

令和元年6月13日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17513

研究課題名(和文) フィブロインタパク質を配向場とした新規有機焦電体の薄膜構造制御

研究課題名(英文) Controlled structure of novel organic pyroelectric materials on silk fibroin films

研究代表者

森本 勝大 (Morimoto, Masahiro)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・助教

研究者番号：90717290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：赤外線センサや圧力センサの性能向上を目的として、使用する有機焦電材料の分子状態や薄膜構造の制御を試みた。新規焦電材料としてポリ尿素の低分子量体である尿素オリゴマーを利用することで、高分子量体では実現不可能な真空蒸着法の適用やそれに伴う高結晶・高配向化、耐熱性、高い表面強度、大きな誘電異方性を実現した。

並行してシルクフィブロインを下地層として利用する方法を模索した。従来フィブロインは繊維状で利用されていたが、本研究では薄膜化に成功した。また、各種処理条件を適用することでセンサ利用に有利とされるシート構造を確認し、分子状態と機能性の相関解明に寄与した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生活環境に無数のセンサが配置される生活が実現しつつある中、有機焦電材料は鉛フリー、レアメタルフリー、フレキシブル等の特長から様々な取付箇所に対応可能である。本成果を応用することで、従来材料の課題であった耐熱性・耐久性を払拭できる可能性が示された。また、尿素材料と同様に極性分子であるシルクフィブロインに関して、従来の繊維状ではなく薄膜での利用を可能とし、膜内分子構造を制御した。これにより、シルクフィブロイン薄膜の物理化学的構造と電気機能性に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：An organic pyroelectric material was tried to be controlled its molecular orientation and film structure to improve the infrared and the pressure sensors. The organic pyroelectric materials used in this study were polyurea and urea oligomer. The urea oligomer could be deposited under the vacuum, moreover their films showed the high crystallinity, molecular orientation, thermal protectivity, surface hardness, and low dielectric constant. In parallel, the silk fibroin films were fabricated and controlled the structure to the beta sheet, which was known the advantage of sensor application. We revealed the relationship between the molecular structure and electric properties.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：極性分子 配向制御 デバイス応用 極性ポリマー ポリ尿素 シルクフィブロイン 圧電体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、省エネかつ安全・安心な社会実現のため、ヒト・環境を把握するためのセンサネットワーク社会の構築が進められている。センサ材料として用いられる焦電体材料は圧電性や高誘電率等の物性を併せ持つため幅広いデバイス応用が可能である。上市されている焦電材料は無機酸化物であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を用いたものが大多数を占めており、有害な鉛やレアメタルを含むといった課題が残されている。一方で、有機焦電体は鉛やレアメタルフリーだけでなく、軽量・柔軟性を付与できる点から注目されており、ポリフッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体(P(VDF/TrFE))や硫酸トリグリシン(TGS)等が報告されている。しかし、いずれも耐溶媒・耐熱性が低く新規材料探索が必要である。これまでの取り組みとして新規材料群であるポリ尿素材料に着目し研究を進めており、耐熱性や焦電・圧電特性を明らかにしてきた。

### 2. 研究の目的

従来の有機焦電体の課題を克服可能なポリ尿素材料であるが、その材料特性を最大限に引き出すためには分子配向や結晶構造の制御が不可欠である。そこで、本研究ではポリ尿素材料の低分子量体である尿素オリゴマーの薄膜作製と分子配向・結晶構造制御を目的とした。また、他の極性材料としてシルク由来のフィブロイン材料においても、同様に薄膜構造制御とその電気機能性の相関解明に取り組むことにした。

### 3. 研究の方法

#### (1)ポリ尿素、尿素オリゴマー薄膜とフィブロイン薄膜の成膜方法

ポリ尿素および尿素オリゴマーは二酸化炭素と脂肪族尿素から合成されたものを使用した(ユニチカ製)。尿素オリゴマーは真空蒸着法を用いて基盤温度 25°Cで成膜した。基板は Al 電極付きの Si 基板及びプレーン Si 基板とした。真空度は  $5 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着源温度は 220°Cで成膜した。比較としてスピコート法を用いた尿素オリゴマー、ポリ尿素膜はヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)4~5 wt%溶液を 2500 rpm 30 秒窒素雰囲気下で成膜した。

フィブロインは蚕繭から抽出したものをギ酸溶液とした。フィブロイン薄膜はスピコート法を用いて 2500 rpm 30 秒窒素雰囲気下で成膜した。作製した薄膜を構造変化させるため、150~200°Cの熱処理や、150°C条件下での水蒸気曝露、60%メタノール溶液への浸漬処理を施した。

#### (2)薄膜構造解析方法と電気物性

極性分子薄膜の構造評価方法として、薄膜表面は原子間力顕微鏡(AFM; JOEL JSPM-5200)を用いた。測定モードはタッピングモード、スキャンスピードは 1.0ms/point、Si カンチレバーを使用した。結晶性評価には X 線回折(XRD; Rigaku Ultima IV)を使用し、線源は Cu-K $\alpha$ 、測定方法は 2 $\theta$  法による out-of-plane 法を用いて測定した。分子配向や分子状態の評価にはフーリエ変換赤外分光法(FTIR-JASCO 660Plus)を用いた。測定は真空下にて行い、分解能は 4 cm $^{-1}$  積分回数 512 回とした。

誘電分散特性の評価には Al 電極/極性薄膜/Al 電極のサンドイッチ構造を作製し、印加電圧 0.1 V、測定周波数 0.01~10 $^5$  Hz、測定温度 25~160°C、真空下にて測定した。測定には Solartron 1296 およびインピーダンスアナライザー1260 を組み合わせて測定した。

### 4. 研究成果

#### (1)尿素オリゴマー薄膜の構造評価

尿素オリゴマーのスピコート膜、真空蒸着膜の AFM 像を図 1 に示す。蒸着膜は高さ 40~50 nm 幅 700~800 nm の筒状構造が確認できる。一方スピコート膜は比較的平滑な形状が得られ、これはポリ尿素のスピコート膜と同様であった。表面粗さは真空蒸着膜で 25.6 nm、スピコート膜では 6.05 nm となり平滑性にも大きな差が確認できる。次に XRD プロファイルを図 1c に示す。スピコート膜では半値幅の広いブロードな回折が確認でき、それぞれ(001)(100)(010)面

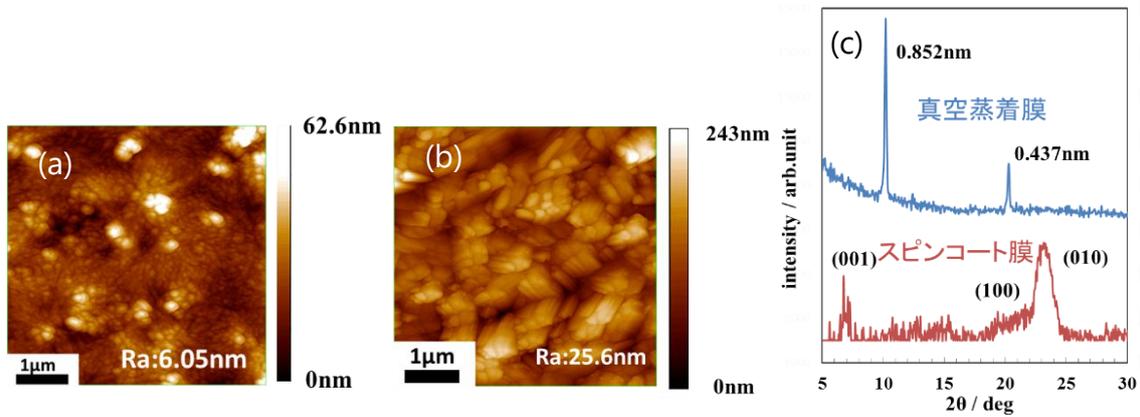


図1 尿素オリゴマー膜の AFM 像、(a)スピンコート膜(b)真空蒸着膜および(c)XRD プロファイル

と一致した。格子定数は粉末 XRD とポリ尿素の格子定数をもとに、三斜晶( $a, b, c = 0.48, 0.56, 1.75 \text{ nm}$ 、 $\alpha, \beta, \gamma = 49, 77, 63^\circ$ )として計算した。一方で、真空蒸着膜では鋭い2つのピークが確認できたが、これらはいずれも尿素オリゴマーの面間隔と一致しなかった。また、結晶径を Scherrer の式より算出したところ、真空蒸着膜では  $39.4 \text{ nm}$  となり、AFM の筒状構造との一致した。これらのことから、真空蒸着膜では結晶性の高い薄膜が形成されており、その結晶構造はスピンコート膜や粉末サンプルとは異なることを示唆している。

図2に尿素オリゴマー真空蒸着膜の FT-IR スペクトルを示す。透過法と高感度反射(RAS)法の2つを測定することで、薄膜内部の分子配向性を評価した。得られたピークのうち、NH 変角振動( $1588 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{CH}_2$  面内対称振動( $1326, 1160 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{CH}_2$  面内逆対称振動( $1310 \text{ cm}^{-1}$ )、CC 伸縮振動( $1072 \text{ cm}^{-1}$ )は RAS 法にのみ確認できた。これらは分子鎖方向の吸収を示していることから、薄膜内で尿素オリゴマー分子鎖が垂直配向していることを示している。真空蒸着膜が粉末同様に三斜晶系である場合、垂直配向にはなりづらく XRD 結果から導いた粉末とは異なる結晶系の形成を裏付ける結果となった。

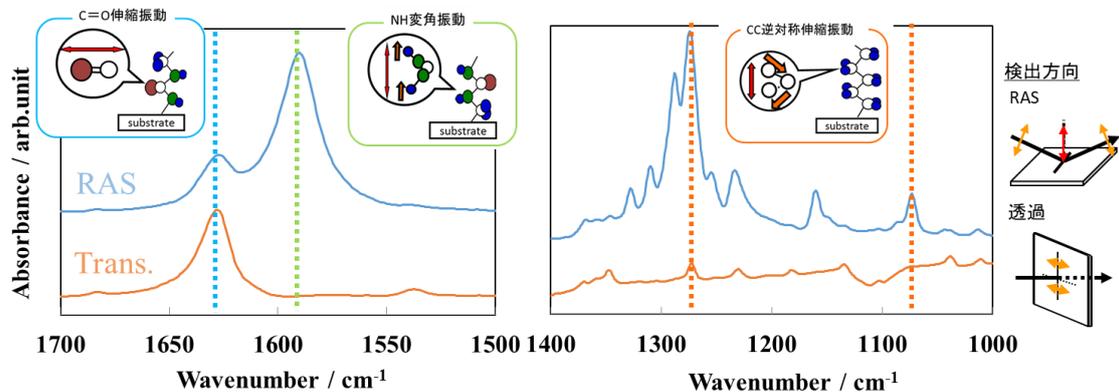


図2 尿素オリゴマー真空蒸着膜の FT-IR スペクトル

## (2) ポリ尿素、尿素オリゴマーの誘電分散特性

焦電材料の電気的機能性を活かすためには分子内分極の配向方向をそろえる必要がある。一般に分極配向の制御には外部電界や外部応力を用いているが、本研究の目的は薄膜形成時の自発的な分極配向制御であることから、作製した薄膜における分極配向を詳細に評価した。先の FT-IR による尿素基由来の振動分析も同様の結果を得られるが、物理的構造ではなく分極そのものを評価するため誘電分散測定を行った。図3に誘電損失スペクトルを示す。ピーク形状が確認できる周波数帯が誘電緩和を表している。ポリ尿素薄膜のスペクトルから、 $70^\circ\text{C}$ 以上において大きな誘電緩和が確認でき、温度増加に伴って高周波数シフトしている。これは周波数帯が高周波

であることから分子分極ではなく、薄膜内部の不純物電荷由来と考えられる。温度上昇に伴い活性化した不純物電荷が誘電緩和現象として現れた。次に尿素オリゴマーのスピンコート薄膜について誘電損失を示す(図 3b)。ポリ尿素と同様に誘電緩和が確認でき、温度増加に伴い高周波シフトした。しかし、ポリ尿素に比べ誘電損失の絶対値が小さい点や、緩和周波数が 1 Hz 以下である点から、オリゴマー薄膜の緩和は分子分極由来と示唆される。最後に尿素オリゴマーの真空蒸着膜では、緩和現象は確認できなかった(図 3c)。誘電損失も小さく、この時の誘電率は 2.1~2.3 と一般に低誘電率材料といわれる各種材料に匹敵する値を示した。また、温度 120°C まで緩和が確認されない点からも、温度安定性の高さが示された。誘電緩和が確認されないことは、分子分極が電極対に垂直配向していることを示しており、基板と水平配向を意味している。

これらの結果から、尿素オリゴマーの真空蒸着膜は基板に分子鎖が垂直配向しており、分子分極は平行配向している。また、高い結晶性を有した薄膜を形成し、熱安定性にも優れていることを確認した。これらは外部応力や外部電界を加えることなく、自発的配向によって形成されている。

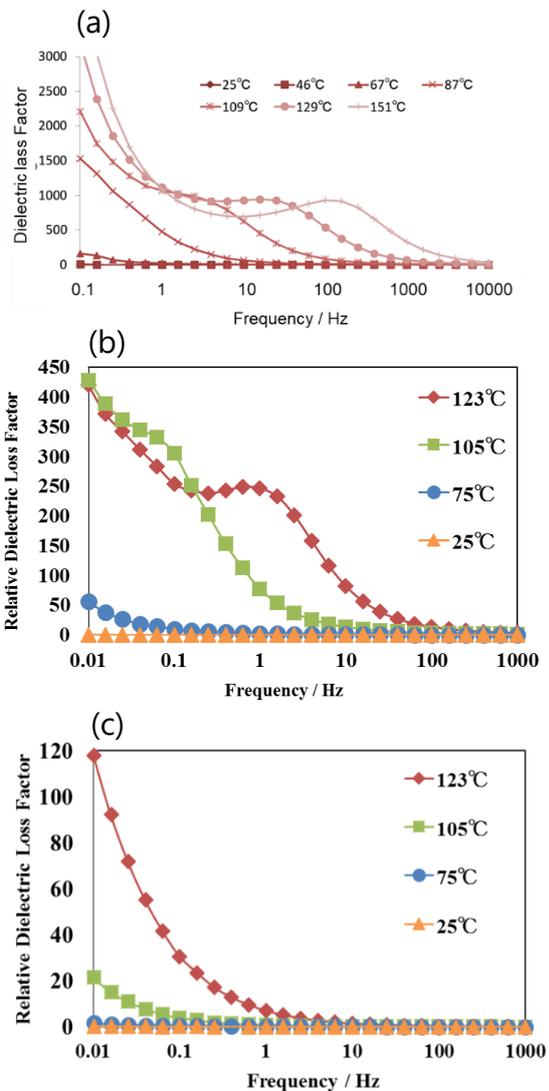


図3 (a)ポリ尿素スピンコート膜、  
(b)尿素オリゴマースピンコート膜、  
(c)尿素オリゴマー真空蒸着膜の  
誘電損失スペクトル

### (3) フィブロイン薄膜の構造制御

尿素オリゴマーの自発的配向を助けるために、下地層として極性分子であるシルクフィブロイン薄膜の構造制御に取り組んだ。フィブロインは従来から繊維状の研究がおこなわれているが、薄膜状態での構造制御は報告例が少ない。尿素オリゴマー薄膜同様に作製したフィブロイン薄膜の処理条件に伴う構造を評価した。

乾燥下での熱処理やメタノール処理では構造に大きな変化は確認できなかった。一方で、水蒸気下での熱処理(水蒸気曝露)後の測定結果を示す。薄膜表面形状は処理により 10 倍以上に表面粗さが増加した(図 4a)。これは水蒸気曝露による分子構造の凝集や変化を示唆している。同一条件下での FT-IR スペクトルからは、未処理薄膜がランダムコイル状態であるのに対して、曝露処理後には  $\beta$  シート構造や  $\beta$  ターン構造へと構造変化が誘起されていた(図 4b)。同様に XRD パターンからも蒸気曝露に伴いブロードな回折パターンから、(020)(002)面が強く確認され  $\beta$  シート構造の形成が確認できた(図 4c)。  $\beta$  シート構造は分子内分極が任意方向に配列した高次構造であり、蒸気曝露処理に伴う構造制御を示唆している。

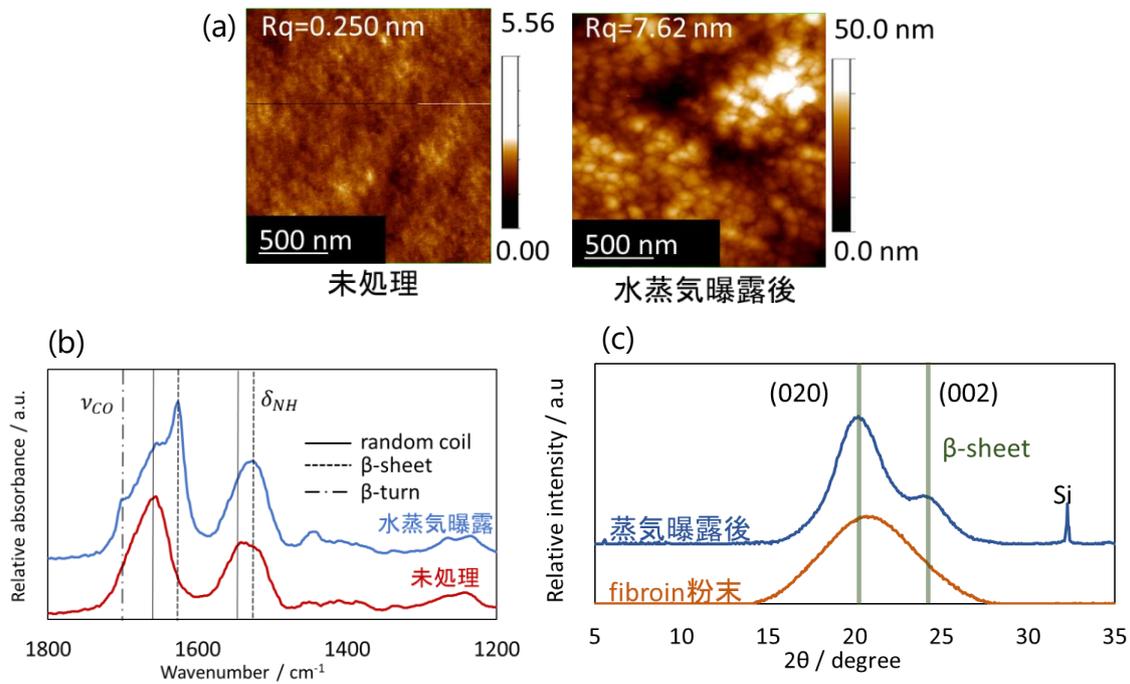


図4 フィブロイン薄膜の水蒸気曝露処理による  
(a)AFM像、(b)FT-IR スペクトル、(c)XRD プロファイルの変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計6件)

- ① Masahiro Morimoto, Genta Ito, Yasuko Koshiba, and Kenji Ishida, “Surface modification and effects of organic ferroelectrics with blending hyperbranched polymer”, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 03EG02-1-6. (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.57.03EG02.
- ② Masahiro Morimoto, Tatsuya Fukutomi, Yasuko Koshiba, and Kenji Ishida, “High hardness and low dielectric constant thin films with oriented urea oligomers by physical vapor deposition”, J. Mater. Sci. **54** (2018) 2483-2492. (査読あり) DOI:10.1007/s10853-018-3000-2.
- ③ Miki Fukagawa, Koshiba Yausko, Tatsuya Fukushima, Masahiro Morimoto, and Kenji Ishida, “Anomalous piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene)/ ionic liquid gels” Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 04FL06-1-6. (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.57.04FL06
- ④ 藤原圭佑, 小村将大, 森本勝大, 小柴康子, 堀家匠平, 福島達也, 石田謙司, “有機強誘電体薄膜を用いた応力測定とスマートインソール応用”, 信学技報 **118**, no.327, (2018) 33-36. (査読なし)
- ⑤ Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Isaku Kanno, and Kenji Ishida, “Vibration energy harvester with piezoelectric properties using polyurea thin films”, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **653** (2017) 188-193. (査読あり) DOI: 10.1080/15421406.2017.1351287.
- ⑥ Miki Fukagawa, Koshiba Yausko, Masahiro Morimoto, and Kenji Ishida, “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of P(VDF-TrFE) Gels” Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 04CL03-1-5. (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.56.04CL03.
- ⑦ Tadao Kajihara, Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Isaku Kanno and Kenji Ishida, “Piezoelectric vibration energy harvesters with stretched and multistacked organic ferroelectric films”, Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 04CL04-1-4. (査読あり) DOI: 10.7567/JJAP.56.04CL04.

〔学会発表〕 (計18件)

- ① A. Kobayashi, Y. Koshiba, Y.Ueno, T. Kajihara, Y.Tsujiura, M. Morimoto, S. Horike, T. Fukushima, I. Kanno, and K. Ishida, “ORIENTATION DEPENDENCE OF POWER GENERATION ON PIEZOELECTRIC ENERGY HERBESTING USING STRECHED FERROELECTRIC POLYMER FILMS” The 17th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (Power MEMS 2017), PW.51, Kanazawa, Japan, 15 Nov. 2017
- ② Miki Fukagawa, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Tatsuya Fukushima, and Kenji Ishida, “Structural and Piezoelectric Characterization of P (VDFTTrFE)/Ionic Liquid Gels”, International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-10-08, Sendai, Japan, 21 Sep. 2017.
- ③ 坂倉悠介, 福島達也, 森本勝大, 小柴康子, 石田謙司, 「基板温度による尿素オリゴマー真空蒸着膜の凝集構造変化」, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-PA2-18, 福岡国際会議場, 2017年9月5日.

- ④ 森本勝大, 小村将大, 小柴康子, 福島達也, 石田謙司「有機圧電センサによるリアルタイムモーションセンシング」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6p-C11-1, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 6 日.
- ⑤ Y. Sutani, S. Horike, T. Fukushima, Y. Koshiha, M. Morimoto, T. Kodani, T. Kanemura, and K. Ishida, “High Voltage Sensitivity of Organic Pyroelectric Sensors with Polarization Treatment during Evaporation Process” International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-10-09, Sendai, Japan, 21 Sep. 2017.
- ⑥ Masahiro Morimoto, Genta Ito, Yasuko Koshiha, and Kenji Ishida, “Surface Modification and Effects of Organic Ferroelectrics with Blending Hyperbranched Polymer” Ninth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, P-A-047, Kanazawa, Japan, 26 June 2017.
- ⑦ 森本勝大, 小村将大, 小柴康子, 福島達也, 石田謙司, 「有機圧電薄膜を用いた多軸計測素子作製とモーションセンシング」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-416-11, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 16 日.
- ⑧ Tadao Kajihara, Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiha, Isaku Kanno, and Kenji Ishida, “Piezoelectric Vibration Energy Harvesters with Stretched and Multi-stacked Organic Ferroelectric Films”, International Conference on Solid State Devices and Materials, F-4-03, Tsukuba, Japan, 28 Sep. 2016.
- ⑨ 永吉竜治, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 「有機/無機多層構造を用いた焦電型赤外線センサの光吸収特性とセンサ特性評価」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 14p-B13-5, 2016 年 9 月 14 日.
- ⑩ 深川美樹, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 「強誘電体ポリマーゲルの作製と構造・電気物性評価」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-P5-8, 朱鷺メッセ, 2016 年 9 月 14 日.
- ⑪ 今泉直樹, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 「尿素結晶薄膜の構造解析および焦電特性評価」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-P6-7, 朱鷺メッセ, 2016 年 9 月 19 日.
- ⑫ Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiha, Isaku Kanno, and Kenji Ishida, “Vibration Energy Harvester of Piezoelectric Polyurea Thin Films”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, PR-226, Fukuoka, Japan, 5 Sep. 2016.
- ⑬ Naoki Imaizumi, Yasuko Koshiha, Masahiro Morimoto, and Kenji Ishida, “Pyroelectric Properties of Crystalline Urea Thin Films Grown in a Closed Space”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, PS-106, Fukuoka, Japan, 5 Sep. 2016.
- ⑭ Miki Fukagawa, Masahiro Morimoto, Yasuko Koshiha, and Kenji Ishida, “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of P(VDF-TrFE) Gels”, International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-10-05, Tsukuba, Japan, 5 Sep. 2016.
- ⑮ 森本勝大, 福富達也, 小柴康子, 石田謙司, 「真空蒸着尿素オリゴマー薄膜の高結晶化と低誘電率(low-k)特性」, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, E-013, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016 年 6 月 4 日.
- ⑯ 深川美樹, 森本勝大, 小柴康子, 石田謙司, 「ゲル化剤添加した有機強誘電体 P(VDF/TrFE)の構造と電気物性」, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, E-011, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016 年 6 月 4 日.
- ⑰ 今泉直樹, 森本勝大, 小柴康子, 石田謙司, 「マイクロギャップを用いた尿素結晶薄膜の作製および電気特性評価」, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, E-012, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016 年 6 月 4 日.
- ⑱ 森本勝大, 福富達也, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 「新規合成脂肪族尿素オリゴマーのバルク及び薄膜構造特性」, 第 65 回高分子学会年次大会, 2Pe035, 神戸国際会議場, 2016 年 5 月 26 日.

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。