

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04566

研究課題名(和文)プローブ顕微鏡による強誘電高分子の分域構造の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Subdomain Structures in Ferroelectric Polymers by Scanning Probe Microscopy

研究代表者

宝田 隼(Takarada, Jun)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：40637089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は走査型プローブ顕微鏡により強誘電高分子膜の相転移メカニズムを解明することである。

接触共振型PFMを用いて強誘電高分子の微少領域における分極度合を観察した結果、相転移は粒子毎に生じ、粒子の集合体は結晶化温度付近で温度幅を持って統計的に相転移していることが考えられる。本研究成果により、本膜をメモリとして活用するための記憶密度、温度耐性等の指標を提供する。

また面内PFMを用いて生分解性の高い高分子の粒子の電気機械応答を観察した。熱処理時間を増加させることで、粒子内で正負の異なる電気圧力応答が得られた。生分解性が高く環境に配慮したセンサへの応用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の学術的意義は強誘電高分子を数百nmスケールで観た時に、その相転移は粒子毎に生じていたことにある。巨視的に観た時の相転移温度に幅があることは以前からわかっていたがその原因の解明に一步近づいた。また強誘電相から常誘電相に転移した温度においては粒子固有の分極域を持っているが、隣接する粒子とは反対の位相を持っているため、巨視的に観ると相殺されて強誘電性が消失していることが観測できた。

社会的意義は本膜をメモリとして活用するための記憶密度、温度耐性等の指標を提供できたことである。未来のIoT社会にフレキシブルなデバイスが持つ膨大なデータを支える次世代のメモリとして活用することにつながる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to elucidate the phase transition mechanism of ferroelectric polymer films by scanning probe microscopy.

Using a contact resonance PFM, we observed the polarization region in the micro region of ferroelectric polymers. The phase transition temperatures varied from 60 °C to 80 °C at the macroscopic viewpoint because the phase transition temperatures were different for each particle. The results of this research will provide indices such as memory density and temperature tolerance for utilizing this film as a memory.

Lateral PFM was also used to observe the electromechanical response of particles of highly biodegradable polymers. By increasing the annealing time, different positive and negative electromechanical responses were obtained within the particles. The results are expected to be applied to environmentally friendly sensors with high biodegradability.

研究分野：圧電高分子

キーワード：圧電応答力顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電高分子薄膜は不揮発性メモリへの応用が期待されている。現行の不揮発性メモリである磁気メモリは磁壁の最小単位から $50 \times 50 \text{ nm}^2$ が記憶限界である。一方強誘電体メモリは分極壁の最小単位が原子数個分であることから、記憶限界が $1 \times 1 \text{ nm}^2$ であり、その記憶密度は 10^3 倍以上高い¹⁾。また高分子ゆえの柔軟さで、磁性体や強誘電体に多いセラミックスに比べて 10 倍以上柔らかい。全世界のデータ量は 2020 年には現在の 50 倍になると予想されている。家電や衣服まであらゆるものがインターネットにつながれ、データを共有するようになる未来を見据え、次世代の小型フレキシブルであるメモリ開発は急務である。これらを実現する強誘電高分子にポリフッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体 [P(VDF-TrFE)] がある。上記メモリへの応用には薄膜の分極反転や相転移を微視的に観察しその現象を理解することが重要である。近年走査型プローブ顕微鏡の発達により、これらの微視的な現象を物性の変化として観察する研究が盛んに行われている¹⁻⁴⁾。圧電応答力顕微鏡 (PFM)²⁾ や粘弾性率顕微鏡 (SVM)³⁾ によりその物性変化を観測するが、高分子の計測においては、圧電定数や機械的 Q 値が小さいために、数百 μV の電圧振幅を観測することとなり、信号が雑音に紛れ測定精度が低くなる。これにより分極反転や相転移はどのような場所から始まりどのように広がっていくのか、を観察しづらくしている⁴⁾。これにより薄膜の作成方法を変えて、応用する上でより性能のよい素子ができたとしても、その評価技術が伴わず、作成評価改善の循環ができずメモリへの実用まで到達できない。一方セラミックスのような結晶化度が 100% 近い結晶性强誘電体の場合は従来の PFM や SVM による物性変化からそれらのメカニズムは解明されつつあり⁵⁾、強誘電メモリの実用化がなされている。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、走査型プローブ顕微鏡の微視的な物性評価技術により、強誘電高分子膜の分極反転や相転移メカニズムを解明することである。本研究の学術的独自性は高分子の計測において信号が雑音に紛れ測定精度が低くなることに対して、カンチレバーの接触共振を用いて測定精度を向上させ膜を評価することで、それらのメカニズムを解明することである。本解明により高分子を強誘電メモリへ応用する上でどのような部分の性能が悪いかの評価することができ、次に作成する際はそのような部分を減らすような作り方を考える改善の知見を与えられるところにある。本研究により強誘電高分子メモリの実用への分極反転評価手法、そして改善への知見へとつながる。

(2) 分極反転メカニズムの解明するために核生成プロセスを PFM にて観測することが目的であった。そのためにはカンチレバーのねじり共振を使用する必要があるが、カンチレバーのねじりに関しての理解不足により目的を達成することができなかった。段階を一つ落とし、カンチレバーのねじりを用いてずり圧電性を持つ高分子の微視的な電気機械応答を観測することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 本研究で強誘電高分子の相転移はどこから始まりどのように広がっていくのかを明らかにするために、2 段階のステップに分けて研究を進めた。

カンチレバーの接触共振を用いた分域あるいは結晶非晶域の把握

カンチレバーの接触共振により測定精度を向上させて、未分極領域における分域構造を把握

する。具体的な研究方法は、膜とカンチレバー先端の接触点の圧電振動を駆動源としてカンチレバーを共振させる周波数帯の信号を印加する。得られた特性に単振動モデルの特性式に当てはめ回帰解析を行うことで、非共振時における振幅 A_0 、入力信号と出力信号の位相差 ϕ_0 、共振周波数 f_r 、 Q 値の情報を抽出する。 A_0 及び ϕ_0 は物質の圧電性に対応し、 f_r 及び Q は弾性に対応する。測定領域の場所毎における圧電性の強弱や角度及び弾性の強弱や機械的損失の違いから、分域あるいは結晶非晶域の分類を明らかにする。

相転移メカニズムの解明

相転移の温度依存性を測定することによりそのメカニズムを明らかにする。その温度依存性は相転移温度において結晶構造が変化し、圧電性の消失と弾性率の変化が見られると予想されるため、共振特性から算出した A_0 及び ϕ_0 に加え、 f_r 及び Q の変化を観測する。予め分極処理を施した領域と未分極領域を用意しておき、温度をあげながら圧電性及び弾性を提案法によりその場観測する。相転移温度付近では圧電性が消失しない及びする領域があることが予想され、強誘電相及び常誘電相域に分類される。これらの過程を観測し、巨視的な観測法である X 線回折や赤外吸収法の結果と対応させることで、相転移メカニズムを明らかにする。

(2) 生物由来の資源であり、生分解性がある環境適応性の高い高分子の数百ナノスケールにおける圧電性を確認するために、カンチレバーのねじりを利用した電気機械応答を PFM により観測した。

4. 研究成果

(1) の共振により測定精度を向上させて、の微視的な分極域の温度依存性を測定した結果を図 1 に示す。[P(VDF-TrFE)] 薄膜にカンチレバーにより分極処理を施した。その分極域を調べるために PFM の位相を測定した。各図中央の黄緑色(位相が概ね 0°)に近い帯状の領域は予め電圧を印加して紙面に対して下向きに分極させた領域(下向き分極域)である。また中央より上下にある橙色(位相が概ね 180°)に近い帯状の領域は予め正の電圧を印加して分極させた領域(上向き分極域)である。図 1 の温度 19°C の像内にて白丸で囲んだ領域は一つの粒子を表しており、その左右の隣の粒子と同程度の位相を持っているが確認できる。温度を増加させて、 60°C となった時に白丸で囲んだ粒子は左右の粒子と異なる位相となったことが確認できる。つまり本粒子は温度 60°C において相転移が始まったことを示唆している。一般的にモル比 55:45 の [P(VDF-TrFE)] の巨視的な相転移温度は 66°C と言われているが、微視的に観測すると 66°C よりも低い温度で相転移する粒子が存在する。各温度における下向き及び上向き分極域の位相ヒストグラムを算出した結果を図 2 及び図 3 に示す。図 2 に示すように、温度 19°C において下向き分極域の位相は概ね -180° から 0° に分布しているが、温度 65°C 以上ではその位相は 0° から 180° に分布する割合が増えている。温度 80°C 以上ではその位相はほぼ均等に分かれている。図 3 の上向き分極域の位相分布の温度による遷移についても同様のことが確認できる。各温度において下向き及び上向き分極域において位相が正である比率を算出した結果を図 4 に示す。温度 60°C を境に下向き分極域の正位相率が低下、上向き分極域の正位相率が増加し、温度 85°C においてそれらの比率がほぼ同じとなり値は 0.5 に近づく。これらの結果より相転移は数百 nm 程度粒子毎に生じており、粒子毎に相転移温度が異なっているために、巨視的に見ると温度 60°C から 80°C と相転移温度に幅が生じた。また強誘電相から常誘電相に転移した 85°C 、 90°C においては粒子固有の分極域を持っているが、隣接する粒子とは反対の位相を持っているため、巨視的に見ると相殺されて強誘電性が消失していることがわかった。

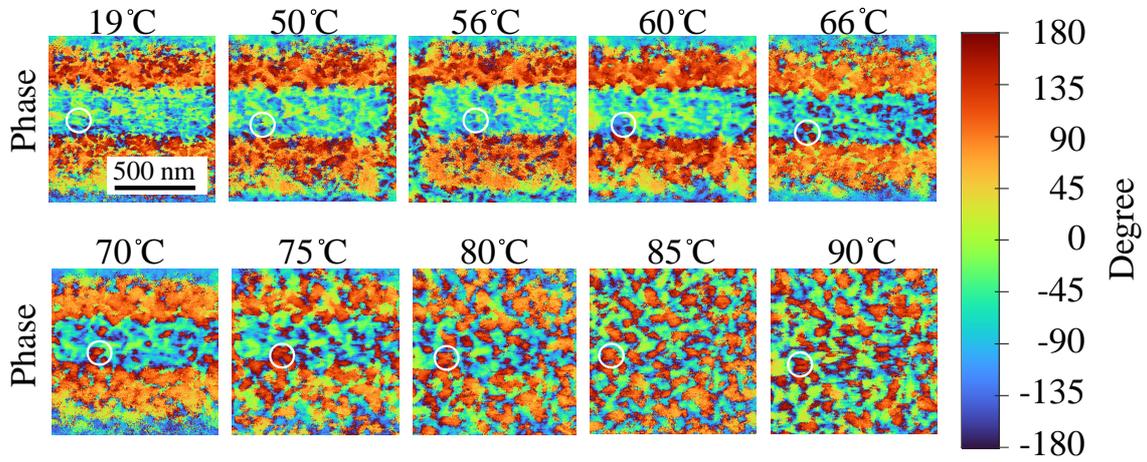


図 1. モル比 55:45 の[P(VDF-TrFE)]薄膜の微視的な分極域の温度依存性

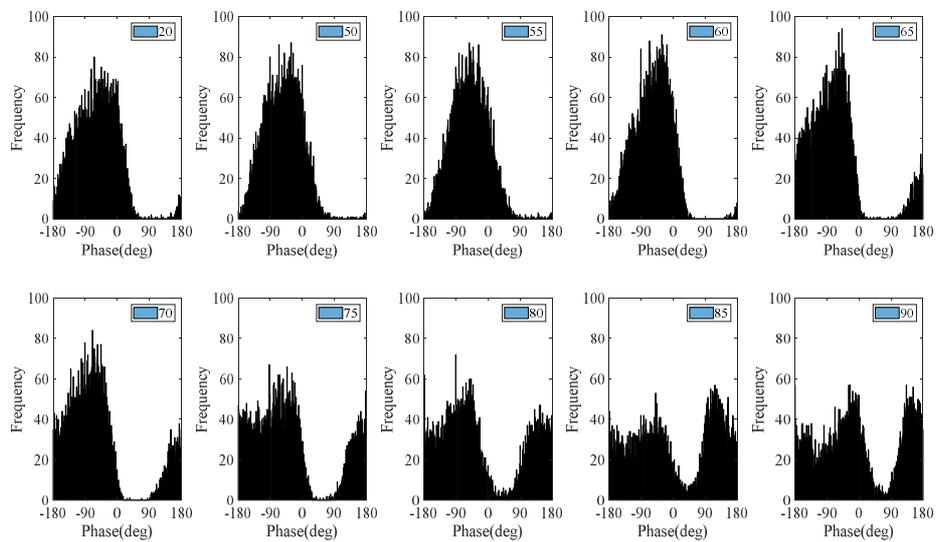


図 2. 各温度における下向き分極域の位相ヒストグラム

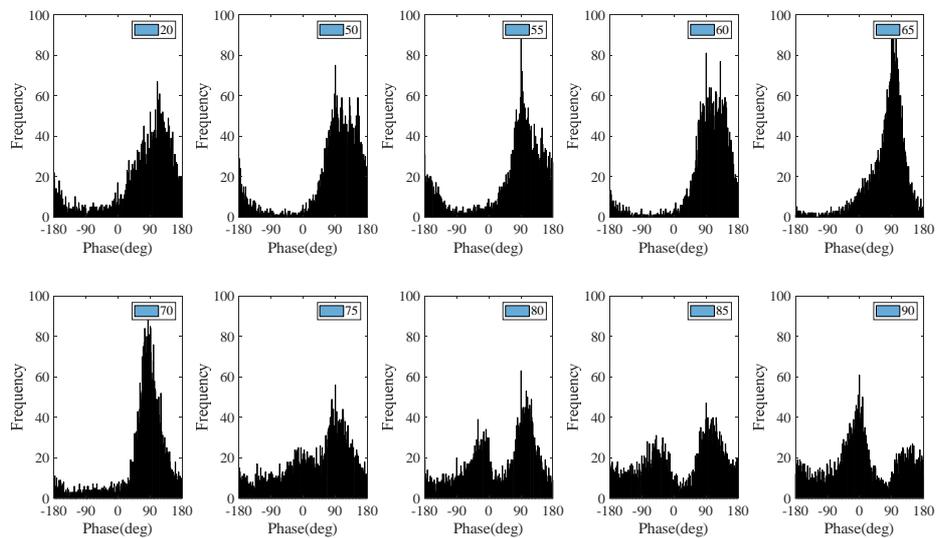


図 3. 各温度における上向き分極域の位相ヒストグラム

結晶性強誘電体の分域構造を把握するために PFM のカンチレバーの接触共振を使用している研究は国内外に多数あるが、強誘電高分子に対して適用している例は少ない⁶⁾。またセラミックスの相転移現象の把握に PFM を適用している例はあるが⁷⁾、強誘電高分子の相転移に対して適用している例はほぼなく、本研究課題によりその知見を提供できた。

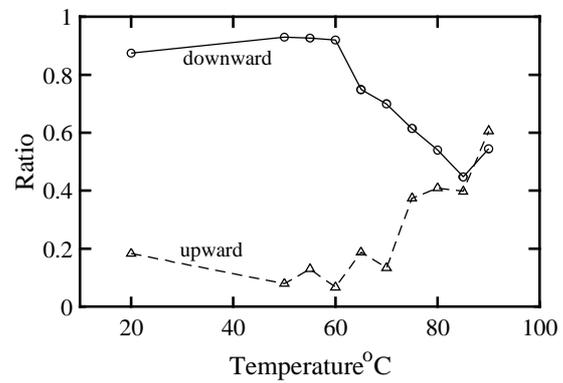


図 4. 下向き及び上向き分極域の正位相比率の温度依存性

(2)カンチレバーのねじりを利用してずり

圧電性を持つ高分子の微視的電気機械応答を面内 PFM により観察した。図 5 に示すように熱処理温度 90 で処理時間を増やすことで粒子内で大きな面内電気機械応答が得られた。また粒子内において正負の異なる電気機械応答が確認された。本高分子は分子鎖がらせん構造であるため、ずり圧電性による電気機械応答である可能性が高い。粒径 100 ~ 300 nm の粒子に対応した変位を観測であることも確認した。分極反転メカニズムの解明するために核生成プロセスを面内 PFM にて観測することが今後の展望である。

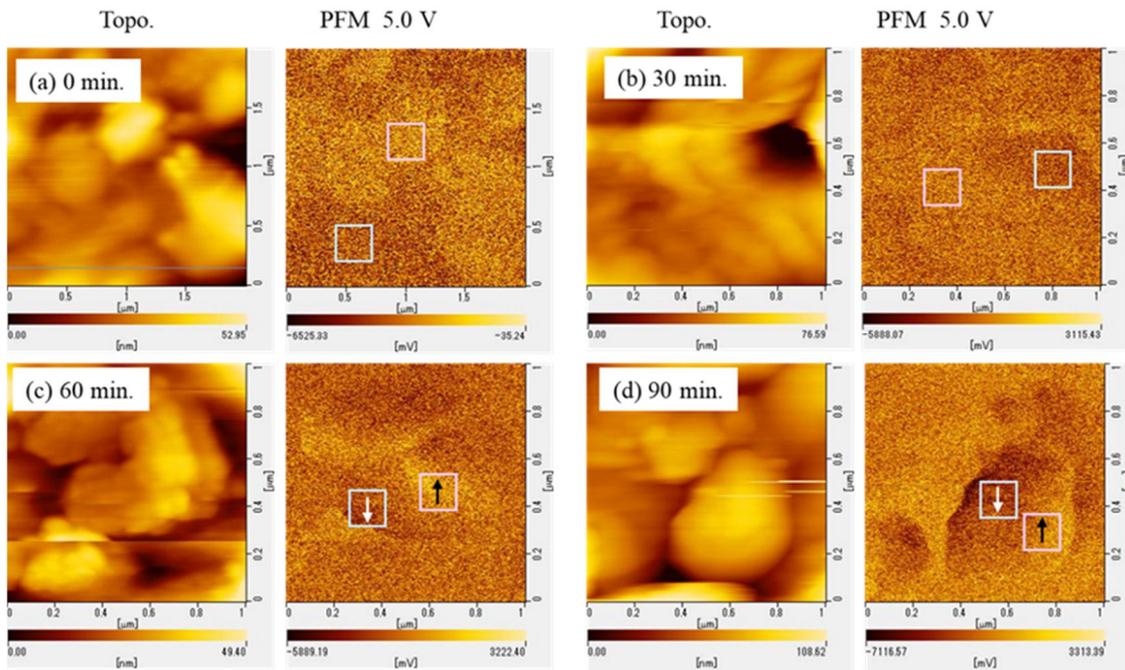


図 5 各熱処理時間に対するずり圧電性を持つ高分子の面内 PFM 応答

<引用文献>

- 1) Y. Cho, S. Kazuta, and K. Matsuura, Appl. Phys. Lett. 75, 2833 (1999).
- 2) A. Gruverman et al., Appl. Phys. Lett. 87, 082902 (2005).
- 3) K. Akabori et al., Polym. J. 39, 684 (2007).
- 4) Y. Takahashi, N. Tomoda and T. Furukawa, Polym. J. 47, 249 (2015).
- 5) R.K. Vasudevan et al., MRS Communications 2, 61 (2012).
- 6) P. Sharma, T. J. Reece, S. Ducharme, and A. Gruverman: Nano Lett. 11, 1970 (2011).
- 7) Z. Zhou, W. Sun, Z. Liao, S. Ning, J. Zhu, and J. Li, J. Materiomics 4, 27 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiro Tajitsu, Jun Takarada, et al.	4. 巻 12
2. 論文標題 A Prototype Sensor System Using Fabricated Piezoelectric Braided Cord for Work-Environment Measurement during Work from Home	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Micromachines	6. 最初と最後の頁 966_1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/mi12080966	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun TAKARADA, Yifu TANG, Takaaki TONE, Kohei TAKATANI, Shingo TANAKA, Yoshihiko NISHIZAWA, Masamichi ANDO, Daisuke MANAI, Masayuki KABATA, Tomoya MIZUMORI, Makoto KUSUNOKI, Takanori MATSUYAMA and Yoshiro TAJITSU	4. 巻 45
2. 論文標題 Local Evaluation of Piezoelectricity of Polyester Polymer Processed with Microwave Heating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 28-33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Jun Takarada, Takaaki Tone, Shota Saihara, Yoshiro Tajitsu
2. 発表標題 Local Observation of Depolarization of Poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) 55/45 film Using Piezoresponse Force Microscopy
3. 学会等名 IEEE ISAF2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宝田 隼, 大川 侑真, 中川 勇武, 常石 浩司, 田實 佳郎
2. 発表標題 生分解性ポリマーの微視的な圧電応答
3. 学会等名 第40回強誘電体会議
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------