

堀内 佐智雄

(独)産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター  
研究チーム長

有機材料を用いた次世代強誘電物質科学の創成

## § 1. 研究実施体制

### (1)「堀内」グループ

- ① 研究代表者:堀内 佐智雄 ((独)産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター、研究チーム長)
- ② 研究項目
  - ・ 有機強誘電体新材料開発
  - ・ 薄膜プロセス技術の開発
  - ・ 有機強誘電体の電子状態計算

### (2)「中尾」グループ

- ① 主たる共同研究者:中尾 裕則 ((共)高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 有機強誘電体の結晶構造の解明
  - ・ 有機強誘電体の電子状態の解明

### (3)「賀川」グループ

- ① 主たる共同研究者:賀川 史敬 ((独)理化学研究所 創発物性科学研究センター、ユニットリーダー)
- ② 研究項目
  - ・ 広帯域周波数誘電率の測定
  - ・ 強誘電体ドメイン実空間観測の実験

## § 2. 研究実施の概要

本研究の目的は、レアメタルフリーな非鉛強誘電体としての位置づけを超え、塗布/印刷技術で製造できる強誘電体デバイスを実現し、そのフレキシブル化をも可能とするような次世代型材料の創出に向け、基盤となる『有機強誘電物質科学』を創成することである。堀内グループは、合成化学アプローチによる材料の高機能・高耐久化を図るほか、デバイス化に必須となる簡易な薄膜・印刷化技術の確立に取り組んできた。さらに自発分極などの物性パラメータ予測、スペクトルシミュレーション、分子軌道解析など、材料の微視的電子状態の理論計算を行って基礎学理の裏付けを与え、チーム全体の研究開発を加速させている。中尾グループは、有機強誘電体の物性発現の微視的な起源を、放射光 X 線を用いた精密結晶構造と電子状態の解析から解明し、高機能化に適した分子・結晶構造設計へのフィードバックに努めてきた。賀川グループは、有機強誘電体・リラクサーにおけるドメイン応答の学理を、広帯域周波数誘電率測定、及び走査型原子間力顕微鏡を用いて解明するほか、ドメイン壁のナノスケール制御にも取り組み、メゾスコピックスケールの視点で高機能化につながる知見を得ることを目指している。

平成 25 年度は、有機強誘電体の新材料開発では、2成分からなる酸-塩基超分子型強誘電体について化学修飾で水素結合を引き伸ばし、ポリフッ化ビニリデン系高分子なみの高分極と 100°C での高温強誘電性を実現できた。これまでに得られた酸-塩基超分子型強誘電体の構造解析によって得られた水素結合長と誘電体特性(転移温度、分極値)について整理を行い、水素結合長と特性に一定の関係があることを明らかにした。一方、この関係から外れる物質においては、放射光 X 線回折により、高温において構造相転移が生じ、反強誘電的な構造が出現することを明らかにした。また、単一成分からなる材料については、これまではプロトン移動と  $\pi$  結合の切り替えを利用してきたが、今年度は分子内に積極的に静電荷を導入し双極子モーメントを強化できる両性分子を用いた新たなアプローチを考案し、アントラニル酸の強誘電性で実証できた。

薄膜プロセス技術の開発では、二枚の平滑基板による挟み込み法を用いて 2 種類の有機強誘電体の単結晶薄膜化に成功するとともに、これらが基板に対し面直な自発分極成分を有する分子配列をとることを確認した。また 2-メチルベンゾイミダゾール薄膜の  $P-E$  測定から、バルク並の低い抗電場 (30~40 kV/cm) と大きな自発分極値 (~4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を確認した。さらに MBI 薄膜の PFM 測定から、1  $\mu\text{m}$  以下の微小領域で局所分極反転ドメインを書き込むことに成功した。

ドメイン応答の学理研究では、電気分極の反転過程をつぶさに可視化することで、常温有機強誘電体において不完全な電気分極反転を引き起こす要因が、特定の向きを持ったドメイン壁であることを見出した。さらに、これらを熱処理によって取り除くことで、電気分極反転を5倍以上増大させることに成功し、有機強誘電体の物性を最大限引き出す手法の学術基盤が整いつつある。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国際)

1. R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, K. Iwano, Y. Shimoi, S. Horiuchi, H. Okamoto, “Large second-order optical nonlinearity in a ferroelectric molecular crystal of croconic acid with strong intermolecular hydrogen bonds”, *Applied Physics Letters*, vol.102, No. 16, pp.162901-1-4, 2013. (DOI 10.1063/1.4802727)
2. Keisuke Tomiyasu, Yuuki Kubota, Saya Shimomura, Mitsugi Onodera, Syun-Ichi Koyama, Tsutomu Nojima, Sumio Ishihara, Hironori Nakao, and Youichi Murakami, “Spin-state responses to light impurity substitution in low-spin perovskite LaCoO<sub>3</sub>”, *Physical Review B* vol.87, No.22, pp.224409:1-8, 2013. (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.224409)
3. Yuki Noda, Hiroyuki Matsui, Hiromi. Minemawari, Toshikazu Yamada, Tatsuo Hasegawa, “Observation and simulation of microdroplet shapes on surface-energy-patterned substrates: Contact line engineering for printed electronics”, *Journal of Applied Physics*, vol.114, No. 4, pp.044904-1-8, 2013. (DOI: 10.1063/1.4816461)
4. Tatsuya Miyamoto, Kazuki Kimura, Takanori Hamamoto, Hirotaka Uemura, Hiroyuki Yada, Hiroyuki Matsuzaki, Sachio Horiuchi, and Hiroshi Okamoto, “Measurement of a Photoinduced Transition from a Nonordered Phase to a Transient Ordered Phase in the Organic Quantum-Paraelectric Compound dimethyltetrathiafulvalene dichlorodibromo-*p*-benzoquinone Using Femtosecond Laser Irradiation”, *Physical. Review Letters*, vol.111, No.18, pp.187801-1-5, 2013. (DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.187801)
5. Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, and Shoji Ishibashi, “Ionic versus Electronic Ferroelectricity on Donor-Acceptor Molecular Sequence” (Highlight Review), *Chemistry Letters*, vol.43, No.1, pp.26-35, 2014. (DOI: 10.1246/cl.130840)
6. Fumitaka Kagawa, Sachio Horiuchi, Nao Minami, Shoji Ishibashi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, “Polarization switching ability dependent on multidomain topology in a uniaxial organic ferroelectric”, *Nano Letters*, vol.14, No.1, pp.239–243, 2014. (DOI: 10.1021/nl403828u)

7. Jun Okamoto, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Hiroki Wadati, Arata Tanaka, Masato Kubota, Kazumasa Horigane, Youichi Murakami, and Kazuyoshi Yamada, “Antiferromagnetic Order of the  $\text{Co}^{2+}$  High-Spin State with a Large Orbital Angular Momentum in  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83, 044705:1-6 (2014). (DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.044705>)

8. H. Nakao, H. Yamada, A. Sawa, K. Iwasa, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Yamasaki, Y. Murakami, “Neutron magnetic scattering study in manganite thin film system”, *Solid State Communications* 185, 18-20 (2014). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.01.019>)

9. M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi and H. Hosono, "Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor", *Nature Physics* 10 300–303 (2014). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2906>)

### (3-2) 知財出願

①平成 25 年度特許出願件数 (国内1件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)