

# 三次元多層記録光メモリー

田 中 拓 男

## Three-Dimensional Multi-Layered Optical Memory

Takuo TANAKA

Three-dimensional multi-layered optical recording breaks the limitation of recording density of optical memory. In this article, we present a rhodamine-B-doped and Au(III)-doped PMMA medium for three-dimensional multi-layered optical memory. Using the quenching of rhodamine-B by Au(III)-ions and the photochemical reduction of Au(III)-ions to the Au nano-particles, the developed medium can store binary bit data in the form of a fluorescent patterns inside it. The recorded fluorescent pattern is read out three-dimensionally by laser-scanning confocal fluorescent pickup.

**Key words:** three-dimensional optics, multi-layered recording, optical memory, Au-ion, confocal microscope

記憶装置に対して尽きることのない要求のひとつは、記録容量/記録密度の向上である。光メモリーにおいても状況は同じである。ところが、光メモリーの高密度化には回折限界という壁がある。これは光が波であることから生じるもので、この壁が光メモリーの高密度化、大容量化を妨げている。

この問題に対する答えのひとつは、光源そのものの短波長化、つまり青色半導体レーザーの実現であった。ところが、このレーザーが実際に開発され、それをういた光ディスクの規格が策定された今日、あらためてまわりの状況を見まわしてみると、磁気ディスクははるかに大容量化を達成しており、また日ごろ扱うデータ量も指数関数的に増加している。どうやら、光メモリーの記憶容量はとてもそれに追いついてはいないようである。今後さらなる光源の短波長化が難しいことを考えると、いよいよ光メモリーの限界が現実のものとなった。

もちろん、解決法はいくつも提案され、また実際に研究開発が続けられている。本特集で取り上げる体積記録型光メモリーもそのひとつである。大まかにいえば、体積記録

型光メモリーとは、厚みのある記録材料を用いて情報を三次元空間の中に記録する光メモリーのことで、これまでの光メモリーをあえて平面メモリー（二次元メモリー）とみなすことに対比したよび名である。本稿では、この体積記録型光メモリーのうち、図1に示すように、データ記録層を三次元的に多層化した多層記録光メモリーを取り上げ、これまで提案された手法について簡単にまとめたうえで、筆者らの最近の研究を紹介する。

### 1. 三次元多層光メモリー

三次元多層光メモリーは、すでにさまざまな研究が行われ、記録材料や記録原理、記録・再生光学系について多くの提案がなされている。Rentzepisらのグループは、1989年にフォトクロミック材料を用いた三次元光メモリーを提案し<sup>1)</sup>、現在も精力的に研究を行っている。Stricklerらは、二光子吸収過程を用いて高密度にビットを記録する手法を提案した<sup>2)</sup>。国内でも大阪大学のKawataらのグループが、1993年にまずフォトリフラクティブポリマーを用いて情報を材料の屈折率変化として記録する三次元メモリーを提

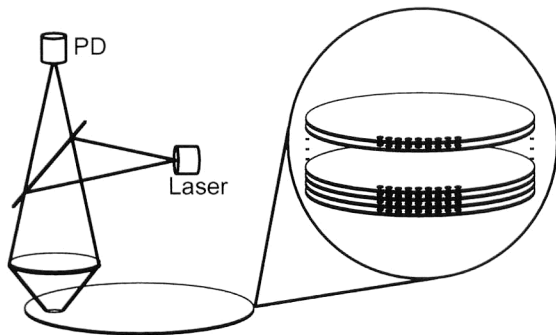


図1 三次元多層記録光メモリー。

案し<sup>3)</sup>、その後 LiNbO<sub>3</sub> などのフォトリフラクティブ結晶を用いた書き換え可能三次元光メモリーの提案や<sup>4-6)</sup>、フォトクロミック材料を用いた三次元光メモリーを提案している<sup>7)</sup>。静岡大学の Kawata は、ウレタン-ウレア共重合体を記録材料に用いた三次元メモリーを提案している<sup>8)</sup>。また、筆者らは、多層記録光メモリーと角度多重型のホログラフィックメモリーについてその記録密度を解析し、トータルの記録密度については多層記録型光メモリーのほうが有利であることを示した<sup>9)</sup>。国内外を通して、これ以外にも多くの研究がなされている。このような背景のもと、近年筆者らは、ローダミン B 色素と 3 価の金イオンとの相互作用を利用して、情報を蛍光分布として三次元記録する三次元光メモリーの提案を行っている<sup>10)</sup>。次章以降では、この研究成果について述べる。

## 2. 蛍光記録型光メモリー

三次元多層記録を実現するには、情報を三次元に記録し、またそれを再生できなければならない。ところが、この三次元空間への情報の記録と再生は、これまでの光ピックアップ光学系にとってはきわめて苦手とする領域であった。なぜ、これまでの光ピックアップでは三次元記録・再生ができないのか。これは光メモリーのピックアップというより、それと等価な光学顕微鏡の特性を考えるとわかる。図 2 は、一般に用いられるインコヒーレント照明の透過型明視野顕微鏡の三次元光学的伝達関数である<sup>11)</sup>。詳細については文献に譲るが、着目すべき点は、この光学系が光軸方向の物体構造に対応する  $kz$  軸上に伝達帯域をもっていないことである。これは、インコヒーレント照明の光学顕微鏡が奥行き方向の情報をまったく像空間に伝達しないことを示しており、この光学系が三次元的に分布した物体構造の一部のみを選択的に観察できないことを意味する。

集光レーザースポットを用いて物体を照明し、このレーザースポットを走査して物体の像を取得するレーザー走査

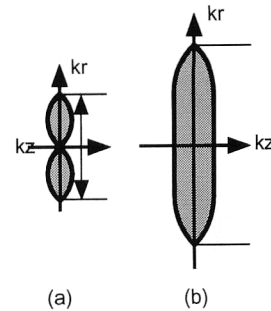


図2 三次元光学的伝達関数。(a)インコヒーレント照明明視野顕微鏡。レーザー走査顕微鏡 (type 1) も同じ特性を示す。(b)共焦点蛍光顕微鏡。

顕微鏡の三次元伝達関数も、図 2(a) のインコヒーレント照明顕微鏡の伝達関数とまったく等価であることが証明されている<sup>11)</sup>。つまり、対物レンズをピックアップレンズ、顕微鏡試料を光ディスクと考えれば、光メモリーのピックアップも同じものであるから、従来のピックアップでは三次元空間に情報を記録したり、記録された情報を再生することができないことになる。

三次元物体を観察できないという光学顕微鏡の問題を解決する手法に、共焦点顕微光学系がある。なかでも共焦点蛍光顕微鏡は、光軸方向の分解能だけでなく、面内方向にも高い分解能をもつということが知られている<sup>12,13)</sup>。共焦点蛍光顕微鏡の三次元伝達関数を図 2(b) に示す。着目すべき点は、先ほどと同じ  $kz$  軸の上であり、共焦点蛍光顕微鏡は、ここに伝達帯域をもっていることがわかる。また、面内方向 ( $kr$  方向) の帯域幅も図 2(a) と比べて約 2 倍になっており、分解能が 2 倍高い。この特性はまさに三次元多層メモリーのピックアップにとって好ましく、光軸方向の分解能は多層に記録されたデータを 1 層ずつ選択的に再生することに、また面内の高い分解能は 1 層あたりの高密度化に有利となる。筆者らはこの点に着目した。そしてまず、情報を蛍光の発光強度分布として三次元記録できる記録材料の開発を行った。

## 3. 記録材料とその記録メカニズム

筆者らが開発した記録材料は、塩化金酸とローダミン B 色素をポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂に分散させたものである。この材料への蛍光分布の記録メカニズムを図 3 に示す。塩化金酸から供給される 3 価の金イオン (Au (III)) がローダミン B 分子の近くにあると、ローダミン B 分子の蛍光を光励起しても、励起されたローダミン B 分子のエネルギーは Au (III) に遷移し、結果としてローダミン B 分子はクエンチングされ蛍光発光しない (図 3(a))。この状態は、記録材料に何も情報が記録されていない初期状

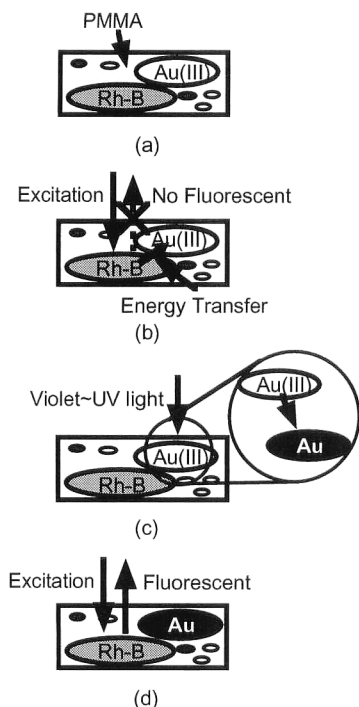


図3 ローダミンB/Au(III)分散PMMA記録材料の蛍光分布記録メカニズム。

態に対応する。これに紫外光（波長 310 nm に吸収ピーク）を照射すると、Au(III) は光化学反応もしくは熱反応により、ナノメートルサイズの金微粒子に還元される（図 3(b)）。還元された金微粒子は Au(III) とはエネルギー状態が変化するので、ローダミン B をクエンチしなくなる。つまり、紫外光を照射して金イオンを還元した領域のローダミン B 分子は、再活性され蛍光を発するようになる（図 3(c)）。さらに、生成された金ナノ微粒子は励起光を散乱させるので、励起光と蛍光色素との相互作用長も長くなり蛍光強度が増加する。これは、ランダム媒質中で起こる高効率な色素レーザー発振とよく似た効果である<sup>14)</sup>。加えて、紫外光の照射条件を調整して生成される金微粒子の粒径を制御したり、ローダミン B の励起光の波長を選択すると、金微粒子表面に局在モードの表面プラズモンが励起される<sup>15)</sup>。局在モードの表面プラズモンが励起されると、金微粒子表面の電場が増強されるので、この効果を利用すれば蛍光分子からさらに強い蛍光を発光させることが可能となる。つまり、この材料に対して対物レンズで集光した紫外光を局所的に照射すれば、“1”、“0”の情報を蛍光の発光分布としてコントラストよく記録できる。蛍光分布として三次元的に記録されたデータは、先に述べた共焦点蛍光顕微光学系を用いることで、任意の情報を選択的に再生できる。

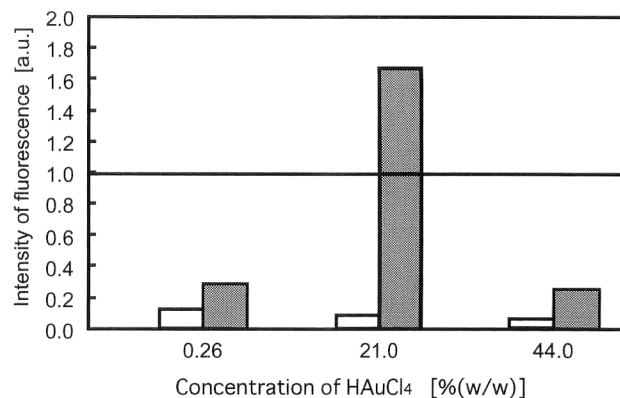


図4 蛍光発光強度変化。ローダミンBの濃度は1.3% (w/w) で固定。□：紫外光照射前，■：紫外光照射後。

## 4. 実験結果

### 4.1 蛍光発光強度の変化

筆者らが開発した記録材料は、まずメタクリル酸メチル (MMA) を溶媒として、これにPMMA、ローダミン B、さらに塩化金酸を混合した。これを十分に攪拌した後、スライドガラス上にキャストした。材料の厚みは、カバーガラス（厚さ 170  $\mu\text{m}$ ）をスペーサーとして用いて制御した。ある程度 MMA が揮発した段階で、上から同じ厚さのカバーガラスをかぶせ密封した。

この材料に波長 360 nm の紫外光を照射し、その照射前後の蛍光発光強度を測定した。PMMA に対するローダミン B の濃度を 1.3% (w/w) に固定し、塩化金酸の量を (a) 0.26, (b) 21, (c) 44% (w/w) と変化させた。図 4 は、紫外光照射前後の蛍光発光強度で、すべて塩化金酸を入れなかったときの蛍光強度で規格化してある。図 4 から、塩化金酸を加えるとローダミン B の蛍光強度が低下すること、また、紫外光の照射を行うと発光強度が増加することがわかる。紫外光照射後の蛍光強度は、(b) が最も強く、塩化金酸の濃度に応じてその特性が大きく変化している。また、(b) の蛍光強度は、塩化金酸を入れなかった場合に比べて約 1.7 倍の値を示している。これは、先に述べた金微粒子による多重散乱の効果と、局在モード表面プラズモン共鳴による電場増強作用によるものである。図 5 は、作製した材料の蛍光励起スペクトルを示したものである。蛍光検出側の波長を 610 nm に固定して、励起光波長を 450 nm から 600 nm まで走査し、そのスペクトルを測定した。それぞれ紫外線照射前後のスペクトルであるが、両者を比較すると、スペクトルのピーク波長がシフトしていることがわかる。このピークのシフトは、局在モードの表面プラズモン共鳴の影響を示している。

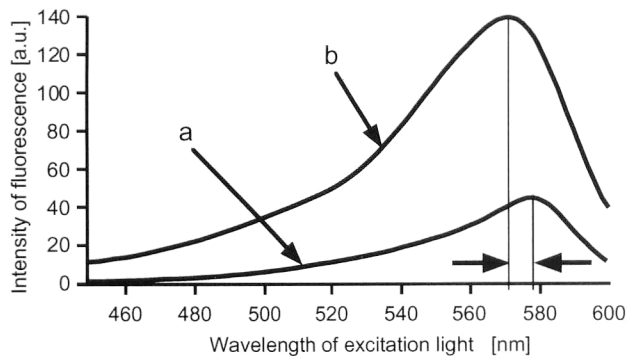


図5 蛍光励起スペクトル。(a) 紫外線照射前、(b) 紫外線照射後。

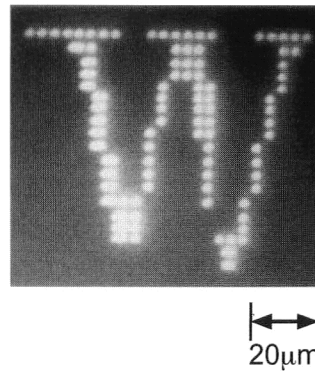


図7 二次元蛍光分布記録結果。ドットピッチ 5 μm。

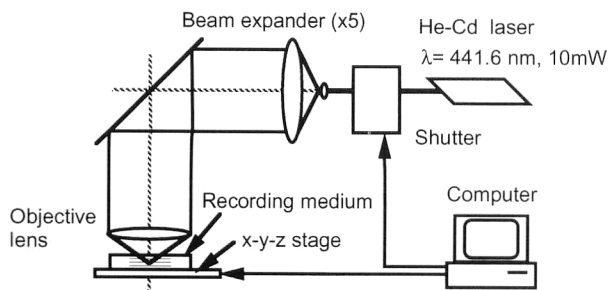


図6 三次元光メモリー記録光学系。

#### 4.2 三次元記録実験

実験に用いた記録光学系を図6に示す。光源には、波長441.6 nm、出力10 mWのHe-Cdレーザーを使用した。このレーザー光をビームエキスパンダーでコリメートし、対物レンズで集光した。用いた対物レンズは、40倍、NA=0.65である。レーザー光は、メカニカルシャッターを用いて強度変調した。記録材料はx-y-zステージ上にセットし、コンピューター制御により三次元走査した。ビットデータの記録時間は、1ドットあたり0.25秒であった。記録したデータは、カール・ツァイス社製レーザー走査共焦点顕微鏡LSM-410により再生した。再生光には、He-Neレーザー(543.5 nm)を用いた。再生に用いた対物レンズは、記録時と同じ40倍、NA=0.65である。

図7は、作製した記録材料の表面(カバーガラスの直下)に記録したパターンの再生結果である。図中の白い箇所が蛍光発光強度の強いところで、これはHe-Cdレーザーを照射した場所に対応する。レーザーを照射しなかった背景部分からは、ほとんど蛍光が発光していないことが確認できる。

図8は、同じ光学系を用いて三次元的にビットパターンを記録し、それを再生した結果である。ビット間隔は、5 μm、データ層間隔は10 μmで、計5層の記録を行った。それぞれの層の情報は、上下の層からの影響がなく高いコントラストで再生できており、任意のデータ層のみを選択的

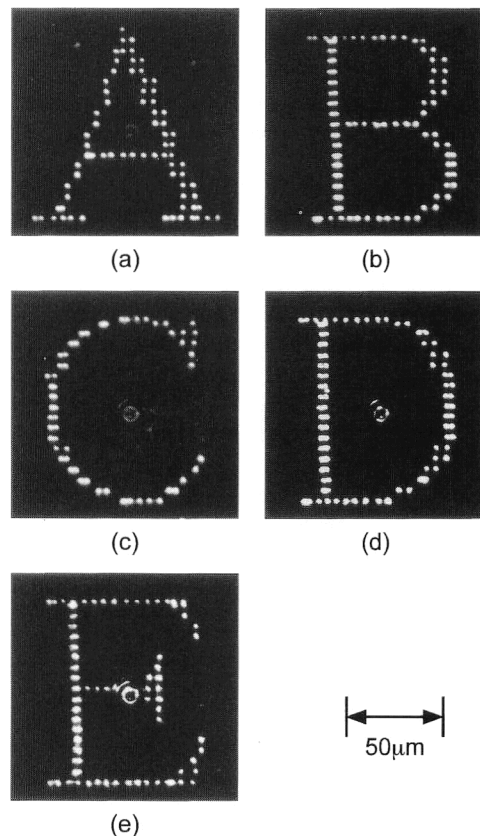


図8 三次元多層記録・再生結果。ドットピッチ 5 μm、データ層間隔 10 μm。

に再生できることがわかる。このように蛍光記録材料と共焦点蛍光顕微ピックアップを用いることにより、高いS/N比でデータ層間のクロストークなく情報の三次元記録・再生ができることを実証できた。

#### 5. 将来への展望

三次元多層メモリーは、二次元面内に限れば現在のDVDと基本的に同じものであり、トラッキングの手法などこれまでに蓄積した多くの技術資産を利用できる。これは現在の光メモリー技術の延長として、シームレスに世代

交代ができることを意味しており、次世代の光メモリーとして有利な性質である。もちろん新しく開発しなければならない技術も多く、例えば多層に記録したデータ層の中の特定の1層だけを、いかにしてピックアップが追いかけるのかといった奥行き方向のトラッキング方法については、これまでのフォーカシング機構に比べると格段に高度な技術を要する。つまり、光メモリーにとって、z軸という新たな次元を加えることは大きな挑戦でもある。しかし、新たな次元を加えて三次元にすることこそ、光メモリーの新たな次元を開くものであると信じる。さらに多くの研究者、技術者の参入を期待したい。

## 文 献

- 1) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis: "Three-dimensional optical storage memory," *Science*, **245** (1989) 843-845.
- 2) J. H. Strickler and W. W. Webb: "Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation," *Opt. Lett.*, **16** (1992) 1780-1782.
- 3) S. Kawata, T. Tanaka, Y. Hashimoto and Y. Kawata: "Three-dimensional confocal optical memory using photorefractive materials," *Proc. SPIE*, **2042** (1993) 314-325.
- 4) Y. Kawata, H. Ueki, Y. Hashimoto and S. Kawata: "Three-dimensional optical memory with a photorefractive crystal," *Appl. Opt.*, **34** (1995) 4105-4110.
- 5) H. Ueki, Y. Kawata and S. Kawata: "Three-dimensional optical bit memory recording and reading with a photorefractive crystal: Analysis and experiment," *Appl. Opt.*, **35** (1996) 2457-2465.
- 6) Y. Kawata, T. Tanaka and S. Kawata: "Three-dimensional optical memory using  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystal: Analysis and experiment," *Appl. Opt.*, **35** (1996) 5308-5311.
- 7) A. Toriumi, J. Herrmann, O. Nakamura and S. Kawata: "Near-infrared laser-scan differential phase contrast microscope for nondestructive read-out of a three-dimensional photochromic memory," *Proc. International Workshops on Interferometry* (1996) 35.
- 8) M. Ishikawa, Y. Kawata, C. Egami, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori and O. Watanabe: "Multilayered optical memory with urethane-urea copolymer," *Technical Digest of International Symposium on Optical Memory (ISOM) 1998* (1998) pp. 142-143.
- 9) T. Tanaka and S. Kawata: "Comparison of recording densities in three-dimensional optical storage systems: Multilayered bit recording versus angularly multiplexed holographic recording," *J. Opt. Soc. Am. A*, **13** (1996) 935-943.
- 10) T. Tanaka and S. Yamamoto: "Rhodamine-B-doped and Au(III)-doped PMMA film for three-dimensional multilayered optical memory," *Opt. Commun.*, **212** (2002) 45-50.
- 11) T. Wilson and C. J. R. Sheppard: *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy* (Academic Press, London, 1985).
- 12) O. Nakamura and S. Kawata: "Three-dimensional transfer function analysis of the tomographic capability of a confocal fluorescence microscope," *J. Opt. Soc. Am. A*, **7** (1990) 522-526.
- 13) C. J. R. Sheppard: "The spatial frequency cut-off in three-dimensional imaging II," *Optik*, **74** (1986) 128-129.
- 14) 谷口 宏, 田野崎真司, 稲葉文男: "光多重散乱によるレーザー発振", *応用物理*, **66** (1997) 25-28.
- 15) S. Kawata ed.: *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons* (Springer, Berlin, 2001).

(2003年4月18日受理)