連載 高分子科学最近の進歩

高分子記録材料

強誘電性高分子を用いた光メモリー

伊達 宗宏

Munehiro Date, 理化学研究所

1. ま え が き

高分子材料は絶縁体として電子機器の中で広く用いられているが、機能性部品としてはそれほど多くはない。高分子の絶縁性の良さを生かすとフィルムの表面に電荷を凍結させることができるが、これを用いたエレクトレットマイクが非常な成功をおさめたことはよく知られている。その後、分極したフッ化ビニリデン系高分子の圧電性、焦電性を利用した振動計、加速度計、赤外センサーなどが現われた。これらは、機能性を生かした代表的な例である。しかしこの圧電性、焦電性のもとになる強誘電性を直接応用した製品はまだ現われていない。

記録材料として高分子はマトリックス、バインダーあるいは基板として広く用いられており、重要な役割を担っているが、これらは、高分子自身が情報を記録するものではない。高分子自身に直接情報を記録するものとしては、静電気力を利用して高分子フィルムに情報を表面の凹凸として記録するものなどがあるが、まだ例は少ない。

しかし、最近の光メモリーの分野では、まだ実用化されていないが、強誘電性を利用したもの^{1)~6)}、および相変化（二成分の相容-分離）を利用したものなど、高分子自身の状態変化をメモリーに用いるものが見られるようになった。後者についてはすでに優れた解説が書かれているので⁶⁾、ここでは、この強誘電性の特徴である自発分極の自己保持効果を用いた光メモリーの原理および基本特性について紹介する。

2. 光メモリーの種類

現在レーザーを用いて情報の記録、読出しをするいわゆる光メモリーには、表1のようなものがある。表中、下のものほど機能が高い。後から書込みのできない読出し専用型（Read only memory, ROM）は、コンパクトディスクの形（CD-ROM）ですでに実用化されている。また、まだ書込みのされていない部分に一度だけ書込みの可能な追記型（Write once, WO）は色素の退色を利用するものなどですでに実用になっている。磁気を用いた光メモリーの研究はかなり以前より行われていたが、やっと最近、消去後書込み型（Write-after-erase, Erasable 型）が実用になった。古い情報が書込まれている上から新しい情報を書込むことができる重ね書き型（Over write 型）は現在種々の方式が提案されている。高分子強誘電体を用いた光メモリーは消去書込みと重ね書き型が可能である。また、相変化型にも無機化合物を用いたものと前述の高分子を用いたものがある。

3. 強誘電性光メモリーの動作原理

3-1. 構 成

強誘電性高分子は、スピンコート法などで簡単に大面積の薄膜を作ることが可能で、また、磁性薄膜のような真空中で保存したときの劣化の問題もないという長所を有している。代表的強誘電性高分子であるフッ化ビニリデン（VDF）/トリフルオロエチレン（TrFE）共重合体のヒステリシス特性については本誌、高分子測定法入門講座：強誘電性（古川猛夫、3月号220頁、1989年）を参照していただきたい。分極の反転は双極子が分子鎖軸のまわりに回転することにより起こり、その反転時間は印加電界が抗電界（分極が反転

伊達宗宏 理化学研究所 (351-01 和光市広沢2-1) 生体高分子物理研究室・研究員、理博1960年学習院大理学部物理学科卒。1960年小林理研、1963年理研。専門は高分子の電気および力学特性。
＜趣味＞囲碁、クラシック音楽

表 1 光ディスクの分類

種 類	代 表 的 記 録 機 構
読出し専用 (Read only)	ビット
一回書き込み可能 (Write once)	色素, 銀塩, 熱破壊
消去可能 (Erasable)	磁気, 相変化, 強誘電性
上書き可能 (Over-write)	磁気, 相変化, 強誘電性

する最小の電界)より高いほど短くなる^{7),8)}。

図1にこのメモリー素子の概略を示す。これは、透明基板、透明電極、色素含有強誘電性高分子、対電極よりなる。光は透明電極側よりあて、色素を含有させるのは光を有効に吸収させるためである。

3-2. 書き込み方法

強誘電体薄膜を用いた光メモリーは、抗電界が高温になるほど低下する性質を利用して、薄膜上の各点の分極の向き(極性)の形で情報を記録する。すなわち、抗電界より低い電界を印加しながら、書き込みたい場所をレーザースポットで加熱し、その点の抗電界を印加電界より低下させ、電界の方向に分極の向きをそろえる。

書き込みには二通りの方法がある。分極の向きをすべてそろえたのち逆電界を印加し、反転させたい点のみを加熱する方法(Erasable型)と、各点を順次加熱し、そのとき印加する電界の向きを情報の0/1に対応させて変化させ、分極の向きを電界の方向に向かせる方法(Over-write型)である。後者の場合、以前の分極の向きには影響されないため、重ね書きが可能であり消去時間が省略できる。

3-3. 読出し方法

光磁気メモリーの場合、磁化の極性を光の偏光面の回転角に変換して検出可能であるが、電気分極はこのような光との結合作用がないため、光で分極の向きを読取することはできない。そのため、読出しは外部電界を零にしてレーザースポットで表面を走査し、このときの各点からの焦電流を検出することにより行う。この読出し法の場合、加熱を局部的に行うため、ICメモリーのように一電極一情報ではなく、一つの電極の下に多くの情報を蓄えることが可能である。読出しに際して、光から情報を取り出さないので、光磁気メモリーなどで問題になる支持媒体の偏光特性は気にする必要はない。

4. メモリー特性

4-1. 反転温度特性

通常分極反転の実験は、一定温度でステップ状の電界を印加しそのときの分極応答を観測するが、メモリーとしては一定の逆電界下で温度を上げたときの分極変化の挙動が重要である。好ましい特性は、レーザで選択した領域は電界に従って容易に分極の向きを変えること、非選択領域の分極は安定に保持されることである。そのためには分極反転の遷移温度幅が狭い方がよい。図2は VDF/TrFE=65/35 (モル分率) および 52/48 共重合体について、この反転温度 T_r と温度幅 ΔT を電界に対しプロットしたものである。65/35 共重合体は印加電界に対し反転温度の変化が少なく、反転を生じる温度幅は狭い。これに対し 52/48 共重合体は印加電界が高くなると反転温度が急激に低下し、また、反転温度幅は広い。

4-2. 記録速度

消去後書き込みの場合は、加熱された部分の分極反転は加熱後ゆっくり起こればよいので、記録速度は反転速度に制限されず、書き込み速度はレーザパワーに比

図 1 メモリー素子の断面図

図 2 分極反転温度 T_r と遷移温度幅 ΔT の印加電界依存性

例して高速にできる。一方、重ね書きの場合は、分極反転速度はキュリー点近傍まで加熱速度をあげることにより μs 以下にすることができ、加熱部分が冷却されるまで印加する電界の向きを一定に保つ必要があるため冷却速度により制限される。冷却の定数数は $1\mu\text{m}$ のスピコート膜で約 $100\mu\text{s}$ であり、反転の限界温度まで低下する時間はこの数分の一を要する。

4-3. 記録密度

現在は装置のレーザービームの径 ($5\mu\text{m}$) で上限が抑えられている。記録密度の限界を決定する因子には他に熱の拡散によるにじみ、結晶サイズ、読出し信号強度などが考えられる。熱拡散によるぼけは加熱時間の経過とともに増加するので、大きなレーザーパワーで短時間に書き込むのが有利となる。また、熱を直接吸収するような色素を添加することは、光の吸収効率を上げるほかに分解能を上げる面でも効果的である。結晶サイズはサブミクロンのオーダーであるので現在の記録密度の段階ではその影響はない。

4-4. 記録の安定性

高温保存に対する安定性の例を図3に示す。キュリー温度になると分極が消失するため高温での加速試験ができないが、図より明らかなように 73/27 共重合体では 94°C までは分極の減衰は認められない。また、電界に対する安定性に関しては、抗電界の 50% 以下の逆電界印加に対しては分極の減少は認められなかった。

4-5. 組成比と記録特性

VDF 組成 52~79% の間で組成比とメモリー特性の

関係を表2にまとめて掲げる。終わりの二項以外は VDF 組成が多いほどメモリーとしては好ましい特性をもっている。

5. 今後の展望

機能性高分子は今後いろいろな方面で発展していくと思われるが、機能をもつために生じる問題点がある。一般に合成高分子には“安い”というイメージがあるが、この安さは大量消費に支えられた大量生産により実現できるものである。ところが機能性高分子は、機能が強く付加価値が大きいため使用量が少ないという宿命をもっているため、原材料製造メーカーと最終製品製造メーカーの利害が両立せず製品化の芽が育たない場合がある。エレクトレットマイクロフォンの場合は、幸いなことに原料（初期はポリプロピレン）がすでに大量に使われていた物であったため、マイクメーカーが原料フィルムを安く自由に入手でき、

表 2 共重合比とメモリー特性

VDF 組成比:	VDF 少→多	
熱安定性	増 加	○
許容読出し温度振幅	増 加	○
書き込み像の鮮鋭さ	増 加	○
反転温度の電界依存性	減 少	○
レーザーパワー	増 加	×
反転温度と融点の差	減 少	×

図 3 分極の保持特性

この問題には遭遇しなかった。

このメモリーは、磁性薄膜のような劣化の問題もなく、大面積のものが作りやすいといった高分子の良い性質をもっているため、大量消費型の、高分子ならではの新しい用途が見いだされることが望まれる。

6. おわりに

強誘電性高分子の可能性についてわれわれの研究を中心に簡単に紹介した。実験室レベルではメモリー動作は確認されたので、今後の発展を期待している。なお、この強誘電性メモリーの背景には同僚の古川氏をはじめ多くの方の強誘電性高分子の基礎物性の研究があることを述べて終わりとする。

文 献

- 1) M. Date: *IEEE Trans. Electrical Insulation*, EI-21, 539 (1986)
- 2) M. Date, T. Suzuki, T. Furukawa: *Polymer Preprints, Japan*, 34, 938 (1985)
- 3) M. Date, S. Watanabe, T. Furukawa: *ibid.*, 34, 2977 (1985)
- 4) M. Date, S. Watanabe, T. Furukawa: *ibid.*, 35, 930 (1986)
- 5) M. Date, I. Simura, T. Furukawa: *ibid.*, 35, 2570 (1986)
- 6) 宮田清蔵, 小林 悟: 現代化学 増刊 8, 134 (1986)
- 7) T. Furukawa, M. Date, M. Ohuchi, A. Chiba: *J. Appl. Phys.*, 56, 1481 (1984)
- 8) T. Takahashi, M. Date, E. Fukada: *Ferroelectric*, 32, 73 (1981)