

2022年度

修士論文

Silk Fibroin Filmの圧電性向上の研究

1521516

金木 進

2023年3月

東京理科大学

理学研究科 応用物理学専攻

中嶋研究室

目次

第1章	序論	2
1.1	研究背景	2
1.1.1	SDGs	2
1.1.2	絹糸	3
1.2	研究の目的	4
第2章	原理	5
2.1	圧電性	5
2.1.1	圧電基本式	5
2.1.2	電気機械結合係数	6
2.1.3	生体材料の圧電性	9
2.1.4	絹糸の圧電性	10
2.2	誘電性	12
2.2.1	誘電応答における時間的な遅れ	12
2.2.2	誘電性と導電性の関係	12
2.2.3	周波数応答関数とパルス応答関数	13
2.2.4	Havriliak-Negami の式	14
2.3	結晶性高分子物質における繊維構造	16
第3章	実験手法	17
3.1	試料作製方法	17
3.2	評価方法	18
3.2.1	X線回折 ($\theta - 2\theta$ 測定と Pole figure 測定)	18
3.2.2	誘電率測定と圧電共鳴法	22
3.2.3	DSC	27
3.2.4	FTIR	27
第4章	結果と考察	28
第5章	総括	29
第6章	付録	30
6.0.1	原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)	30

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 SDGs

2015年9月25日-27日、国連総会において「国連持続可能な開発サミット」が開催された。そして、2030年までに実現する国際目標として”Transforming Our World: 2030 Agenda for Sustainable Development”が採択された^[1]。だれも取り残さない (leave no one behind) を基本理念とし、17の目標と169のターゲットから構成されている。まとめて「持続可能な開発目標 (SDGs: Sustainable Development Goals)」と呼ばれる。図1.1の通り、17個の目標は貧困、紛争、健康などの人間的な活動の問題から気候変動、海洋環境など環境問題まで言及している。科学技術の向上により人類の生活は向上してきたが、今後は環境に対する負荷、発展途上国にも普及するか、なども考慮しなくてはならない。



図 1.1: 持続可能な開発目標 (SDGs) における 17 個の目標が記述されたポスター^[2]

1.1.2 絹糸

1.1.2.1 絹糸の概論

1.1.2.2 絹糸の構造

図 1.2(a) の様に絹糸はフィブロインとセリシンで構成されている。絹糸を構成する一つの蛋白質であるフィブロインは3個の分子量の異なる分子により構成されている。分子量 360 kDa の H 鎖と 27 kDa の L 鎖が C 末端近傍にてジスルフィド結合したヘテロ 2 量体が、P25 の 1 分子と H 鎖の 6 箇所にて水素結合で繋がっている^[3]。H 鎖は周期構造^[4]をとる結晶領域とそれを繋ぐ非晶領域が存在する。H 鎖一本において 11 個の結晶領域が存在し、図 1.2(c) のようなアミノ酸配列である。結晶領域は最安定状態では逆平行 β シート構造であり、結晶構造は単斜晶系をとる^[5, 6]。これを silk II と呼ぶ。準安定状態で α helix 構造をとり結晶構造は斜方晶系をとる^[5, 7]。これを silk I と呼ぶ。加熱や延伸により silk I は silk II へ転移する。薄膜の気液界面にて threefold ヘリックスを形成し、silk III と呼ぶ^[8]。

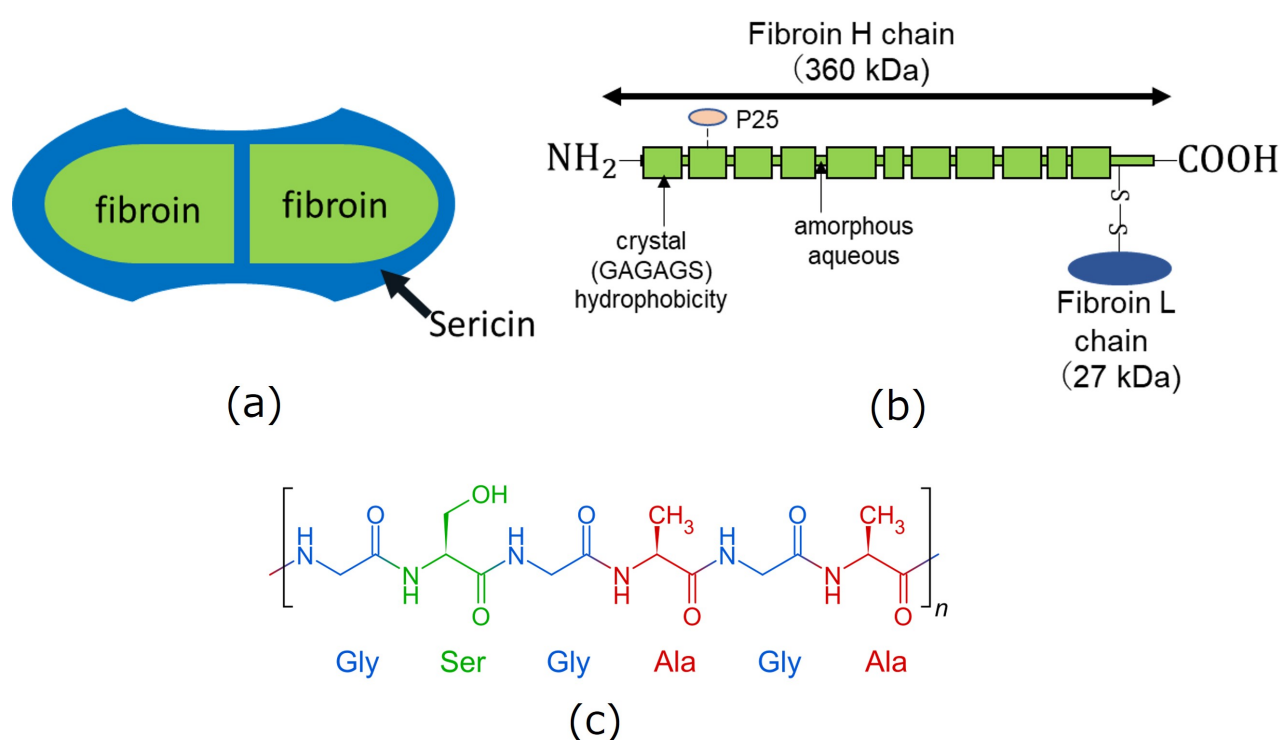


図 1.2: フィブロインの構成。(a):絹糸の構造, (b):フィブロインにおける H 鎖と L 鎖の関係, (c):H 鎖周期構造におけるアミノ酸配列。

1.2 研究の目的

第2章 原理

2.1 圧電性

2.1.1 圧電基本式

圧電体には正圧電効果と逆圧電効果という性質が存在する。生じた歪みに対して、応力と電場の寄与がある。さらに生じた電束密度に対しても応力と電場の二つの寄与がある。これらを式にまとめると

$$\begin{cases} \delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \delta T + \frac{\partial S}{\partial E} \delta E = s^E \delta T + d \delta E \\ \delta D = \frac{\partial D}{\partial T} \delta T + \frac{\partial D}{\partial E} \delta E = d \delta T + \varepsilon^T \delta E \end{cases} \quad (2.1)$$

となる。実際の試料は1軸方向、2軸方向、3軸方向のみだけでなく、せん断歪みを考慮する必要があり、テンソル形式で記述される。ここで、 $\delta S \rightarrow S, \delta T \rightarrow T, \delta E \rightarrow E, \delta D \rightarrow D$ とし、テンソル行列を $\begin{bmatrix} \end{bmatrix}$ で表すと式 2.1 は

$$\begin{cases} [S] = [s^E] [T] + [d_t] [E] \\ [D] = [d] [T] + [\varepsilon^T] [E] \end{cases} \quad (2.2)$$

となり、これを圧電 d 形式と呼ぶ。式 2.2 をテンソルの要素も含めて記述すると

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & s_{14}^E & s_{15}^E & s_{16}^E \\ s_{21}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & s_{24}^E & s_{25}^E & s_{26}^E \\ s_{31}^E & s_{32}^E & s_{33}^E & s_{34}^E & s_{35}^E & s_{36}^E \\ s_{41}^E & s_{42}^E & s_{43}^E & s_{44}^E & s_{45}^E & s_{46}^E \\ s_{51}^E & s_{52}^E & s_{53}^E & s_{54}^E & s_{55}^E & s_{56}^E \\ s_{61}^E & s_{62}^E & s_{63}^E & s_{64}^E & s_{65}^E & s_{66}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{32} & d_{33} \\ d_{14} & d_{42} & d_{34} \\ d_{15} & d_{52} & d_{35} \\ d_{16} & d_{62} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (2.3)$$

となる。式 2.2 を式変形すると

$$\begin{cases} [T] = [c^E] [S] - [e_t] [E] \\ [D] = [e] [S] + [\varepsilon^S] [E] \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\begin{cases} [S] = [s^D] [T] - [g_t] [D] \\ [E] = -[g] [T] + [\beta^T] [D] \end{cases} \quad (2.5)$$

$$\begin{cases} [T] = [c^D] [S] - [h_t] [D] \\ [E] = -[h] [S] + [\beta^s] [D] \end{cases} \quad (2.6)$$

の三式を導け、それぞれ式 2.4 を圧電 e 形式, 式 2.5 を圧電 g 形式, 式 2.6 を圧電 h 形式と呼ぶ。応力 T , 電場 E , 歪み S , 電束密度 D の係数である $[d], [e], [g], [h]$ ではそれぞれ、

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)_T \quad (2.7)$$

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)_E = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)_S \quad (2.8)$$

$$g_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)_D = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i} \right)_T \quad (2.9)$$

$$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j} \right)_D = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i} \right)_S \quad (2.10)$$

で定義される。また、それぞれの圧電定数間には弾性コンプライアンス s 、誘電率 ε を介して以下の関係がある。

$$d = es \quad (2.11)$$

$$g = hs \quad (2.12)$$

$$d = \varepsilon g \quad (2.13)$$

$$e = \varepsilon h \quad (2.14)$$

d, e, g, h はどれも式 2.3 の様にテンソルで記述される。具体的なテンソルの中身は結晶と試料の全体の対称性から決まる。結晶が無秩序に存在する場合、分子や結晶の対称性に関係なく圧電性は現れない。結晶が無秩序に存在する状態は、 ∞ 個の ∞ 回軸がある。延伸やポーリングなどの処理により ∞ 回軸を減らす。圧電性や焦電性を示すマクロな対称性においては $\infty(C_\infty), \infty \text{ mm } (C_{\infty v}), \infty 2(D_\infty)$ の 3 群となる。シルクフィブロインは D_∞ となり圧電 d 行列は以下のよう

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

2.1.2 電気機械結合係数

物理変数が異なる系の物理変数を変化させる現象を結合効果という。力や温度変化によって分極が変化する現象である圧電効果 (piezoelectric effect) 及び焦電効果 (pyroelectric effect) は結合効果の一つである。

図 2.1 のように 2 種類の共役な物理変数 $(x_1, X_1), (x_2, X_2)$ について、その間に線形な結合があるとする。熱力学ポテンシャルは、一般化したひずみ x を独立変数として式 2.16 のように記述出来る。

$$\Phi = \frac{1}{2} c_{11} x_1^2 + c_{12} x_1 x_2 + \frac{1}{2} c_{22} x_2^2 \quad (2.16)$$

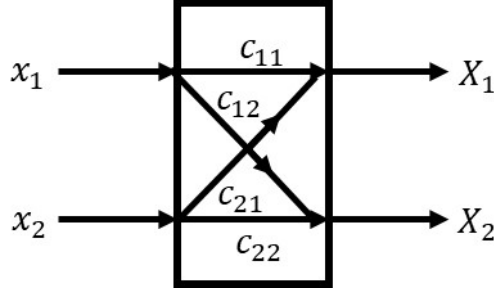


図 2.1: 線形な結合効果

x に共役な物理変数 X は

$$X_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)_{x_2} = c_{11}x_1 + c_{12}x_2 \quad (2.17)$$

$$X_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{x_1} = c_{12}x_1 + c_{22}x_2 \quad (2.18)$$

となり、係数 c_{12} を介して異なる物理変数への結合が起きることが分かる。非線形な結合である場合も線形な場合と同様の上式 2 つで記述できる。両方向の結合の係数が等しく、これを相反定理 ($c_{12} = c_{21}$) という。また、異なる系の間におけるエネルギー変換効率として結合系数 k を式 2.19 のように定義する。

$$k^2 = \frac{c_{12}^2}{c_{11}c_{22}} \quad (2.19)$$

例えば共役な変数 (x_1, X_1) として応力 T とひずみ S を採用する。また、もう一つの共役な物理変数 (x_2, X_2) として電場 E と電束密度 D を採用する。その二つの共役な物理変数を結ぶ結合の係数を d とおくと、熱力学ポテンシャル Φ は以下のように書ける。

$$\Phi = \frac{1}{2}s^E T^2 + dTE + \frac{1}{2}\varepsilon^T E^2 \quad (2.20)$$

一般化した議論と同様に熱力学ポテンシャル Φ から $X_1 = S, X_2 = D$ を計算すると以下のように圧電 d 形式を入手できる。

$$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_E = s^E T + dE \quad (2.21)$$

$$D = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_T = dT + \varepsilon^T E \quad (2.22)$$

結合系数 k は以下のように記述でき、電気的特性と機械的特性の変換であるため電気機械結合系数と呼ばれる。

$$k^2 = \frac{d^2}{\varepsilon^T s^E} \quad (2.23)$$

自由境界条件 ($T = 0$) で逆圧電効果を例に単位体積当たりの入力エネルギーと出力のエネルギーを計算する。圧電 d 形式、式 2.1 から自由状態 ($T = 0$) において電源から

$$D = \varepsilon^T E \quad (2.24)$$

という電束密度が供給される。これより、入力された電気エネルギー U_{in} は以下のように計算される。

$$U_{in} = \int_0^D E dD = \int_0^D \frac{D}{\varepsilon^T} dD = \frac{1}{2} \frac{D^2}{\varepsilon^T} = \frac{1}{2} \varepsilon^T E^2 \quad (2.25)$$

圧電体においては、入力された電気エネルギー U_{in} の一部が機械エネルギーに変換される。電場に対するひずみは圧電 d 形式、式 2.1 において $T = 0$ として以下の通りである。

$$S = dE \quad (2.26)$$

単位体積あたりの機械エネルギーは

$$U_{out} = \int_0^S \frac{S}{sE} dS = \frac{1}{2} \frac{1}{sE} S^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{sE} E^2 \quad (2.27)$$

となる。よって入力電気エネルギーと出力機械エネルギーの割合は以下のように、式 2.23 と同等の電気機械結合係数を得る。

$$k^2 = \frac{\text{出力機械的エネルギー}}{\text{入力電氣的エネルギー}} = \frac{U_{out}}{U_{in}} = \frac{\frac{1}{2} \varepsilon^T E^2}{\frac{1}{2} \frac{d^2}{sE} E^2} = \frac{d^2}{\varepsilon^T sE} \quad (2.28)$$

また、正圧電効果も同様に議論でき以下の関係が言える。

$$k^2 = \frac{\text{出力機械的エネルギー}}{\text{入力電氣的エネルギー}} = \frac{\text{出力電氣的エネルギー}}{\text{入力機械的エネルギー}} \quad (2.29)$$

電気機械結合係数の二乗 k^2 がエネルギーの変換効率となる。

また、 $1 - k^2$ が応力 T を 0 とした誘電率 ε^T と歪み S を 0 としたときの誘電率 ε^S の比となる。式 2.1 の圧電 d 形式の 2 式目を以下のように応力 T を求める形に式変形する。

$$T = \frac{D - \varepsilon^T E}{d} \quad (2.30)$$

上式を式 2.1 の 1 式目に代入し、電束密度 D を求める形に変形する。この際に式 2.23 を使用した。また、圧電 e 形式である式 2.4 の 2 式目と等価となる。

$$D = \frac{d}{sE} S + \varepsilon^T (1 - k^2) E = eS + \varepsilon^S E \quad (2.31)$$

上式において発生する歪み S を 0 としたとき、以下の関係が導ける。

$$\frac{\varepsilon^S}{\varepsilon^T} = 1 - k^2 \quad (2.32)$$

インピーダンスアナライザなどを用いて容量を計測し、周波数を変動させながら圧電共鳴を計測したとする。圧電共鳴が発生する周波数 f_R より低周波側は自由端条件であり、高周波側は固定端条件となる。自由端条件は応力 T を 0 とした誘電率 ε^T 、固定端条件では歪み S を 0 とした誘電率 ε^S が対応する。容量から誘電率を計算するが、以下の式では誘電率の比率であるため試料寸法の計測エラーが消える。

2.1.3 生体材料の圧電性

生体材料における最初の圧電性の報告は、1941 年に報告された Martin による羊毛を用いた検証とされる。羊毛を並べて糊を用いて束にする。束を輪切りにして、断面に力を加えると 1 V 発生したと報告している。同時に焦電性の検証もしており、液体窒素に漬けて温度を下げると約 10 V の電圧が発生したと報告している [9]。

最初に研究が活発になった自然由来の材料として木材が挙げられる。Shubnikov によってその圧電性の予測がされた。また、非晶質内で結晶粒子が配向している系を piezoelectric texture と呼んだ [10]。Bazhenov と Konstantinova によって木材の圧電性の実験が行われた [11]。その後、Fukada によって木材のずり圧電効果の正圧電性と逆圧電性の実験が成功し、同時に熱力学的証明を行った [12]。その後、様々な種類の木材における圧電性など詳細な研究が行われた。その結果、木材の対称性は斜方晶系 $D_2(222)$ に属し、 d_{36} が有限な値を持ち、 $|d_{14}| > |d_{36}|$ であると示された [13]。

蛋白質はアミノ酸が図 2.2(A) の様なペプチド結合 (CONH) にて結合した構造を持ち、ポリペプチドとも呼ばれる。自然由来の材料、合成材料のどちらにおいてもポリペプチド化合物における圧電性の研究が行われてきた。自然由来の材料ではコラーゲン [14]、絹 [15]、DNA [16]、皮膚 [17]、骨 [18, 19]、腱 [14]、血管壁 [20]、筋肉 [21]、貝殻 [22] においてずりの圧電性があると証明された。また、動脈 [23] や貝 [22] には圧電性だけでなく、強誘電性も確認されている。合成材料においては poly-L-alanine, poly- γ -methyl-L-glutamate, poly- γ -benzyl-L-glutamate などにおいてもずり圧電が確認されている [24]。

ずり圧電は高分子における不斉炭素が試料の非対称性に寄与している。不斉炭素原子には L 体と D 体が存在し、その両方が存在するラセミ体などの材料は統計的鏡映対称性が存在するため、ずりの圧電性は生まれない。生物を構成するアミノ酸は L 体しか存在せず、生物由来の糖は D 体のみしか存在しない。これを生命のホモキラリティと呼ぶ。このように L 体もしくは D 体のみ存在する場合、ずりの圧電性が生まれる。ずりの圧電性である d_{14} の符号は L 体で構成されている材料においては負であり、D 体で構成されている材料は正となる。分子の構造が α ヘリックス、もしくは引き延ばされた β 型分子のどちらにおいても成立する。ただし、 α ヘリックスは双極子の向きが揃っているため、自発分極が発生する見込みがあり、圧電性においては実験及び理論においても研究が進んでいる。

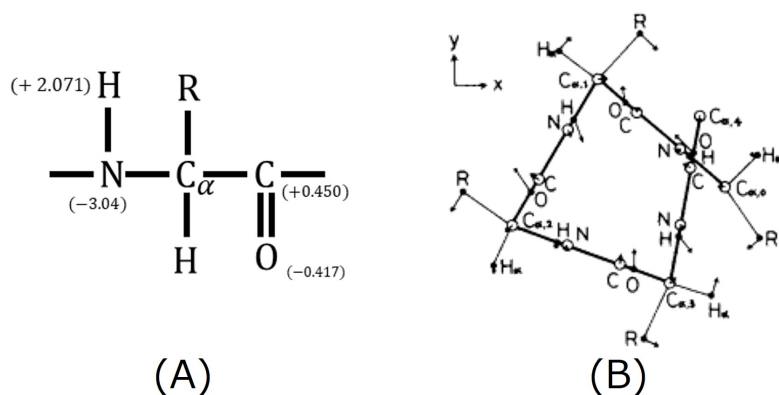


図 2.2: ペプチド結合と α ヘリックス [25]。 (A):ペプチド結合、 (B): α ヘリックス内の CONH 双極子の内部回転

2.1.4 絹糸の圧電性

絹糸の圧電性に関して初めて言及されたのは Harvey とされている^[26]。ただし、定量的な測定などが行われたのではなく、その可能性に言及されたのみに留まる。初めて定量的に評価を行ったのは Fukada である^[15]。乾燥させた絹糸を圧縮させて 45° カットで切り出し、圧電性を評価した。 d 定数がおおよそ 1 pC/N 程度と報告した。また、絹糸に含まれるセリシンの除去を行うと圧電性の向上が期待できるとも述べられた。その後、Yucel らによって絹糸のセリシンを除去しフィブロインのキャストフィルムを作製して圧電性の報告がされた^[27]。図 2.3 の (A) の様に 190°C のヒートブロックを局所的に試料を温めながら、試料をなぞる様に移動させる。同時に力を加えて延伸する。硬くて脆いという特徴がある fibroin のキャストフィルムだが 2.7 倍まで延伸したと報告されている。図 2.3(B) の動的粘弾性装置 (Dynamic Mechanical Analysis: DMA) を加工してずり圧電の圧電性を評価した。延伸倍率と圧電 d_{14} の関係は図 2.4(A) の通りである。試料の切り出しの角度と d_{14} の関係は図 2.4(B) の通りである。ずり圧電の特徴である角度依存性が確認出来る。

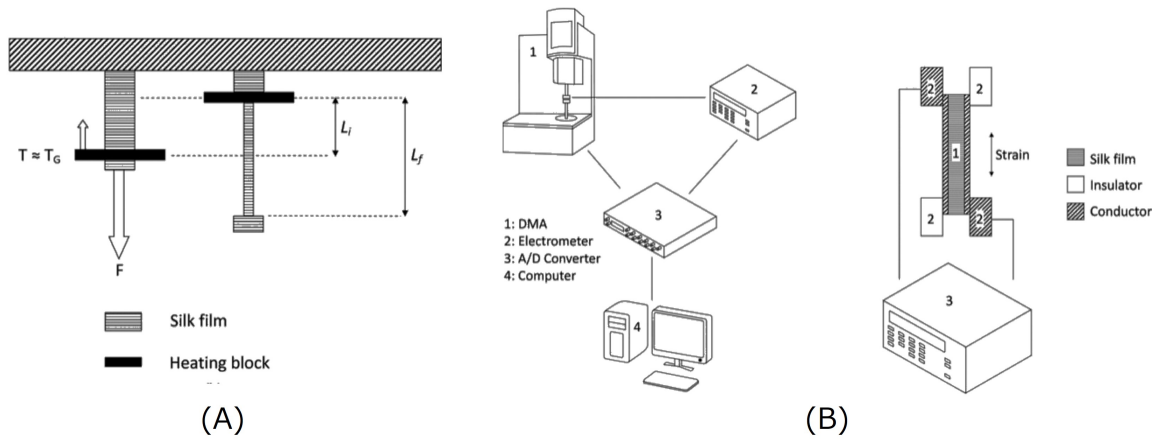


図 2.3: Fibroin cast film の延伸と測定装置^[27]。(A): 延伸の様子、(B):DMA 装置を加工したずり圧電の測定装置。

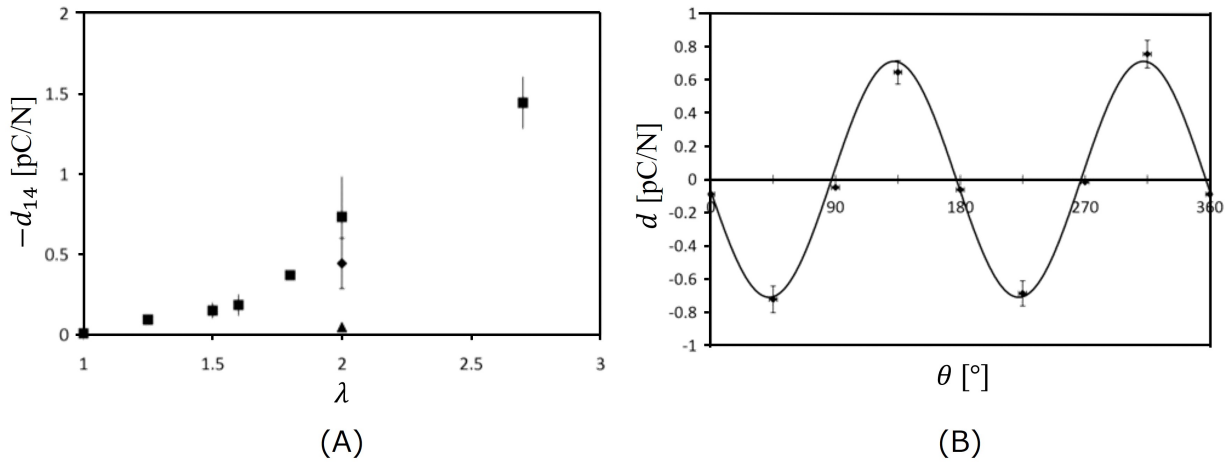


図 2.4: Fibroin cast film における圧電性^{[27]引用し一部改良}。(A):延伸倍率と d_{14} 定数の関係、(B): d_{14} 定数の角度依存性。

また、FTIR や XRD のデータを合わせて検証した結果、図 2.5 のように配向性と逆平行 β sheet の含有量の両方を高めると圧電性が向上すると述べている。

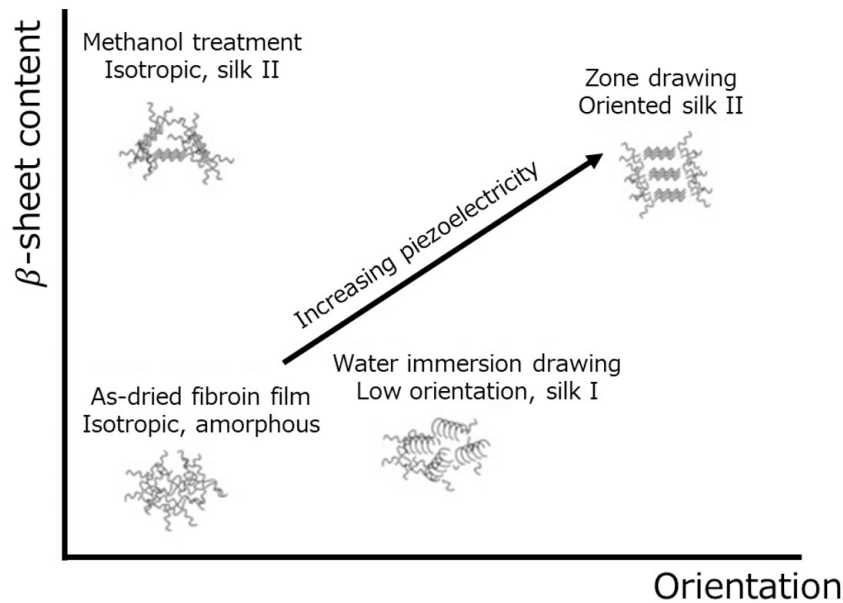


図 2.5: 配向性、逆平行 β sheet の含有量と圧電性の関係 [27]引用し一部改良

Fiber 状で作製し、圧電性を検証した事例としてエレクトロスピニング法 (電界紡糸法) による報告がある [28]。エレクトロスピニング法 (電界紡糸法) とは、糸ノズル内のポリマー溶液に高電圧を加えて、ナノファイバーを生成する製法である。エレクトロスピニング法を活用して Fibroin 溶液から Fibroin nano fiber を作製し、その圧電性を DMA 装置や PFM を用いて報告している。

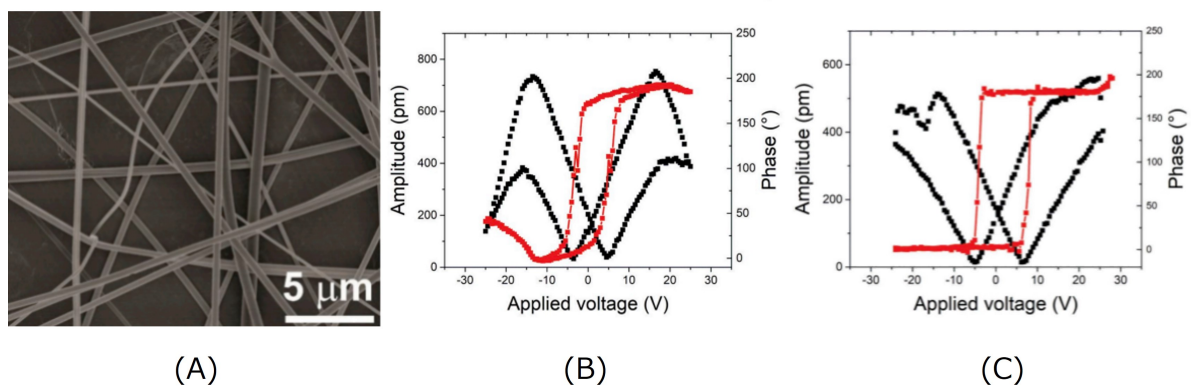


図 2.6: エレクトロスピニング法による Fibroin nano fiber [28]。(A):SEM 像、(B):PFM を用いたバタフライ曲線、(C):メタノール処理した試料のバタフライ曲線

2.2 誘電性

電場が印加されると分極を生じる性質を誘電性といい、誘電性を有する物質を誘電体と呼ぶ。また、このとき生じる分極を誘電分極と呼ぶ。圧電体は誘電体に内包される関係である。中心対称性がない誘電体は圧電性を示す誘電体であり、中心対称性が存在する誘電体は圧電性を示さない。よって圧電体は誘電体としての特性も有する。時間変動する電場に対する誘電体の特性を紹介する。

2.2.1 誘電応答における時間的な遅れ

時間とともに変動する電場に対して、誘電応答は時間的に遅れて生じる。これを誘電緩和現象という。電場が角周波数 ω で正弦波的に変動すると式 2.33 の様に表現される。

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.33)$$

電束密度は振幅 D_0 、位相が δ 遅れた信号として観測されると式 2.34 の様に表現される。

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.34)$$

誘電率 ε は電束密度 D と電場 E の比例係数として定義されるため式 2.33 と式 2.34 の比は以下のように計算される。

$$\frac{D(t)}{E(t)} = \frac{D_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{E_0 e^{i\omega t}} = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta - i \sin \delta) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.35)$$

誘電率実部 ε' は加えた電場が電気エネルギーとして蓄えられる成分に対応し、貯蔵誘電率とも呼ばれる。誘電率虚部 ε'' は熱エネルギーとなって散逸する成分に対応し、損失誘電率と呼ばれる。誘電率実部 ε' と誘電率虚部 ε'' の比は以下の通りであり、損失正接 (loss tangent)、 δ を損失角と呼ぶ。

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (2.36)$$

時間的なずれ (δ) の物理的な要因は分極の原因となる電荷の変位や双極子の回転が起こるときに、粘性抵抗や質量の効果が働くといった点が挙げられる。その結果、誘電率は測定する周波数に依存して分散現象を示し、分極の機構によってさまざまなスペクトルを描く。

2.2.2 誘電性と導電性の関係

誘電体は直流におけるインピーダンスの高さから絶縁体の一種とされている。しかし交流波においては、周波数が高くなるほどインピーダンスが小さくなり導電性が高くなる。電束密度 D の時間微分は電流密度 J であり、式 2.34 を用いて計算すると以下ようになる。

$$J = \frac{\partial D}{\partial t} = i\omega D \quad (2.37)$$

オームの法則は以下の通りである。

$$J = \sigma E \quad (2.38)$$

式 2.37 と式 2.38 は等価であるため、誘電率の実部 ε' 虚部 ε'' と導電率の実部 σ' 虚部 σ'' において以下の関係が得られる。

$$\sigma' = \omega \varepsilon'' \quad (2.39)$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon' \quad (2.40)$$

上二式から式 2.36 の損失正接の大小が導電性の大小に対応すると理解できる。

2.2.3 周波数応答関数とパルス応答関数

ステップ状の電場 E_s を時間 $t = 0$ において印加したときの電束密度の時間変化を $D_s(t)$ とする。誘電率は以下のように表現され、誘電余効関数と呼ぶ。

$$\varepsilon(t) = \frac{D_s(t)}{E_s} \quad (2.41)$$

パルス状の δ 関数がステップ関数の一回微分であるため、パルス状の電場を印加したときにおける誘電率の時間応答関数は以下のように、誘電余効関数の一回微分となる。また、 $\varepsilon_p(t)$ をパルス応答関数と呼ぶ。

$$\varepsilon_p(t) = \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (2.42)$$

応答が刺激により生じるという因果性、一定の刺激に対して一定の応答が生じるという定常性、複数の刺激に対する応答は、それぞれの刺激に対する応答の和で与えられるという線形性を仮定する。任意の電場 $E(t)$ に対して生じる電束密度 $D(t)$ はパルス応答関数を用いて以下のように表現される。

$$D(t) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) E(t - t_1) dt_1 \quad (2.43)$$

時間 t に表れる電束密度という応答が時間 t_1 に与えたパルス刺激の応答の重ね合わせになっている。これをボルツマン重ね合わせの原理という。正弦波の電場を印加したとして式 2.33 を式 2.43 に代入する。

$$D(t) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) E_0 e^{i\omega(t-t_1)} dt_1 = E(t) \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) e^{-i\omega t_1} dt_1 \quad (2.44)$$

誘電率は以下のように計算される。

$$\varepsilon(t) = \frac{D(t)}{E(t)} = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) e^{-i\omega t_1} dt_1 \quad (2.45)$$

$t_1 \rightarrow t$ にすると上式の最右辺はフーリエ変換の式となる。周波数応答関数とパルス応答関数が互いにフーリエ変換の関係であると分かる。

$$\varepsilon(\omega) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.46)$$

2.2.4 Havriliak-Negami の式

高分子内の双極子の回転緩和を簡単のためモーメント μ の N 個の双極子が二つの互いに逆向きの状態 (1,2) のみを取り得るとする。それぞれの占有数を N_1, N_2 とし、状態 1 から 2 への遷移確率 ω_{12} 、状態 2 から状態 1 への遷移確率 ω_{21} としその時間変化は以下のように記述される。

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1\omega_{12} + N_2\omega_{21} \quad (2.47)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1\omega_{12} - N_2\omega_{21} \quad (2.48)$$

遷移確率 ω_{12}, ω_{21} は遷移する際の障壁の高さを ΔU 、高温極限での遷移確率を Γ とすると以下のように表される。

$$\omega_{12} = \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta U + \mu E}{kT}\right) \quad (2.49)$$

$$\omega_{21} = \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu E}{kT}\right) \quad (2.50)$$

双極子の数が $N = N_1 + N_2$ 、分極 $P = (N_1 - N_2)\mu$ であるため分極 P の時間変動は以下のように計算される。

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt}\right)\mu = 2\Gamma e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \left(-N_1 e^{-\frac{\mu E}{kT}} + N_2 e^{\frac{\mu E}{kT}}\right)\mu \quad (2.51)$$

$e^{\frac{\Delta U}{kT}}/2\Gamma = \tau$ と置くと以下のようにまとめられる。

$$\tau \frac{dP}{dt} = N\mu \sinh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - P \cosh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \quad (2.52)$$

電場中の双極子がもつポテンシャルエネルギーが熱エネルギーより低い ($\mu E/kT \ll 1$) ため以下の近似が成立する。

$$\sinh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \rightarrow \frac{\mu E}{kT}, \quad \cosh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \rightarrow 1 \quad (2.53)$$

近似を用いると分極 P の時間変化は次のように線形の微分方程式に従う。

$$\tau \frac{dP}{dt} + P = \frac{N\mu^2}{kT} E \quad (2.54)$$

階段波電場が印加されたとして、上の微分方程式を解くと以下のような誘電率の時間変動 $\varepsilon(t)$ が得られる。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{in} + \Delta\varepsilon \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad \left(\varepsilon(0) = \varepsilon_{in}, \Delta\varepsilon := \frac{N\mu^2}{kT}\right) \quad (2.55)$$

ここで ε_{in} は瞬間誘電率であり、配向分極より短時間で表れる電子分極、イオン分極の誘電率に対応する。周波数において、配向分極より高周波に対応するため ε_∞ と記述される場合もある。パルス電場が印加されたとすると式 2.42 を用いて以下の誘電率 ε_p が測定される。

$$\varepsilon_p(t) = \frac{\partial \varepsilon(t)}{\partial t} = \varepsilon_{in}\delta(t) + \frac{\Delta\varepsilon}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2.56)$$

式 2.46 に代入すると以下の周波数応答関数を得る。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.57)$$

上式はデバイ関数と呼ばれ、 $\omega\tau = 1$ にて実部は $\Delta\varepsilon$ だけ減少し、虚部はピークを示す周波数依存性となる。実際の物質の誘電緩和スペクトルは式 2.56 と式 2.57 はより緩やかな時間、あるいは周波数依存性を示す。これは微視的に誘電緩和時間が単一ではなく、分布を持っているからである。緩和時間の分布を間接的に取り入れ、実測の誘電率の時間依存性を表現する経験式として以下の Korlausch-Williams-Watts の式がある。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{in} + \Delta\varepsilon \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}^\gamma}\right) \quad (0 \leq \gamma \leq 1) \quad (2.58)$$

周波数依存性を再現する経験式として以下の Havriliak-Negami の式がある。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\beta)^\alpha} \quad (2.59)$$

ここでパラメータ α, β は正で、 $\alpha = 1, \beta < 1$ 及び、 $\alpha < 1, \beta = 1$ の場合はそれぞれ、Cole-Cole の式、Davidson-Cole の式と呼ばれる。

2.3 結晶性高分子物質における繊維構造

繊維状の高分子物質は微結晶がとある結晶軸の周りに分布し、その軸の向きは図 2.7 における OY と一定の角度 ϕ を保ちながらその周りに分布する二重回転の構造となっている。図 2.7 における OY は繊維軸と一致する。また、微結晶の b 軸を延長し、球と交差する点を B とし、微結晶の分布は OB の周りに一様となる。従って、 b となす角 ρ である結晶面の法線 N の球における軌跡は図 2.7 の位置球の表面上において円を描く。また、微結晶の b 軸は分布は Y 軸と一定の角 ϕ をなして Y 軸周りに一様に分布する。よって図 2.7 における帯状部分をつくる。このように結晶面の法線の分布を示した球を位置球といい、図 2.7 の帯状部分を網面帯、網面帯を描く元の円を網面円という。繊維構造は ϕ の値により 3 つに大別される。繊維軸と微結晶の軸が一致する $\phi = 0$ を単純繊維構造、有限の角度を持つ場合 $\phi = \phi_0$ をらせん繊維構造、垂直 $\phi = 90^\circ$ を環状繊維構造と呼ぶ。単純繊維構造としてはラミー^[29]、絹糸^[30] が挙げられる。らせん繊維構造としては木綿が挙げられ、らせん角 $\phi \approx 30^\circ$ である^[31]。

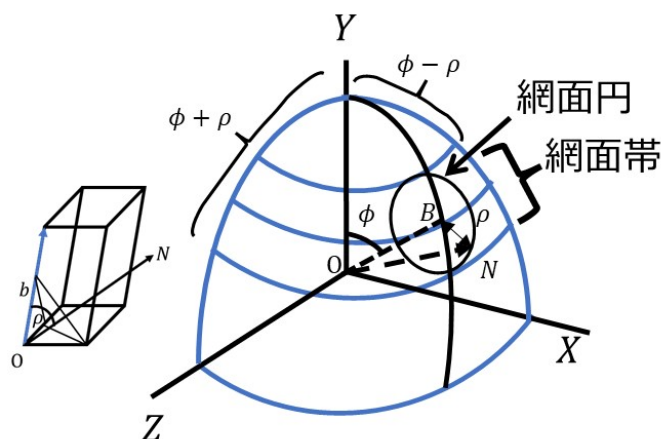


図 2.7: 微結晶と位置球の関係. 左が微結晶、右が 1/8 象限の位置球

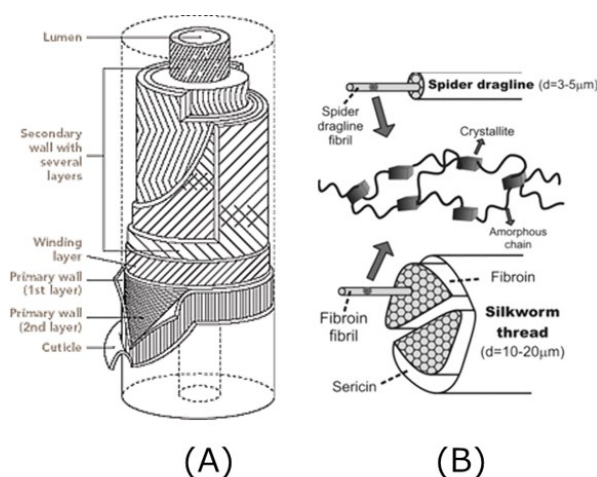


図 2.8: 繊維の構造。(A) 木綿^[31], (B):クモと絹糸(フィブロイン)の構造^[32]

第3章 実験手法

3.1 試料作製方法

3.2 評価方法

3.2.1 X線回折 ($\theta - 2\theta$ 測定と Pole figure 測定)

本研究では $\theta - 2\theta$ 測定にて結晶性を評価し、配向性の評価には Pole figure 測定を用いた。

3.2.1.1 $\theta - 2\theta$ 測定の原理

試料の結晶構造の解析のために XRD(X-Ray Diffraction) の $\theta - 2\theta$ 測定を行った。測定には図 3.1 に示した RINT-2000(Rigaku Corporation) を使用した。ある結晶粒における面間隔 d の格子面 (hkl) が入射 X 線に対し、式 3.1 の式を満たすとき回折が生じる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (3.1)$$

このとき、回折線の方法は入射 X 線の方法に対して図 3.2 の関係がある。よって測定時には図 3.3 のように X 線源と X 線検出器を走査させる。図 3.2 の赤い矢印は回折に寄与している格子面の法線方向を示している。格子面の法線方向、もしくは逆格子ベクトル g_{hkl} は測定時において入射角 θ を走査させても変動しない。よって $\theta - 2\theta$ 測定は測定対象の全ての結晶の格子面の法線方向が測定試料の法線方向に存在している状態が望ましい。また、この状態を多結晶という。結晶が配向している、あるいは単結晶の場合において $\theta - 2\theta$ 測定を行うとピークが小さくなる、見れないといった現象を生じる。よって本研究では $\theta - 2\theta$ 測定にて結晶性を評価し、配向性の評価には Pole figure 測定を用いた。



図 3.1: RINT-2000(Rigaku Corporation)

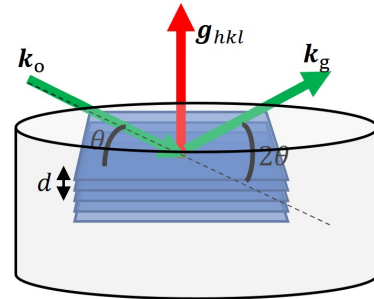


図 3.2: $\theta - 2\theta$ 測定における面間隔 d と θ の関係。赤い矢印は回折に寄与している格子面の法線方向。

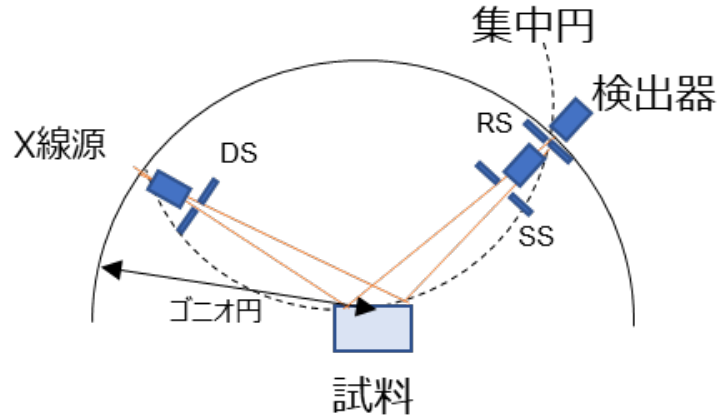


図 3.3: 集中法光学系

3.2.1.2 Pole figure 測定の実理

$\theta - 2\theta$ 測定は試料表面に平行な格子面を測定するため、結晶面の逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} は常に試料の表面に垂直方向を向いている。逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} の大きさは結晶面の間隔 d の逆数 $1/d$ に対応しており、 $\theta - 2\theta$ 測定は結果的に様々な d 値の格子面を観測する。 $\theta - 2\theta$ 測定においても試料の配置を変更するなどによって配向の有無程度は判断可能である。しかし配向度などの定量な詳しい評価は Pole figure 測定などが必要になる。

Pole figure 測定 (別名: 極点測定) は $\theta - 2\theta$ 測定における回折角度 2θ を固定し、試料を回転、あおりを行い回折強度を測定する手法である。測定する回折面は固定されているため図 3.4 の通り、 \mathbf{g}_{hkl} の長さは一定となる。試料を α (あおり) と β (面内回転) という 2 つの優先方位軸を用いて、回折角度一定の半球をスキャンする。計測結果は図 3.4 (B) の通り、極図形を用いて表現する。配向度は図 3.4 (C) の通り、得られた極座標を半径方向に積分し、以下の式 3.2 に基づいて計算される。

$$\text{配向度} = \frac{360 - \sum \text{ピークの半値幅}}{360} \times 100 \quad (3.2)$$

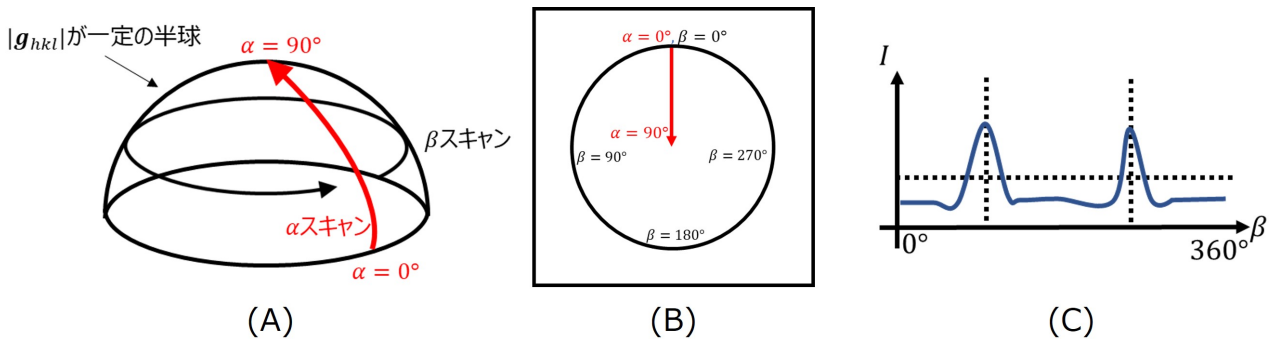


図 3.4: Pole figure 測定の実理図. (A) はスキャン方向. (B) は極図形. (C) は極図形の β 依存性.

Pole figure 測定には図 3.5 のアウトプレーンの測定と図 3.6 のインプレーンの測定が存在する。アウトプレーンは試料に対するあおりを試料台を傾けて実現する。よって、 $\alpha = 0^\circ$ 近傍においては試料の側面に入射されてしまうため測定が困難になる。結果的にアウトプレーンの想定では $\alpha = 0^\circ \sim 90^\circ$ の全極点測定は実質不可能である。インプレーンの Pole figure 測定は図 3.6 の通り、試料台を傾けず受光部を傾けてあおり α を実現する。光学系においては図 3.7 の 2θ 軸に直行する軸である $2\theta_\chi$ 軸を利用する。インプレーンの Pole figure 測定で $\alpha = 0$ は低角で測定する薄膜法を同様の状況であるため、薄膜法で使用する光学素子を使用する。例えば、集中光学法では集中発散ビーム (BB) を使用するが Pole figure 測定では薄膜法で使用する平行ビーム (PB) を使用する。本研究においては Pole figure 測定が可能である Smart lab(Rigaku Corporation) を使用した。

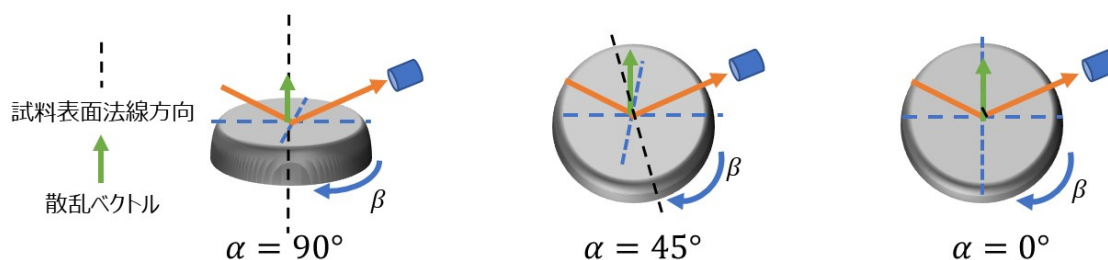


図 3.5: アウトプレーンの Pole figure 測定

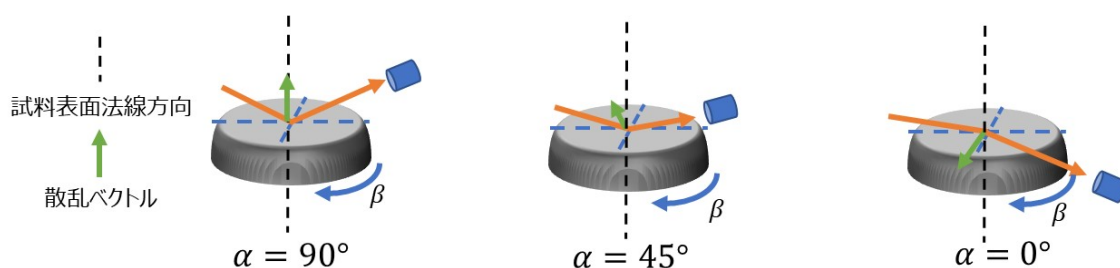


図 3.6: インプレーンの Pole figure 測定

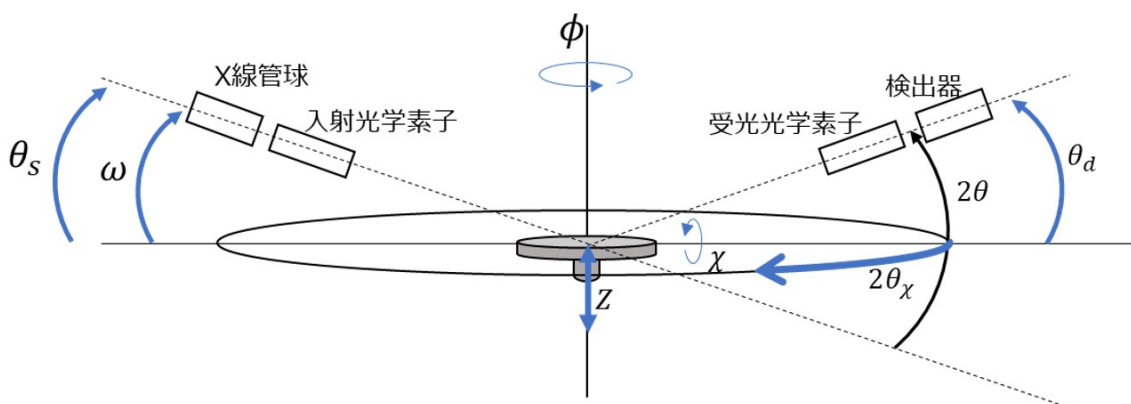


図 3.7: XRD の測定系

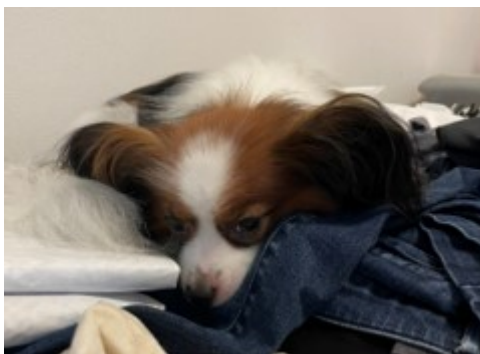


図 3.8: Pole figure 測定に用いた XRD(Rigaku corportaion)

3.2.2 誘電率測定と圧電共鳴法

作成したシルクフィブロインフィルムの誘電率はインピーダンスアナライザ図3.9(KEYSIGHT 4294A)を用いて測定した。圧電性の評価においては誘電率に現れる圧電性による効果を圧電共鳴法に基づいて評価した。



図 3.9: KEYSIGHT 4294A

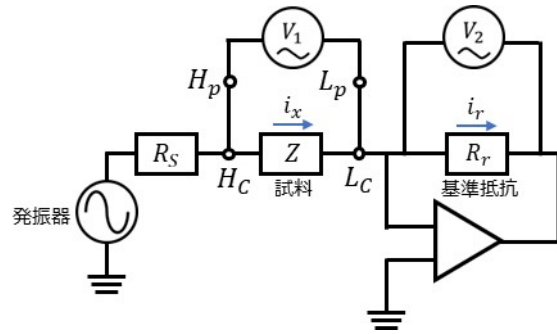


図 3.10: 自動平衡ブリッジ回路

3.2.2.1 誘電率測定の原理

インピーダンスアナライザは自動平衡ブリッジ回路で構成されており図 3.10 の通りである。自動平衡ブリッジ回路は試料に印加される電圧を計測する交流電圧計 V_1 と、試料を流れる電流を算出するために用いる交流電圧計 V_2 から構成されている。また、交流電圧計 V_1 は四端子測定が行われている。図 3.10 における L_C はオペアンプの仮想短絡により 0 V である。オペアンプの高インピーダンス特性により、試料を流れる電流 i_x と i_r は等価とみなせる。 i_r は以下の式の通り、交流電圧計 V_2 を用いて計算できる。

$$i_r = i_x = -\frac{V_2}{R_r} \quad (3.3)$$

試料に印加される電圧 V_1 と試料を流れる電流 i_x を用いて以下の式のように、試料のインピーダンス Z を算出できる。また、式 3.4 における R はレジスタンス、 X はリアクタンスである。

$$Z = \frac{V_1}{i_x} = \frac{V_1}{i_r} = -\frac{V_1}{V_2} R_r = R + jX \quad (3.4)$$

式 3.4 よりインピーダンス Z は基準抵抗 R_r と交流電圧比 V_1/V_2 から求まる。交流電圧比 V_1/V_2 はロックインアンプを用いて計算されるため、インピーダンスの大きさ $|Z| = |V_1 R_r / V_2|$ と位相 (Phase) ϕ が出力される。その二つをもちいるとレジスタンス R とリアクタンス X の値も以下の式で計算される。

$$R = |Z| \cos \phi \quad (3.5)$$

$$X = |Z| \sin \phi \quad (3.6)$$

またアドミッタンスはインピーダンスの逆数であるため式 3.7 のように決まる。式 3.7 における G はコンダクタンス、 B はサセプタンスである。

$$Y = \frac{1}{Z} = -\frac{V_2}{V_1} \frac{1}{R_r} = G + jB \quad (3.7)$$

コンダクタンス G 、サセプタンス B はロックインアンプにより出力されるインピーダンスの大きさ $|Z|$ と位相 ϕ を用いて以下のように計算される。

$$G = \frac{1}{|Z|} \cos(-\phi) = \frac{1}{|Z|} \cos \phi \quad (3.8)$$

$$B = \frac{1}{|Z|} \sin(-\phi) = \frac{-1}{|Z|} \sin \phi \quad (3.9)$$

測定試料が高インピーダンスな誘電体であり、測定する周波数区間が 40 Hz -110 MHz であるため、測定試料の等価回路として抵抗 R_s とコンデンサ C_s の並列モデルを採用する。このとき、アドミッタンス Y_s は以下のように記述できる。

$$Y_s = \frac{1}{R_s} + j\omega C_s \quad (3.10)$$

一方、測定試料を理想的なコンデンサとみなすとき、そのアドミッタンスは試料の寸法 (厚さ d , 電極面積 S) を用いて以下のように求められる。

$$Y_p = j\omega C_p = j\omega \varepsilon^* \frac{S}{d} = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{S}{d} = \omega \varepsilon'' \frac{S}{d} + j\omega \varepsilon' \frac{S}{d} \quad (3.11)$$

式 3.10 の Y_s と式 3.11 の Y_p は等価であるため、誘電率の実部 ε' と虚部 ε'' は以下のように記述できる。

$$\varepsilon' = C_s \frac{d}{S} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega R_s S} \quad (3.13)$$

これより、インピーダンスアナライザを用いてインピーダンスの大きさ $|Z|$ と位相 ϕ を計測し式 3.8、式 3.9、式 3.10 から抵抗 R_s とコンデンサ C_s の値を求める。そして式 3.12 と式 3.13 から誘電率の実部虚部を計算する。

高周波においては誘電体のインピーダンスが小さくなる。誘電体表面に作製した電極のインピーダンスが、誘電体のインピーダンスに対して相対的に影響が大きくなる。等価モデルはコンデンサと抵抗の並列モデルではなく、抵抗とコンデンサの直列モデルが妥当となる場合がある。高周波においてもインピーダンスアナライザを用いた計測を行う場合、電極の抵抗を低くするなど工夫が必要である。

本研究において圧電性の評価は誘電率を測定し、誘電率に現れる圧電共鳴成分を用いて評価する圧電共鳴法を用いた。

3.2.2.2 圧電共鳴法

圧電体は、逆圧電効果によって電圧を印加すると機械的な変形を生じる。交流電圧を印加すると特定の周波数において機械的な共鳴状態が発生する。これを圧電共鳴と呼ぶ。PVDF や VDF-TrFE などの長さ方向、幅方向、厚さ方向に圧電性を持つ材料は図 3.11 のように 3 モードにおいて共振する。長さ方向の共振においては、長さ、幅、厚さの全てが自由端条件となる。幅方向の共振は、長さ方向が固定端条件となりそれ以外は自由端条件である。厚さ方向の共振は、厚さ方向のみが自由端条件となる。そしてそれぞれのモードにおいて、誘電率においても図 3.12 のように共鳴のスペクトルを生じる。

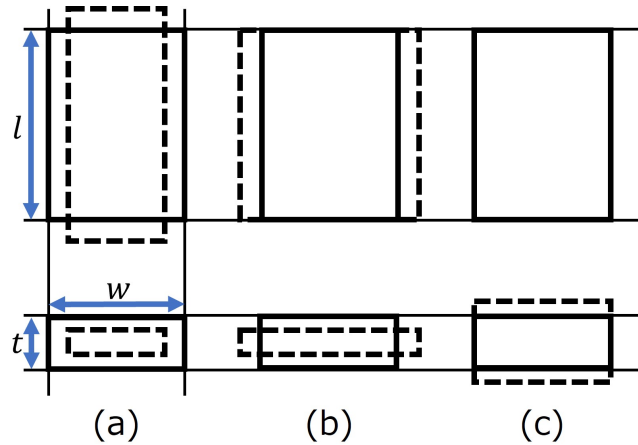


図 3.11: 長さ方向、幅方向、厚さ方向に圧電性を持つ材料の圧電共鳴。(a): 長さ方向の共鳴、(b): 幅方向の共鳴、(c): 厚さ方向の共鳴。 l は試料の長さ方向の寸法、 w は幅方向の寸法、 t は厚さ方向の寸法。

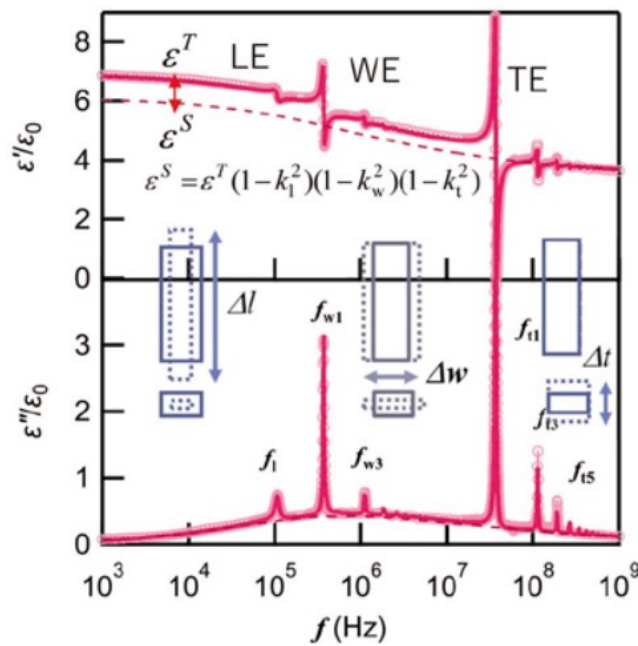


図 3.12: VDF-TrFE の圧電共鳴スペクトル [33]

長さ方向の共鳴が発生する周波数を f_l 、幅方向の共鳴の周波数を f_w 、厚さ方向の共鳴の周波数を f_t はそれぞれの寸法を l, w, t として以下の3式で表される。

$$f_l = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\rho s_l}} \quad (3.14)$$

$$f_w = \frac{1}{2w} \sqrt{\frac{1}{\rho s_w}} \quad (3.15)$$

$$f_t = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{c_t}{\rho}} \quad (3.16)$$

また、電気機械結合係数は 0° カットであれば、それぞれ方向において以下のように決まる。

$$k_l^2 = \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{11}} \quad (3.17)$$

$$k_w^2 = \frac{(d_{32} - d_{31}s_{12}/s_{22})^2}{\varepsilon_{33}^T s_{22}} \quad (3.18)$$

$$k_t^2 = \frac{e_{33}^2}{\varepsilon_{33}^S c_{33}} \quad (3.19)$$

誘電率全体を上記の3式を用いて以下の様に記述される。 ε_{33}^S は3軸どの方向においてもひずみがない、あるいは固定端であるときの誘電率であり、式 2.59 の Havriliak-Negami の式と同値である。

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}^S \frac{\left(1 + \frac{k_l^2}{1-k_l^2} \frac{\tan \pi f/2f_l}{\pi f/2f_l}\right) \left(1 + \frac{k_w^2}{1-k_w^2} \frac{\tan \pi f/2f_w}{\pi f/2f_w}\right)}{1 - k_t^2 \frac{\tan \pi f/2f_t}{\pi f/2f_t}} \quad (3.20)$$

ずり圧電の共鳴モードは図 3.11 と異なる。ずり圧電の場合は、図 3.13(a) の様に配向軸に対して $\theta = 45^\circ$ にて正方形にカットした場合にて図 3.13(b) の共鳴モードとなる。正方形であるため、共鳴モードは一つしかない。どの試料の辺においても境界条件は自由端となる。また、試料の厚さは長さや幅に対して十分小さいとみなして固定端条件となる。この条件は、PVDF や VDF-TrFE などにおける、厚さ方向の共鳴と同じである。また、ずり圧電は慣例的に膜厚方向を 1 軸、配向軸に垂直な方向を y 軸、配向軸に平行な方向を z 軸とる。ずり圧電の性質をもつ材料として PLLA(ポリ乳酸)がある。PLLA における圧電スペクトルは図 3.14 の通りである。共鳴周波数 f_R 、誘電率の周波数特性 ε_{11}^T 、電気機械結合係数 k_{14} は式 3.21、式 3.22、式 3.23 で記述される。式 3.22 における ε_{11}^S は式 3.20 同様に式 2.59 の Havriliak-Negami の式と同値である。

$$f_R = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{2c_{44}}{\rho}} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_{11}^T = \varepsilon_{11}^S \left(1 + k_{14}^2 \frac{\tan \pi f/2f_R}{\pi f/2f_R}\right) \quad (3.22)$$

$$k_{14}^2 = \frac{e_{14}^2}{\varepsilon_{11}^S c_{44}} \quad (3.23)$$

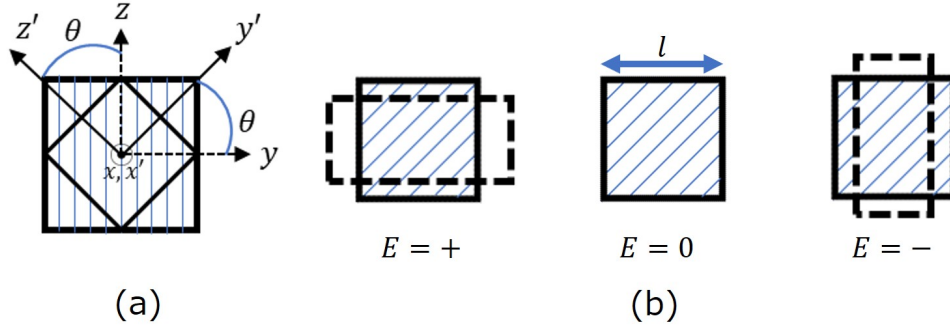


図 3.13: ずり圧電の共鳴モード。(a):配向軸に対して $\theta = 45^\circ$ の角度で正方形に切り出す。膜厚方向を x 軸、試料平面内に y, z 軸を取る。(b):ずり圧電のイメージ図。

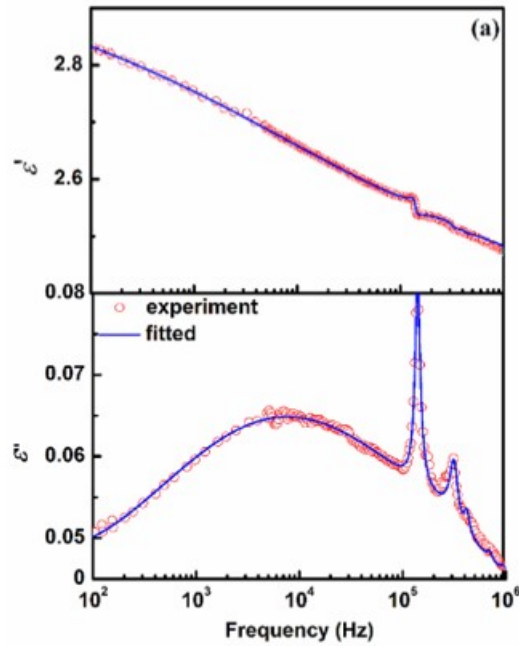


図 3.14: ずり圧電の性質をもつ PLLA の圧電共鳴スペクトル^[34]

式 3.22 は式 3.20 において、 $k_l = 0, k_w = 0$ とし、 $t \rightarrow l, f_t \rightarrow f_R$ にして以下のように近似すると得られる。

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}^S \frac{1}{1 - k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R}} = \varepsilon_{33}^S \left(1 - k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R} \right)^{-1} \approx \varepsilon_{33}^S \left(1 + k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R} \right) \quad (3.24)$$

図 3.15 のように試料を正方形ではなく、長方形にカットして圧電共鳴スペクトルを観測した事例もある^[35]。ただし、一般的にずり圧電 k_{14} は微小で共鳴スペクトルが明確でない場合もあるが、長さ方向と幅方向のどちらにおいても計測対象が k_{14} の 1 つであるため本研究では正方形カットを採用した。

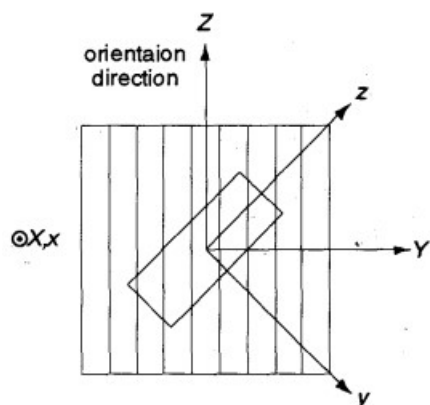


図 3.15: PLA の長方形 45° カット ^[35]

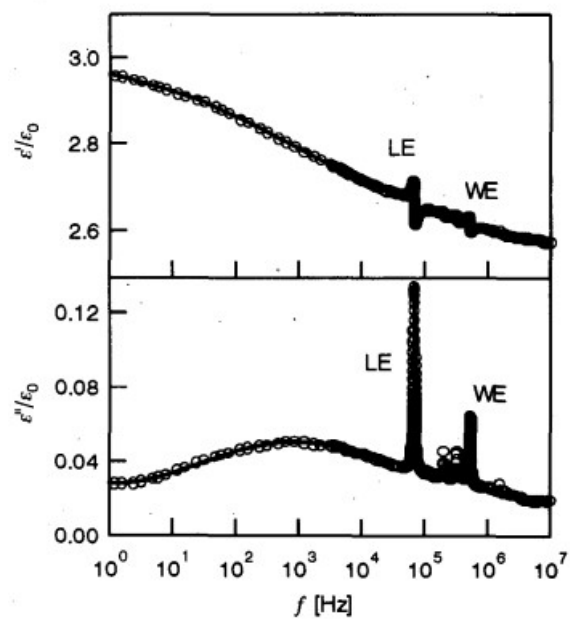


図 3.16: PLA の長方形 45° カットにおける
圧電共鳴スペクトル観測 ^[35]

3.2.3 DSC

3.2.4 FTIR

第4章 結果と考察

第5章 総括

第6章 付録

6.0.1 原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)

原子間力顕微鏡 (AFM)、圧電応答顕微鏡 (PFM) はどちらも走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に属する。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) とは、微小な深針 (カンチレバー) で試料をなぞり、その形状や物性を観察、計測する顕微鏡の総称である。図 6.1, 6.2 に SPM の基本構成を示す。SPM に属する顕微鏡は図 6.1 のようにカンチレバーを試料表面に接触または接近させて、走査中に生じる試料のある物理量の変化を検出する。本研究にて用いる SPM は原子間力顕微鏡 (AFM) と圧電応答顕微鏡 (PFM) のみである。この二つにおいては、図 6.2 のようにそれぞれの物理量変化によってカンチレバーがたわみ、そのカンチレバーに照射したレーザーの変位をフォトディテクターで計測し、測定対象の物理量変化を測定する。つまり、レーザーの変位から物質表面の物性変化をみる。原子間力顕微鏡 (AFM) はカンチレバーと試料間に生じる原子間力を検出し試料表面画像を取得する。圧電応答顕微鏡 (PFM) は試料の逆圧電効果による表面の歪みをカンチレバーの変位として取得し画像化する。

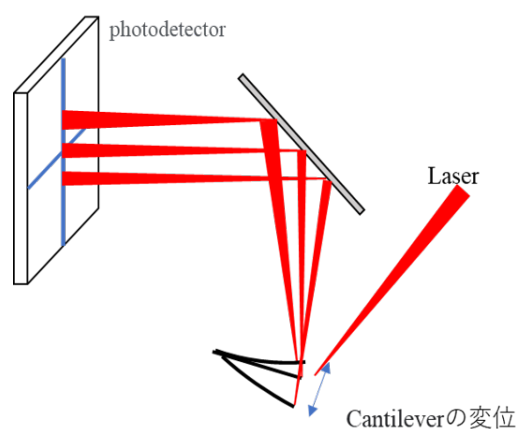
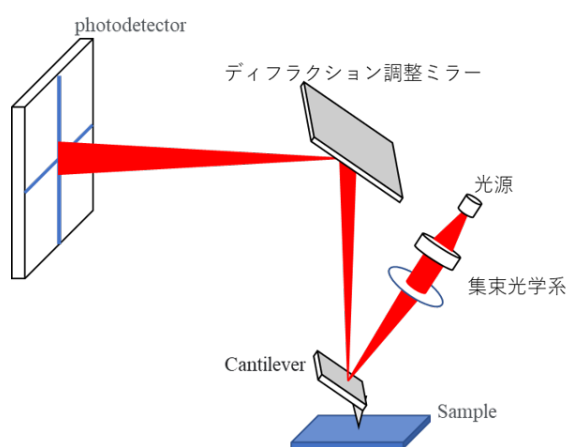


図 6.1: 走査型顕微鏡 (SPM) の光学系 図 6.2: Cantilever と Photodetector の関係

6.0.1.1 AFM (Atomic Force Microscopy)

図 6.3 は AFM の信号模式図である。AFM の測定手法にはタッピングモード (AC モード) とコンタクトモード (DC モード) がある。タッピングモードは、カンチレバーを内部に存在する圧電素子を用いて共振周波数で振動させ、試料表面を断続的に接触させながら走査する。測定対象の表面形状からカンチレバーの振動振幅が変動し、画像化する。正確にはカンチレバーを試料表面に近づけると原子間力を検出し、この瞬間カンチレバーの振動振幅は小さくなる。この振動振幅の変位をレーザーの変位として取得し、この変位分だけ元に戻すようにフィード

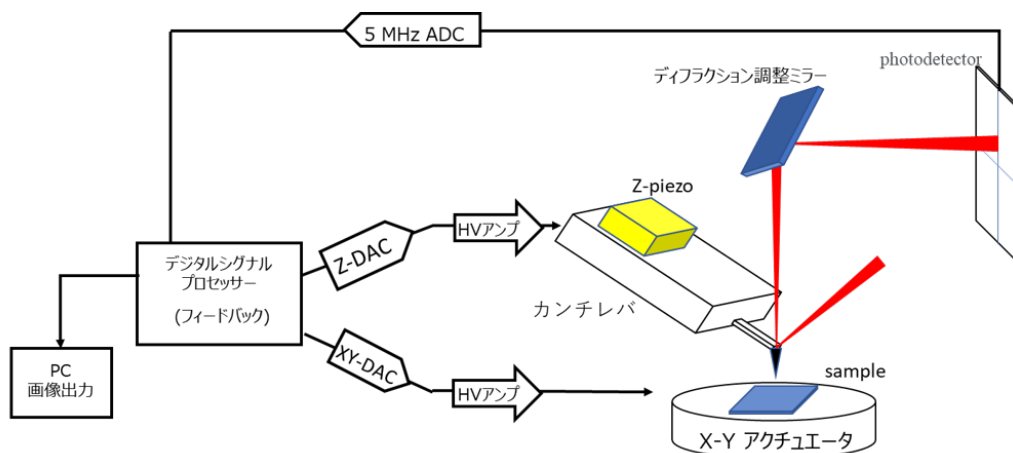


図 6.3: AFM の信号模式図

バックをかけ、Z 軸方向を Z ピエゾで調整する。この Z ピエゾの変位を画像化し、表面像を得る。コンタクトモードはタッピングモードと異なり、カンチレバーを振動させずに静的な状態で試料に常に接触させながら試料表面を走査し、表面の凹凸に対応したカンチレバーのたわみをレーザーの変位としてフォトディテクターから検出する。このレーザーの変位を一定にするように Z ピエゾを用いて、フィードバック制御を行う。その Z ピエゾの変位を表面形状として画像化する。本研究において、AFM を用いた計測はカンチレバーの消耗の観点からタッピングモードで行った。

6.0.1.2 PFM (Piezoresponse Force Microscopy)

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Prob Microscope, SPM) の一種として圧電応答顕微鏡 (Piezoresponse Force Microscopy, PFM) がある。圧電応答顕微鏡 (PFM) は試料の逆圧電効果による表面の歪みをカンチレバーの変位として取得し画像化する顕微鏡である。図 6.4 のように試料片面基板からカンチレバー間で交流電場を印加する。このとき試料の分極方向に依存して、電場の変化に対応した歪みが試料に生じる。その歪の大きさはカンチレバーの変位の大きさとして現れ、Amplitude 像として取得できる。

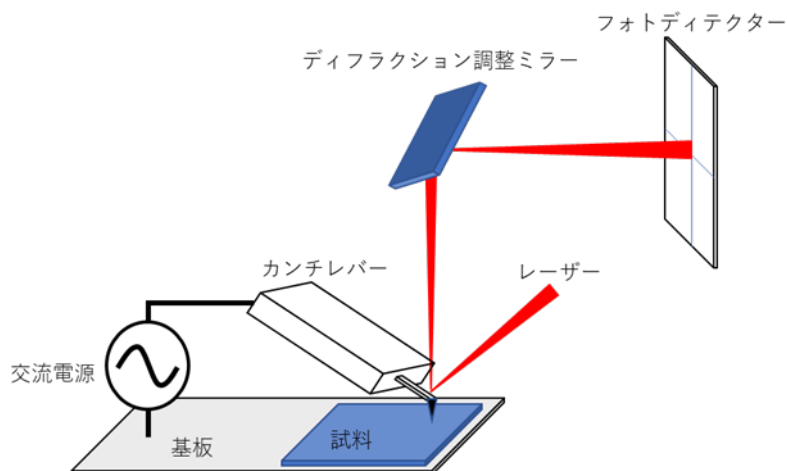


図 6.4: PFM の概念図

また、図 6.5 のように交流電場に対応した試料の歪み方向は試料中の分極方向に依存しているため、この分極方向を交流電場と歪みの位相差から解析し、Phase 像として取得できる。PFM

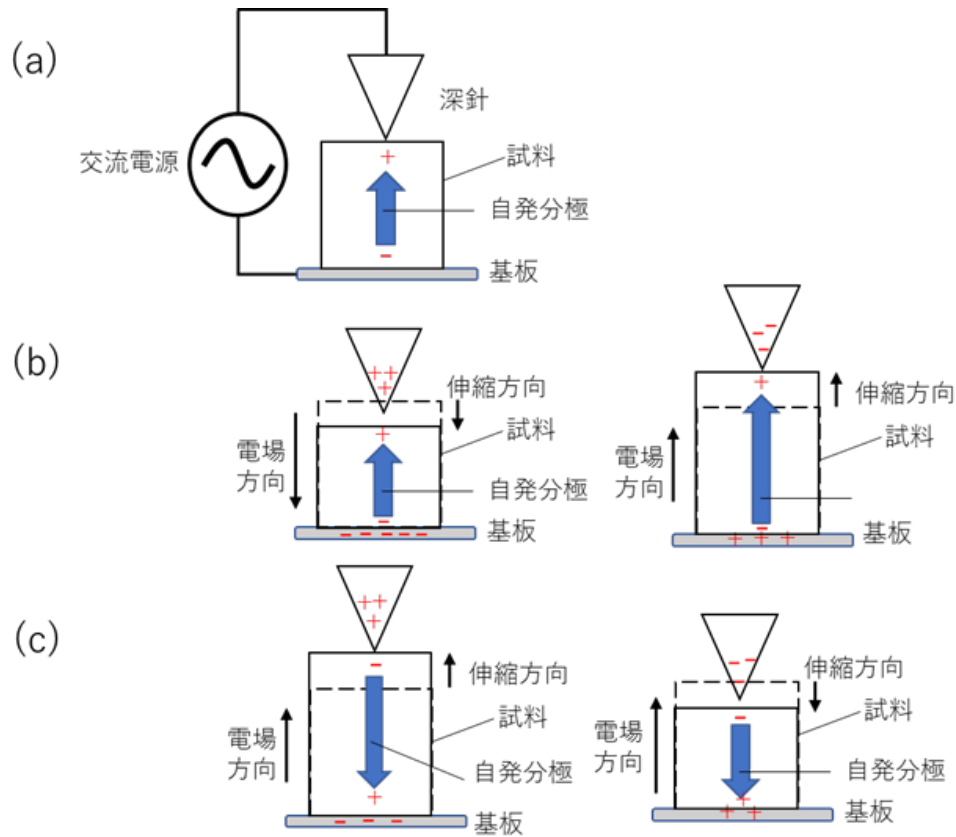


図 6.5: PFM の Phase 像概念図。(a):電場 $E=0$, (b):交流電場と試料の伸縮方向が同位相であるときの自発分極方向, (c):交流電場と試料の伸縮方向が逆位相であるときの自発分極方向

はカンチレバーを試料上に接触させ走査するコンタクトモードで行われる。カンチレバーと試料からの相互作用を加味した共振周波数、コンタクト周波数でカンチレバーを振動させることで、その振動振幅の変化から、より高精度に圧電応答を観察できるようになっている。しかし、そのコンタクト周波数は走査中一定に保たれているわけではない。なぜならば、走査中の試料表面の形状変化によるカンチレバーの接触面積の違いがコンタクト周波数をシフトさせる要因になる。コンタクト周波数のシフトにより、圧電応答によるカンチレバーのたわみ変化の大きさと走査中における試料表面の形状変化によるカンチレバーのたわみ変化がクロストークしてしまい、正確な圧電応答や表面像を取得できなくなる。よって測定材料は測定前に表面を平らにする必要がある。

図 6.5 は垂直方向のみでの議論である。しかし、図 6.4 におけるフォトディテクターから分かる通り、図 6.6 の様に試料の面内方向の圧電性の評価も可能である。本研究においては圧電の評価にて使用した。

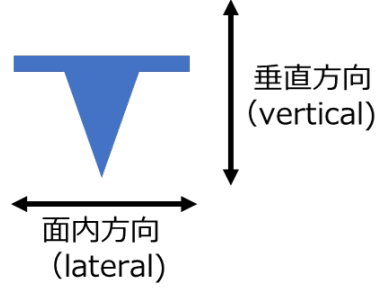


図 6.6: カンチレバーにおける面内方向 (Lateral) と垂直方向 (Vertical) の関係

生体材料の一つであるコラーゲンの圧電行列は以下の通りである。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

コラーゲン繊維の側面において面内 PFM、コラーゲン繊維の断面において垂直 PFM を行った報告がある^[36]。このように生体材料の圧電測定において PFM は頻繁に利用されている。

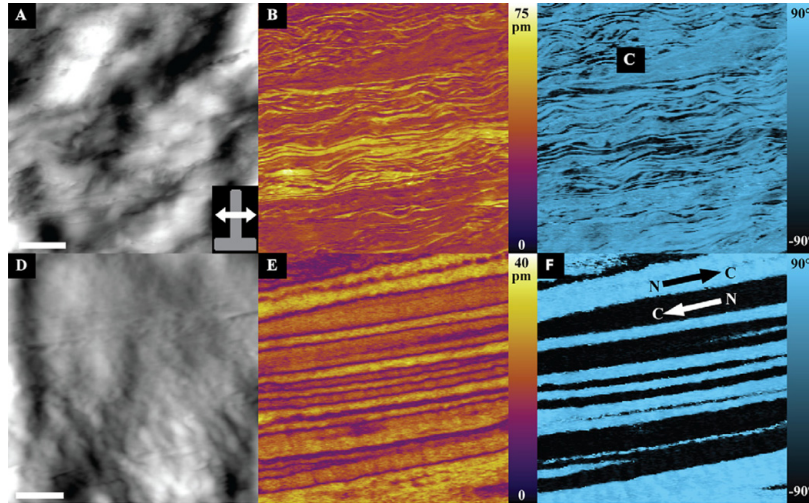


図 6.7: コラーゲン繊維（側面）での面内 PFM^[36]. (A)AFM topography(B) 面内 PFM(C) 面内 PFM の Phase (D)AFM topography(E) 面内 PFM(F) 面内 PFM の Phase. (A)-(C) のスケールバーは 2 μm , (D)-(F) のスケールバーは 200 nm.

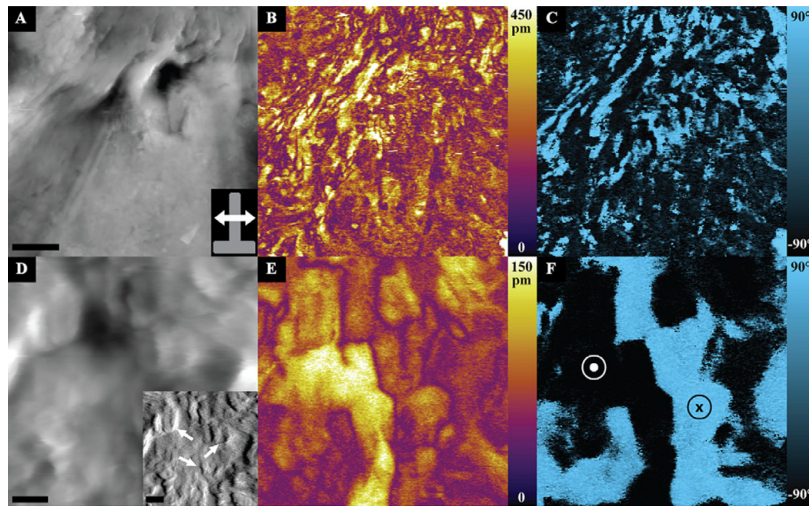


図 6.8: コラーゲン繊維（断面）での垂直 PFM^[36]. (A)AFM topology(B) 垂直 PFM(C) 垂直 PFM の Phase (D)AFM topology(E) 垂直 PFM(F) 垂直 PFM の Phase. (A)-(C) のスケールバーは 2 μm , (D)-(F) のスケールバーは 200 nm.

参考文献

- [1] UN Desa, et al. Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development. 2016.
- [2] 国際連合広報センター. Sdgs のポスター・ロゴ・アイコンおよびガイドライン.
https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/2030agenda/sdgs_logo/.
- [3] Satoshi Inoue, Kazunori Tanaka, Fumio Arisaka, Sumiko Kimura, Kohei Ohtomo, and Shigeki Mizuno. Silk fibroin of bombyx mori is secreted, assembling a high molecular mass elementary unit consisting of h-chain, l-chain, and p25, with a 6: 6: 1 molar ratio. *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 275, No. 51, pp. 40517–40528, 2000.
- [4] Kazuei Mita, Sachiko Ichimura, and Tharappel C James. Highly repetitive structure and its organization of the silk fibroin gene. *Journal of molecular evolution*, Vol. 38, No. 6, pp. 583–592, 1994.
- [5] Bernard Lotz and Franiois Colonna Cesari. The chemical structure and the crystalline structures of bombyx mori silk fibroin. *Biochimie*, Vol. 61, No. 2, pp. 205–214, 1979.
- [6] Richard E Marsh, Robert B Corey, and Linus Pauling. An investigation of the structure of silk fibroin. *Biochimica et Biophysica acta*, Vol. 16, pp. 1–34, 1955.
- [7] O Kratky, E Schauenstein, and A Sekora. An unstable lattice in silk fibroin. *Nature*, Vol. 165, No. 4191, pp. 319–320, 1950.
- [8] Regina Valluzzi, Samuel P Gido, Weiping Zhang, Wayne S Muller, and David L Kaplan. Trigonal crystal structure of bombyx mori silk incorporating a threefold helical chain conformation found at the air- water interface. *Macromolecules*, Vol. 29, No. 27, pp. 8606–8614, 1996.
- [9] AJP Martin. Tribo-electricity in wool and hair. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, Vol. 53, No. 2, p. 186, 1941.
- [10] AV Shubnikov, et al. Piezoelectric textures. *Moscow, Leningrad, Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR*, 1946.
- [11] VA Bazhenov. Piezoelectric effect of wood. In *Doklady Academy Nauk SSSR*, Vol. 71, pp. 283–286, 1950.

- [12] Eiichi Fukada. Piezoelectricity of wood. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 10, No. 2, pp. 149–154, 1955.
- [13] 平井信之, 浅野猪久夫, 祖父江信夫. 木材の圧電異方性. 材料, Vol. 22, No. 241, pp. 948–955, 1973.
- [14] Eiichi Fukada and Iwao Yasuda. Piezoelectric effects in collagen. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 3, No. 2, p. 117, 1964.
- [15] Eiichi Fukada. On the piezoelectric effect of silk fibers. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 11, No. 12, pp. 1301A–1301A, 1956.
- [16] Yutaka Ando and Eiichi Fukada. Piezoelectric properties of oriented deoxyribonucleate films. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 14, No. 1, pp. 63–79, 1976.
- [17] Morris H Shamos and Leroy S Lavine. Piezoelectricity as a fundamental property of biological tissues. *Nature*, Vol. 213, No. 5073, pp. 267–269, 1967.
- [18] 保田岩夫. 骨折治療に関する基礎的諸問題. 京都医会誌, Vol. 4, pp. 395–406, 1953.
- [19] Eiichi Fukada and Iwao Yasuda. On the piezoelectric effect of bone. *Journal of the physical society of Japan*, Vol. 12, No. 10, pp. 1158–1162, 1957.
- [20] Eiichi Fukada and Kiyoshi Hara. Piezoelectric effect in blood vessel walls. *Journal of the physical society of Japan*, Vol. 26, No. 3, pp. 777–780, 1969.
- [21] Eiichi Fukada and Hiroyoshi Ueda. Piezoelectric effect in muscle. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 9, No. 7, p. 844, 1970.
- [22] Tao Li and Kaiyang Zeng. Nanoscale piezoelectric and ferroelectric behaviors of seashell by piezoresponse force microscopy. *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, No. 18, p. 187202, 2013.
- [23] Yuanming Liu, Yanhang Zhang, Ming-Jay Chow, Qian Nataly Chen, and Jiangyu Li. Biological ferroelectricity uncovered in aortic walls by piezoresponse force microscopy. *Physical review letters*, Vol. 108, No. 7, p. 078103, 2012.
- [24] Eiichi Fukada. Piezoelectricity and pyroelectricity of biopolymers. *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-*, Vol. 28, pp. 393–393, 1995.
- [25] Koji Namiki, Reinosuke Hayakawa, and Yasaku Wada. Molecular theory of piezoelectricity of α -helical polypeptide. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 18, No. 5, pp. 993–1004, 1980.
- [26] E Newton Harvey. The luminescence of adhesive tape. *Science*, Vol. 89, No. 2316, pp. 460–461, 1939.

- [27] Tuna Yucel, Peggy Cebe, and David L Kaplan. Structural origins of silk piezoelectricity. *Advanced functional materials*, Vol. 21, No. 4, pp. 779–785, 2011.
- [28] Vitor Sencadas, Christopher Garvey, Stephen Mudie, Jacob JK Kirkensgaard, Gwenael Gouadec, and Samuel Hauser. Electroactive properties of electrospun silk fibroin for energy harvesting applications. *Nano Energy*, Vol. 66, p. 104106, 2019.
- [29] J.E.G. van Dam and T.A. Gorshkova. Cell walls and fibers — fiber formation. In Brian Thomas, editor, *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, pp. 87–96. Elsevier, Oxford, 2003.
- [30] Yu Shen, Michael A Johnson, and David C Martin. Microstructural characterization of bombyx mori silk fibers. *Macromolecules*, Vol. 31, No. 25, pp. 8857–8864, 1998.
- [31] M. Dochia, C. Sirghie, R.M. Kozłowski, and Z. Roskwitalski. 2 - cotton fibres. In Ryszard M. Kozłowski, editor, *Handbook of Natural Fibres*, Vol. 1 of *Woodhead Publishing Series in Textiles*, pp. 11–23. Woodhead Publishing, 2012.
- [32] Ning Du, Zhen Yang, Xiang Yang Liu, Yang Li, and Hong Yao Xu. Structural origin of the strain-hardening of spider silk. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 4, pp. 772–778, 2011.
- [33] 古川猛夫. 「小林理学ニュース-圧電ポリマー研究の話」.
http://www.kobayasiriken.or.jp/news/newstop/news_Frame_6kenkyu.htm.
 (最終閲覧日 2022/02/01).
- [34] SH Mat Zin, TS Velayutham, T Furukawa, H Kodama, WC Gan, Sirinart Chio-Srichan, M Kriechbaum, and T Nakajima. Quantitative study on the face shear piezoelectricity and its relaxation in uniaxially-drawn and annealed poly-l-lactic acid. *Polymer*, Vol. 254, p. 125095, 2022.
- [35] M Nishi, K Kano, Yoshiyuki Takahashi, and T Furukawa. Piezoelectric resonance in uniaxially oriented films of chiral polymers. In *10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No. 99 CH36256)*, pp. 473–476. IEEE, 1999.
- [36] Denise Denning, Sofiane Alilat, Stefan Habelitz, Andrzej Fertala, and Brian J Rodriguez. Visualizing molecular polar order in tissues via electromechanical coupling. *J. Struct. Biol.*, Vol. 180, No. 3, pp. 409–419, 2012.

謝辭