

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

分子性強誘電体薄膜の分極ドメイン可視化と  
その応用に関する研究

氏 名 上村 洋平

## § 1 はじめに

強誘電体は外場を印加しない状態で自発分極をもち、電場印加により分極方向が変化する物質である。強誘電性を示す材料として、これまでイオン変位と格子変形が結合した無機強誘電体が多数見出されている。一方近年、分子で構成される分子性強誘電体が盛んに開発されており、多彩な分子設計にもとづく新材料が続々と報告されている。なかでも、分子間水素結合中のプロトン変位により分極反転が生じる水素結合型有機強誘電体は、小さな抗電場 ( $< 20 \text{ kV/cm}$ ) と無機材料に匹敵する大きな自発分極を有するため注目されている。さらに最近、デバイス応用に適した多軸性強誘電体として、球状の極性分子が3次的に回転する柔粘性強誘電体が報告されている。これら分子性材料は溶媒に可溶であり、不揮発メモリやセンサなどの強誘電体デバイスを印刷塗布プロセスにより簡易に製造可能であること期待される。

強誘電体における分極反転は、分極方向が異なる強誘電ドメインの境界面にあたるドメイン壁が電場で駆動されることにより生じる。そのため強誘電体の性能を理解し制御する上で、強誘電ドメインの形成機構とドメイン壁の挙動を理解することが肝要となる。特にデバイス応用においては薄膜内のドメイン壁の挙動が重要である。これまで無機強誘電体についてはドメイン構造の研究が盛んに行われ、ドメイン壁と格子変形の整合条件などが研究されてきた。一方、分子性強誘電体は多彩な自発分極発現機構をもつため、無機強誘電体とは異なるドメイン挙動が期待されるが、ドメイン構造を観測した報告例はごくわずかであり詳細は未解明である。

本研究では、分子性強誘電体におけるドメイン形成機構とドメイン壁挙動の包括的な理解を目指し、特にデバイス応用に不可欠な薄膜を対象として研究に取り組んだ。このためにまず、広範囲の強誘電ドメインを一括で観察可能なドメイン可視化技術を開発した。本手法を用いて水素結合型強誘電体や柔粘性強誘電体など複数の薄膜について、ドメイン形成機構とドメイン壁の挙動を解明した。さらに強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) を試作し、低電圧駆動が可能なことを示した。

## § 2 強誘電体電界変調イメージング (FFMI) 法開発と水素結合型強誘電体への応用

強誘電ドメイン可視化手法を開発するため、ある種の分子性強誘電体が分子内吸収に由来した可視光吸収を示すことに着目した。物質の吸収率が外部電場の印加でわずかに変化する電気光学応答は古くから知られ、電場変調分光法などのスペクトル解析によって物質の電子状態が研究されてきた。近年、CMOSカメラの性能が著しく向上し、これらの電気光学応答について空間分布を含めた観測が可能となってきた。そこで本研究では、可視光領域における吸収率の電場応答をCMOSカメラで検出し強誘電ドメインを可視化する新たな手法を開発した。

本手法では、抗電場以下の外部電場の印加により生じる光透過率の微小変化 $\Delta T$ を、CMOSカメラで空間分布として測定する。摂動電場に対する透過率（吸収率）の応答は、自発分極と電場の相対方向に依存するため、強誘電ドメインに明暗のコントラストが生じる。変化率は $10^{-4}$ 程度と微小であるため、正電圧状態と負電圧状態の光学像をそれぞれ撮影し、それらの差分画像 ( $\Delta T$ の空間分布) の算出により微小な変化分を抽出した。さらに差分画像の積算 (数万回の画像の平均化) によりノイズを低減し、強誘電ドメインの明瞭なコントラストを得た。本手法を「強誘電体電界変調イメージング (FFMI) 法」と呼ぶ。

FFMI法を初めて適用する対象として、水素結合型有機強誘電体の一種で可視光を吸収するHdppz-Hcaの単結晶薄膜を用いた。FFMI測定の結果、数 $\mu\text{m}$ ～数10  $\mu\text{m}$ サイズのドメイン構造を可視化することに成功した。また、同じ領域を従来から広く知られる圧電応答力顕微鏡 (PFM) で測定し、得られた像が互いに一致することを確認した。

またFFMI信号の強度が膜厚方向におけるドメインの重なりを反映することを利用し、ドメイン壁の3次元方位を解析した。その結果、Hdppz-Hca薄膜内においてドメイン壁の方位が基板面に対して2種類存在し、一方は基板に対して垂直なドメイン壁と、もう一方は基板に対して $12^\circ$ の傾いたドメイン壁があることがわかった。さらに結晶方位とドメイン壁の方位を比較したところ、いずれのドメイン壁も自発分極に平行であることがわかった。これらの結果から、ドメイン壁における静電エネルギーが最小となる中性ドメイン壁が選択的に形成されることが明らかとなった。

## § 3 複屈折を用いたFFMI可視化手法の高度化と透明有機強誘電体への応用

以上で開発したFFMI法は大面积を非接触で測定可能であり、深さ方向の情報が得られる利点がある。しかし、吸収率の電場応答を検出するため可視光を吸収しない一般的な透明強誘電体に

は適用できないことが課題となった。そこで、透明強誘電体が示す複屈折と一次電気光学効果に着目しFFMI法を発展させることにより、透明物質にも適用可能な手法を開発した。

強誘電体に直線偏光を入射するとき、透過光の偏光状態は光学軸に沿った偏光成分と垂直な成分の位相差に依存する。そのため、外部電場印加による一次電気光学効果により複屈折の大きさが変化すると、透過光の偏光状態も変化する。この応答は自発分極と外部電場の相対関係に依存することから、電界印加によって異なる強誘電ドメインを透過する光の偏光状態が僅かに変化する。この偏光状態の変化を、検光子を通して光強度の差に変換することにより、ドメイン可視化が可能になった。

以上の複屈折FFMI法を初めて適用する対象として、水素結合型有機強誘電体の一種で可視光吸収をもたないMBIの単結晶薄膜を用いた。その結果、強誘電ドメインを可視化することに成功し、PFM測定の結果と一致することが確かめられた。これにより透明な材料も含めた幅広い材料にFFMI法が適用できることを実証した。

また複屈折FFMI信号の波長依存性を測定した結果、FFMI信号の大きさや符号が可視光域で波長に強く依存することが判明した。この波長依存性を理論曲線でフィッティングしたところ、MBIの複屈折の大きさは約0.39であり代表的な非線形光学材料であるLiNbO<sub>3</sub>の0.09などと比べて大きいことがわかった。MBIは平面状の分子が互いにほぼ平行に積層した異方的な結晶構造であるため、屈折率も大きな異方性をもち、これがFFMI信号の強い波長依存性の原因であることを明らかにした。

さらに複屈折FFMI信号の強度をもとにドメイン壁の方位を解析した結果、基板に垂直なドメイン壁と傾いたドメイン壁が形成され、いずれのドメイン壁も分極軸に平行であることがわかった。以上の結果から、MBIは2軸の分極方位を有するものの、1軸性のHdppz-Hcaと同様な中性ドメイン壁が形成されることが明らかになった。

#### § 4 水素結合型有機強誘電体を用いた強誘電体ゲートトランジスタの作製

MBI薄膜は面直の分極成分と小さな抗電場を示すため、代表的な強誘電体デバイスである強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) を低電圧で駆動できると期待される。本研究では、溶媒や熱などに弱いMBI薄膜と半導体層、金属層の積層したFeFETを構築するため、近年開発された電極の転写手法を用いた。

ソースおよびドレイン電極上に高分子有機半導体と多結晶MBIをスピコート法で積層し、最上部にゲート電極を転写することでトップゲート構造のFeFETを作製した。転写手法を用いることでMBI層にダメージを与えずにデバイスを構築できることがわかった。作製したMBI層は約1.5 μmの厚膜であったが、±15 Vの低電圧でメモリ動作を示した。以上から、水素結合型有機強誘電体が低電圧駆動デバイスの実現に有望な材料であることを実証した。

#### § 5 柔軟性強誘電体のドメイン構造解析

近年、多軸性の自発分極を示す分子性強誘電体として、球状の極性分子が回転する柔軟性強誘

電体が開発されている。多軸性により多結晶でも優れた特性が発現するため、簡易なプロセスでデバイス応用が可能になると期待される。しかしドメイン構造などは全く調べられていないため、本研究では柔粘性強誘電体の一種である  $[\text{AH}][\text{ReO}_4]$  を対象として、単結晶薄膜の作製と、強誘電特性評価、および強誘電ドメインの観察を行った。

$[\text{AH}][\text{ReO}_4]$  は室温で4軸の強誘電性を示し、常誘電相は立方晶、強誘電相は三方晶である。 $[\text{AH}][\text{ReO}_4]$  の水溶液を滴下して乾燥させる簡便な手法で膜厚約  $1\ \mu\text{m}$  の結晶性薄膜を作製することに成功した。また面直方向に電界を印加して  $P$ - $E$  ヒステリシスを測定した結果、 $\pm 5\ \text{V}$  未満の低電圧で分極が反転する様子を  $1\ \text{kHz}$  の高周波数で観測することに成功した。

およそ(321)面が基板に平行な  $[\text{AH}][\text{ReO}_4]$  単結晶薄膜について、クロスニコル観察およびPFM測定でドメイン構造を解析した結果、4軸の分極方位のうち同一平面上の2軸の分極でドメイン構造が形成され、分極が互いに  $71^\circ$  の相対角度で接するドメイン壁と、 $180^\circ$  で接するドメイン壁の2種類が存在することがわかった。またドメイン壁の方位は格子歪みの整合条件に一致しており、自発分極の相対角度は拘束電荷を生じない方位であることがわかった。すなわち、弾性エネルギーと静電エネルギーの和を最小化する中性ドメイン壁が形成されることがわかった。

## § 6 総括

本研究では分子性強誘電体の強誘電ドメイン構造を解明するため、吸収率の電場応答をCMOSカメラで検出する新たなドメイン可視化手法である「強誘電体電界変調イメージング (FFMI)」を開発した。さらに強誘電体の複屈折に着目した複屈折FFMIを開発することにより、透明材料も含めた幅広い材料に適用可能な手法として確立した。本手法は大面積の一括測定が可能であり、膜厚方向のドメイン構造も解析が可能である。これにより、水素結合型や柔粘性強誘電体など複数の材料でドメイン形成機構とドメイン壁挙動を解明することに成功した。また、これまで困難であった水素結合型強誘電体を用いたデバイス作製にも成功した。