

超高密度メモリーのためのフォトンモード記録材料

入江正浩

Photon-Mode Memory Media for Ultrahigh Density Optical Memory

Masahiro IRIE

Photochromic materials can be used as photon-mode optical memory media. Three-dimensional optical memory, near-field optical memory and single-molecule optical memory using the media have been reviewed.

Key words: photochromic material, three-dimensional optical memory, near-field optical memory, single-molecule memory, photon-mode memory

磁気記録は、革新的技術開発によりますますその記録密度・容量を増大させてきているが、今のところ、大容量磁気記録装置はいずれも内蔵されており、可搬性はない。可搬性のある磁気記録媒体としてフロッピーディスクがあるが、その記録容量は限られている。大容量性と可搬性とを合わせもっているのは、光メモリーだけである。光メモリーとして追記型、書き換え可能型（光磁気記録、相変化記録）などさまざまな記録方式が開発・普及してきているが、最近では、有機色素を記録媒体とする追記型記録 CD-R、DVD-R が、その大容量性、低価格性から可搬性情報記録の主流となってきている。

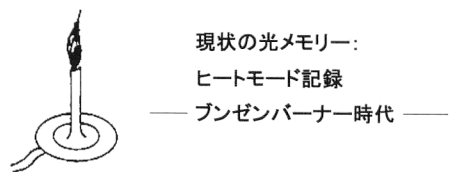
これまでの光メモリーは、いずれも光エネルギーを記録媒体上でいったん熱エネルギーに変換して記録する「ヒートモード」記録を採用している。光磁気記録では、記録媒体をキュリー温度以上に加熱して磁場をかけ磁区を反転させることで、また相変化記録では、結晶状態を加熱融解し可逆的にアモルファス状態を形成させることで記録している。CD-R、DVD-R では、光加熱により有機色素を融解し基板の変形を誘起して記録している。しかし、将来さらなる大容量、高密度、高速記録を達成するためには、光エネルギーを直接光記録に用いる「フォトンモード」記録の開発が必須である。図 1 に示すように、現在の光メモリーは、

いまだブレンバーナー時代にある。フォトンモード記録は、熱拡散、物質移動を伴わない、高速記録が可能、高感度である、光のもつ特性（波長、位相、偏光など）を記録へ生かせるなどの特徴があり、記録容量、密度を格段に向上させるにはフォトンモード記録の開発が欠かせない。

フォトンモード記録用の記録媒体には、光励起により異なった状態へ光変換する性質が要請される。このような性質をもつさまざまな有機物質、無機物質の中で最も期待されているのは、光励起により分子レベルにおいて電子状態を変える「フォトクロミック分子」である。フォトクロミック分子は、物性の異なる 2 つの状態間を光励起により交互に変換することから、その状態の違いを検出する手段さえあれば記録媒体として用いることができる。フォトクロミック分子 1 分子に 1 ビットの情報を記録できれば、究極の超高密度化も期待される。まず、フォトクロミック分子研究の現状を、ついでそれらを用いたフォトンモード記録のいくつかを紹介する。

1. フォトクロミック分子¹⁾

フォトクロミック分子とは、特定の波長の光を照射すると励起状態において分子構造を変え、その結果、吸収スペクトルの異なる異性体へ変換する分子を総称する。分子量



現状の光メモリー:

ヒートモード記録

— プンゼンバーナー時代 —

将来の光メモリー:

フォトンモード記録

10^n



光反応を用いる光メモリー

図1 光メモリーの歴史的認識。

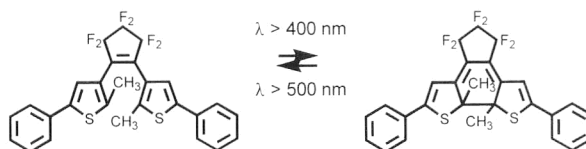
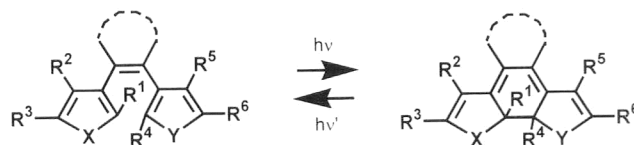


図3 フォトクロミックジアリールエテン (5)。



- ・両異性体がともに安定
1900年/30°C
- ・繰り返し耐久性
着色/退色回数: 10^5
- ・高い感度
量子収率: 0.1~1.0

- ・高速応答
 $< 10^{-11}$ s
- ・単結晶フォトクロミズム
- ・可視域全域に感度をもつ
閉環反応: 488 nm
開環反応: 780 nm

図4 ジアリールエテンの性能。

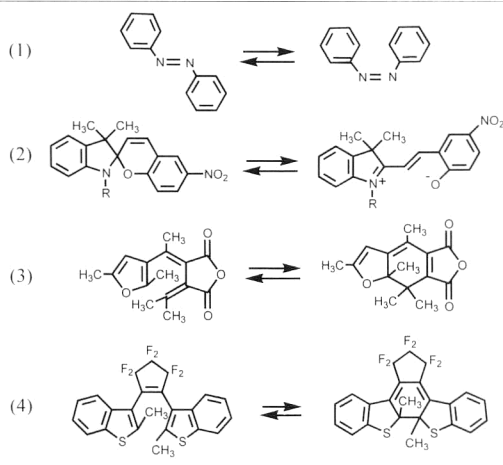


図2 フォトクロミック分子。

は変化せず、結合様式のみが組み変わり別の構造の分子へ変換する。また、光生成した異性体へ別の波長の光を照射すると、もとの異性体にもどる。分子そのものが、他の分子とはまったく無関係に1分子的に構造を変える。孤立した1分子でも光変換は可能である。

これまでに数多くのフォトクロミック分子が開発されてきている。代表的なフォトクロミック分子とそれらの2つの状態の構造式を図2に示した。化合物(1), (2)は、図2の左の状態へ紫外光を照射すると右の状態へと変換し、生成した右の状態は暗黒中においてもとの状態へもどる。これらは、光生成した状態が不安定なため、光の強度を調節する調光材料としては用いることができるが、記録材料としては適用不可である。1980年代までに開発されたフォトクロミック分子はいずれもこのような熱もどりする不安定性があり、光記録に用いることができないとされてきた。1980年代に入り、熱もどりしない化合物(3), (4)が開発

され、記録媒体への適用の可能性が出てきた。今では、数多くの誘導体が合成されその性能向上が著しい。ここでは、精力的に研究されている化合物(4)についてそれらの性能を紹介する²⁾。

光記録に用いる際に最も重要な要件は、両異性体の熱安定性である。暗黒中に保存しておく限り変化しないことが保証されなければならない。図3の化合物について、その安定性が測定されている。

図3の左の状態は、400 nm以下にしか吸収スペクトルをもたず、無色である。この分子へ紫外光を照射すると右の状態へ変換する。右の状態では π -共役が分子全体へ広がり、HOMO-LUMOギャップが狭くなり吸収スペクトルは長波長化し、青く着色する。青色の安定性が右の状態の安定性を示す。青色は室温では消えないが、150°C以上の高温にすると、ゆっくりながら退色する。この退色の温度依存性をアレニウスプロットし30°Cに内挿すると、青色の半減期は1900年と求められた。この結果は、着色状態は記録に用いるに十分な安定性をもっていることを示している。もとの無色の異性体も高温においても変化しないことが確認されており、両異性体は十分な熱安定性をもつといえる。化合物(4)の構造をもつジアリールエテン誘導体はいずれもこのような熱安定性を有している。

次に重要なのは、繰り返し耐久性である。2つの状態間を光照射により交互に行き来できることが、書き換え可能光記録には必須である。多くのフォトクロミック分子の繰り返し可能回数は限られており、例えば化合物(3)では50回程度で機能を果たさなくなる。しかし、化合物(4)は、

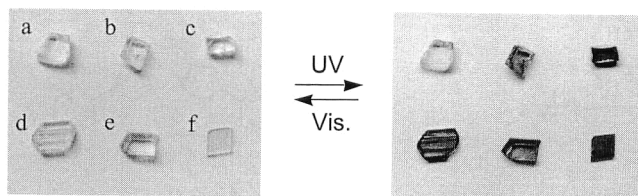


図5 単結晶フォトクロミズム。(カラー口絵参照)

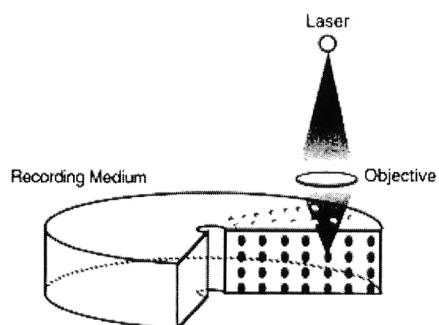


図6 三次元光メモリー。

1万回以上繰り返しても光劣化しない。応答速度も重要な因子である。ジアリールエテンの誘導体のいくつかについてその応答速度(着色速度)が測定され、10ピコ秒以内に光着色・光退色することが認められている。

図4に、ジアリールエテンの性能をまとめて示した。上に述べた熱安定性、繰り返し耐久性、応答速度に加えて、感度もよく、応答波長も可視域全域(300~750 nm)に広がっている。ある種のジアリールエテンは、単結晶状態においてもフォトクロミック反応を示す(図5)。このように、ジアリールエテン分子は、フォトンモード記録媒体に要求される性能を高いレベルにおいて満足している。

2. フォトンモード光記録

2.1 三次元光記録

フォトンモード光記録には3つの方法が提案されている。第一の方法は、2光子三次元記録である。現在のCD、DVDはいずれも二次元平面にしか記録されていない。

DVDにおいて、ようやく二層記録が提案されているにすぎない。もし、十層以上の多層に記録することができれば、記録容量は飛躍的に増えることになる(図6)。多層に記録するには、記録媒体が記録・再生に用いる光の波長領域において透明であり、なおかつ媒体深部の特定の微小箇所でも光反応することが要求される。

この目的で開発されたのが、2光子反応である。通常の1光子光反応では、分子が1光子を吸収して基底状態から励起状態へ光励起され、電子状態が変化して反応が誘起される。いいかえると、与える光子のエネルギーが基底状態と励起状態の間のエネルギー差よりも大きいことが必須要件である。もし、光子のエネルギーが基底状態と励起状態のエネルギー差よりも小さいと、その分子は光子を吸収することができず光反応は起こらないことになる。しかし、光の強度が十分に強いと2光子が同時に吸収されるという非線形2光子吸収現象が起こり、そのとき吸収される光子エネルギーは1光子の2倍になる(図7)。もし、与えた1光子の2倍の波長域にその分子が2光子吸収係数をもてば、その分子は基底状態から励起状態へ励起されることになる。1光子のエネルギーが基底状態と励起状態のエネルギー差よりも小さいと、その分子は光子のエネルギーを吸収できず、その光の波長領域において透明になるため、光は媒体深部のどこにでも到達できる。レンズを用いて光を絞れば、その焦点位置においてのみ2光子吸収が起こることになる。これが、2光子三次元記録の原理である。1光子反応が起こるときは、光はすべて表面で吸収され、媒体深部に光反応を誘起することは困難である。

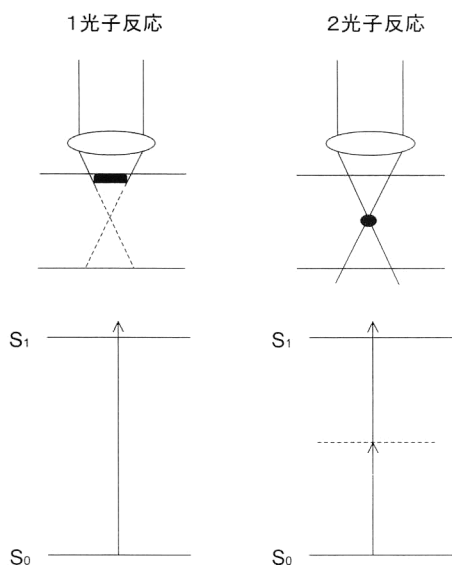


図7 1光子反応と2光子反応.

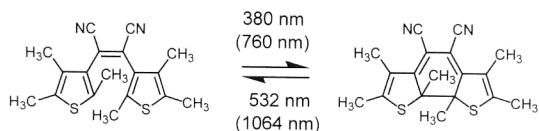


図8 フォトクロミックジアリールエテン (6).

この原理による三次元記録が図8のジアリールエテン分子を用いて実証されている³⁾。

図8の左の分子は、450 nm 付近までしか吸収スペクトルをもっていない。それ以上の波長の光に対しては透明な材料である。この分子をポリメチルメタクリレート (PMMA) に分散させ記録媒体とし、2光子光反応書き込みが試みられている。760 nm の光を照射しても何も光反応は起こらない。しかし、その光をレンズで絞ると焦点位置において赤い着色が認められた。すなわち、2光子反応により左の状態から右の状態が生成したことを示している。多層に書き込み、赤色変化を屈折率変化による反射率変化として633 nm 光を用いて読み出したのが図9である。633 nm にはこのフォトクロミック分子の着色体も吸収をもっていないことから、何度読み出しても記録破壊が起これず非破壊再生が可能である。消去もやはり2光子反応で行うことができる。1054 nm 光を用いると、媒体深部の任意の場所において光消去が可能である。このように、2光子反応を用いれば、三次元光書き込み、非破壊再生、三次元光消去が実現することになる。単結晶への1光子三次元書き込みも試みられている⁴⁾。

2.2 近接場光記録

もうひとつのフォトンモード超高密度光記録は、近接場光を用いることである。光は、レンズを用いて集光しても

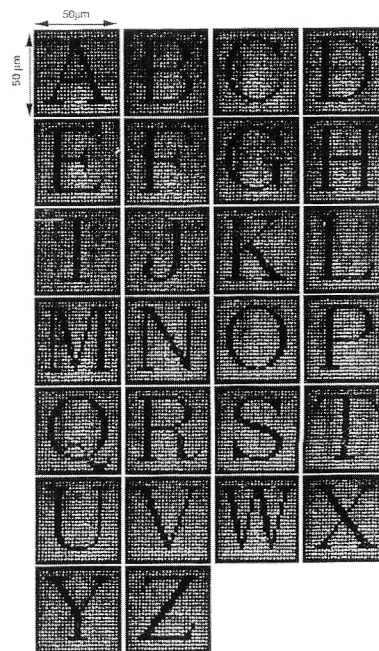


図9 26層記録したデータの反射型共焦点顕微鏡光学系による再生像。

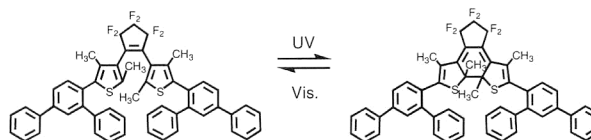


図10 フォトクロミックジアリールエテン (7).

波長程度までしか絞れない。ということは、たとえ400 nm の青色レーザーを用いても、記録スポットの大きさを200 nm 以下にすることはできないことになる。二次元平面記録により100 Gbit/in²以上の記録密度を達成するには、記録スポットの大きさを80 nm 程度にすることが必要である。そのひとつの方法が、微小開口部をもったプローブからの近接場光を用いることである。光は波長よりも小さい開口部から直接外部に出ることはできないが、記録媒体が開口部に十分に接近すれば、近接場効果により記録媒体に光が伝達して光反応を誘起させることが可能になる。微小開口部の大きさを80 nm 以下とすれば、記録スポットの大きさも80 nm 以下にすることが可能になる。

実際、図10のジアリールエテンを用いて、100 nm 以下の細線の書き込みに成功している⁵⁾。

この分子の特徴は、分子自体でアモルファスガラス形成能をもつことである。この分子を融解して冷却するか、あるいは基板上にトルエン溶液をスピコートするとアモルファス薄膜が作製される。このガラス状固体は透明で、ガラス転移温度が80°Cにある。いいかえると、80°C以下で

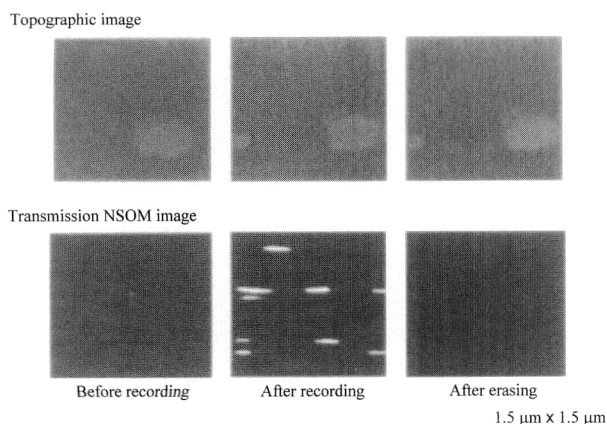


図 11 近接場光メモリー。

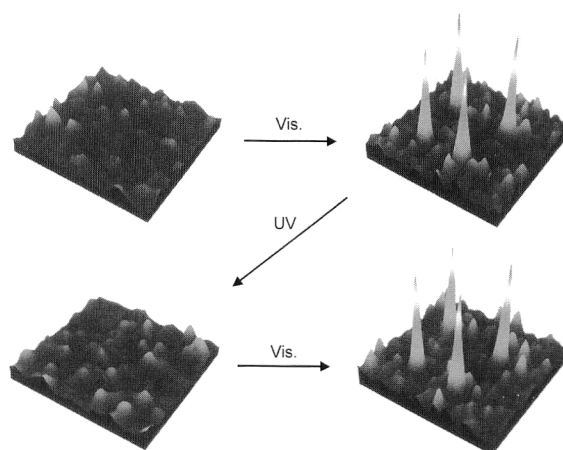


図 13 単一分子メモリー。

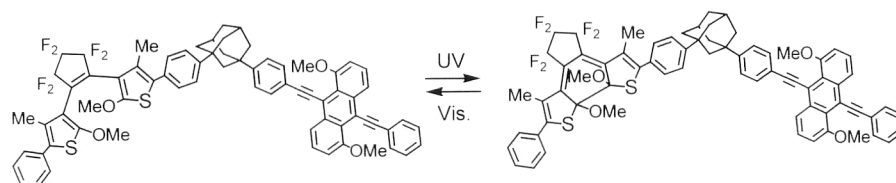


図 12 フォトクロミックジアリールエテン (8)。

は堅いガラス状態を維持できることになる。ここへ紫外光を照射すると、青く着色する。分子が光照射により左の状態から右の状態へ移ったことになる。その薄膜へ、微小開口部からの 532 nm 近接場光を照射して部分退色させ、細線記録が試みられている。結果を図 11 に示す。確かに、100 nm 以下の細線が書き込まれている。この細線は、紫外光を照射すると消去する。読み出しの際、フォトクロミック分子の吸収のある波長の光を用いたため、多数回読み出すと記録の劣化が認められたが、10 回程度の読み出しではほとんど影響はない。このほかに、追記型記録媒体への近接場記録も試みられている⁹⁾。

2.3 単一分子光記録

3 つめの究極の光子モード超高密度光メモリーは、有機分子 1 つ 1 つに光情報を記録することである。現在の記録密度増加の傾向が続くと、2030 年には記録密度は 1 Pbit/in² に達し、記録スポットのサイズは 1 nm 以下になると推定されている。これは、ちょうど有機分子の大きさである。有機分子そのものが光情報を蓄える機能をもてば、原理的にこのことは可能である。フォトクロミック分子は、先に述べたように、分子 1 つ 1 つが光を吸収すると独立に分子構造を変える性質をもっている。この光スイッチ分子を用いれば単一分子光メモリーは可能である。図 12 の分子を用いてそのことが実証されている。

この分子は、蛍光分子であるアントラセン誘導体とフォトクロミック分子であるビスチエニルエテンとを結合した

ものである。アントラセン部の励起状態はビスチエニルエテンの開環体と閉環体の中間にあり、ビスチエニルエテンが開環状態であれば蛍光は消光されないが、閉環状態になると消光されることになる。いいかえると、フォトクロミック反応に伴い蛍光強度が変化することになる。この分子を高分子フィルムに低濃度で分散させ、その単一分子の蛍光スイッチが共焦点顕微鏡を用いて測定されている。検出結果の一例を図 13 に示す。最初は、閉環体は無蛍光性なので蛍光は認められないが、ここへ可視光を照射すると明点が現れる。これらの明点は、それぞれ単一分子からの蛍光である。ここへ弱い (0.027 mW/cm²) 紫外光を照射すると、すべての明点は消滅した。これは、ビスチエニルエテン部がフォトクロミック反応により閉環体へ異性化し分子内蛍光消光反応していることを示している。可視光を照射すると再び明点が現れた。分子 1 つ 1 つに光情報を蓄え、蛍光を用いて読み出すことに成功している⁷⁾。このような単一分子光メモリーは、光子モード記録媒体であるフォトクロミック分子を用いてのみ実現が可能である。

光子モード記録可能なフォトクロミック分子の性能と、それらを用いた光記録の実例を示した。光子モード記録は高解像性、高速応答性、高感度性にすぐれているが、非破壊読み出しの機能を付与するのが困難であるという欠点を有している。この点が克服されれば、実用へ一歩近づくことになる。最も期待されるのは、1 個の分子に 1

ビット記録という超高密度記録の可能性である。ヒートモード記録では決して達することのできない超高密度記録が原理的に可能である。遠くない将来、この方向へ向けた研究開発が進むと思われる。

文 献

- 1) 日本化学会編：化学総説 有機フォトクロミズムの化学(学会出版センター, 1995).
- 2) M. Irie: "Diarylethenes for memories and switches," Chem. Rev., **100** (2000) 1685-1716.
- 3) A. Toriumi, S. Kawata and M. Gu: Opt. Lett., **23** (1998) 1924-1926.
- 4) T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai and M. Irie: Proc. Jpn. Acad., **77** (2001) 30-35.
- 5) M.-S. Kim, T. Kawai and M. Irie: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 3676-3681.
- 6) T. Kawai, T. Konishi, K. Matsuda and M. Irie: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 5145-5148.
- 7) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai: Nature, **420** (2002) 759-760.

(2003年4月19日受理)