

# 電気でも、光でも記録、読出しができる新メモリ 導電性液晶メモリ

New Memory having both conductive and optical Memory:  
Conductive Liquid Crystalline Memory.

山梨大学大学院医学工学総合研究部  
教授 原本 雄一郎  
Yuichiro HARAMOTO

有機化合物半導体を実現するには、電荷を輸送する分子の形状とそれらの分子の秩序化が重要である。原本らは、液晶化合物を用いて、低電圧5Vで急峻に電流が立ち上がり1000万倍の電流値増加を示し、移動度も従来のアモルファス半導体の1万倍以上を持つ液晶半導体を実現した<sup>1)2)</sup>。

この液晶半導体材料の薄膜上に、パルスレーザーを用いた光記録、または電極による加熱を用いた電気記録により、導電性と光学特性の両方の性質を同時に持つスポットを記録することに成功した。この記録された点は、導電性のある、なしで読み出せる。また光学異方性のある、なしでも読み出せる。すなわち、導電性液晶メモリは、電気の導電性と液晶の光学異方性の両者の性質を同時に持つ点を、光または電気で書き込めて、これを導電性、または光学特性で読み取ることができる世界最初のメモリである<sup>3)</sup>。

## 1 はじめに

機能性の有機材料は、液晶、有機EL、太陽電池、導電性高分子を用いたコンデンサなどエレクトロニクスの多くの分野にその展開を拡大させてきている。例えば、半導体の分野でも、印刷可能な有機化合物半導体の実用化が以前から検討されてきている。製造コストの低減がはかれるなどのメリットがあるので、将来ICタグや、各種カード類等のIC化において、プラスチック基板の上に加工する半導体として実用化されていくと考えられる。また、液晶テレビの画素の半導体部分などの印刷による製造は、コスト的に有利であると考えられるので、材料及び印刷技術の進歩とともに現状のシリコンの半導体に置き替わっていくと考えられる。

山梨大学の原本研究室は、日本化学工業と共に、この半導体を液晶で実現する研究を10年ほど前から試みてきている。

従来の有機化合物半導体の欠点を液晶状態の分子間配列を固定化した液晶半導体を実現することで、解決を図ることができるとの観点から、液晶半導体材料の研究を行なった。その結果、長鎖のアルキル基および電荷輸送能力を持つ直線的構造部分を持つ安定な化合物を合成し、その電荷輸送能力を持つ分子中央の

共役系構造部分を長鎖のアルキル基を持つスメクチック液晶の自己組織化能力で配列させ、室温にその分子配列を固定化させ効率のよい電荷輸送を実現した。これにより、世界で初めて、低電圧5Vで急峻に電流が立ち上がり1000万倍の電流値増加を示し、移動度も従来のアモルファス半導体の1万倍以上を持つ液晶半導体素子を実現した<sup>1)2)</sup>。

この液晶半導体を用いて、今回、新規なメモリを創造することに成功した。

現状のメモリは、電気で書き込み、読出しを行なうメモリと、光で書き込み、読出しを行なうメモリに分類される。

例えば、電気で書き込み、読出しを行なうメモリとしては、フラッシュメモリなどの半導体メモリがある。また、ハードディスクの磁気モーメント記録も電気による記録方式に分類される。これに対して、光で書き込み、読出しを行なうメモリとしては、CDやDVDタイプのディスクのメモリがある。

しかし、メモリも電気、光のどちらでも記録できて、電気、光のどちらでも読出せるメモリはこれまで存在していなかった。

今回、実現した導電性液晶メモリは、メモリも電気、光のどちらでも記録できて、電気、光のどちらでも読出せるメモリである。

この導電性液晶メモリの原理を理解するのに、液晶のこ、液晶半導体のことを理解する必要があるので、その順に記載してゆく。

## 2 液晶について

液晶半導体を用いた導電性液晶メモリにおいて、長鎖のアルキル基を持つスメクチック液晶の持つ自己組織化能力によって電荷輸送能力を持つ構造部分を配列させることが最も重要なポイントなので、液晶について簡単に説明する。

液晶を用いたディスプレイは、携帯電話や、液晶テレビ、ノート型パソコンの画面などに使われている。液晶分子は、これらの表示装置の2枚の偏光板の間にはさまれて用いられる有機化合物であり、Figure 1のように中央に炭素などからなる環状の硬い部分を持ち、そして両端または一端に柔軟性の大きい炭化水素の鎖を持っている棒状の化合物である。

一般の有機化合物は、その結晶を加温していくと融点温度で融解し、透明な液体になる。これに対して、液晶化合物は、その結晶を加温していくと温度 $t_1$ で融解し白濁した光学的に異方性を示し流動性のある状態に変化する。これをさらに加温していくと、さらに高い温度 $t_2$ で透明な液体に変化する。この温度 $t_1$ と温

度 $t_2$ の間に存在する光学的に異方性を示し流動性のある状態を液晶状態という(Figure 2)。

液晶状態では、分子の間に秩序が存在する。ここでは、ネマチック液晶状態とスメクチック液晶状態を説明する(Figure 3)。

ネマチック(Nematic)液晶状態では、液晶分子は全体として分子の長軸方向を向いているという秩序があり(Figure 3の左)、流動性が大きい。現在の液晶ディスプレイには、このネマチック液晶状態が使われている。

これに対して、スメクチック(Smectic)液晶状態では、液晶分子がその配列に層構造を持ち、分子の側面方向にも秩序を持っている(Figure 3の右)。液晶分子が、このスメクチック液晶状態をとるには、分子の側面方向の分子間の力が大きいことが必要である。液晶分子が炭化水素の長い鎖を持つ場合、これらの炭化水素の長い鎖の間に働くファンデルワールス力は大きい。この力によって液晶分子は分子側面方向に並ぶ秩序を持つようになり、スメクチック液晶状態の分子間秩序を形成する。この力は炭化水素の鎖の長さが長くなると大きくなり、およそ炭素数が8以上でスメクチック液晶状態を形成することが多い。このため、液晶化合物が8以上の長鎖のアルキル基を持つことは、スメクチック液晶状態を示すための要件になると考えられる。液晶を用いた半導体は、このスメクチック液晶状態を利用して秩序を持つ系で電荷を輸送する。

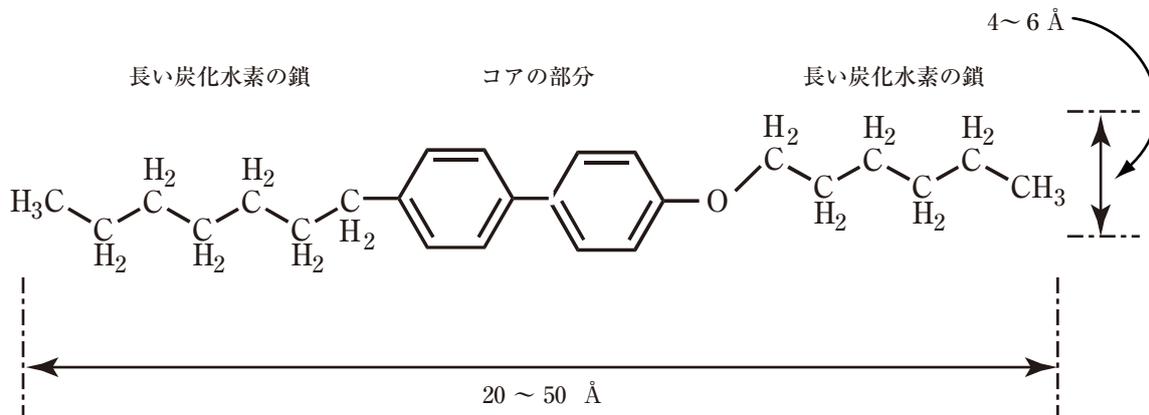


Fig.1 液晶分子の化学構造

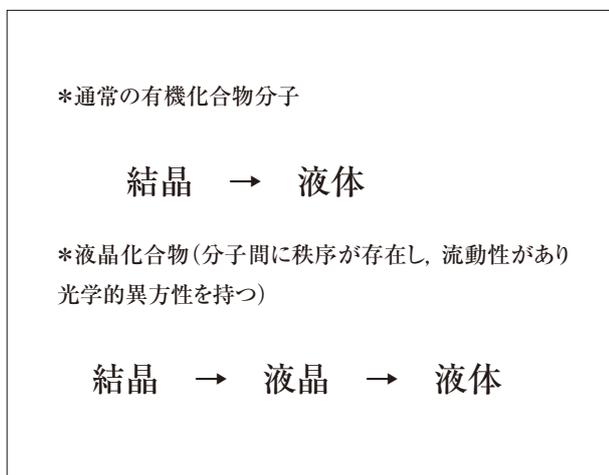


Fig.2 液晶とは

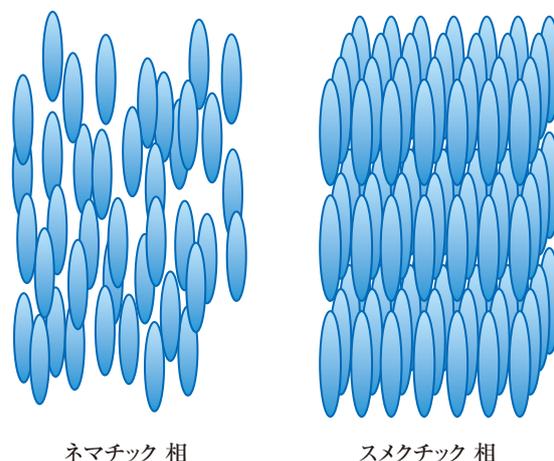


Fig.3 液晶相における分子の秩序

### 3 液晶半導体の原理

有機化合物は一般に電気を通さない絶縁体である。しかし、アントラセンやペンタセン等の単結晶が高い電荷の移動度を示すことから、これらの単結晶において、共役 $\pi$ 電子系は電荷の有効なホッピングサイトになっていると考えられる。これらの単結晶において、共役 $\pi$ 電子系は分子間で規則正しく近接している。従って、そのような長い共役 $\pi$ -電子系が分子間で接近して存在する秩序を持つ状態を実現してやれば、理想的な電子のホッピングが可能になると考えられる。

スメクチック液晶状態においては、液晶分子はFigure 4のように分子間で電荷輸送可能な部分すなわち、長い共役 $\pi$ -電子系の構造部分の接近が実現される。従って、長い炭化水素の鎖を持ち、分子中央に長い共役 $\pi$ -電子系を持つ液晶分子を合成するならば、この化合物が液晶状態を示した場合に、次のことが実現される<sup>1)</sup>。長い炭化水素の鎖どうしの分子間のファンデルワールス力で分子側面間の秩序が形成され、スメクチック(Smectic)液

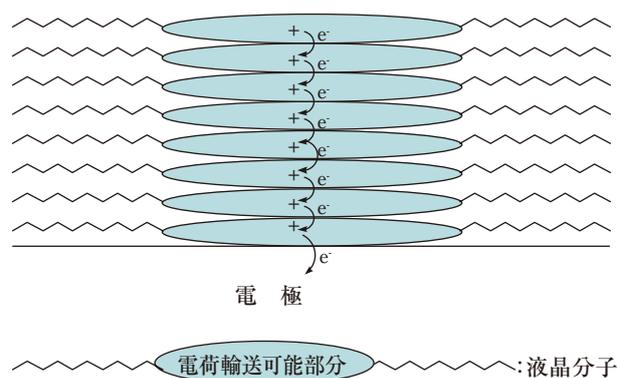


Fig.4 液晶半導体における電荷輸送

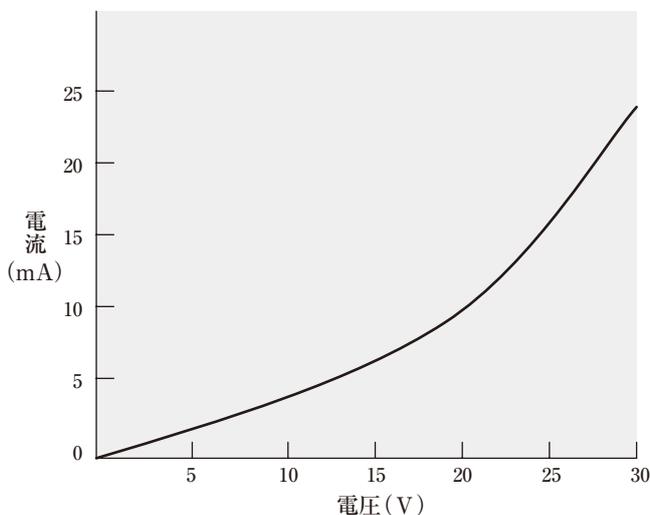


Fig.6 従来の有機半導体の電荷輸送の特性

晶状態が形成される<sup>2)</sup>。その形成された分子間秩序により、長い共役 $\pi$ -電子系が分子間で接近して存在できるので、ホッピング電子伝導による電荷輸送が実現する。

アモルファスの有機化合物半導体では、Figure 5のように分子間の秩序がないので、有機化合物分子間距離、および分子の位置関係はバラバラである。

従って、電子の分子間のホッピングに必要なエネルギーの大きさはバラバラで、かなり大きく、電荷輸送の特性もただならぬ電流値が増えていくようなグラフになる(Figure 6)。これに対してスメクチック液晶状態の分子配列をとり、長い共役 $\pi$ -電子系を持つ液晶分子間の電荷の輸送は、Figure 4のように示される。この図で示されるように、電荷輸送部分である長い共役 $\pi$ -電子系部分は分子間に秩序を持ち、その距離は小さく一定の範囲内に収まる。従って、電子の分子間のホッピングのエネルギーは小さく、その大きさも一定の範囲内に収まる。これにより、導電性液晶を用いた半導体では、低電圧で急峻な電流値の増加が実現されたと考えられる(Figure 7)。

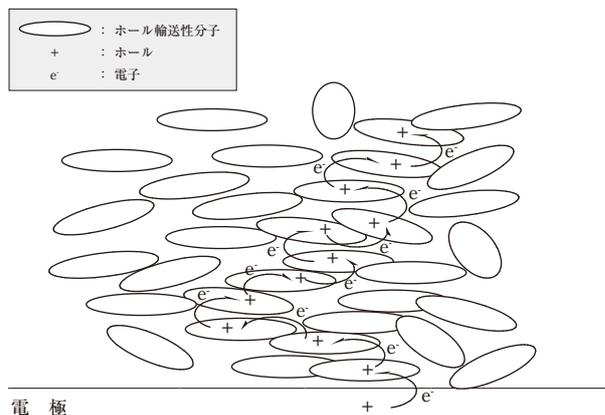


Fig.5 従来の有機半導体の電荷輸送

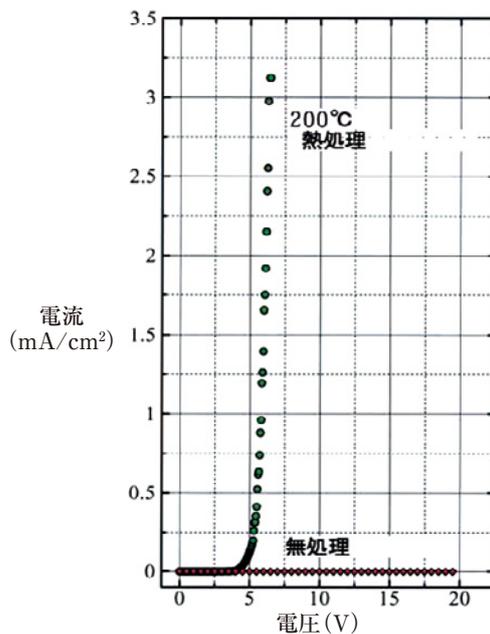


Fig.7 液晶半導体の電荷輸送の特性

## 4 電圧—電流特性について

Figure 8の素子を作製し、電圧-電流特性を測定した。導電性液晶層(200nm)は、真空蒸着によって形成した。図の「200℃熱処理」は、真空蒸着後N<sub>2</sub>気流下で200℃に熱処理しスメクチックF相にした後に室温にもどしたものである。「熱処理なし」は、この熱処理をしていないものである。

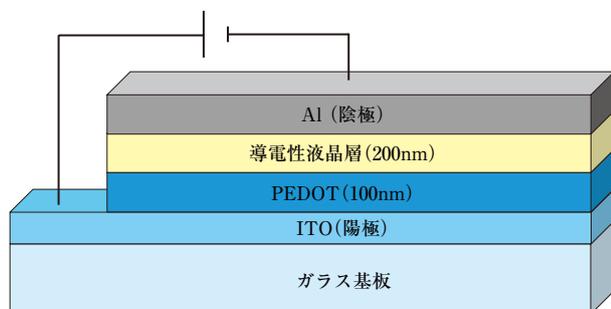


Fig.8 導電性液晶薄膜層を持つ素子

Figure 9における対数グラフより、200℃に熱処理して室温にもどした素子は、0~5ボルトの小さな電圧の変化で、およそ1000万倍電流値が増加する特性を示した。これに対して、200℃に熱処理していない素子は、絶縁体である。この化合物は、200℃に熱処理するとスメクチックF相を発現し、液晶分子が整列する分子間秩序を形成し、冷却によりその分子間の秩序が室温に固定化されたと考えられる。これにより、電荷輸送部分が整列したので、低電圧で急峻に電流値が立ち上がる有機半導体素子を実現された。また、time-of-flight法を用いて、この液晶化合物の電荷の移動度を電極間の距離9ミクロンの液晶セルに入れて、測定したところ、 $1.8 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (150℃)という移動度が得られた。これは、150℃のスメクチックG相と考えられる液晶相中でのデータなので、室温の固体相ではさらに大きいと考えられる。この値は、従来のアモルファス半導体の移動度の値 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ に比べて十分大きい。

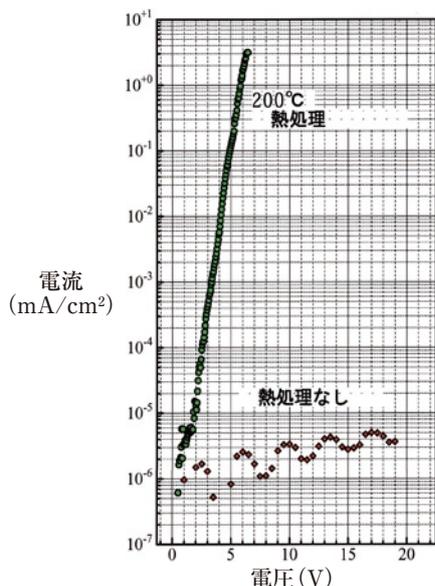


Fig.9 液晶半導体の電荷輸送特性

## 5 導電性スポット液晶メモリの原理

### 5.1 光, または電気を用いた書き込み

Figure 10のように、パルスレーザーによるスポット加熱を用いて透明電極側から液晶薄膜を加熱し、スメクチック液晶温度を実現するならば、そのスポットはスメクチック液晶の分子配列を持ち、それが室温に固定化されると導電性スポットとなる。レーザースポット加熱をしたスポットを1として、しないスポットを0とすると、0, 1のデータ書き込みができる。

また、電気的加熱を用いる場合は、X-Yのマトリクス電極で交点を加熱し、加熱した液晶薄膜の部分(点)にスメクチック液晶温度を実現するならば、その点はスメクチック液晶の分子配列を持ち、それが室温に固定化されると導電性の点となる。光加熱と同様に、加熱をしたスポットを1として、しないスポットを0とすると、0, 1のデータ書き込みができる。

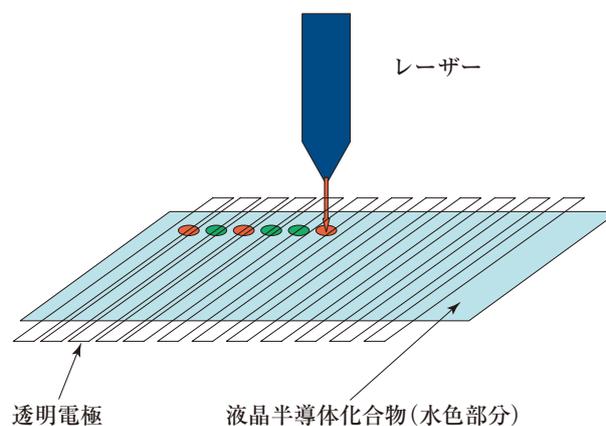


Fig.10 レーザーによる導電性スポットの作製

### 5.2 光, または電気を用いた読み出し

書き込まれた点は、導電性液晶分子の導電性部分が重なって配列している点になるので導電性のある点になる。Figure 9の対数グラフより、その0と1のデータスポットのそれぞれの導電性の大きさはおよそ1,000,000倍程度ちがうので、電気的に読み取れ、電気的に読み出すことができる。

また、同時に書き込まれた点は、液晶分子の液晶状態の分子配列が固定化されている点なので、液晶状態の持つ光学的異方性を持つ。

従って、この点の持つ光学的異方性を光の透過, または反射で光学的に読み出すことができる。Figure 11は、導電性液晶の薄膜を高速回転させながら、パルスのレーザー光を照射して書き込んだ写真である。この写真では、数ミクロンの点が液晶状態になり、室温に固定化されているので、偏光板が直交の状態でも光を通して見える。

以上のことにより、この新規なメモリのスポットは、導電性の大きさを電気的に、また光学的反射, または透過の違いを光学的に読み取れる特長を持つ。

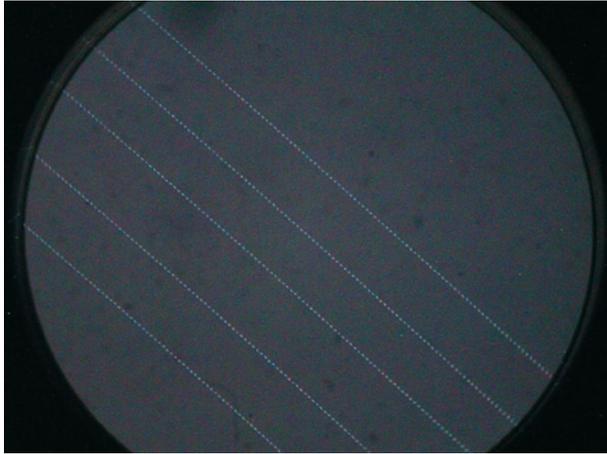


Fig.11 半導体レーザーによる書き込み(偏光顕微鏡写真)



著 者

氏名 原本 雄一郎

Yuichiro HARAMOTO

所属 山梨大学大学院医学・工学  
総合研究部 教授

## 6 最後に

印刷可能な有機化合物半導体は、半導体技術の社会への浸透において、製造コストの低減がはかれるなどのメリットがあるので重要である。特に低コストを要求されるICタグや、各種カード類のIC化において、プラスチック基板の上に加工する半導体としての用途に使用されていくと考えられる。また、今回、後半で解説した導電性スポット液晶メモリは、加工が容易であり、さらに電氣的、及び光学的の2方法でそれぞれ読み取ることができる特長を持つ。

従って、今後の製品化の検討、すなわち、膜形成方法、膜厚、記録に用いるレーザーの出力・・・等の検討により技術が確立され、現状のシリコンの半導体メモリに置き替わる存在となっていく可能性が大きいと考えられる。

## 引用文献

- 1) 原本雄一郎, 日特開, 特開2004-6271, 特開2006-342318 など。
- 2) Y. Haramoto, Y. Kawada, A. Mochizuki, M. Nanasawa, S. Ujiie, M. Funahashi, K. Hiroshima, and T. Kato, *LIQUID CRYSTALS*, **32**, No.7, p. 909(2005).
- 3) Y.Haramoto, K. Hiroshima, and T. Kato, *LIQUID CRYSTALS*, **35**, No. 6, p. 675(2008)