

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	8
2.1.4	絹糸の圧電性	8
2.2	高分子	9
2.2.1	誘電率周波数依存性	9
2.2.2	結晶性高分子物質における繊維構造	11
第3章	実験手法	12
3.1	試料作製方法	12
3.2	評価方法	13
3.2.1	X線回折 ($\theta - 2\theta$ 測定と Pole figure 測定)	13
3.2.2	原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)	17
3.2.3	誘電率測定と圧電共鳴法	21
3.2.4	DSC	26
3.2.5	FTIR	26
第4章	結果と考察	27
第5章	総括	28
第6章	付録	29

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 絹糸の結晶構造

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]。

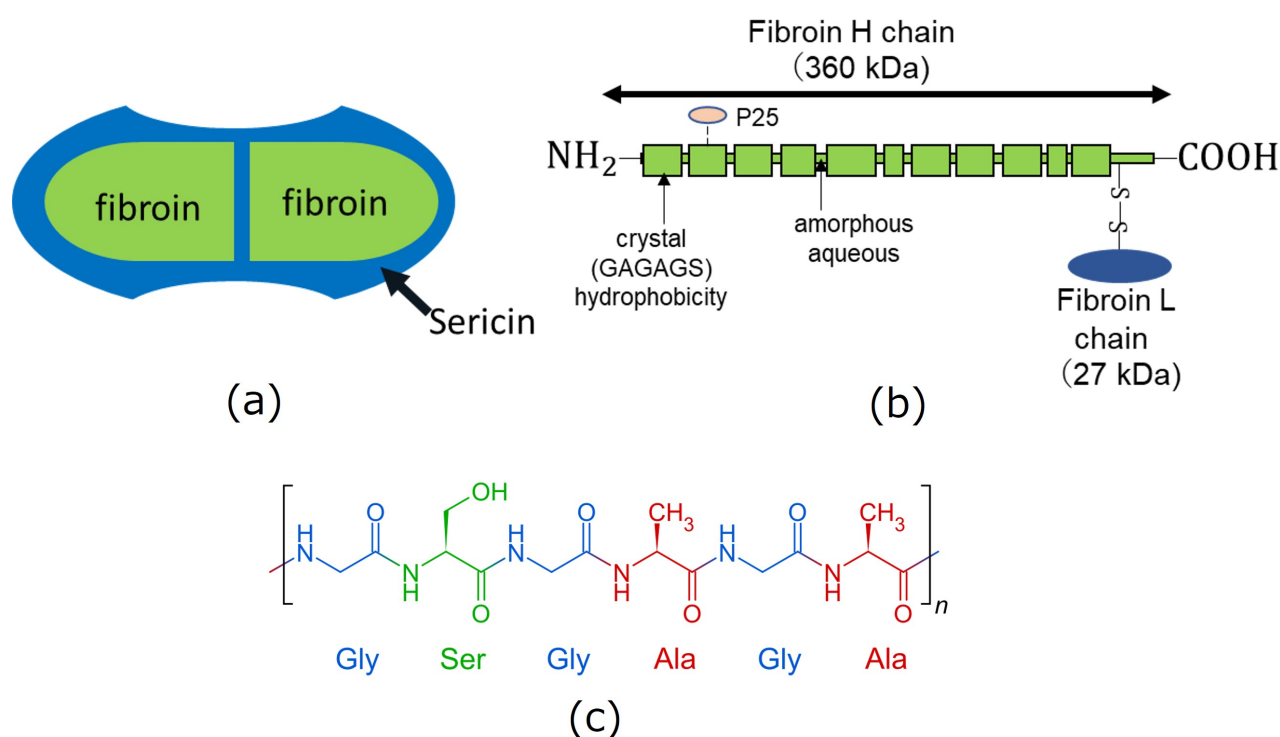


図 1.2: フィブロインの構成。(a):絹糸の構造, (b):フィブロインにおける H 鎖と L 鎖の関係, (c):H 鎖周期構造におけるアミノ酸配列。

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電場と歪みの二つの寄与がある。これらを式にまとめると

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

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 $[\]$ で表すと式 2.1 は

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

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

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

となる。式 2.2 を式変形すると

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

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

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

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。

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

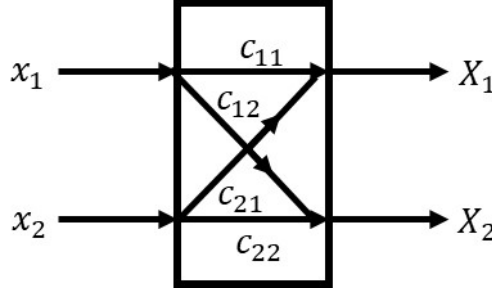


図 2.1: 線形な結合効果

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

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

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。

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

また、正圧電効果も同様に議論でき以下の関係が言える。

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

2.1.3 生体材料の圧電性

2.1.4 絹糸の圧電性

2.2 高分子

2.2.1 誘電率周波数依存性

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 2.30 の様に表現される。

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.30)$$

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 2.31 の様に表現される。

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.31)$$

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 2.30 と式 2.31 の比は以下のように計算される。

$$\frac{D(t)}{E(t)} = \frac{D_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{E_0 e^{i\omega t}} = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta - i \sin \delta) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.32)$$

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。

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (2.33)$$

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れきに、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。

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。

$$\varepsilon(t) = \frac{D_s(t)}{E_s} \quad (2.34)$$

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。

$$\varepsilon_p(t) = \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (2.35)$$

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。

$$D(t) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) E(t - t_1) dt_1 \quad (2.36)$$

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 2.30 を式 2.36 に代入する。

$$D(t) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) E_0 e^{i\omega(t-t_1)} dt_1 = E(t) \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) e^{-i\omega t_1} dt_1 \quad (2.37)$$

誘電率は以下のように計算される。

$$\varepsilon(t) = \frac{D(t)}{E(t)} = \int_0^\infty \varepsilon_p(t_1) e^{-i\omega t_1} dt_1 \quad (2.38)$$

$t_1 \rightarrow t$ 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。

$$\varepsilon(\omega) = \int_0^\infty \varepsilon_p(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.39)$$

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。

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1\omega_{12} + N_2\omega_{21} \quad (2.40)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1\omega_{12} - N_2\omega_{21} \quad (2.41)$$

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。

$$\omega_{12} = \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta U + \mu E}{kT}\right) \quad (2.42)$$

$$\omega_{21} = \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu E}{kT}\right) \quad (2.43)$$

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。

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt}\right)\mu = 2\Gamma e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \left(-N_1 e^{-\frac{\mu E}{kT}} + N_2 e^{\frac{\mu E}{kT}}\right)\mu \quad (2.44)$$

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

$$\tau \frac{dP}{dt} = N\mu \sinh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - P \cosh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \quad (2.45)$$

電場中の双極子を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。

$$\sinh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \rightarrow \frac{\mu E}{kT}, \quad \cosh\left(\frac{\mu E}{kT}\right) \rightarrow 1 \quad (2.46)$$

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。

$$\tau \frac{dP}{dt} + P = \frac{N\mu^2}{kT} E \quad (2.47)$$

階段波電場に

2.2.2 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 2.2 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 2.2 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 2.2 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 2.2 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 2.2 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 [9]、絹糸 [10] 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 [11]。

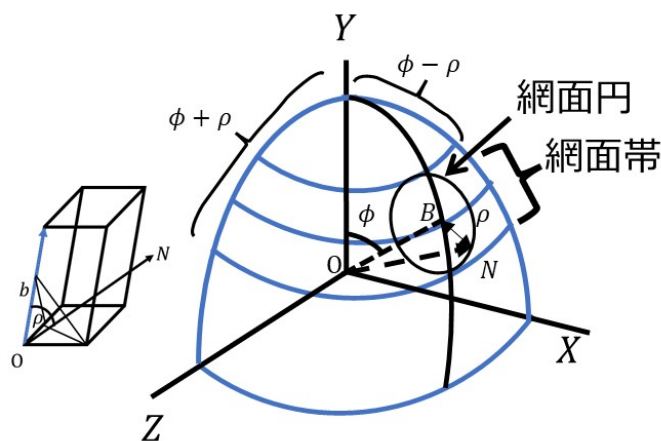


図 2.2: 微結晶と位置球の関係. 左が微結晶、右が 1/8 象限の位置球

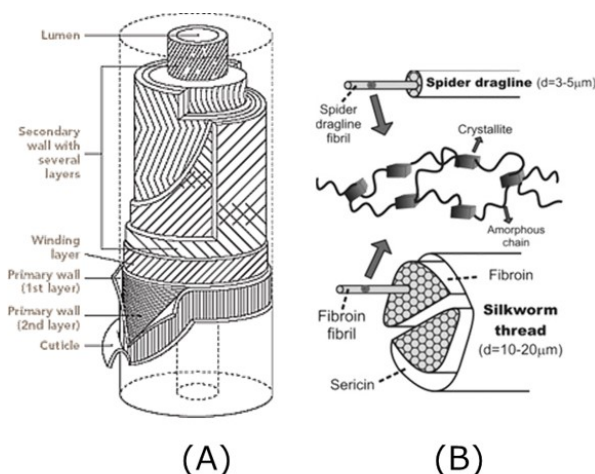


図 2.3: 繊維の構造。(A) 木綿 [11], (B): クモと絹糸 (フィブロイン) の構造 [12]

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。

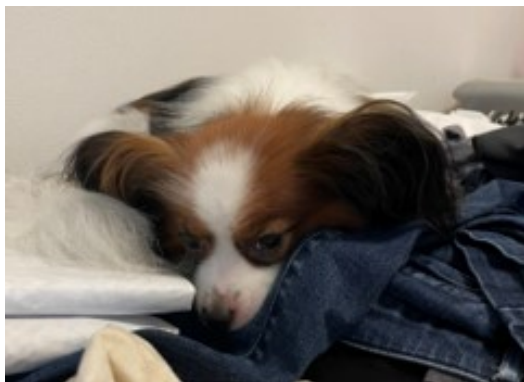


図 3.1: RINT-2000(Rigaku Corporation)

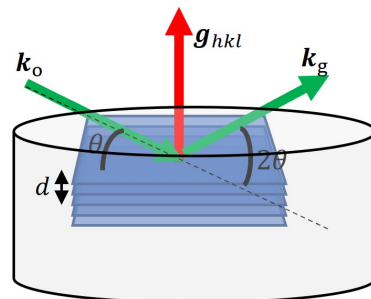


図 3.2: $\theta - 2\theta$ 測定における面間隔 d と θ の関係。赤い矢印は回折に寄与している格子面の法線方向。

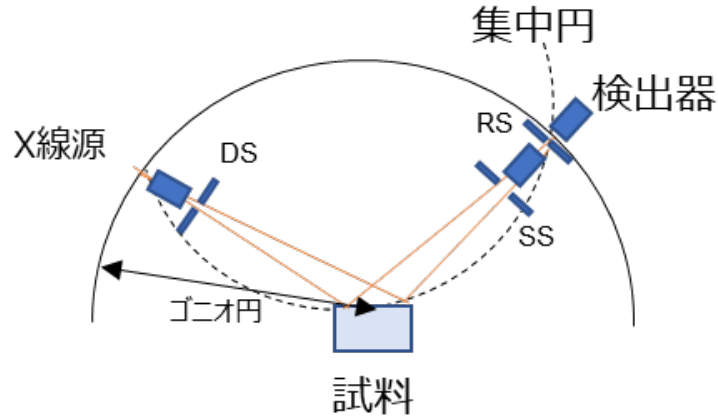


図 3.3: 集中法光学系

3.2.1.2 Pole figure 測定 の原理

$\theta - 2\theta$ 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的な詳しい評価は 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。

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

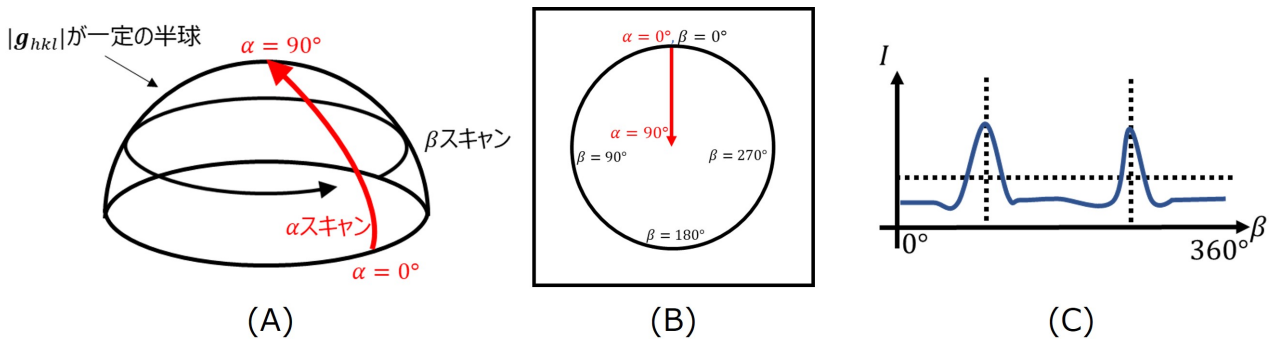


図 3.4: Pole figure 測定 の概念図. (A) はスキャン方向. (B) は極図形. (C) は極図形の β 依存性.

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。

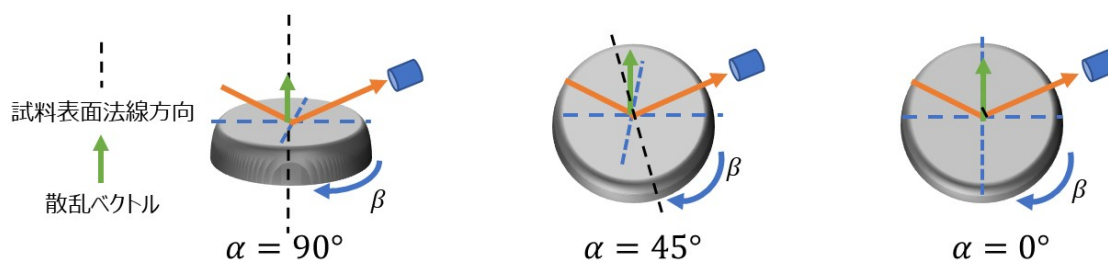


図 3.5: アウトプレーンの Pole figure 測定

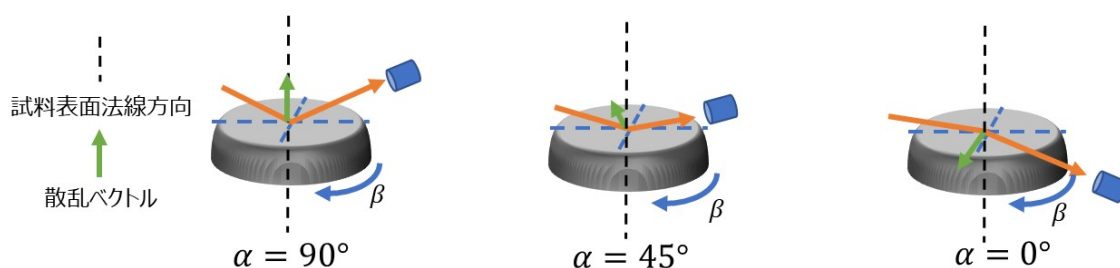


図 3.6: インプレーンの Pole figure 測定

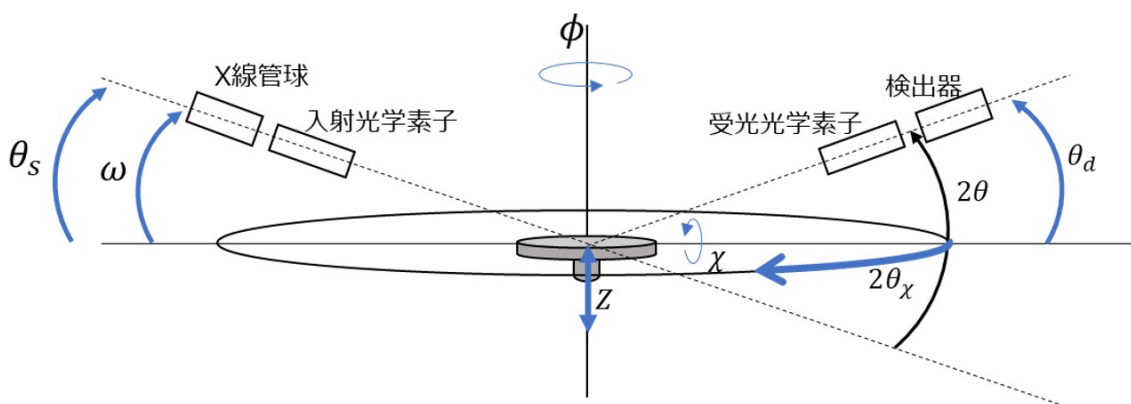


図 3.7: XRD の測定系

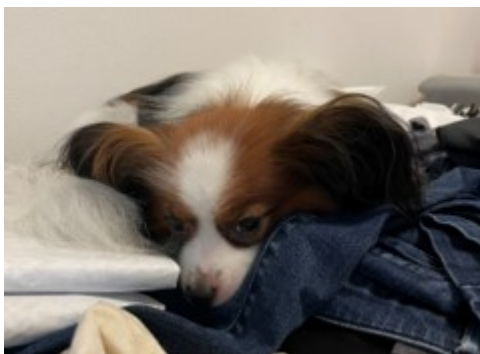


図 3.8: Pole figure 測定に用いた XRD(Rigaku corportaion)

3.2.2 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 3.9, 3.10 に SPM の基本構成を示す。SPM に属する顕微鏡は図 3.9 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 3.10 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。

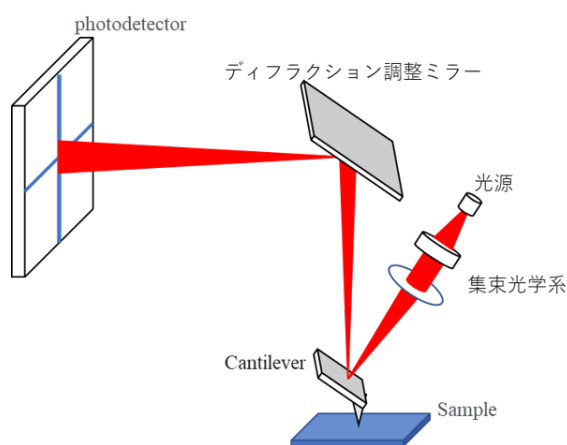


図 3.9: 走査型顕微鏡 (SPM) の光学系

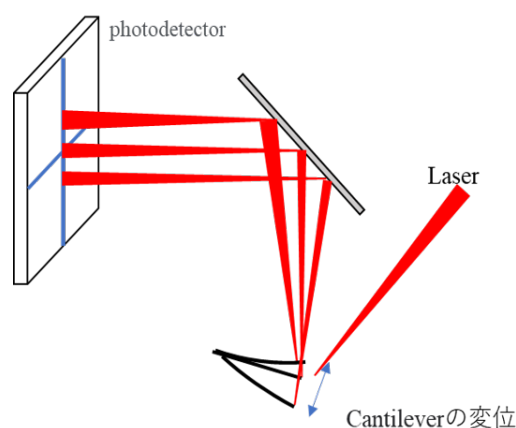


図 3.10: Cantilever と Photodetector の関係

3.2.2.1 AFM (Atomic Force Microscopy)

図 3.11 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。

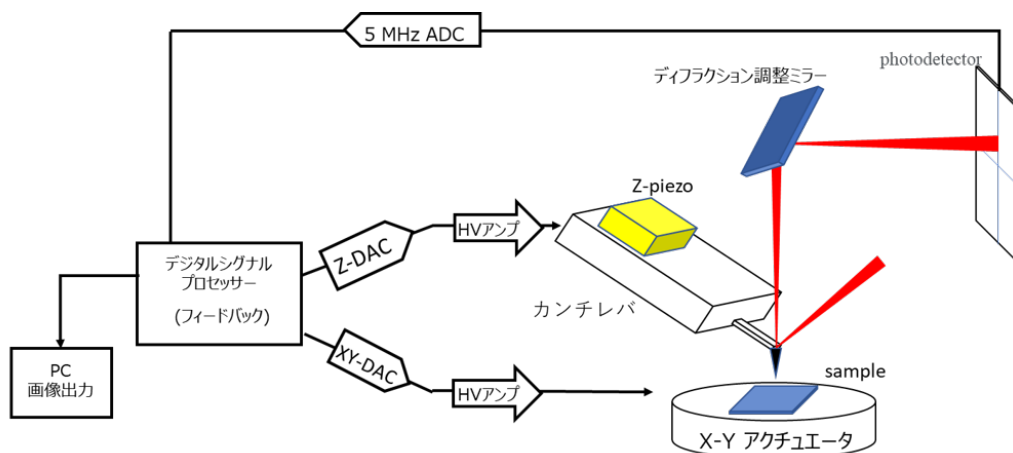


図 3.11: AFM の信号模式図

3.2.2.2 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 3.12 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。

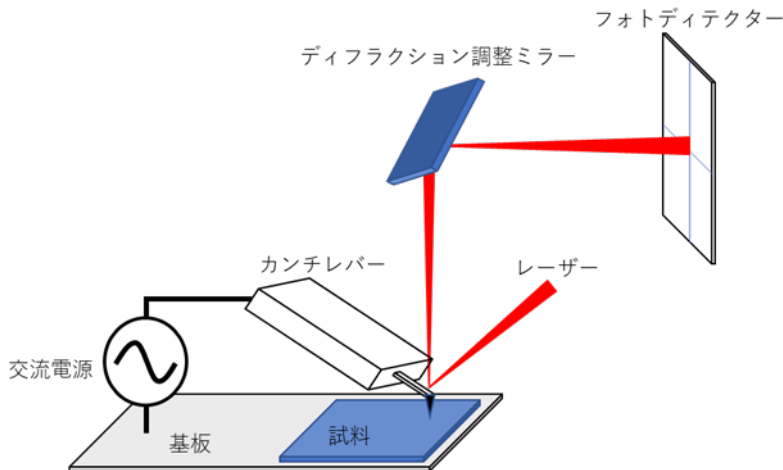


図 3.12: PFM の概念図

また、図 3.13 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 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

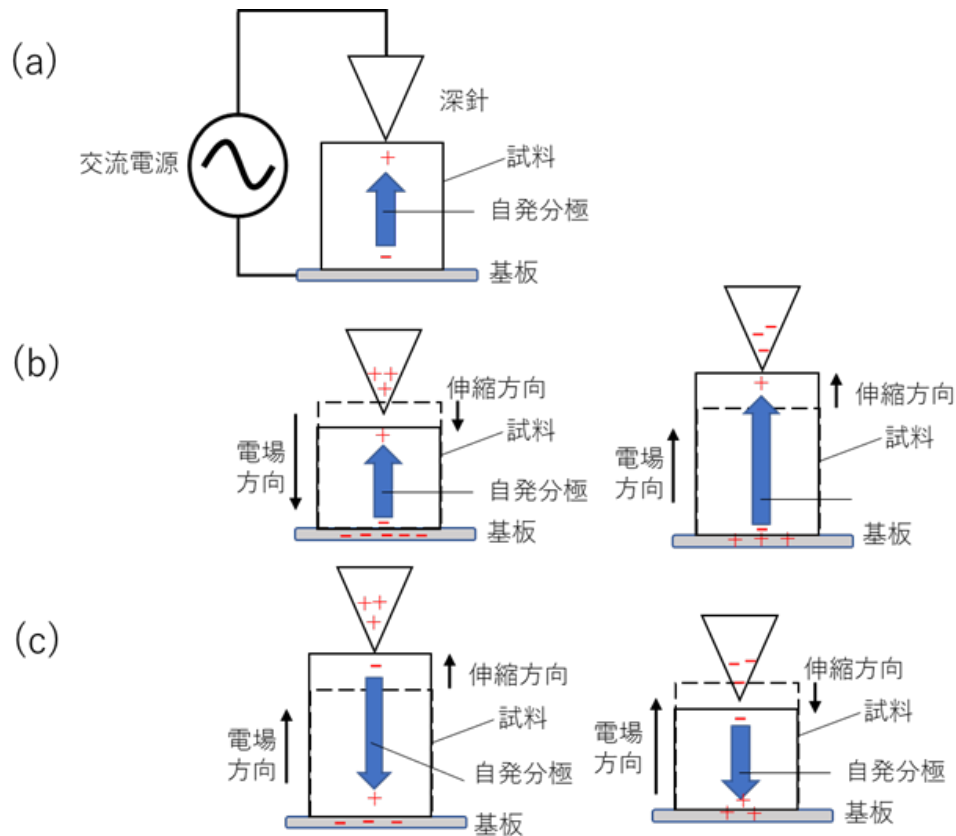


図 3.13: PFM の Phase 像概念図。(a):電場 $E=0$, (b):交流電場と試料の伸縮方向が同位相であるときの自発分極方向, (c):交流電場と試料の伸縮方向が逆位相であるときの自発分極方向

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 3.13 は垂直方向のみでの議論である。しかし、図 3.12 におけるフォトディテクターから分かる通り、図 3.14 の様に試料の面内方向の圧電性の評価も可能である。本研究においては必ず圧電の評価にて使用した。

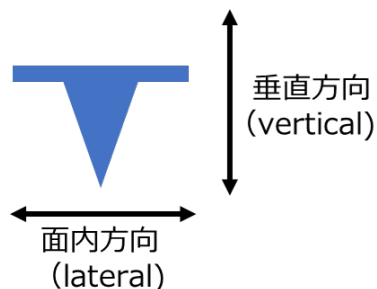


図 3.14: カンチレバーにおける面内方向 (Lateral) と垂直方向 (Vertical) の関係

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。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

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^[13]。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。

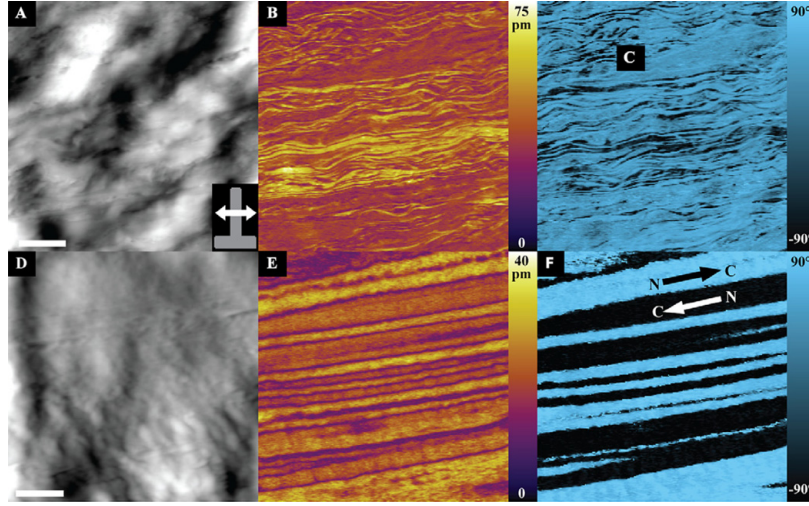


図 3.15: コラーゲン繊維（側面）での面内 PFM^[13]. (A)AFM topography(B) 面内 PFM(C) 面内 PFM の Phase (D)AFM topography(E) 面内 PFM(F) 面内 PFM の Phase. (A)-(C) のスケールバーは 2 μm , (D)-(F) のスケールバーは 200 nm.

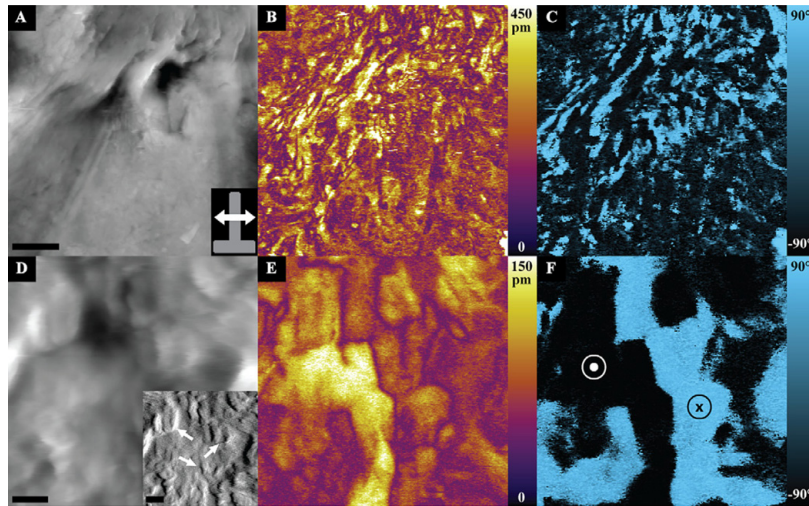


図 3.16: コラーゲン繊維（断面）での垂直 PFM^[13]. (A)AFM topography(B) 垂直 PFM(C) 垂直 PFM の Phase (D)AFM topography(E) 垂直 PFM(F) 垂直 PFM の Phase. (A)-(C) のスケールバーは 2 μm , (D)-(F) のスケールバーは 200 nm.

3.2.3 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3.17(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 3.17: KEYSIGHT 4294A

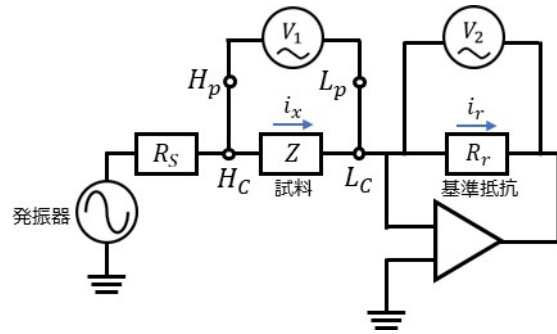


図 3.18: 自動平衡ブリッジ回路

3.2.3.1 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 3.18 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 3.18 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。

$$i_r = i_x = -\frac{V_2}{R_r} \quad (3.4)$$

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 3.5 における R はレジスタンス、 X はリアクタンスである。

$$Z = \frac{V_1}{i_x} = \frac{V_1}{i_r} = -\frac{V_1}{V_2} R_r = R + jX \quad (3.5)$$

式 3.5 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。

$$R = |Z| \cos \phi \quad (3.6)$$

$$X = |Z| \sin \phi \quad (3.7)$$

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 3.8 のように決まる。式 3.8 における G はコンダクタンス、 B はサセプタンスである。

$$Y = \frac{1}{Z} = -\frac{V_2}{V_1} \frac{1}{R_r} = G + jB \quad (3.8)$$

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。

$$G = \frac{1}{|Z|} \cos(-\phi) = \frac{1}{|Z|} \cos \phi \quad (3.9)$$

$$B = \frac{1}{|Z|} \sin(-\phi) = \frac{-1}{|Z|} \sin \phi \quad (3.10)$$

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。

$$Y_s = \frac{1}{R_s} + j\omega C_s \quad (3.11)$$

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。

$$Y_p = j\omega C_p = j\omega \varepsilon^* \frac{S}{d} = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{S}{d} = \omega \varepsilon'' \frac{S}{d} + j\omega \varepsilon' \frac{S}{d} \quad (3.12)$$

式 3.11 の Y_s と式 3.12 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。

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

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega R_s S} \quad (3.14)$$

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 3.9、式 3.10、式 3.11 から抵抗 R_s とコンデンサ C_s の値を求める。そして式 3.13 と式 3.14 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。

3.2.3.2 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 3.19 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 3.20 のように共鳴のスペクトルを生じる。

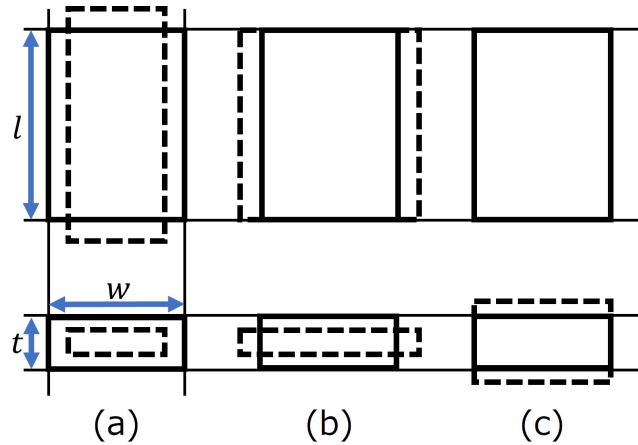


図 3.19: 長さ方向、幅方向、厚さ方向に圧電性を持つ材料の圧電共鳴。(a): 長さ方向の共鳴、(b): 幅方向の共鳴、(c): 厚さ方向の共鳴。 l は試料の長さ方向の寸法、 w は幅方向の寸法、 t は厚さ方向の寸法。

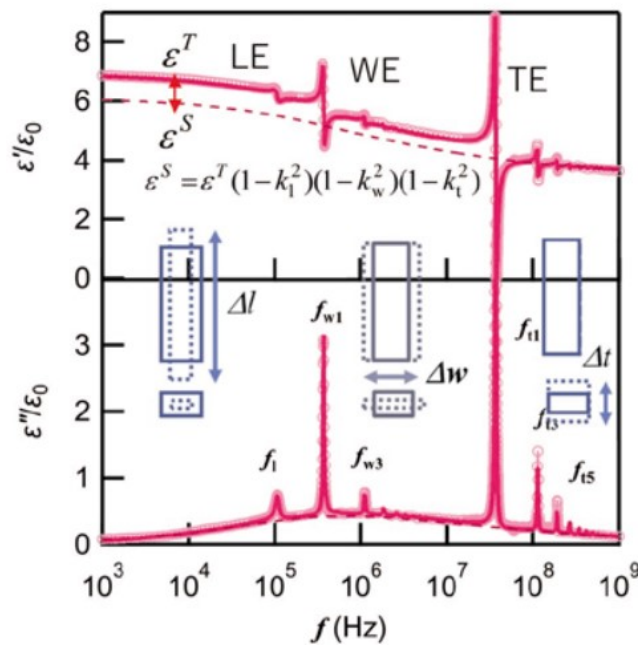


図 3.20: VDF-TrFE の圧電共鳴スペクトル [14]

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。

$$f_l = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\rho s_l}} \quad (3.15)$$

$$f_w = \frac{1}{2w} \sqrt{\frac{1}{\rho s_w}} \quad (3.16)$$

$$f_t = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{c_t}{\rho}} \quad (3.17)$$

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。

$$k_l^2 = \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{11}} \quad (3.18)$$

$$k_w^2 = \frac{(d_{32} - d_{31}s_{12}/s_{22})^2}{\varepsilon_{33}^T s_{22}} \quad (3.19)$$

$$k_t^2 = \frac{e_{33}^2}{\varepsilon_{33}^S c_{33}} \quad (3.20)$$

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、Havriliak-Negami の式と同値である。

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}^S \frac{\left(1 + \frac{k_l^2}{1-k_l^2} \frac{\tan \pi f/2f_l}{\pi f/2f_l}\right) \left(1 + \frac{k_w^2}{1-k_w^2} \frac{\tan \pi f/2f_w}{\pi f/2f_w}\right)}{1 - k_t^2 \frac{\tan \pi f/2f_t}{\pi f/2f_t}} \quad (3.21)$$

ずり圧電の共鳴モードは図 3.19 と異なる。ずり圧電の場合は、図 3.21(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 3.21(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 3.22 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 3.22、式 3.23、式 3.24 で記述される。式 3.23 における ε_{11}^S は式 3.21 同様に Havriliak-Negami の式と同値である。

$$f_R = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{2c_{44}}{\rho}} \quad (3.22)$$

$$\varepsilon_{11}^T = \varepsilon_{11}^S \left(1 + k_{14}^2 \frac{\tan \pi f/2f_R}{\pi f/2f_R}\right) \quad (3.23)$$

$$k_{14}^2 = \frac{e_{14}^2}{\varepsilon_{11}^S c_{44}} \quad (3.24)$$

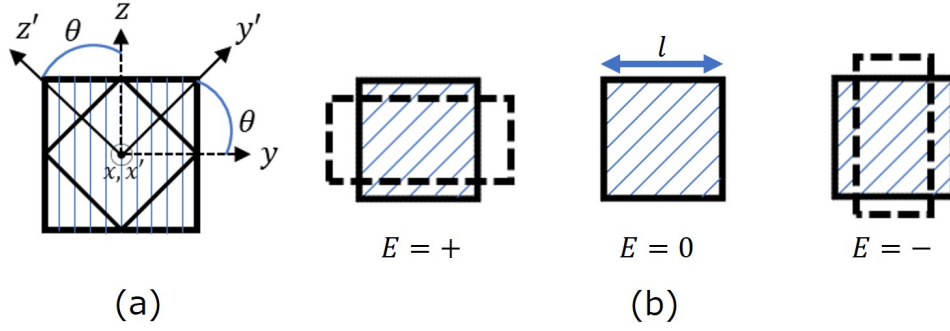


図 3.21: ずり圧電の共鳴モード。(a):配向軸に対して $\theta = 45^\circ$ の角度で正方形に切り出す。膜厚方向を x 軸、試料平面内に y, z 軸を取る。(b):ずり圧電のイメージ図。

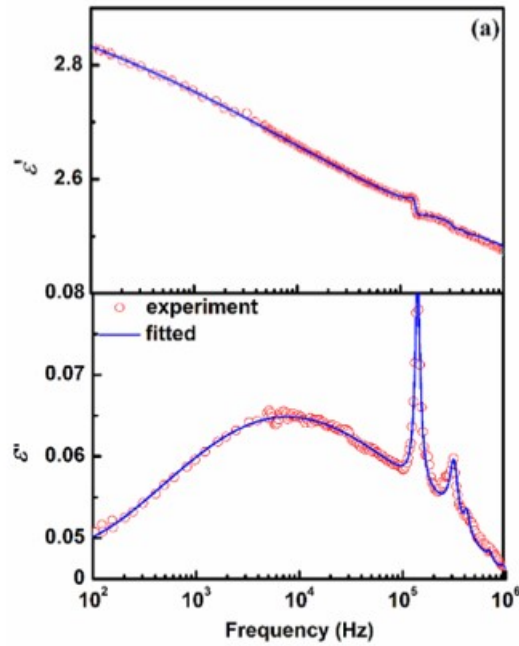


図 3.22: ずり圧電の性質をもつ PLLA の圧電共鳴スペクトル^[15]

式 3.23 は式 3.21 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。

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}^S \frac{1}{1 - k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R}} = \varepsilon_{33}^S \left(1 - k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R} \right)^{-1} \approx \varepsilon_{33}^S \left(1 + k_l^2 \frac{\tan \pi f / 2 f_R}{\pi f / 2 f_R} \right) \quad (3.25)$$

図 3.23 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^[16]。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。

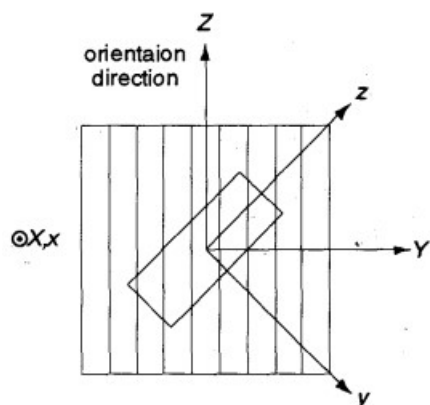


図 3.23: PLA の長方形 45° カット ^[16]

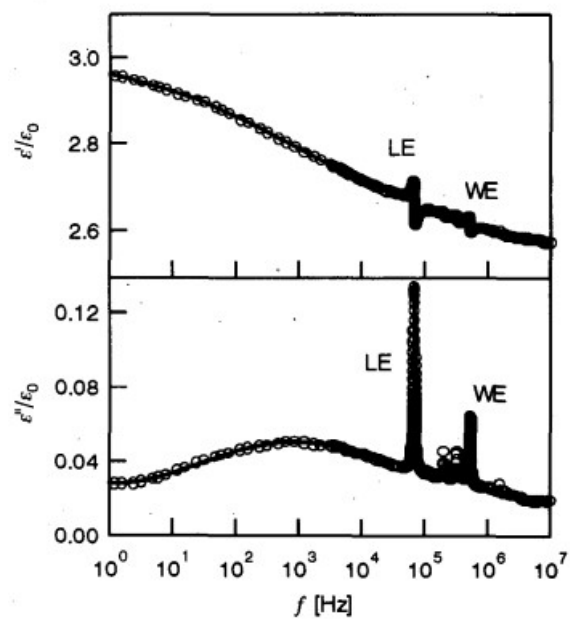


図 3.24: PLA の長方形 45° カットにおける
圧電共鳴スペクトル観測 ^[16]

3.2.4 DSC

3.2.5 FTIR

第4章 結果と考察

第5章 総括

第6章 付録

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] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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).
- [15] 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.
- [16] 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.

謝辭