

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02301

研究課題名(和文) 圧電機能開拓のための強誘電性分子固体の研究

研究課題名(英文) Studies on ferroelectric molecular solids for piezoelectric functionalities

研究代表者

堀内 佐智雄 (Horiuchi, Sachio)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：30371074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、有機物質の強誘電性について、分極反転動作を最適化できる有効な手法を見出した。これにより、分極や圧電性を、物質固有の特性値として再現性良く評価が可能となり、理論計算にも裏付けられる形で高性能化の材料設計指針が得られた。クロコン酸では、自発分極特性を有機系で最高かつ無機材料と肩を並べるレベルまで更新できた。電場誘起相変化の機能として、四角酸では、大きな静電エネルギー密度を高効率で貯蔵できる分極履歴特性を見出し、ナフトイミダゾールではPZTに迫る電場誘起ひずみを見出した。強誘電体のドメイン構造を、大面積・一括・非接触で迅速に可視化する新たな手法「強誘電体電界変調イメージング」を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロニクスからメカトロニクス、エネルギーハーベスティングまで多岐にわたる応用で古くから注目され続けている強誘電体は、極めて有毒な鉛を高濃度で含む材料が未だに広く用いられている。本課題では、鉛フリーで軽量、柔軟性や簡易プロセス適合性を活かした新たな応用展開が期待される有機物質においても、強誘電体材料候補の潜在的宝庫であるうえ、無機材料に肩を並べる特性や見逃されていた優れた機能が実験、理論両面で実証できたことで、材料開発を促すインパクトを与えたといえるだろう。FFMI法は非接触で簡易なドメイン構造測定手法として、今後有機強誘電体を始め様々な材料に展開されるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed the effective optimizing procedures of polarization switching in ferroelectric organic substances. Reproducible evaluations of materials' intrinsic polarization and piezoelectric properties in good agreement with the theoretical simulations are useful for establishing materials' design strategies for the higher performances. The improved spontaneous polarization of croconic acid is now comparable to those of inorganic ferroelectric materials. As the new functionalities of phase change phenomena, the dielectric hysteresis loop of squaric acid crystal revealed a high-efficiency and high-density energy storage whereas the 2-trifluoronaphthimidazole crystal exhibited a giant electrostriction. We also developed "Ferroelectric Field Modulation Imaging (FFMI)" technique as a new probe of ferroelectric domains in molecular crystal films.

研究分野：有機物性化学

キーワード：強誘電体 結晶構造 圧電性 有機材料 電子状態計算 ドメイン構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自発分極を外部電場で反転できかつ、その配向状態を永久的もしくは半永久的に保持できる強誘電体材料は、不揮発性メモリ、キャパシタ、センサ、アクチュエータ、超音波素子、波長変換、光変調等などの幅広い応用もあり注目され続けてきた。本課題代表者らは、電子またはプロトンの授受を特徴とする「ドナー・アクセプター型強誘電体」を、直近の10年足らずの間に約30例も創出し、極めて有毒な鉛や希少な元素の含まない有機物質においても、強誘電体の潜在的宝庫であることを、世界に先駆けて証明した。「電子ドナーとアクセプターから成る」電荷移動錯体のほか「水素ドナーとアクセプターから成る」水素結合型分子や超分子を独自に考察し(*Nature Mater.* '05, 08)、パイ電子とプロトンの相乗効果により、自発分極は最大で無機材料 BaTiO<sub>3</sub> に肩を並べるに至り(*Nature* '10)、酸化物なみの低電場駆動(ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の高分子と比べ数十から数百分の一程度)をも実現した。また、電荷移動錯体の研究では、分子間の電子移動が巨大な強誘電分極を誘発する新機構「電子型強誘電性」も見出し、パイ電子系の有用性も改めて示した(*Phys. Rev. Lett.* '12)。さらに、こうした次世代型の高分極材料をプリントエレクトロニクスに適応させるために、有機溶剤に易溶かつ化学的に安定なベンゾイミダゾールを開発(*Nature Commun.* '12)し、ブレード板掃引という簡便な溶液プロセスを適用し、低電圧メモリ動作(~3V)ができる単結晶薄膜のパターニングにも成功できた(*Adv. Mater.* '15)。これらに触発される形で、国内外から類似の強誘電体の報告が昨今相次いできた。一方で、ドナー・アクセプター型強誘電体は、PVDF と比べ分極は同程度かそれ以上と大きいものの、応用展開が魅力的な圧電機能や耐久性には改善の余地を残した。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の問題解決に向けて、新物質・プロセスを開発し、バルク・薄膜状態での結晶構造と強誘電ドメイン状態の詳細を調べる。巨視的な分極や歪、動作電場や速度、信頼性に及ぼす効果を、主に分子の形状や配置、相互作用の視点で実験および理論的考察から明らかにすることで、高感度・高速応答に資する分子設計指針を確立したい。特に、結晶内で分子の様々な機械的運動を電場下で集団的に駆動させ、大きな歪を誘起して圧電機能の強化を目指す。分子系特有の自由度や特質を活用した新たな強誘電・圧電材料科学を創出しつつ、印刷製造に適合でき形状自在性・伸縮性を併せ持つデバイスへの道筋を見いだすことにつなげたい。

### 3. 研究の方法

#### (1) 強誘電体の動作最適化

ドナー・アクセプター型強誘電体では、溶液からの結晶成長直後に生じるとされる荷電ドメイン壁が、ドメインを局所的にピン止めし分極反転を妨げる主な要因として問題となっていた。こうした不完全な分極反転が、著しい試料依存性として再現性や信頼性を低下させるとともに、自発分極や圧電定数の過小評価をもたらし、物質固有の特性値の評価を妨げてきた。本研究では、これらの強誘電体の分極反転動作の効果的な最適化手法を探るために、熱処理に代えて強電場処理を施すことにした。併せて、結晶構造をもとに電子状態計算を行ないBerry位相論に基づく電気分極のシミュレーションも行い、実験値との比較や、分極に寄与している微視的起源についても考察を行なった(論文 )。最適化できた結晶については、ポーリングによる単分域化を施した後、圧電定数の評価も行い、分極特性との相関性についても比較考察を行なった。(論文 )

#### (2) 静電エネルギー蓄積に優れた反強誘電体の開発

一方、強誘電性に卑近な現象として知られる反強誘電性も、静電エネルギー貯蔵や電気ひずみ効果に優れた機能性材料として近年脚光を浴び始め、一部では商品化もされている。有機物の例として、高温で大きな誘電率を伴って相転移を示す四角酸結晶が、結晶構造の温度変化などの間接証拠を元に反強誘電体とされてきた。ところが、その四角酸でさえも、反強誘電性を直接示す電場分極履歴特性が報告されていないなど、有機物での反強誘電体は未開拓であることを象徴していた。そこで、新規の反強誘電体開発と並行し、四角酸結晶の電場分極履歴特性については、実験および理論計算双方からアプローチを行なった。(論文 )

#### (3) 電場で相変化を誘起できる有機材料の開発

上述の通り、極めて大きな分極値に最適化したプロトン互変異型強誘電体を以ってしてもPZT並みの圧電性には遠く及ばないことから新たな打開策が必要となった。優れた圧電特性に向けて、分子の機械的運動を誘発できる材料の探索を行なった。従来の圧電材料の多くが相境界付近で高性能化している事実を踏まえ、相変化を伴わない相境界近傍に位置する材料群の掘り起こしを目指した。その手がかりの候補として、反強誘電体などの電場誘起相変化現象に着目した。本研究では、比較的低電場でスイッチ可能なイミダゾール化合物を開発し、その構造変化の評価を行なった。(論文 )

#### (4) 強誘電薄膜のドメイン可視化技術

反転対称性を持たない強誘電体は、外部電場を印加しながら光吸収率の僅かな変化を観測すると、電場方向により吸収率の増減が切り替わる。を示す。本研究ではこの一次の電気光学効果に着目し、強誘電ドメインをイメージとして可視化する新たな手法開発に取り組んだ。光吸収率の微小変化を高感度にイメージ化する手法としては、CMOSカメラを用いて、電場を印加した場合としていない場合の差分画像を繰り返し測定し、これを積算することで高感度画像を得る「変調イメージング技術」を用いた。測定対象として、2種類の分子(dppz と Hca)が水

素結合により交互に結ばれた室温強誘電体・Hdppz-Hca( 図 1 )を用い、これを溶液プロセスにより単結晶薄膜化して用いた。その結果、水素結合型強誘電体薄膜中の強誘電ドメイン構造を、数分以内の高速で、かつ数ミリメートル四方の大面積にわたり、非接触に可視化できることが分かった。本研究ではこの手法を「強誘電体電界変調イメージング

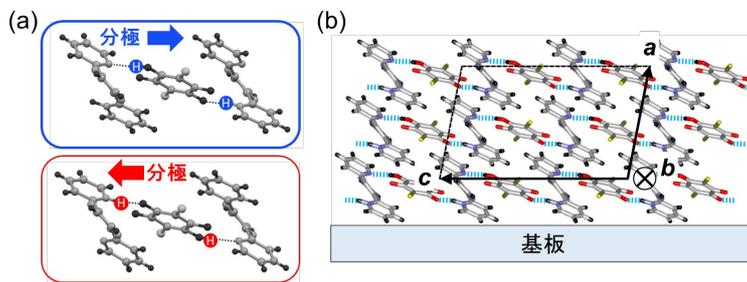


図 1 (a) Hdppz-Hca の化学構造。 (b) Hdppz-Hca 薄膜の結晶構造。  $c$  軸と  $b$  軸が基板に平行で、  $a$  軸は基板に対して垂直から傾いた方向。水素結合鎖は  $c$  軸に沿って形成される。

(FFMI; Ferroelectric Field Modulation Imaging) 法」と名づけ、実際のドメイン壁構造の観察、PFM 像との比較、及び X 線回折法による結晶軸との相関を詳細に調べ、強誘電ドメイン壁の特徴を抽出する検討を行った。(論文 )

#### 4. 研究成果

##### (1) 強誘電体の動作最適化

ピン止めを外す最も効果的な手法の一つが、キュリー点  $T_c$  以上に加熱してドメインのない常誘電相構造へ一旦リセットすることである。キュリー点をもつ酸塩基型の強誘電体では一定の熱処理効果が見られたものの、クロコ酸 ( $T_c > 470K$ ) や 3-ヒドロキシフェナレノン ( $T_c > 510K$ ) 等の数多くのプロトン互変異型材料では、キュリー点に到達せずに融点や分解温度を迎えることから、熱アニール効果は限定的であった。そこで、高電場での連続矩形波印加により分極反転を強制的に繰り返すことで徐々にピン止めを外す方策を考案し、動作最適化に至った。最適化後の自発分極は、電子状態計算と Berry 位相理論に基づく理論値を高精度 (15% 以内) で再現でき、これによりプロトン移動と電子骨格による分極への寄与の度合いが明らかになったことで、高性能化のための材料設計指針も抽出できた。また、クロコ酸 ( $30\text{-}32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) が有機系で最高自発分極値を大きく更新しただけでなく、 $\text{BaTiO}_3$  ( $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) の分極を超え (図 2) 無機材料に肩を並べた (論文 )。単分域状態間を反転動作できたことに伴い、再現性、信頼性が改善され、材料固有の分極特性と圧電定数  $d_{33}$  も得られ、今後の課題も明確化できるようになった (論文 )。

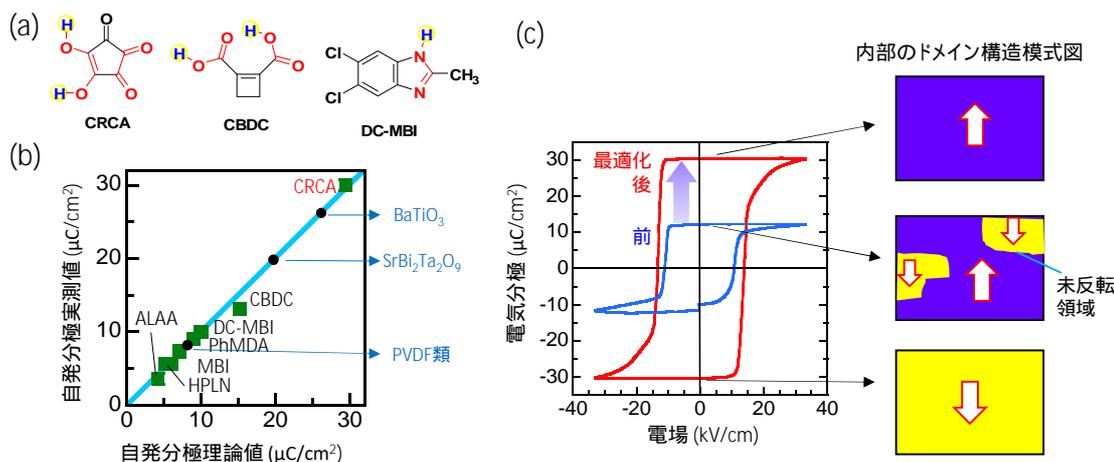


図 2 プロトン互変異型強誘電体の (a) 分子構造、 (b) 最適化後の実験値と理論値の対応、 (c) クロコ酸 (CRCA) 結晶の分極履歴曲線の最適化とドメイン状態との対応模式図。

##### (2) 静電エネルギー蓄積に優れた反強誘電体の開発

四角酸について、強電場下で少なくとも二種類の強誘電相が誘起されることが予測され、強電場での分極履歴曲線により反強誘電性を初めて実証した (論文 )。擬似的な正方晶格子をなす分子シートは大きな分極をもって隣接シート間で反平行に配列する中、一方のシート分極が電場により  $90^\circ$  回転して強誘電状態を生成することが示唆された。誘起分極の大きさや低損失性 (スリムな履歴曲線、図 3 挿入図) に優れている結果、貯蔵静電エネルギー密度 ( $1.5\text{J}/\text{cm}^3$ ) と効率 (94%) とも、鉛フリーなバルク反強誘電体材料の中では最高水準であることを明らかにした。

静電場下での vdW-DFT を用いた結晶構造最適化計算により、四角酸の反強誘電 - 強誘電転移のシミュレーションを実行した (論文 )。得られた 2 種類の強誘電相構造は、上記の予測に対応したもので、自発分極の計算値も、実験結果と比べて妥当なものであった。逆圧電効果も確認

され、圧電  $d$  定数の計算値は、 $\sim 10$  pm/V であった。

### (3) 電場で相変化を誘起できる有機材料の開発

二重履歴型の分極-電場曲線を伴い電場誘起相変化を示すイミダゾール材料を開発した。2個のベンゾイミダゾールユニットをフェニル基で架橋した分子 BI2P 結晶では、電場によりプロトン無秩序状態（常誘電相）から強誘電相が誘起できた（論文）。一方、2-トリフルオロメチルナフトイミダゾール TFMNI 結晶では、外部電場により反強誘電相から強誘電相への相変化を誘起できた。高エネルギー加速器研究機構の協力の下、TFMNI 結晶の電場下回折実験を行った結果、PZT の  $d_{33}$  に匹敵する顕著な格子歪み ( $\sim 280$  pm/V) が得られた（論文）。巨大な電気歪みの構造的起源を明らかにするために、電場下の強誘電相の結晶構造解析を行った。その結果、プロトン移動に伴う大きな分極スイッチングに同期する形で分子の併進運動が連動し、顕著な歪みをもたらしていることが分かった。X線回折実験で決定された強誘電相の構造を元に、水素原子位置を理論計算で最適化した上で Berry 位相の方法により分極値を計算した結果、 $7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の値を得、実験値 ( $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) との良い対応が確認され、上述の相変化モデルを裏付けた。以上により、巨大な電歪効果を実現する上で、反強誘電体等の相変化現象は有効な手段になりうるということが有機分子システムでも実証できた。

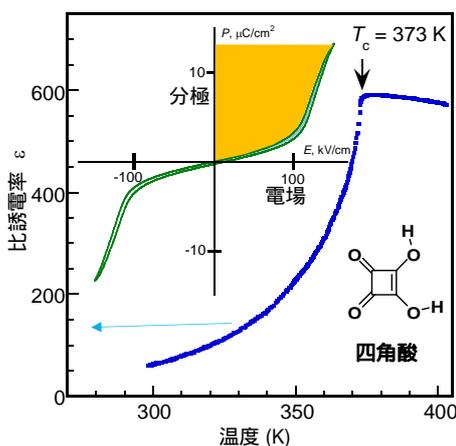


図3 四角酸の誘電率と室温の分極履歴曲線。

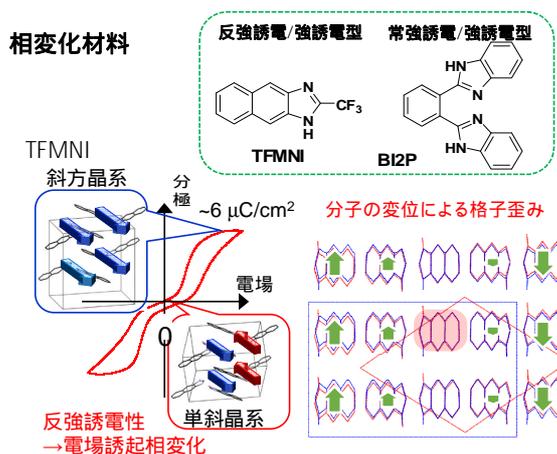


図4 電場誘起相変化材料とその特性。

### (4) 強誘電薄膜のドメイン可視化技術（論文）

Hdppz-Hca 薄膜の面内方向に電圧を印加した状態で、顕微鏡下で光透過率の変化を測定したところ、薄膜内で透過率が増加する領域と減少する領域が観察された。これは薄膜内に自発分極の向きが揃った強誘電ドメインが存在し、印加電界と自発分極方向の相関により、光吸収率が増減するためである。ある波長での薄膜面の各位置における透過光強度の変化の様子を CMOS カメラの差分画像としてマッピングすることにより、自発分極の向きが揃った強誘電ドメインを可視化した（図 5a）。CMOS カメラは画素数が数百万に及び、各画素における吸収率変化をそれぞれ高感度に検出するため、広い面積にわたる薄膜上の吸収率の変化を、一括して高速にマッピングできた。

この FFMI 法により観察した強誘電ドメイン（図 5b）は、一般的に用いられる PFM 法による測定結果（図 5c）と似たイメージが得られることが確認された。電場下で生じる実際の透過率の変化は僅か（0.01%程度）であるため、実際の高感度な差分イメージの取得にあたっては、まず約 3 万枚の差分イメージを取得し、これらを平均化する画像処理を行うことで電気信号の乱れ（ノイズ）の低減を図った。

薄膜内に大面積にわたる強誘電ドメインを短時間で一括測定できる FFMI 法は、強誘電ドメインの運動の観察に適している。実際、電場下でドメインが時間とともに変形していく様子を

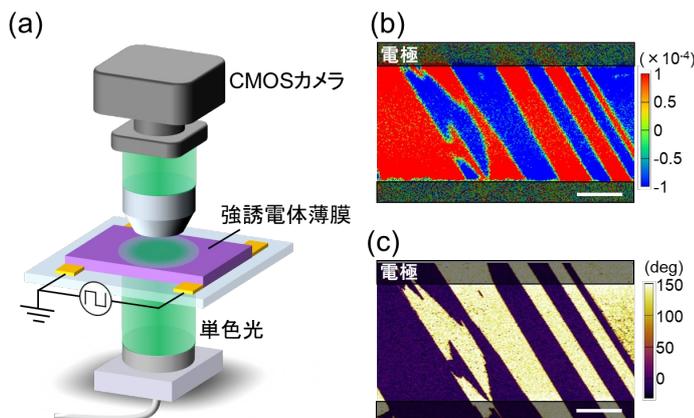


図5 (a) 強誘電体電界変調イメージング(FFMI)の模式図。(b) FFMI で測定した Hdppz-Hca 薄膜の強誘電ドメイン構造。赤と青の領域はそれぞれ逆方向の分極を表す。(c) (b) と同じ場所を PFM で測定して得られたドメイン構造。

詳細に可視化することができた。

さらに、FFMI 像の信号強度の変化を詳細に調べたところ、信号強度が急激に変化するドメイン境界 A と、信号強度がなだらかに変化するドメイン境界 B の 2 種類がある一方 (図 6a)、PFM 像では、いずれのドメイン境界でも、分極方向は急激な変化を示していた。その理由として、表面のみを捉える PFM 像とは違い、薄膜の厚み方向に対し異なる向きのドメインの共存を捉えることができる FFMI 像が、薄膜面の面直方向から大きく傾いているドメイン壁を捉えたものと推測された。実際、信号が変化する領域の幅は、薄膜の膜厚に比例しており、その関係からドメイン壁 B は基板面と約  $10^{\circ}\sim 12^{\circ}$  の傾きをなすものと考えられる。

X 線回折法によって薄膜の結晶方位を決定したところ、薄膜面は bc 面に平行であり、ドメイン壁 A は b 軸に垂直、ドメイン壁 B は c 軸に垂直であることが分かった。電子状態計算に基づき得られた自発分極方向は ab 面に垂直な方向、すなわち基板面と約  $11^{\circ}$  の傾きをなすことから、2 種類のドメイン壁 (図 6a の A と B) は、いずれも自発分極の方向と平行な、中性のドメイン壁であることが結論された。すなわち、一見自発分極と直交しているように見えるドメイン壁 B も、実はドメイン壁が薄膜中で大きく傾いているため、自発分極の方向に平行な電氣的に中性なドメイン壁であることが明らかになった (図 6b)。特にドメイン壁 B は、薄膜内での面積が大きく界面エネルギーは大きいと考えられるが、柔らかな有機強誘電体中では、静電エネルギーの効果が勝り、より強く安定化したものと推測される。このように、膜厚方向の情報をもつ FFMI 法を用いることにより、従来の手法では観測が困難だった三次元的なドメイン構造の詳細が明らかになった。FFMI 法は光学スペクトルにもとづく非接触で簡易な測定手法であるという利点を活用し、多くの有機強誘電体のドメイン壁の挙動を調べるために有用であると期待される。

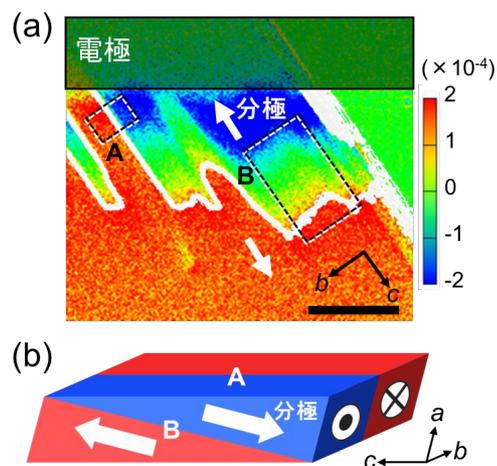


図 6 (a) FFMI で測定した Hdpz-Hca 薄膜の強誘電ドメイン。赤と青のドメインの境界に、信号が弱い領域 (B:緑色) が広く分布している。白線は PFM で観測しドメイン境界。(b) 結晶構造とドメイン構造の対応。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

Yohei Uemura, Shunto Arai, Jun 'ya Tsutsumi, Satoshi Matsuoka, Hiroyuki Yamada, Reiji Kumai, [Sachio Horiuchi](#), Akihito Sawa, [Tatsuo Hasegawa](#), Field Modulation Imaging of Ferroelectric Domains in Molecular Single-Crystal Films, *Physical Review Applied*, 査読有、Vol.11, No.1, 2019, pp.014046-1-9、  
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.014046

[Sachio Horiuchi](#), [Shoji Ishibashi](#), Satoshi Inada, and Shigenobu Aoyagi, Hydrogen-Bonded Architectures and Field-Induced Polarization Switching in Bridged Bis(benzimidazole) Crystals, *Crystal Growth & Design*, 査読有、Vol. 19, No.1, 2019, pp.328-335  
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01436

[Shoji Ishibashi](#), [Sachio Horiuchi](#), Reiji Kumai, Computational findings of metastable ferroelectric phases of squaric acid, *Physical Review B*, 査読有、Vol. 97, No. 18, 2018, pp.184102-1-6  
DOI: 10.1103/PhysRevB.97.184102

Kensuke Kobayashi, [Sachio Horiuchi](#), [Shoji Ishibashi](#), Youichi Murakami, Reiji Kumai, Field-Induced Antipolar-Polar Structural Transformation and Giant Electrostriction in Organic Crystal, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有、Vol. 140, 2018, pp.3842-3845.  
DOI: 10.1021/jacs.7b13688

[Sachio Horiuchi](#), Reiji Kumai, [Shoji Ishibashi](#), Strong Polarization Switching with Low- Energy Loss in Hydrogen-Bonded Organic Antiferroelectrics, *Chemical Science*, 査読有、Vol. 9, 2018, pp.425-432.  
DOI: 10.1039/c7sc03859c

[Sachio Horiuchi](#), Jun 'ya Tsutsumi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, [Shoji Ishibashi](#), Piezoelectricity of Strongly Polarized Ferroelectrics in Prototropic Organic Crystals, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有、Vol. 6, 2018, pp.4714-4719.

DOI: 10.1039/C8TC01046C

Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, and Shoji Ishibashi, "Proton tautomerism for strong polarization switching", Nature Communications, 査読有、Vol.8, 2017, pp. 14426-1-9.

DOI: 10.1038/ncomms14426

[学会発表](計 35 件)

堀内 佐智雄、石橋 章司、小林 賢介、熊井 玲児、プロトン移動制御による機能性材料設計、日本化学会第 99 春季年会 2019、2019 年 3 月(招待講演)

Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Shoji Ishibashi, Dielectric and piezoelectric properties of strongly polarized hydrogen-bonded organic crystals, The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on "Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics", 2018 年 10 月(招待講演)(国際学会)

Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Shoji Ishibashi, Ferroelectricity, Antiferroelectricity, and Piezoelectricity of Strongly Polarized Organic Crystals, 2018 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE 2018), 2018 年 9 月(招待講演)(国際学会)

Sachio Horiuchi, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Shoji Ishibashi, High-Polarization Switching Functionalities in Hydrogen-Bonded Organic Crystals, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018), 2018 年 5 月(国際学会)

堀内佐智雄、高分極化に向けたドナー・アクセプター型有機強誘電体開発、日本物理学会 2017 秋季大会、2017 年 9 月(招待講演)

堀内 佐智雄、長谷川 達生、石橋 章司、熊井 玲児、賀川 史敬、有機物質で拓く強誘電体新物質科学、日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月(招待講演)

[その他]

ホームページ等

プレスリリース

CMOS カメラを用いた強誘電薄膜のドメイン可視化技術

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2019/pr20190124/pr20190124.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190124/pr20190124.html)

[http://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws\\_201901241012545486023254.html](http://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_201901241012545486023254.html)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：長谷川 達生

ローマ字氏名：Hasegawa Tatsuo

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：00242016

研究分担者氏名：石橋 章司

ローマ字氏名：Ishibashi Shoji

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：機能材料コンピュータシヨナルデザイン研究センター

職名：上級主任研究員

研究者番号(8桁)：30356448

(2)研究協力者

研究協力者氏名：堤 潤也

ローマ字氏名：Tsutsumi Jun'ya

研究協力者氏名：熊井 玲児

ローマ字氏名：Kumai Reiji

研究協力者氏名：荒井 俊人

ローマ字氏名：Arai Shunto

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。