

フォトクロミック材料の電子機能変化と非破壊再生への応用

辻 岡 強

Nondestructive Readout of Photon-Mode Optical Memory Using Electronic Functional Change of Photochromic Diarylethenes

Tsuyoshi TSUJIOKA

Electronic functional change with photo-isomerization of diarylethene derivatives and its application to memory devices were introduced. Ionization potential change of the diarylethene was applied to the nondestructive readout on photon-mode optical memory. One million readout times without the recorded information destruction were demonstrated.

Key words: optical memory, photon-mode, nondestructive readout, photochromic, ionization potential, three-dimensional optical memory

1. フォトクロミック記録と非破壊再生

フォトクロミック分子とは、特定波長の光の吸収により可逆的に分子構造が変化し、それに伴い吸収スペクトルをはじめとする種々の物性変化が分子レベルで起こるような材料である。当初は吸収スペクトル変化（すなわち語源でもある色の変化）だけに注目して反射率変化を情報の記録に用いることが検討されていたが、その後三次元記録や近接場記録などの新しい記録方式が提案されるに従い、吸収変化以外の物性変化が情報の記録・再生に用いられるようになってきた。すなわち、現在では「フォトクロミック分子」は光反応に伴う単なる可逆的な色の変化だけでなく、分子構造の可逆的な変化によるさまざまな光機能、電子機能の変化を起こす分子の総称として用いられる。このようなフォトクロミック分子は、次世代の多層体積光記録用の光子モード型記録材料として期待を集めている¹⁻⁴⁾。光子モード型記録においては、分子の光反応において閾値がないため、光照射による情報再生時の記録情報の破壊をいかにして防止するか（非破壊再生法の実現）が重要なポイントとなる。通常の記録可能型光ディスクのように、記録時には強いレーザーパワー、再生時には弱いレーザーパワーを使用している、繰り返し再生を行うことにより記録媒体内で光反応が徐々に進行し、ついには記録されている情報が再生不可能なまでに破壊されてしまうからであ

る。これに関しては、光照射とは別に熱などの刺激が加わったときに初めて光反応が進むゲート型フォトクロミック材料の開発や、材料自身が吸収を有しない波長の光によって吸収ではなく屈折率変化を検出するという方法などが提案されている。本稿では、従来あまり着目されてこなかったフォトクロミック分子薄膜の電子機能変化を用いた非破壊再生法に関して紹介する。

2. フォトクロミック・ジアリールエテン分子の電子機能変化

フォトクロミック分子は、最初に述べた通り光反応により分子構造が可逆的に変化する。ジアリールエテン系分子はその異性化反応に伴い、電子的な物性、特にイオン化ポテンシャル値が大きく変化することが知られている⁵⁾。仮にこのジアリールエテン分子からなる薄膜層に隣接して電気的なキャリアであるホールが存在した場合、そのキャリアがジアリールエテン層を通過する方向に電圧を印加すると、異性化状態に応じたイオン化ポテンシャル値の違いによりキャリアに対するポテンシャルバリアーの高さに差が生じる。つまり、電気伝導特性がジアリールエテン層の異性化状態に応じて変化することになる。実際には、有機薄膜の導電性はポテンシャルバリアーの差だけではなく、さらに有機膜中に注入されたキャリアに対する移動度も影響する。

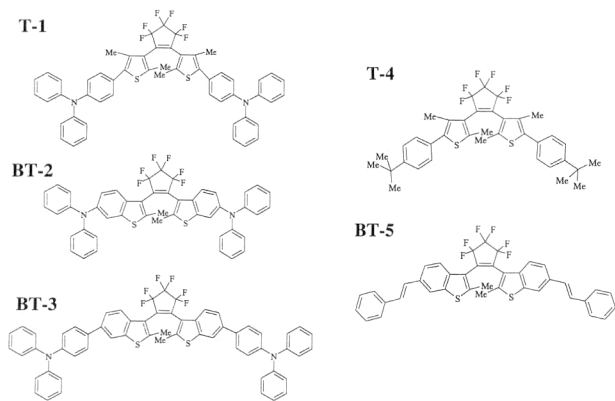


図1 種々のジアリールエテン分子。

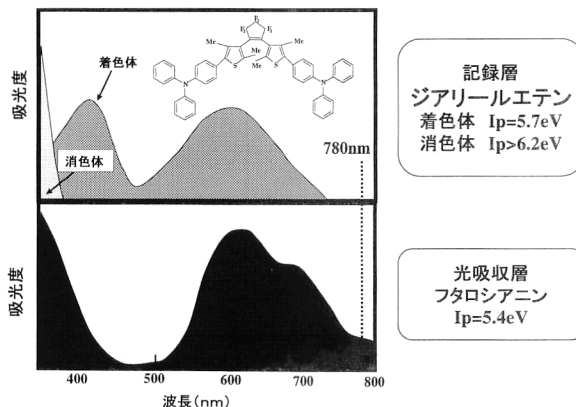


図3 実験に用いたジアリールエテンとフタロシアニンの吸収スペクトル。

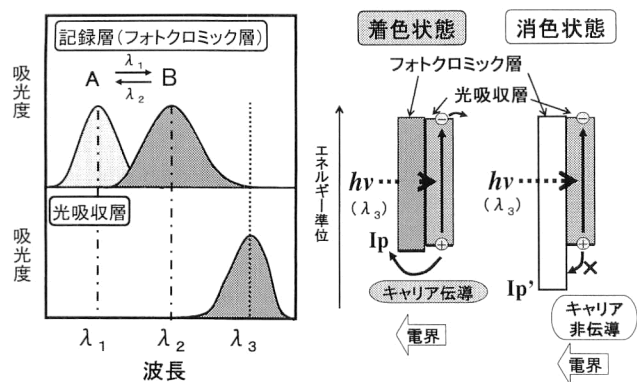


図2 光電流検出非破壊再生の原理。

したがって、電子機能変化を用いる応用には、キャリア移動度の大きなジアリールエテンが必要になる。

図1で示される種々の分子の薄膜に関して、異性化状態と外部電極からのキャリア注入・伝導特性について調べた⁶⁾。これらの分子では、そのイオン化ポテンシャル値は閉環(着色)状態では5.7~5.8 eV、開環(消色)状態では6.2 eV以上と大きな差異はみられない。しかしながら、T-1, BT-2, BT-3のようなトリフェニルアミン基を有する分子において着色状態の薄膜で導電性が確認された。トリフェニルアミン基は有機半導体分野で用いられている多くのホール輸送性分子に用いられていることから、特定の機能を有する修飾基を結合させることによりいくつかの所望の機能を兼ね備えた分子を得るという分子設計の考え方は、フォトクロミック・ジアリールエテンにも有効であることを示している。

3. 光電流検出による非破壊再生

フォトクロミック分子が吸収を有しない波長の光により媒体内に電気的なキャリアを発生させ、記録層であるジアリールエテン層のイオン化ポテンシャルの差によりキャリア伝導の違いを検出して情報再生を行うのが、光電流検出による非破壊再生方式である^{7,8)}。図2はその原理図を

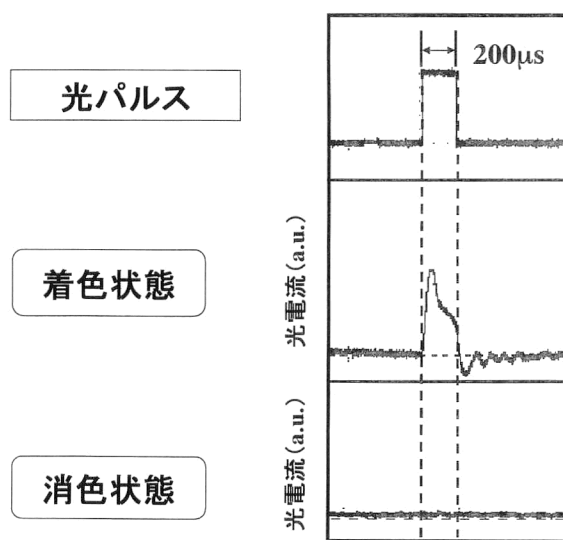


図4 再生光パルスと対応する光電流。

示したものである。媒体は記録情報を担うフォトクロミック層と、再生光を吸収して電気的なキャリアを発生する光吸収層から構成され、電界が印加されている。再生光照射により光吸収層中に生じたキャリアであるホールは、電界により陰極側に引き寄せられることになるが、このときフォトクロミック層の異性化状態に応じたイオン化ポテンシャル値の違いによりホール伝導状態が変化する。これにより、外部に取り出される光電流の変化として記録情報が再生されることになる。

図3に示したジアリールエテン分子を用いて、非破壊再生実験を行った。このジアリールエテンは両異性化状態とも近赤外領域では吸収をもたない。したがって、再生用ビームとして波長780 nmのレーザー光を用い、吸収層として波長780 nmで吸収を有する無金属フタロシアニンを使用した。図4に示されるように、着色状態では光パルスに対応した光電流が検出され、消色状態では電流が検出され

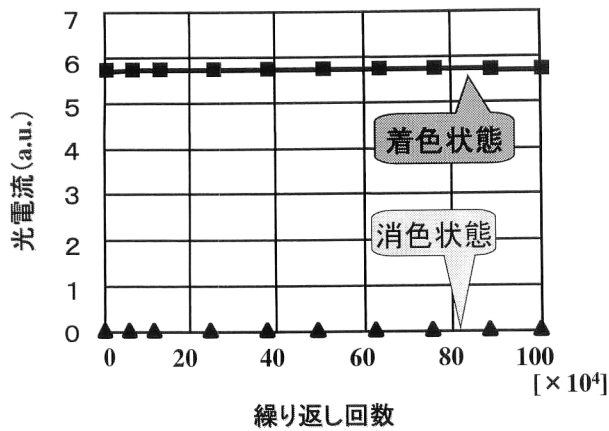


図5 繰り返し再生時の信号レベル変化。

なかった。この電流値は、図5に示すように100万回の繰り返し再生を行ってもまったく変化がなく、完全な非破壊再生が実現できていることが確認された。

この再生方法を三次元型光メモリーに応用する場合、各記録層を多層化する際に記録層間を分離する層として透明電極を設けることが考えられる。再生を行おうとする記録層を挟む電極間には電圧が印加される。そして、情報の再生は、媒体内部で光照射により発生した記録情報に対応した電気的なキャリアーを、媒体に接続した電極から得られる外部電流として検出することになる。

文 献

- 1) 辻岡 強：“フォトクロミズム—高密度記録—”，機能性色素の最新技術，中澄博行監修（シーエムシー出版，2003）pp. 185-198.
- 2) M. Irie: “Diarylethenes for memories and switches,” *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685-1716.
- 3) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis: “Three-dimensional optical storage memory,” *Science*, **245** (1989) 843-845.
- 4) S. Kawata and Y. Kawata: “Three-dimensional optical data storage using photochromic materials,” *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1777-1788.
- 5) 本間寿一，横山正明：“フォトクロミック化合物による金属/有機界面における電荷注入光制御”，*電子写真*，**36** (1997) 5-10.
- 6) A. Taniguchi, T. Tsujioka, Y. Hamada, K. Shibata and T. Fuyuki: “Carrier injection/transport characteristics of photochromic diarylethene film,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 7029-7030.
- 7) T. Tsujioka, Y. Hamada, K. Shibata, A. Taniguchi and T. Fuyuki: “Nondestructive readout of photochromic optical memory using photocurrent detection,” *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2282-2284.
- 8) T. Tsujioka and M. Irie: “Signal-to-noise ratio of nondestructive photocurrent-detection readout in near-field photochromic memory: Theoretical study,” *J. Opt. Soc. Am. B*, **19** (2002) 297-303.

(2003年3月6日受理)