

低分子有機物の強誘電体材料を開発

優れた誘電特性をもつ酸・塩基型強誘電体

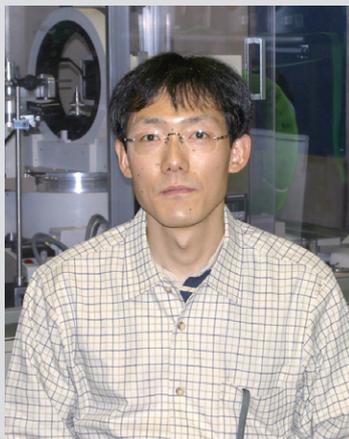
有機強誘電体は、有機エレクトロニクス材料などへの応用でニーズが大きい、特に低分子のみの材料は、無機物やポリマに比べると、ほとんど未開拓であった。今回、酸と塩基の二成分の分子を組み合わせる新手法により、きわめて高い誘電率を示す「チタン酸バリウム」タイプの有機強誘電体の開発に成功した。

Ferroelectrics are important industrial materials which are widely used for electronic applications such as nonvolatile memories, piezoelectric elements, actuators, insulating films for field effect transistors. Material design and synthesis of low-molecular-weight organic ferroelectrics, though unexplored field in comparison with inorganic or polymer ferroelectrics, have been desired to realize these excellent functions flexibly in lightweight materials. Recently, we have achieved completely new approach to ferroelectricity using molecular compound, in which 2 species of π -electron molecules are bounded by hydrogen bonds. The present ferroelectrics possess outstanding properties; spontaneous polarization which can be reversed in a low field approximately 1/100 of that required for polymers and huge permittivity reaching as much as 2,000-3,000.

堀内 佐智雄 Sachio Horiuchi
s-horiuchi@aist.go.jp

強相関電子技術研究センター
強相関有機エレクトロニクスチーム 研究員

京都大学理学研究科において、ヘテロ環化合物を電子材料として用いた分子性導体の開発に従事し、学位を取得。アトムテクノロジー研究体（JRCAT）では、電荷移動錯体における中性-イオン性相転移（協奏的 π 電子移動）や分子変形を利用した誘電体材料の開発研究に携わり、分子修飾などを駆使して量子常誘電体やリラクサーといった特異な誘電現象をもつ有機物を発見した。入所後は、分子化合物を用いた有機強誘電体の低分子材料の開発に取り組み、現在に至る。今後も、有用な機能性をもつ斬新な π 電子系有機固体の開発研究に精力的に取り組んでいきたい。



強誘電体とは、外部から電場を加えていなくても物質が局所的に正電荷と負電荷を帯びた部分に分かれた電気双極子を持ち、しかも電気双極子の向きを電場に応じて反転させることができる物質をさす。チタン酸バリウムや鉛系の酸化物、亜硝酸ナトリウムといった無機材料が有名である(図1)。強誘電体は、従来のキャパシタへの応用に加え、不揮発性メモリや、圧電素子、アクチュエーター、電界効果トランジスタの絶縁体といったエレクトロニクス材料のほか、非線形光学材料など、応用・実用例があり、多様な可能性を持っている。特に、強誘電特性を直接利用

するメモリ (FRAM) への応用をめざして、近年、急速に開発が進められている。こうした有用な機能を軽量・フレキシブルな有機材料として実現する上で、有機の強誘電体材料の開発は重要である。

強誘電性を示す有機固体としては、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマ材料がよく知られている。強誘電性ポリマは、置換基が主鎖を軸に回転し分極の反転を担うが、メモリなどへの応用の際にはきわめて高い駆動電圧が要求されるという欠点を持つ。より優れた特性を発現する有機強誘電体の開発に向けては、低分子系も含めた幅広い

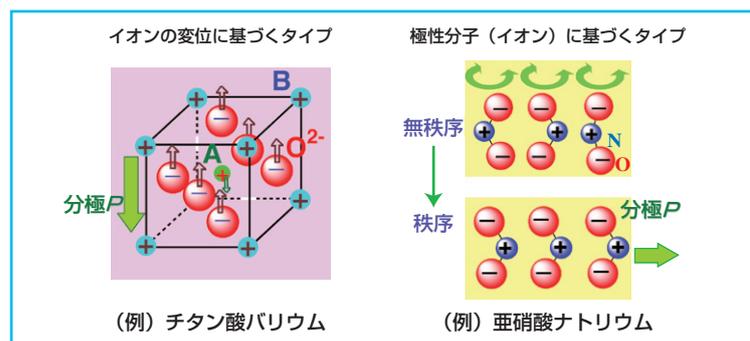


図1 強誘電体のタイプ

材料とその開発手法の確立が望まれるが、低分子系強誘電体は、そもそもチオ尿素など極性分子の材料としてはわずかに数例があるのみであった。

この研究では、強誘電性に必要な極性構造を構築するのに、分子そのものの極性を用いた従来の手法に代わって、異種分子の相対的な変位が利用できる多成分系に基づいた新たなアプローチを用いた。同様の手法として、電子ドナーとアクセプターからなる電荷移動錯体を用いた研究開発では、材料の伝導性、特に室温付近での大きな誘電損失が強誘電性の実現にとって大きな障害となっていた。

そこで、我々は図2に示すような、酸-塩基による水素結合性の分子化合物に着目した。酸として、水酸基が強い酸性を示すジヒドロキシ-p-ベンゾキノロン類（クロラニル酸 (H_2ca) またはブロマニル酸 (H_2ba)), 塩基として、ベンゼン環にH+受容基の窒素原子を組み入れたフェナジン (Phz) を用いて、

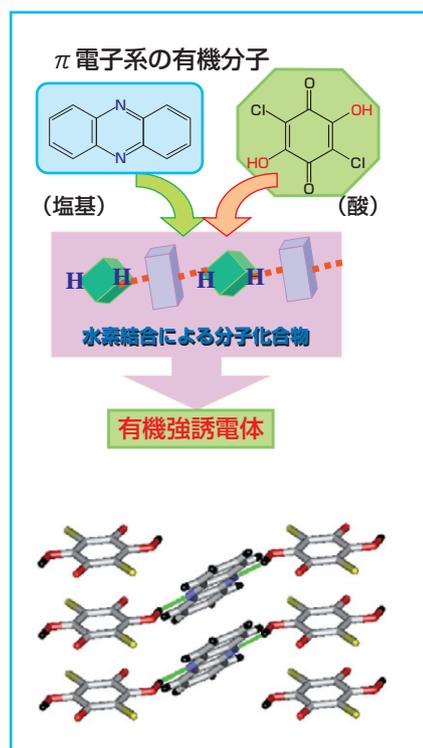


図2 有機強誘電体材料の作成と分子配列

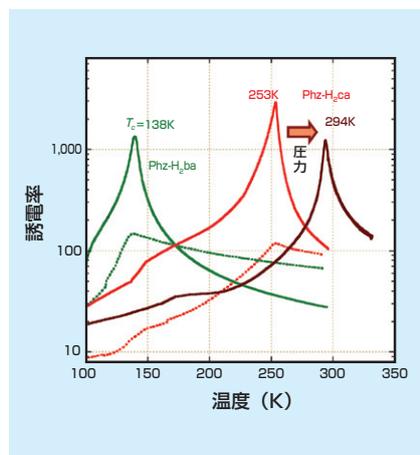


図3 誘電率の温度依存性 電場は分極軸に平行(実線) または垂直(点線) に印加

1:1の分子化合物を作成した。酸と塩基の二成分の分子はいずれもπ電子系であり、一次元の水素結合ネットワークを形成している。図3に、Phz- H_2ca とPhz- H_2ba 単結晶試料の誘電率の温度特性を示した。Phz- H_2ba では、転移温度は138Kと低いが、分子サイズのより小さいCl置換体のPhz- H_2ca では、転移温度を253Kまで向上することができた。それにより室温での誘電率は100を超え、従来の純有機強誘電体に比べきわめて高い値を持つ。特に相転移温度では、誘電率は急激に増加し、3000に近い巨大誘電率が実現できた。このPhz- H_2ca 結晶に約6000気圧の圧力を加えると、相転移温度をさらに室温にまで引き上げることもできた。

相転移温度以下では、図4のような分極-電場履歴曲線が観測できた。Phz- H_2ca では160Kにおいて、図中 P_r で示す残留自発分極の大きさは、約0.7~0.8 $\mu C/cm^2$ と比較的大きな値を示した。

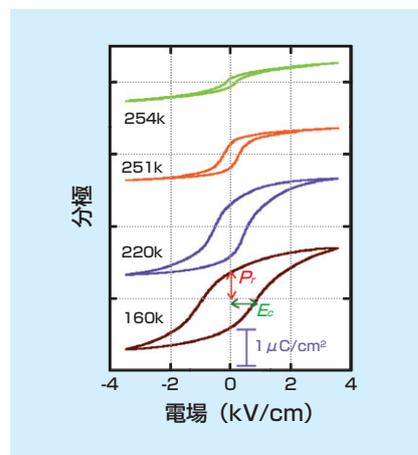


図4 フェナジン-クロラニル酸 (Phz- H_2ca) 結晶の分極-電場履歴曲線

また、分極反転に要する電場 (図中の E_c) は約0.8kV/cmと強誘電性ポリマに比べて約2~3桁も小さく、メモリとしての利用の場合には駆動電圧を大きく低減できることが期待される。

なお、相転移温度以上では、酸、塩基の各分子は中心対称を持ち、分子は極性を持たない。一方、転移温度以下では、分子の重心位置が少しだけ変化(変位)し、ごく僅かな分子骨格の変形を伴って、中心対称を持たない結晶構造へと変化する。これはチタン酸バリウム (図1) と同様、変位型のタイプである。従来の変位型の強誘電体がイオンの変位により分極を発生させるのに対して、この強誘電体では、電気的にほぼ中性の分子が変位し、しかも分子そのものの極性もきわめて小さいままである。このように、観測された大きな自発分極の起源をいかに説明するかという点は、今後の課題である。

関連情報：

- S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura: Nature Materials, Vol. 4, No. 2, 163-166 (2005) .
- 特願 2003-320695 「強誘電体物質」(堀内佐智雄、熊井玲児、十倉好紀)
- 日経産業新聞、日刊工業新聞：2005年1月24日
- <http://unit.aist.go.jp/cerc/index.html>