

# 最近の技術から

## 超高密度 PHB メモリ素材

瀬戸 順悦

ソニー(株)中央研究所 〒240 横浜市保土ヶ谷区藤塚町 174

### 1. はじめに

超高密度メモリを代表するフォトケミカルホールバーニング (PHB) メモリは追記型あるいは書換型光ディスクに見る現状の光メモリに対して、レーザービーム1スポット中に波長多重法で多数のビットを記録するという概念の技術である。図1に示すようにマトリックス材料中の光化学的に活性な分子は、その場の不均一性のために、極低温(数K)において均一吸収帯を無数に含んだブロードな不均一吸収帯を示す。この不均一幅と均一幅との比、すなわちホール数、ないしは記録の多重度は、 $10^2 \sim 10^4$  といわれている<sup>1)</sup>。

最近高密度メモリのニーズを睨んで、にわかにかこの分野の研究開発が活発化している。波長可変レーザーあるいは多波長レーザーアレイを用いる光学システムに負うところも大きい、やはりこの技術の決め手となるのはPHB素材といえる。PHB材料には有機系、無機系の多種類のゲスト材料およびホスト材料があり、広範囲に検討がなされている<sup>2)</sup>。ここではこれらのなかからとくに最近話題になった材料系とそれらのPHB特性について簡単に記述する。

### 2. 最近の PHB 素材研究

光メモリ技術の観点でPHB素材に要求される特性は多い。期待どおりの高密度記録すなわち波長多重記録になるのかどうか、高速書込みを満す感度があるのか、記録が安定に保持できるか等である。表1にこれらの要求特性とこれに対する研究の状況をまとめた<sup>2)</sup>。

#### 2.1 高多重度

種々のPHB素材のなかで、ポルフィン系が多くの項目で優れた特性を示しており、研究も集中している。多重度に関し、図2はテトラ(ペンタフルオロフェニル)ポルフィン/PMMA系で114個のホールを生成した結果である。さらに、単一モードの色素レーザーの波長スキャンによる高分解能分光測定により、 $0.3 \text{ cm}^{-1}$  離れて生成した2個のホールの検出から1000多重度のホール生成の可能性が示された<sup>3)</sup>。ポルフィンの置換基の効果により書込みの速度に反映するホール生成効率<sup>4)</sup>

と非常に高いものが得られている<sup>4)</sup>。キニザリン系も多重度において相当高いもの<sup>5)</sup>があるが、ホール生成効率が $10^{-4} \sim 10^{-6}$ と低いのが課題である。

#### 2.2 ホール安定性、高温動作

生成したホールの高温保持性についても検討されている。Sm<sup>2+</sup>:BaClFでは300Kにおいてもそのホールが残存している<sup>6)</sup>。イオン性ポルフィン/ポリビニルアルコール系では80~120Kでもホール生成の可能性があるし、また繰返しも温度120Kまで可能であることが明らかにされている<sup>7)</sup>(図3参照)。これはビニルアルコール中で形成される水素結合が熱的な構造変化を抑制し、スペクトル拡散を抑えたことによると解釈されている。テトラフェニルポルフィン/フェノキシ樹脂系<sup>8)</sup>でもほぼ同様の特性が報告されている。しかし、高温で生成したこれらの系のホール幅は数十 $\text{cm}^{-1}$ と広く、多数のホール生成はむずかしい。またサイクル試験で、冷却した後のホール幅は最初に生成したものよりも広く、スペクトル拡散の抑制はまだ不十分である。

#### 2.3 非破壊読出し

読出し光による記録の劣化を防ぐために、波長選択とゲート機構を担う2波長の光を用いてホールを生成する2光子型PHBの研究がある。両方の光を同時に照射したときだけホールが生成するため読出し光によるホール破壊を防止できる。Zn-テトラベンゾポルフィン誘導体とクロロホルム系で1%の深さのホールが30nsと高速に生成された<sup>9)</sup>。波長選択は630nm、ゲート光として488nmの波長の光を用いている。Sm<sup>2+</sup>:BaClFではとくにホールの熱安定性がよい<sup>6)</sup>。2光子型材料の研究例はまだ多くはないが設計指針は比較的明確であり、今後より特性の優れた材料系が見出される可能性は大きい。

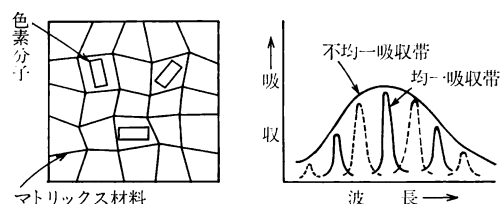


図1 極低温での吸収スペクトル

表 1 PHB 材料系研究の現状<sup>3)</sup>

要求条件	PHB 材料系	性能	研究機関 or 研究者
1. 高多重度 (高不均一幅/ 均一幅比)	フタロシアニン/ポリエチレン	ca. $10^4$	IBM
	キニザリン/アルコールガラス	ca. $5 \times 10^2$	IBM
	テトラフェニルポルフィン誘導体/ポリメチル メタクリレート (PMMA)	114	ソニー
	キニザリン誘導体/ポリ(ヒドロキシエチルメ タクリレート)	ca. 1000	三菱電機
	NaF カラーセンタ	100 600 (2層) ca. 300	IBM <sup>10)</sup>
2. 高速書込み	Zn-テトラベンゾポルフィン誘導体、クロロ ホルム/PMMA	30 ns (2光子型)	IBM
	フタロシアニン誘導体/ポリエチレン	100 ns	IBM
3. 半導体レーザー対応	フタロシアニン/硫酸	830 nm	IBM
4. 書換え可能	フタロシアニン、ポルフィリン	昇温消去	IBM
5. ホール安定性	キニザリン/アルコールガラス	ca. $2 \times 10^4$ 年 (於 4 K)	Friedrich, Haarer
	キニザリン/石英ガラス テトラフェニルポルフィン/フェノキシ樹脂 イオン性ポルフィン/ポリビニルアルコール	67 K まで昇温 120 K まで昇温 120 K まで昇温	電総研 東大・堀江 東レ
6. 高温動作	テトラフェニルポルフィン/フェノキシ樹脂 イオン性ポルフィン/ポリビニルアルコール	100 K 80 K	東大・堀江 東レ
	7. 非破壊読出し	2光子型 PHB 材料 $Sm^{2+}/BaClF$ 等	IBM 等

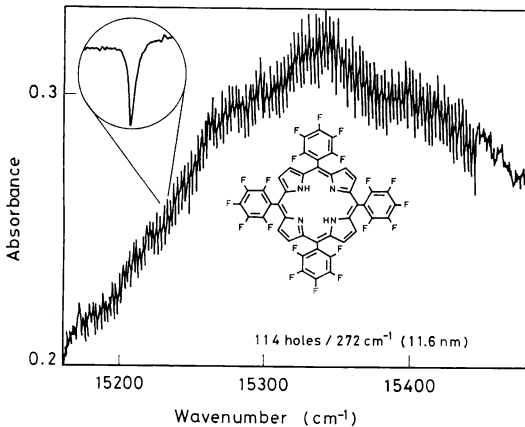


図 2 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポルフィン/PMMA 系の波長多重ホール

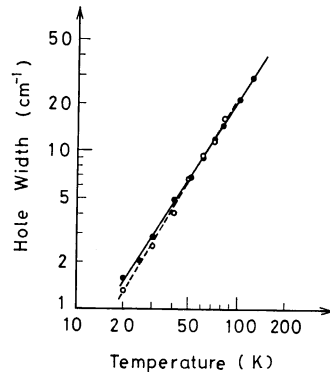


図 3 イオン性ポルフィン/PVA 系の PHB 温度とホール幅の関係  
実線: テトラ(4-スルホナトフェニル)ポルフィン Na 塩, 鎖線: テトラ(4-カルボナトフェニル)ポルフィン Na 塩

### 3. む す び

最近話題になった PHB 材料系について簡単に紹介した。多重度に関しては 1000 の可能性は明らかになっているが、ナノ秒オーダーの高速書込み、ホールの熱安定性、あるいは高温化において多くの難題を残している。通産省次世代プロジェクトでの取組み、あるいはその他の大学、民間での活発な研究はこれらの課題の解決に大いに期待をもたせている。

### 文 献

- 1) G. Castro, *et al.*: U.S. Patent No. 4101976 (1978).
- 2) 伊東宇一, ほか: 光記録技術と材料 (CMC 出版, 1985) p. 149; 岸井典之, ほか: 新光機能性高分子の応用, 市村国宏監修 (CMC 出版, 1988) p. 171.
- 3) 田村真一郎, ほか: 繊維学会誌, **45** (1989) 277.
- 4) S. Tamura, *et al.*: *Proc. Int. Conf. Advanced Mater. 12* (Tokyo, 1988) p. 111.
- 5) M. Yoshimura, *et al.*: *Abstr. Int. Symp. on Optical Memory* (1987) p. 235.
- 6) A. Winnacker, *et al.*: *Opt. Lett.*, **10** (1985) 350.
- 7) 迫田和彰, ほか: *Polym. Prepr. Jpn.*, **37** (1988) 2863.
- 8) K. Horie, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1988) 935.
- 9) T. P. Carter, *et al.*: *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3998.
- 10) F. M. Schellenberg, *et al.*: *Appl. Opt.*, **25** (1986) 3207.

(1989年7月19日受理)