

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)「産総研」グループ

①研究代表者:堀内 佐智雄 (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)「高エ機構」グループ

①主たる共同研究者:熊井 玲児 (高エネルギー加速研究機構、物質構造科学研究所、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とドメイン構造の解明

### (3)「理研」グループ

①主たる共同研究者:賀川 史敬 (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

本研究課題では、レアメタルフリーな非鉛強誘電体でかつ、デバイスを塗布/印刷技術で製造しフレキシブル化をも可能とできる次世代型材料の実現を目指し、基盤となる『有機強誘電物質科学』を創成することである。産総研グループは、合成化学アプローチや新たな動作原理の考案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や分子軌道解析を通じて材料の電子状態の裏付けを与え、チーム全体の研究開発を加速させている。高エ機構グループは、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。理研グループは、有機強誘電体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 26 年度は、有機強誘電体の新材料開発では、プロトン互変異性分子について探索を行い、プロトンと  $\pi$  電子の協働により高分極動作が実現できることを明らかにした。一方、酸一塩基型有機強誘電体については、化学修飾で水素結合を引き伸ばすことで、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。電子型強誘電体については、室温から極低温までの相転移温度の連続制御と絶対零度近傍での量子強誘電性を初めて実現できた。

有機強誘電体の薄膜・印刷化技術として、ブレードコート製膜技術を適用することで、プロトン互変異性分子である 2-メチルベンゾイミダゾール (MBI) を、親撥パターンの形状に沿って結晶性薄膜を形成することに成功した。1  $\mu$  m 前後の膜厚試料の P-E 特性を測定したところ、強誘電体に特有な明瞭な分極履歴を数ボルト程度の低電圧下で観測することに成功した。なお得られた薄膜の抗電場、自発分極値はバルク結晶と同程度と見積もられた。

理論計算研究では、最局在ワニエ軌道を用いた電子構造解析手法を深化させ、電子型強誘電体である TTF-CA (TTF: tetrathiafulvalene, CA: *p*-chloranil) における特異な自発分極発現機構を解明した(主要論文 1)。さらに、ペロフスカイト型遷移金属酸化物強誘電体 ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ) でも同様の解析を行ない、TTF-CA との比較を行なった。また、前年度に引き続き、プロトン移動型強誘電体の電子状態と自発分極の大きさを第一原理計算により評価し、性能発現の指針を与えた。

高エ機構グループは、酸一塩基型強誘電体の結晶構造における化学修飾効果を調べ、著しい高性能化の実現とその材料設計指針を明示することができた。転移温度、分極値がともに、水素結合長との正の相関性を持ち、その大小がプロトン移動距離やポテンシャル障壁から説明できることを明らかにした(主要論文 2)。

理研グループは、量子強誘電性を示す電子型強誘電体において、量子相転移点近傍におけるドメイン壁の動力学を明らかにすべく、圧力下において誘電率測定や分極反転測定を行なった。また、産総研グループと共同で、圧電応答顕微鏡(PFM)を利用し、MBI 単結晶薄膜ドメインに対して局所的な分極反転ドメインの書き込み/読み込み実験を行い、局所反転ドメインが長時間安定して存在できることを確認した。

1. Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura, “Exotic ferroelectricity in tetrathiafulvalene-p-chloranil: anomalous effective charges and a picture in the framework of maximally localized Wannier orbitals”, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.83 No.7, pp.073702-1-4, 2014 (DOI: 10.7566/JPSJ.83.073702)
2. Kensuke Kobayashi, Sachio Horiuchi, Shoji Ishibashi, Fumitaka Kagawa, Yoichi Murakami, and Reiji Kumai, “Structure–property relationship of supramolecular ferroelectric 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinium chloranilate accompanied by high polarization, competing structural phases, and polymorphs“, *Chemistry A European Journal*, Vol.20, No.52, pp. 17515-17522, 2014 (DOI: 10.1002/chem.201404759).