

フotokロミック分子材料を用いた光メモリー

入 江 正 浩

光反応する有機分子材料は、フォトンモード光メモリー媒体のひとつの候補である。光化学反応とは、1つの分子が特定のエネルギーの光を吸収して電子配置の異なる励起状態へ遷移し、そこにおいて化学結合を組み替えたり、あるいは結合を切断したりして別の構造の分子に変換する現象をいう。反応は光波長特異的であり、熱反応とは異なった機構ですすむ。通常、一方方向にすすみ、元の分子は失われていく。多くの光反応する分子の中に、光照射を止めると元の分子が再生されるものが見いだされた。現象的にいうと、そのような性質の分子を含む溶液に光を照射すると、溶液の色が変化し（例えば無色から青色に）光照射を止めると元の色へ（無色へ）もどる。このような現象はフォトクロミズム（photo：光、chrom：色）と呼ばれ、このような現象を示す分子をフォトクロミック分子という。フォトクロミック分子材料は、書き換え可能型フォトンモード光メモリー媒体になりうる。

代表的なフォトクロミック分子とそれらの色変化を表1に示す。上の2つは、1960年以前に見いだされたものである。それらにおいては、紫外光照射により生成する着色構造（右の異性体構造）が不安定で、光が当たらなくても徐々に元の左の異性体構造へもどる。スピロベンゾピランを見いだした Herzberg¹⁾ は、古く1956年に、これらの分子を光メモリーに用いることを提案しているが、これら熱不安定な分子を記録材料に用いるには、右の異性体構造を安定化させることが必要になる（右の構造へ光異性化させて記録したとしても、その状態を保持できなければ記録にならない）。スピロベンゾピランを

高分子媒体へ分散させ高分子の分子運動性（ガラス転移）を制御する、会合体を形成させる^{2,3)}などが势力的に研究されたが、戻り反応を完全に止める方法はいまだ見いだされていない。

1980年代に入り、新しい熱不可逆性をもつフルフルギド（表1の3番目の分子）が見いだされ⁴⁾、再び記録材料へ応用する挑戦が再開された。熱もどりがなく、光反応により元の構造へもどるのなら書き換え可能光記録媒体への応用が可能になる。紫外光反応により右の構造へ異性化させて記録し、消去は可視光照射により行わせることで光メモリーシステムが構築できる。フルフルギドを記録媒体にすることをめざして多くの研究が行われているが、100回程度しか着色/退色を繰り返せないという繰り返し耐久性の不足が致命的であり、フルフルギドを用いた記録媒体の実現は困難な状況にある。

図1の4番目の分子は、筆者らが1986年に開発したフォトクロミック分子である⁵⁾。フルフルギド同様に、着色構造が熱安定性をもち、80°Cにおいて3カ月後も変化しない。室温においては5年においても変化しないことが認められている。繰り返し耐久性もあり、1万回着色/消色を繰り返しても劣化は認められていない。ここでは、このフォトクロミック分子を中心に材料の面からフォトクロミック光メモリーの可能性を議論する。

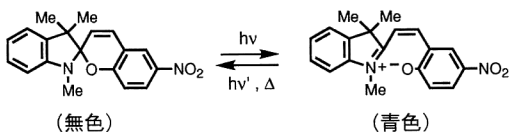
1. ジアリアルエテン分子の性能

フォトクロミック分子を用いたフォトンモード光メモリーには次の特徴がある。

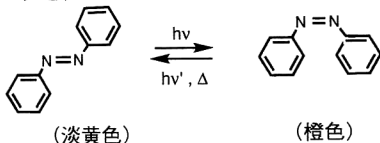
- ① 光の特性（波長、位相、偏光性など）を生かした多重高密度記録が可能。
- ② 光反応は電子励起状態の寿命（ナノ秒以内）で完

九州大学大学院工学研究科（〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1）
E-mail: irie@cstf.kyushu-u.ac.jp

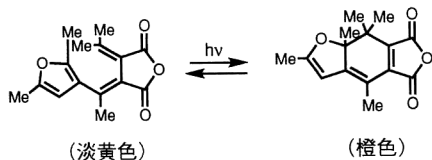
スピロベンゾピラン



アゾベンゼン



フルギド



ジアリールエテン

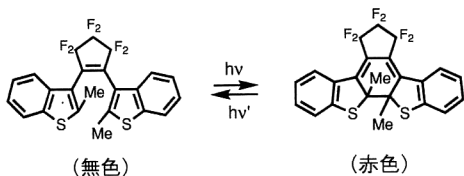


図1 フォトクロミック分子。

了する。そのため、高速記録が可能。

- ③ 物性変化が分子一つ一つの構造変化に由来しており、熱拡散、物質移動を伴わないことから高解像性がある。
- ④ 相変化、光磁気記録と比較して高感度である。
- ⑤ 低毒性、低公害性である。

これらの特徴をもったフォトクロミック光メモリーを構築するには、フォトクロミック材料自身に多くのことが要求される。最低限、次の性能が望まれる。

- ① 熱不可逆性 (暗所に保存する限り変化しない)
- ② 高繰り返し耐久性 (何度も書き込み/消去ができる)
- ③ 半導体レーザー感受性
- ④ 非破壊読み出し機能 (何度再生しても記録が消えない)
- ⑤ 高速応答性 (ナノ秒の時間内で書き込める)
- ⑥ 高感度性 (低いパワーのレーザーで書き込める)
- ⑦ 高分子との高い相溶性、あるいは単独でのアモルファス薄膜あるいは結晶膜の形成能

ジアリールエテンは、④を除いてほぼすべての条件を備えている。

図2 に合成されたジアリールエテンの一部を示すが、これらはいずれも安定であり室温において無色体へもどることはない。例えば、2行目の2番目の分子は150°C に加熱しても青色の着色が退色することはない。このま

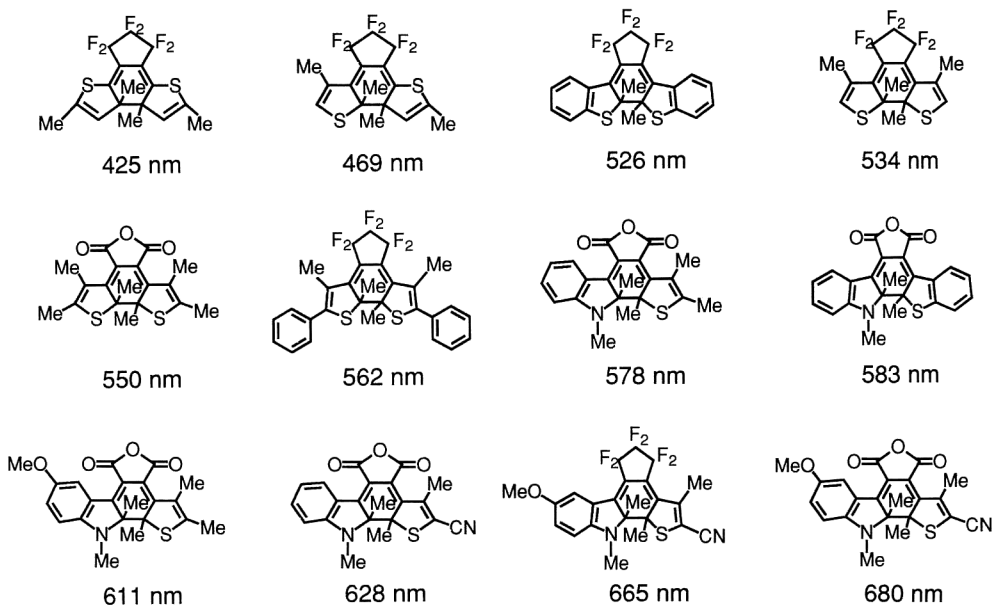
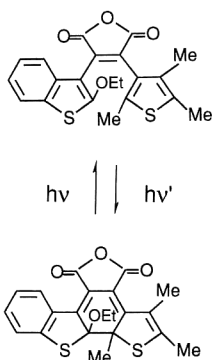


図2 フォトクロミックジアリールエテン分子。

まの構造が安定に存在する。しかし、600 nm の光を照射すると、元の無色体へもどる。それぞれの分子の下の数字は、それら着色異性体の吸収極大位置を示しているが、黄色から、赤色、青色、緑色と可視域すべての色に発色するジアリールエテン分子が得られている。強い電子供与基、電子吸引基を導入すると近赤外域 (828 nm) にまで吸収極大が延びることも見いだされている⁹⁾。これらの分子は、繰り返し耐久性にも優れている。1 行目 3 番目の分子は、空気存在下シクロヘキサン中において 1 万 4 千回光着色/光消色を繰り返しても 90% 以上の性能が維持される。耐久性をさらに向上させる試みが続けられ、下記の分子をポリビニルアルコールを保護膜としたポリスチレンに分散させた場合には、3 万回以上の繰り返しが可能になることが示されている⁷⁾。



ジアリールエテンは高速に光着色/光消色する。下記のアリール環 2 個をアリール基としてもつジアリールエテンについて、光着色速度が測定されている^{8,9)}。

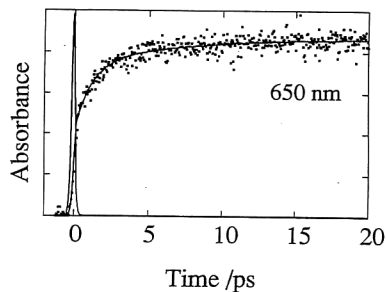
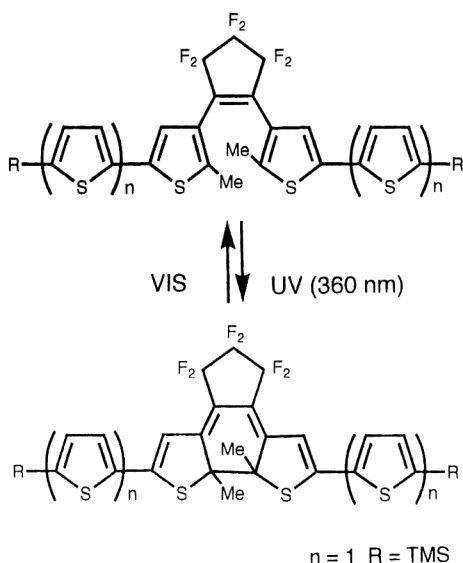
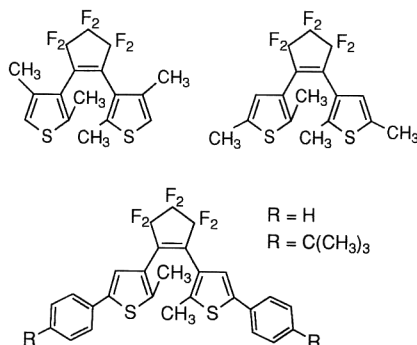


図3 ジアリールエテンの着色速度。180 fs 光パルス照射後の着色体吸収の立ち上がり。実線は、緩和時間 1.1 ps を仮定した解析結果。

結果を、図3に示す。これは、650 nm での緑色の吸収強度の立ち上がりを示しているが、1.1 ps の高速で着色している。逆反応である光消色速度も同様に速く、10 ps 以内で完了する。これらの速度は、媒体に依存せず、高分子フィルム中あるいは結晶中においてもほとんど変わらない。

光メモリー媒体は薄膜状態で使用される。薄膜状態においての高感度性が要求される。薄膜状態において高感度性を得るには、分子自身の光反応量子収率、分子吸光係数が大きいこととともに、バルクアモルファス薄膜、あるいは結晶状態において光反応のすすむことが必須となる。これまでのフォトクロミック分子では、結晶状態においてフォトクロミック反応性を示すものは限られており、それらにおいては光生成異性体が不安定で、光記録に用いることのできるものはなかった。筆者らは、下記に示すジアリールエテン分子が結晶状態においても可逆なフォトクロミック反応を示すことを見いだした¹⁰⁾。



結晶表面に、紫外光を照射すると字を書き込むことができる。図4にその一例を示す (線幅約 10 μm)。この字は、消去が可能である。また、バルクアモルファス状態においても高感度にフォトクロミック反応性を示す。

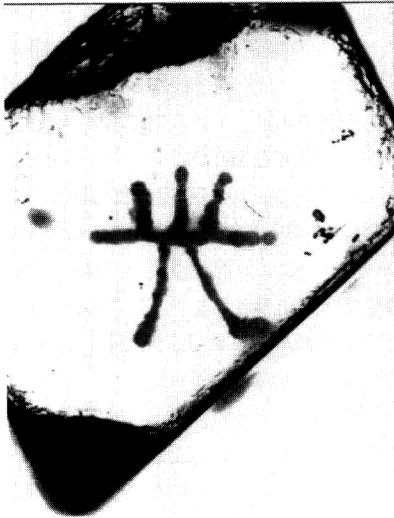


図4 ジ (2,5-ジメチル-3-チエニル) ペルフルオロシクロペンテン結晶表面への記録。

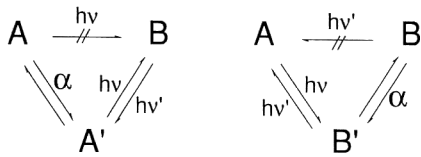


図5 ゲート機能をもつフォトクロミック反応機構。

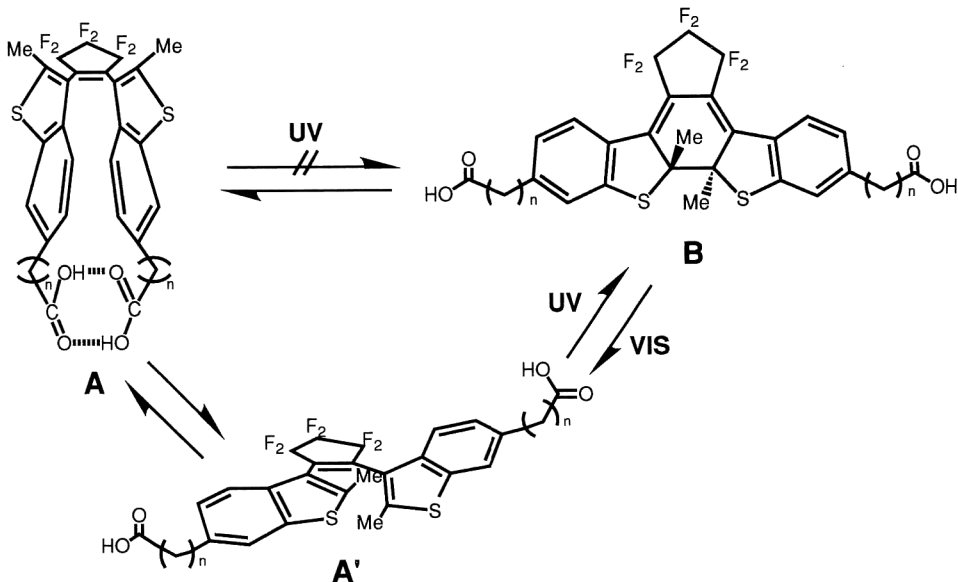


図6 分子内水素結合をもつジアリールエテン。

後で述べる近接場光学記録にはこれらの材料が必須である。

以上のように、ジアリールエテンは必要とする性能の内④を除いてほぼ満足した性能をもつ。しかし、重要な課題である④「再生の際の破壊読み出しをいかに防ぐか」が克服できていない。書き込みと同じ波長のレーザーを再生読み出しに用いる限り、再生の際光反応が誘起され記録が破壊される。光の特性を生かしたフォトンモード超高密度、超高速記録すべてに共通の課題である。この克服をめざした試みを次に述べる。

2. 非破壊読み出しの試み

再生できる回数を増やすだけなら、読み出しレーザーのパワーを下げればある程度は達成される。辻岡ら¹¹⁾はこのことを、極端に低いパワーのレーザーを用いて実証した。20 nWの読み出しレーザーを用いると、初期の書き込み濃度にも依存するが、 $10^5 \sim 10^6$ 回の再生が可能であることを確認している。

着色過程に温度依存性のあるジアリールエテンを用いた2波長光同時照射による多数回読み出しの方法も提案されている¹²⁾。低温では着色光反応性をもたず、高温においてのみ着色光反応する分子を用いれば、2波長光照射による記録媒体温度制御により多数回読み出しが達成される。2波長光を用いることにより100万回の再生回数が実現している。

より現実的な方法は、光反応を誘起しない長波長光に

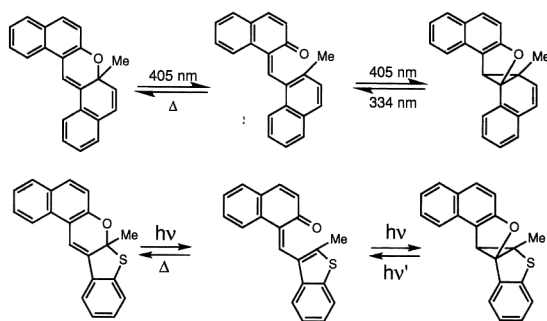
より屈折率変化を読み出すことである。河田ら¹³⁾は、スピロベンゾピランを含むポリスチレン厚膜フィルムを用い、1光子あるいは2光子反応により多層3次元書き込みを行い、そのビット記録を近赤外光(830 nm)を用いて微分位相コントラスト法により読み出す方法を提案している。この方法では、フォトクロミック分子を電子励起することがないことから、記録を破壊することなく何度も読み出すことができる。実際7000回以上読み出せることが実証されている。赤外吸収を用いる読み出しも提案されている¹⁴⁾。

以上は、いずれも読み出し(再生)方法を工夫した試みである。フォトクロミック分子自身が反応閾値をもてば、対策はより容易になる。光反応は反応閾値をもたないのが普通である。吸収した光子数に比例して反応するという大原則がある。この大原則を避けるなんらかの工夫が必要になる。

1つの光子を受け取っただけでは光反応せず、もう1つ別の制御刺激(例えば、熱、光子、化学物質など)が共存してはじめて反応するいわゆる「ゲート機能」をもった分子の設計を試みている。模式的に示すと図5のようになる。 α は制御刺激である。 α として熱を用いる例を示す。室温では光反応せず、高温になった時のみ光反応する熱ゲート分子を設計・合成した¹⁵⁾。図6に示す分子Aは分子内に水素結合をもち、水素結合が働いている限りいくら光照射を続けてもBの着色構造には光変換しない。しかし、温度を上げて水素結合が切れると光着色反応するようになる。室温では光反応性を示さず、100°C以上の高温においてのみ光着色する。

光退色過程において温度依存性をもつ分子の例を図7に示した¹⁶⁾。この緑色着色体Bの光退色量子収率は 10^{-4} と非常に小さく、室温ではほとんど光反応性を示さない。緑色の記録スポットは何度でも読み出すことができる。しかし、温度を150°Cにまで上げると、容易に消去されるようになる(50倍程度光反応量子収率が增大する)。記録消去の際、強いパワーのレーザーを用いれば、そのレーザーにより媒体温度が上昇し(他の熱源なしに)退色反応が誘起されることになる。このフォトクロミック分子材料を用いれば、原理的に、多数回再生/記録消去が同一波長のレーザーにより、パワーを制御するだけで可能になったといえる。

より望ましい方法は、2段階2光子反応を用いることである。ジアリールエテン系においてはまだ実現していないが、ナフトピラン誘導体にそのような2光子反応する分子が見いだされた¹⁷⁾。2例を示す。



この分子系では、左のピラン構造が着色しており、右のビシクロ構造になると色は消える。1光子を受け取る

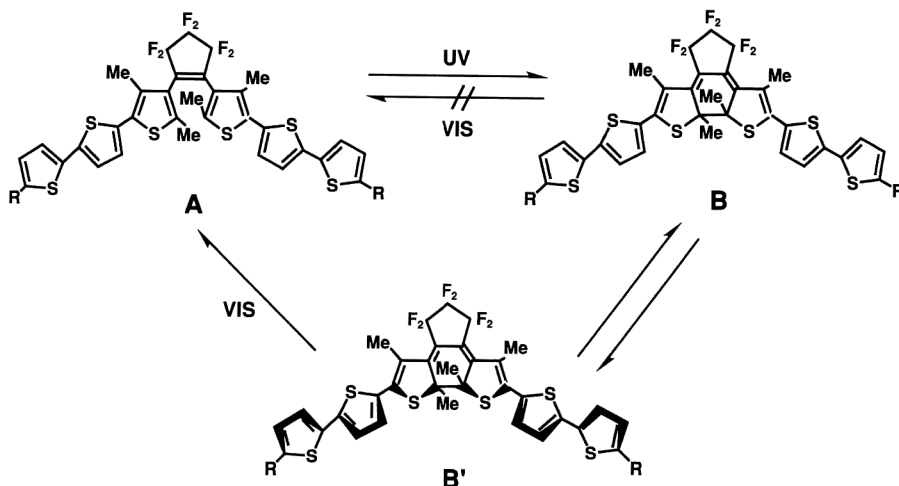


図7 光退色過程に熱ゲート機能をもつジアリールエテン。

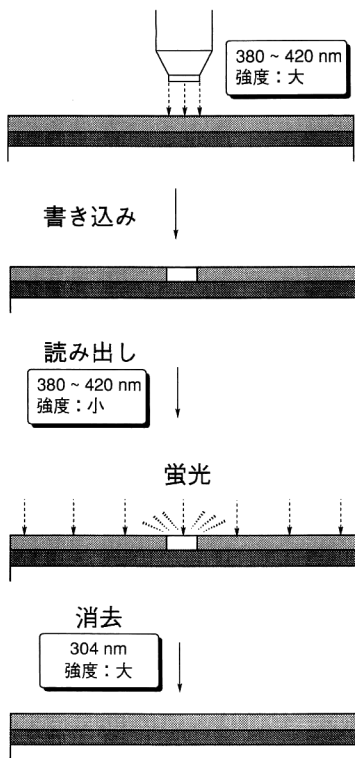


図8 2光子フォトクロミック反応するナフトピラン誘導体とクマリン152からなる記録膜への光記録。

ケト中間体へ変換する。この中間体は基底状態にあるが、比較的不安定で直ちに元のピラン体へもどる。照射レーザー光が弱いときは、これら2状態でのフォトクロミック反応が起こるのみで、光を切るとすべての分子が元のピラン構造にもどる。すなわち、弱いレーザーを用いる限り、恒常的な変化は起こらず、記録は何度も読み出せることになる。レーザーのパワーを上げると、ケト中間体がもう1光子吸収して右の無色のピシクロ構造に変換する。この構造は安定であり、熱で退色することはない。

このナフトピラン分子とクマリン誘導体とを組み合わせ、多数回再生可能な記録媒体の作製を試みた。記録層構成を図8に示す。クマリン誘導体としては、ナフトピラン誘導体と同じ波長域に吸収帯をもつクマリン152を選択した。上の層にナフトピラン誘導体を含むポリスチレン、下の層にクマリン152を含むポリビニルアルコールを置いた。比較的強い380~420 nm光を照射するとナフトピラン誘導体は無色のピシクロ体へ変換する。その結果、380~420 nm光が下層のクマリン152にまでとどくようになり、蛍光を発するようになる。その様子

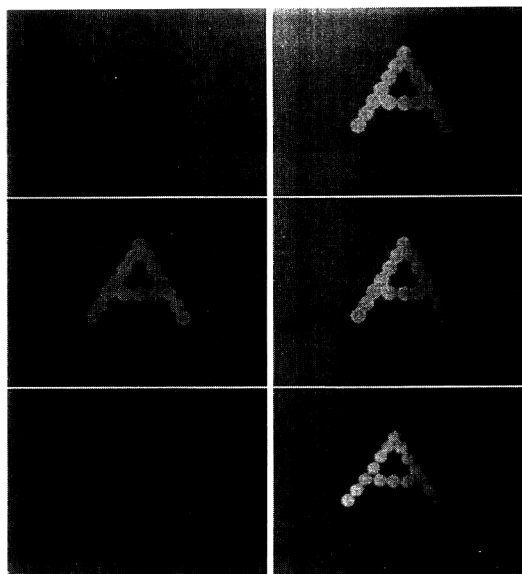


図9 記録の蛍光読み出し。左上：記録前；右上：記録直後；中段左：1時間後；中段右：2時間後；左下：消去後；右下：再書き込み。

を図9に示す。記録されたAの文字は、蛍光として読み出すことができる。読み出し光強度を低く抑えたと、2時間連続に読み出してもコントラストの減少は認められなかった。この記録は、304 nm光照射によりピシクロ構造をピラン構造へもどすと消去された。このように、2段階2光子反応を用いると、破壊されにくい光記録が可能になる。

3. 近接場光メモリー

フォトクロミック分子を用いた超高密度記録として、波長多重記録、3次元記録が提案されている。波長多重記録には幅の狭い吸収帯をもった分子あるいは分子集合体を必要とするが、多くのフォトクロミック分子では(例えばJ会合体を用いても)それほど鋭い吸収帯は得られず、その結果広い波長範囲にわたって(200 nm程度)波長が変えられるレーザーが必要になる。現状ではそのようなレーザーはなく、フォトクロミック波長多重記録の実現性は乏しい。3次元記録は、新しい記録方式として注目される^{13,15)}。ここでは、もうひとつの超高密度記録方式である近接場光メモリーを紹介する。

記録密度を向上させる最も単純な方法は、スポットマーク径を小さくすることである。短波長レーザーの開発により高密度化の方向に向かっている。しかし、例えば青色レーザーを用いたとしてもスポット径の大きさは回折により0.4 μm以下にすることは困難であり、高密度化

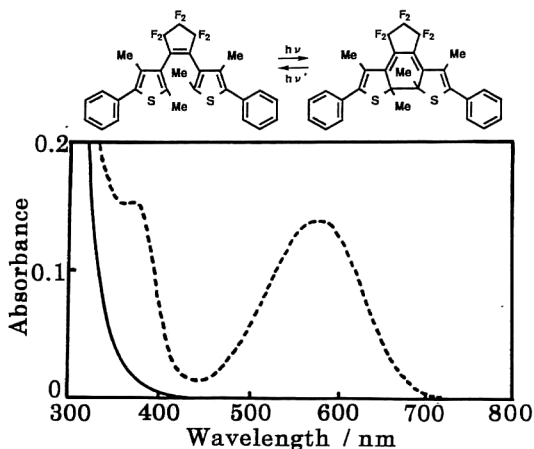


図10 近接場光メモリーに用いたジアリールエテンのフォトクロミック反応。

には限界がある。回折限界を回避し、光の波長以下の径をもつスポットマークを得る記録方式が近接場光メモリー (SNOMメモリー) である。光は、波長以下の開口部を通過することはできないが、その開口部に媒体を開口径以下の距離にまで近づけると、光はその媒体へ伝搬する。開口径が $0.1 \mu\text{m}$ のマイクロピペットあるいは光ファイバーを用いれば、用いる光源の波長に制限されることなく $0.1 \mu\text{m}$ 径のスポットマークを得ることが可能になる。このことを AT & T の Bezig ら¹⁹⁾ は、Co/Pt 多層膜を記録媒体として用いて実証した。光ファイバー先端からの極微小光により局所的に試料を昇温して磁化の秩序状態を乱すことにより、微小スポットを書き込んだ。60 nm 程度のスポット径が報告されている。保坂ら²⁰⁾ は、相変化膜へ同様の微小スポット書き込みを報告している。これらは、いずれもヒートモード記録であり、感度が悪く高速記録ができていない。ファイバー先端による加熱効果も無視できず真の光書き込みであるか判然としない。また、書き換えには成功していない。これに対して、フォトクロミック記録媒体は高感度光子モード記録となることから、近接場光メモリーに最適な記録媒体といえる。

1. において述べたジアリールエテンを用いて光記録が試みられている²¹⁾。薄膜でなおかつコントラストよく記録するには、バルク状態においても光反応することが必須である。1. において述べたように、図10のフォトクロミック分子は結晶状態においてもフォトクロミック反応する。この分子のアモルファス薄膜を記録媒体とすることにした。膜厚 300 nm の薄膜を作製し記録媒体とした。まず、紫外光照射により全面を青色に着色させたの

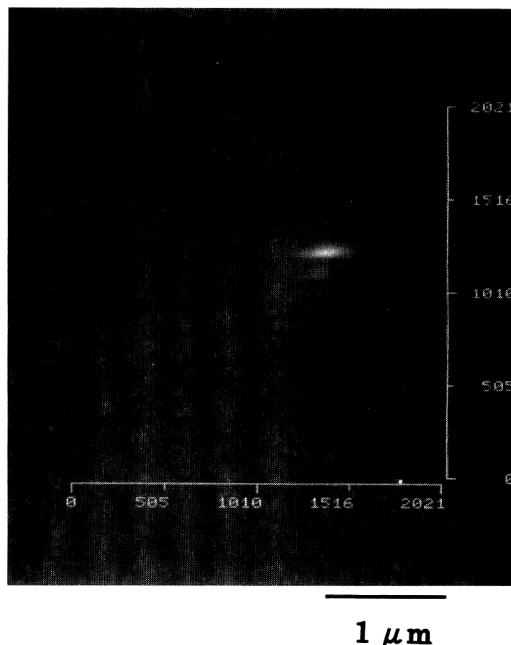


図11 図10に示した分子の 300 nm アモルファス薄膜への近接場光メモリー。

ち、529 nm, 2 mW のアルゴンイオンレーザーをマイクロピペットに導入し、先端からの極微小光により消色させ、同じレーザーで読み出しを行った。この場合先端からの出力は 10 pW 程度である。図11に記録ビットの一例を示す。幅 80 nm 程度の記録を行うことができた。試料全面に紫外光を照射すると、スポットマークは消失した。このマークは確かにフォトクロミック反応により書き込まれたものであることが確認された。

フォトクロミック分子の光メモリーへの応用の現状を主として材料の面から概説した。非破壊読み出し機能などにまだ問題点が残されてはいるものの、ほぼ実用可能な性能を備えたものが得られるようになっている。光メモリーを実現するには、材料面とともにフォトクロミック材料に適したハードをいかに開発するかが重要と思われる。

文 献

- 1) Y. Herzberg: J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 2304.
- 2) E. Ando: Thin Solid Films, 133 (1985) 21.
- 3) A. Morinaka, T. Yoshida and N. Funakoshi: Jpn. J. Appl. Phys., 26-4 (1988) 87.
- 4) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom and J. Whittall: J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (1981) 202.
- 5) M. Irie: Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density

- Optical Memory*, ed. M. Irie (Elsevier, Amsterdam, 1994) p. 1.
- 6) S. L. Gilat, S. H. Kawai and J.-M. Lehn: *Chem. Eur. J.*, **1** (1995) 275.
 - 7) 原田俊雄, ほか: 高分子学会予稿集, **43** (1994) 797.
 - 8) H. Miyasaka, S. Arai, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga and M. Irie: *Chem. Phys. Lett.*, **230** (1994) 249.
 - 9) N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu and M. Irie: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 4689.
 - 10) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi and H. Tsuzuki: *Chem. Lett.*, (1995) 899.
 - 11) T. Tsujioka, M. Kume and M. Irie: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 6439.
 - 12) F. Tatezono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara and M. Irie: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 3987.
 - 13) 鳥海亜希子, J. M. Herrmann, 中村 収, 河田 聡: 応用物理学会秋季年会予稿集 (1996) p. 903.
 - 14) M. Seibold and H. Port: *Chem. Phys. Lett.*, **252** (1996) 135.
 - 15) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida and T. Eriguchi: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 9984.
 - 16) M. Irie, T. Eriguchi and T. Takada: *Tetrahedron* (1997) in press.
 - 17) M. Uchida and M. Irie: *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6442.
 - 18) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis: *Science*, **245** (1989) 843.
 - 19) E. Bezig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder and C.-H. Chang: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 142.
 - 20) S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto, M. Terao, M. Yoshida, S. Honma and S. Kammer: *Thin Solid Films*, **273** (1996) 122.
 - 21) M. Hamano and M. Irie: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 1764.

(1997年4月3日受理)