

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 上村 洋平

強誘電体は、電界印加により反転可能な自発分極をもち、不揮発メモリやセンサ等に応用されている。従来はイオン変位とそれに伴う格子歪みにより強誘電性を示す無機強誘電体が主として研究されてきたが、近年、有機分子を構成要素とする分子性強誘電体の開発が盛んに行われ、構成分子の多種多彩な設計により様々な分極反転機構をもつ材料が開発されている。特に、分子間プロトン移動により分極が反転する水素結合型強誘電体や、極性分子の回転により自発分極方向が3次的に切り替わる柔軟性強誘電体等があり、これらは小さな抗電場 (< 20 kV/cm) と大きな自発分極 (1–30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を示すことから注目される。またこれら分子性材料は溶媒に可溶で、印刷プロセスによる強誘電体デバイスの簡易な製造が可能になると期待されている。

これら強誘電体では、互いに異なる分極方向をもつ強誘電ドメインどうしが隣接し、その境界面にあたるドメイン壁の運動によって自発分極の反転が起こる。このためその薄膜デバイス化には、分極スイッチングを支配する強誘電ドメインおよびドメイン壁の挙動の理解が不可欠である。ただドメイン構造の研究が盛んに行われてきた無機強誘電体に比べ、有機強誘電体は多彩な分極反転機構により強誘電ドメインの特異な挙動を示すと考えられるものの、その詳細は未解明である。

本研究は、分子性強誘電体における強誘電ドメイン形成機構の包括的な理解を目的とし、特にデバイス化に不可欠な薄膜を対象として行われた。

第1章では、研究背景と目的が述べられている。特に近年開発された水素結合型強誘電体および柔軟性強誘電体について説明されている。また対称性と強誘電ドメイン構造の関係、およびドメイン構造と分極反転特性の関係を述べ、強誘電ドメインを観察する意義を明らかにしている。

第2章では、ある種の水素結合型有機強誘電体が可視光を吸収することに着目し、電界吸収効果を利用した強誘電ドメイン可視化手法「強誘電体電界変調イメージング (FFMI) 法」の開発が述べられている。CMOSエリアイメージセンサの差分画像により、電界印加による吸収率変化の空間分布を高感度に一括検出することに成功し、1軸の自発分極をもつHdppz-Hcaの単結晶薄膜についてドメイン可視化が実証されている。またFFMI信号の強度が深さ方向のドメイン構造を反映することに着目し、その解析にもとづきドメイン壁の3次元方位と結晶構造の対応を明らかにしている。その結果から、ドメイン壁は電荷中性を保つため自発分極に平行に形成され、基板垂直から傾いた方位をもつことを明らかにしている。

第3章では、強誘電体の複屈折性と一次電気光学効果に注目し、可視光を吸収しない透明な物質にも適用可能な「複屈折FFMI法」の開発が述べられている。また水素結合型有機強誘電体の一種である透明なMBI単結晶薄膜について、本手法によるドメイン可視化が実証されている。MBI薄膜における複屈折FFMI信号が波長に強く依存することを見出し、その起源が平面分子の積層による異方的結晶構造に由来することを明らかにしている。さらに、複屈折FFMI信号の解析にもとづきドメイン壁の3次元方位と結晶方位を比較した結果、2つの反平行な自発分極が分極軸に平行

な中性ドメイン壁を形成することを明らかにしている。これにより、2軸性のMBIにおいても1軸性のHdppz-Hcaと同様のドメイン構造が形成されることが示されている。

第4章では、MBI多結晶薄膜を用いた強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) の作製と評価について述べられている。MBIは溶媒や熱で損傷するため他材料との積層が困難であるが、近年開発された電極転写法の利用により FeFET の構築に成功している。また MBI の小さな抗電場に由来して低電圧駆動が観測されている。

第5章では、柔粘性強誘電体の一種で4軸の自発分極をもつ[AH][ReO₄]について、単結晶薄膜における強誘電ドメインの観察が述べられている。異なる結晶方位をもつ複数の単結晶薄膜についてドメイン構造を観察した結果、3種類のドメイン壁 (71°、109°、180°ドメイン壁) で構成された周期構造が観測されている。結晶方位との比較から、ドメイン壁における分極電荷の中性化と格子歪みの整合性が満たされており、ドメイン構造は薄膜界面の電荷と薄膜内の歪みを緩和するよう形成されることを明らかにしている。

第6章では、上記の研究の総括が述べられている。

以上の結果は、分極発現機構が異なる複数の分子性強誘電体薄膜について、強誘電ドメインの形成機構を明らかにしたものであり、これらの分極スイッチング機構を理解する基盤となる重要な成果である。また本研究で開発した FFMI 法は電気光学応答の空間分布を可視化する汎用的手法であることから、今後様々な機能材料に適用可能であると期待され、物理工学の発展への寄与は大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。