

強誘電性イミダゾールの開発

(¹産総研、²JST・CREST、³東大工、⁴KEK・物構研、⁵理研・創発物性) ○堀内 佐智雄^{1,2}、
賀川 史敬^{2,3}、畑原 健祐³、小林 賢介⁴、熊井 玲児⁴、村上 洋一⁴、十倉 好紀⁵

Development of Ferroelectric Imidazoles

(¹AIST、²JST-CREST、³Univ. of Tokyo、⁴KEK-IMSS、⁵RIKEN-CEMS) ○Sachio Horiuchi^{1,2}、
Fumitaka Kagawa^{2,3}、Kensuke Hatahara³、Kensuke Kobayashi⁴、Reiji Kumai⁴、Yoichi
Murakami⁴、Yoshinori Tokura⁵

【序】強誘電体において、有機材料は環境負荷を抑え、軽量、フレキシブル、大面積化、低コスト性などを活かすことが期待される一方で、精巧な分子設計の確立が課題である。3年前に発見した有機強誘電体クロコン酸は、協同的なプロトン互変異性で強誘電性を発揮した最初の単一成分強誘電体であり、最高の分極性能が見いだされた。ところが、クロコン酸には、大気中での化学的安定性や有機溶剤への適応性などに課題を残しており、今回、その課題に応える新たな材料を探索した。

本研究では、水素供与基と受容基の両方をもつことで分子間水素結合を形成でき、クロコン酸よりも穏やかな酸性度をもつ、イミダゾールに注目した。イミダゾールはビタミンB12などに含まれる生体物質であり、化学的に安定で溶解性も優れ、多くが市販品もしくは確立された合成法で入手できる。

【結果と考察】20種を超える市販のイミダゾールやベンゾイミダゾールについて結晶化を行い、結晶構造や分極特性を検討した結果、室温以上で優れた分極性能を持つ強誘電体2例と反強誘電体3例を見いだした。イミダゾール骨格上の2種類の窒素原子は、お互いが酸と共役塩基の関係にあり、N-H...N型水素結合によって分子が一次元鎖を形成し、

分子の極性が鎖方向に揃う構造的特徴を持っている。C=C二重結合の位置が切り替えられてプロトン（水素イオン）が移動できる（図1）という、強誘電性に求められる双安定性も併せ持つ。X, Rで表す置換基にさまざまな組み合わせの化学修飾が可能であり、自由度が極めて高いという特長もある。

水素結合鎖は、様々な高次の構造を形成できる。その結果、結晶構造と次元性など、有機強誘電体の構造物性相関を調べる格好の舞台が実現した(図2)。2-メチルベンゾイミダゾール

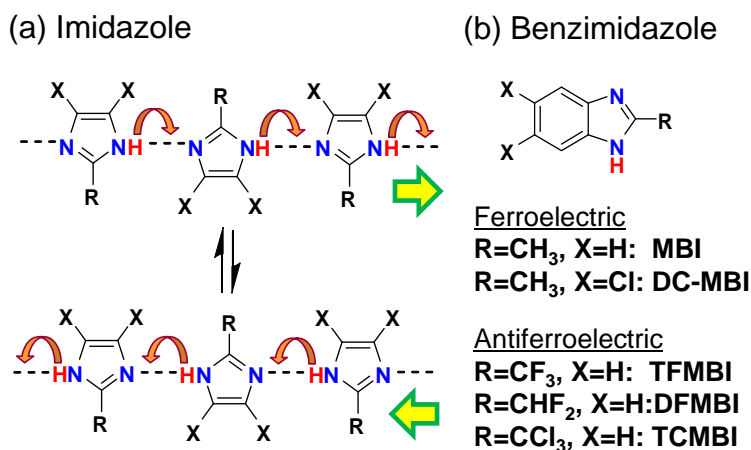


図1：ベンゾイミダゾール(a)極性反転と(b)化学構造

(MBI) 結晶の場合には、分子鎖どうしが直行しあい、結晶格子は a 軸と b 軸が等価な正方晶系に極めて近い対称性を持つ。自発分極は、2 種類の分子鎖の分極の和となり、二軸の配向自由度が実現した。MBI の自発分極は、 $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ([110]方向)、その 5,6-ジクロロ置換体 DC-MBI では、 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、PVDF に匹敵する分極値が得られている。

2-ジフルオロメチルベンゾイミダゾール(DFMBI)結晶では、分子鎖の分極が反平行で交互に配列しているため、系全体の分極は相殺しあった状態 (ゼロ分極) になっていた。分極-電場履歴曲線から、一旦ゼロ電場でゼロ分極の状態を經由し二段階で分極反転が進行する反強誘電性が観測できた。

強誘電体である MBI 結晶について、結晶面上に形成された分域 (ドメイン) 構造を、走査型圧電応答顕微鏡(PFM)により観察を行った。分極方向が 180 度異なる分域が接しあう通常に分域壁だけでなく、互いの分極方向が 90 度をなす分域壁も多く分布し、各分極の向きが渦を巻いたような特異な構造も発見できた。二軸の分極配向性がドメイン構造にも反映されていることが確かめられた。

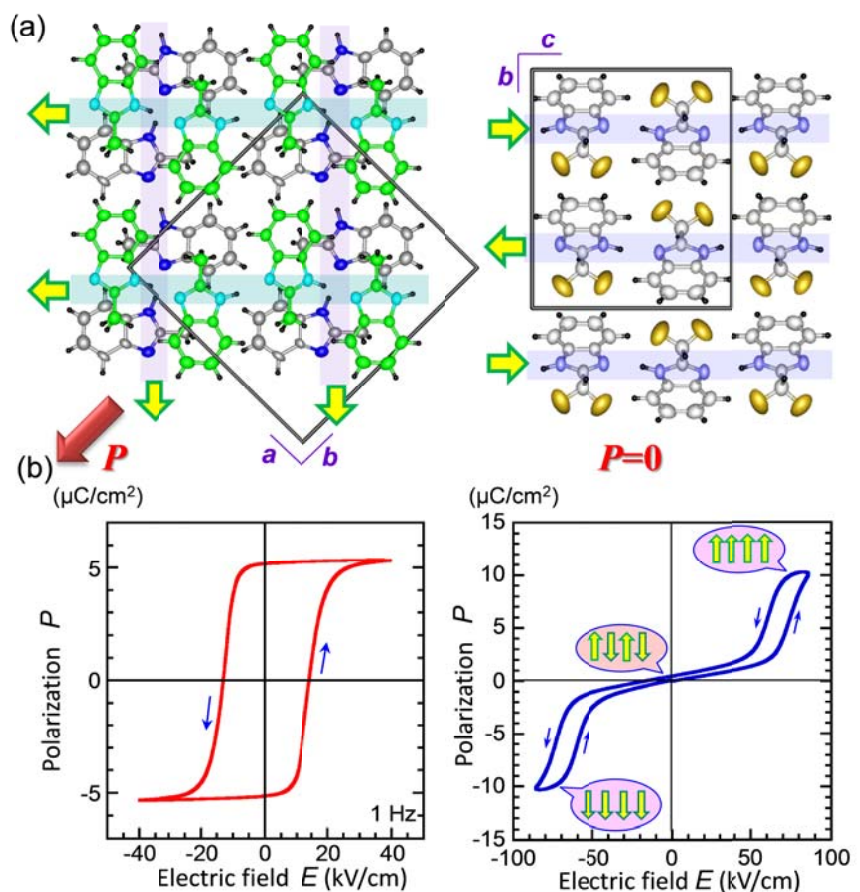


図2 ベンゾイミダゾールの(a)結晶構造と(b)分極履歴特性。(左)MBI (右)DFMBI 結晶。

【文献】S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Nature Commun.* **3**, 1308 (2012). DOI: 10.1038/ncomms2322.