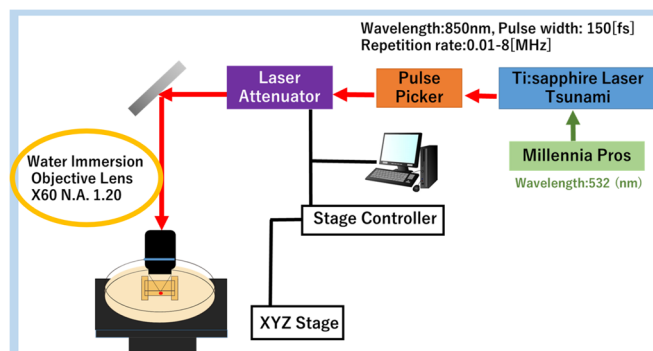


図2 本実験のレーザー光学系および焦点移動の模式図

## 結果

Nafion シート内部に光造形で得られた線状ポリピロール造形物の電気伝導性を評価するためには、造形物の両端

<sup>\*1</sup> 東京工芸大学 大学院 工学研究科 化学・材料分野 <sup>\*2</sup> 東京工芸大学 工学部 工学科 機械コース 教授

<sup>\*3</sup> 東京工芸大学 工学部 工学科 化学・材料コース 教授

2024年3月13日 受理

に電気的な接点を設ける必要がある。本研究では、Nafion シートの一方の表面から断面方向に造形を行い、もう一方の表面までシートを貫通するように造形を行う必要がある。さらに、造形後にはドーピングを行い、Nafion 両面にスパッタリングで金薄膜を形成して電極とする。また、電気伝導度は、二つの電極の間に直流電圧を印加し、電流値を測定し、抵抗値から算出する。しかしながら、これまでの方法では、測定電流値のバラツキが多く、正しい電気伝導性の評価ができなかった。この原因としては、一方の Nafion 表面にポリピロールが露出していないために金膜とポリピロールが接触していないことが挙げられる。実験条件でも説明しているが、造形時にレーザー焦点は、一定

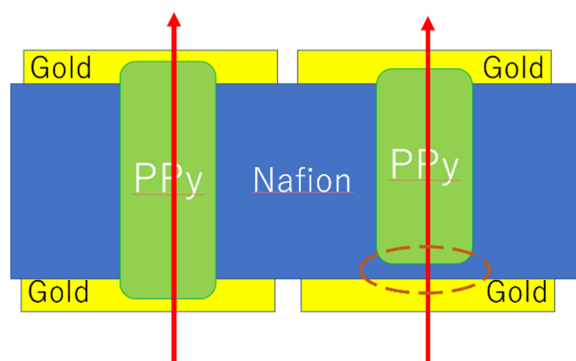


図3 Nafion シート内部に形成されたポリピロール造形物の金電極との接触状態の模式図（矢印はレーザー焦点走査方向、左は理想状態、右は電極との接触不良がある状態）

間隔（ピッチ  $0.1\ \mu\text{m}$  と表示）で移動しており、ちょうど表面に止まっていない可能性、さらに焦点が一か所に留まる時間（ウェイト  $0.05$  秒として表示されている）が短いため、拡散によるモノマー供給が追いつかない可能性がある。そのために、特にレーザー焦点が Nafion シートの外側からシート内部に入る場所にポリピロールが析出しない（表面にポリピロールが露出しない）ため、金とポリピロールが接触していない場所（図3の点線囲い部分）が生じてしまう可能性がある。ポリピロールの重合反応は、重合液内

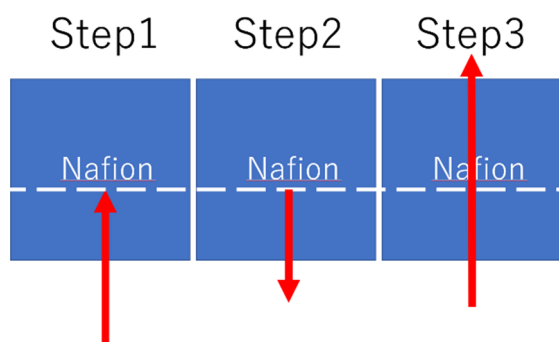


図4 Nafion シート内部でのレーザー焦点の走査方向（矢印はレーザー焦点走査方向で全て同じ光軸上の移動）

部や Nafion シートの外部でも生じるが、重合物の析出は

Nafion シート内部でしか起こらない。レーザー焦点の走査方向に沿った新たな析出は、すでに形成されたポリピロール部分の表面で起こるために、レーザー焦点が Nafion シート内部から外部に出ていく部分ではポリピロールが露出しやすい。そのために、一方の表面での金電極とポリピロールの接触は取れているものと考えられる。

そこで、レーザー焦点の Nafion シートへの浸入部でのポリピロールの析出を促進するために、レーザー焦点の走査方法に改良を加えることにした。Step1 としてレーザー焦点を Nafion シートの下部表面から上部に  $5\ \mu\text{m}$  走査する。

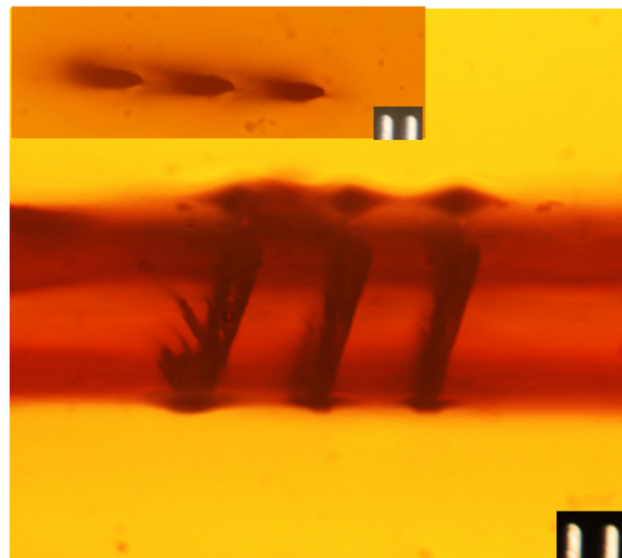


図5 Nafion シート内部に得られたポリピロール造形物の断面方向から撮影した光学顕微鏡写真（スケールは  $10\ \mu\text{m}$ 、左上部は表面観察）

次に Step2 として焦点を下方向に  $15\ \mu\text{m}$  走査する。次に Step3 として焦点を上方向に Nafion シートを貫通するまで走査する。（図4参照）これらの走査により、下側表面にポリピロールを確実に露出させることを目論んだ。図5に、その結果として得られた Nafion シートの断面顕微鏡写真を示した。写真の Nafion シート内部の下方向では、析出し

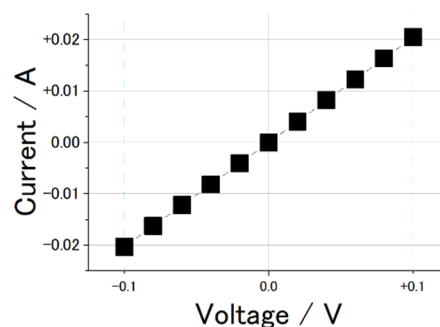


図6 Nafion シート内部に得られたポリピロール造形物の電流電圧特性

たポリピロール線状構造物が太くなっていることが認められた。これは同じ光軸上で3回高分子析出が起こったためと考えられる。また、Nafion シートの両方の表面で析出したポリピロールより盛り上がり方が認められ、レーザー走査方法の改良は成功したものと考えられる。このように改良された方法で得られたポリピロール造形物の電気伝導性を二端子法で評価した。その代表的な結果として、図6に電流電圧特性を示した。入射光強度 2.2 mW、ピッチ 0.005  $\mu\text{m}$ 、ウェイト 0.1 秒の条件で得られた電気伝導度は 1203  $\text{Scm}^{-1}$  となった。この値は以前の方法で得られた値 450  $\text{Scm}^{-1}$  を大きく改善したものとなった。やはり、Nafion シート下部表面のポリピロール析出を改善する目的でレーザー焦点の走査方法を変更した効果がここにも出ているものと考えられる。

## まとめ

拡散による遅いモノマー供給と高分子の析出過程を考慮したレーザー焦点の走査方法の変更により、Nafion シートの両表面にポリピロールを露出させることに成功した。また、この変更は析出物と電極との接触を改善し、得られた高分子の電気伝導性をより適切に評価できるようになった。

## 参考文献

- 1) K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Sone, J. Chen, S. Urabe, "Multiphoton-sensitized Polymerization of Pyrrole", Chemistry Letters, 35, 908-909 (2006).
- 2) K. Yamada, A. Kyoya, J. Sone, J. Chen, "Evaluations of Vertical Resolution of Conductive Polymer 3D Microstructures Photofabricated in Transparent Polymer Sheet", Optical Review, 18, 162-165 (2011).
- 3) K. Yamada, Y. Yamada, J. Sone, "Three-Dimensional Photochemical Microfabrication of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Transparent Polymer Sheet", Thin Solid Films, 554, 102-105 (2014).
- 4) J. Sone, K. Yamada, A. Asami, J. Chen, "Sub-micrometer Size Structure Fabrication using a Conductive Polymer", Micromachines, 6(1), 96-109 (2015).
- 5) K. Yamada, Y. Magori, S. Akimoto, J. Sone, "Micro-nano 3D Printing of Electronically Conductive Polymers as a New Process for Achieving Higher Electronic Conductivities", Microsystem Technologies, 25(5), 2051-2057 (2019).
- 6) K. Yamada, J. Sone, "A New 3D Printing System of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for Realizing a High Electrical Conductivity and Fine Processing Resolution", Micromachines, 11(12), 1120-1128 (2020).