

(3) サブテーマ1：薄膜光応答材料の開発

研究機関：九州大学、(財)福岡県産業・科学技術振興財団

① 研究の目的と概要

本研究チームでは、主に将来のディスク型光メモリに向けた光子モード記録材料の開発に取り組んだ。ここで、光子モード記録材料に要求される特性としては、(1) 高耐久性、(2) 高記録保持性、(3) 高コントラスト、(4) 高感度・高速度記録性、(5) 薄膜成形性、(6) 非破壊記録再生などが挙げられる。フォトクロミック分子材料である、ジアリールエテンは高耐久性と高い記録保持性能を有している唯一のフォトクロミック分子材料であり、将来の光子モード記録材料として期待される。図3-1に代表的なジアリールエテン1の構造を示す。紫外光照射により閉環反応が進行し着色状態である閉環体が生成する。可視光照射により元の無色の開環体に戻る。この過程は光可逆であり、しかも熱反応は関与しない。すなわち、光を当てなければ反応が進行しないために高い記録保持性が期待される。また、1000サイクル以上の繰り返しに対して安定性を有しており、高い耐久性を有している。本研究ではジアリールエテンを基盤とした実用化薄膜光記録材料の開発を進めた。

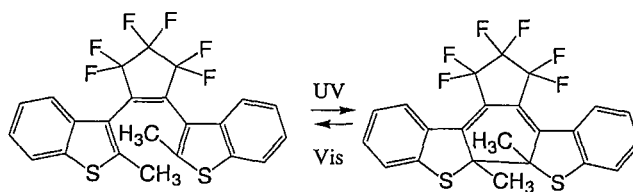


図3-1 ジアリールエテン1の分子構造

フォトクロミック分子材料を近接場光記録に応用する際に予見される未解決の課題として高コントラスト、薄膜形成能、非破壊記録再生などがある。近接場光記録では、記録層の層

厚が記録・再生波長程度あるいはそれ以上の場合には、層内を光が導波するために光が拡散する可能性が高い。光導波による記録・再生解像度の低下は記録層厚を十分に薄くすれば解決される。したがって記録材料には薄膜化が可能であることと、薄膜でも高いコントラストを達成できることなどの性能が要求される。具体的には200nm以下の薄膜化により導波モードはおおむね禁制される。これらの技術課題に対する解決策として、本研究ではジアリールエテンの低分子量アモルファス化を推進した。

ジアリールエテンなどのフォトクロミック分子を固体状態で利用する場合には、高分子に分散させて薄膜として用いることが考えられてきた。近接場光記録においても、光散乱が小さく光学的等方性が高く、しかも平滑な表面を得ることができる高分子などのアモルファス材料が適していると考えられた。しかし、高分子中に安定に分散できるジアリールエテンの濃度は30%程度に制限されるため、高いコントラストを達成するためには比較的厚い記録層が必要である。

これらの高分子分散薄膜の問題点は、ジアリールエテン自身に安定なアモルファス固体状態を形成させることにより解決できる。すなわちジアリールエテンを化学修飾することにより安定なアモルファスガラス状態を形成するアモルファスジアリールエテンが開発されれば、高分子分散薄膜と同様の成膜性能、低光散乱性、表面平滑性を損なうことなく分子密度を高めて高いコントラストを達成できるものと考えられる。ジアリールエテンを含めて多くの低分子有機化合物は室温で液体または結晶状態であり、通常は過冷却状態のガラス状態は安定には存在し得ない。本研究では安定なアモルファスフォトクロミ

ック材料の開発のために過冷却状態における結晶成長を効果的に抑制することを期待して、ガラス転移温度以下における分子運動の凍結を利用することを考えた。すなわち、分子材料の化学修飾によりガラス転移温度が室温に対して十分に高い材料の開発を技術課題として、その解決に取り組んだ。

フォトクロミック反応に伴う吸光度の変化を検出するいわゆる透過光量モード再生では、記録分子材料の光励起を伴うために、記録情報の破壊が免れない。しかしアモルファスジアリールエテンにおける高密度化は吸光度以外の物性においても高いコントラストを与えることから非破壊記録再生の可能性が拓ける。本研究ではアモルファスジアリールエテンにおける屈折率変化を検討することで、屈折率変調による非破壊記録再生方法を九州松下電器と共同開発した。

本研究のフェーズⅠでは、アモルファス状態における分子運動を効果的に凍結し、安定なアモルファスジアリールエテンを達成する目的で、比較的剛直でかさ高い置換基をジアリールエテンの側鎖として導入した分子を合成した。さらにフェーズⅡでは近接場光記録再生による高密度光記録性能の実証実験と非破壊記録再生のための屈折率制御について検討した。

② フェーズⅠの研究成果（H9年11月～H12年3月）

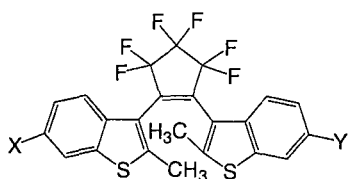
②-1 目的および目標

フェーズⅠでは主に、室温で安定なアモルファスジアリールエテンの開発を進めた。ここで、分子材料の性能評価指標として（1）極大吸収波長、（2）溶液中および薄膜における紫外線照射時の最大転換率および（3）ガラス転移温度、 T_g を主に検討した。

②-2 研究方法および結果

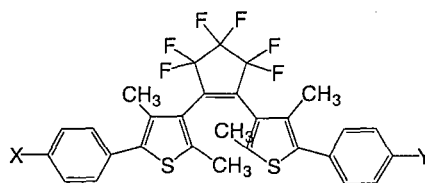
本研究で合成した分子の分子構造を表3-1、表3-2および表3-3に示す。表1の分子はベンゾチオフェン骨格を有するジアリールエテンを基盤にしており、表3-2の分子はフェニルチオフェン骨格を基盤にしている。前者は耐久性に優れ、赤色のフォトクロミズムを示すものが多く、記録・再生波長の短波長化に有利と考えられる。後者は、結晶状態でも高いフォトクロミック特性を示すものが多く、固体状態でも高い最大転換率を示し、高コントラストの達成に有利と期待した。置換基としては、比較的剛直でかさ高い置換基を選定して導入することにより、分子運動の凍結性を上げて、高い T_g を達成することを試みた。また、表3-3の分子はチアゾール骨格を基盤としており、ベンゾチオフェン系およびフェニルチオフェン系の長所の両立を図る目的で合成を行い、基礎性能の評価を行った。

表 3-1 アモルファスジアリールエテンの
分子構造



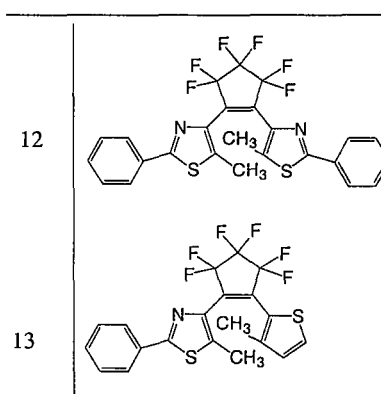
Compound #	X	Y
2		
3		
4		H
5		
6		
7		H
8		
9		H

表 3-2 アモルファスジアリールエテンの
分子構造



Compound #	X	Y
10		
11		

表 3-3 アモルファスジアリールエテンの
分子構造



これらの化合物の分子構造については、いずれも NMR、質量分析および元素分析により同定した。精製はシリカゲルを固定相とする常圧カラムクロマトグラフィー、GPL および HPLC により行い、純度は元素分析と分析用 HPLC により 99%以上であることを確認した。

これらの分子材料はいずれも紫外線照射により着色反応を示し、さらに可視光照射を行うことにより退色反応を示した。着色・退色過程は光可逆であり、繰り返し着色・消色が可能であった。また、室温・暗所での色変化は見られなかった。表 3-4 にそれぞれの分子材料の溶液中での性能を示す。なお、以下では a および b はそれぞれの開環体および閉環体を示す。

表 3-4 ヘキサン溶液中における吸収極大波長、吸光係数および最大転換率

化合物	吸光係数 / $M^{-1} cm^{-1}$	最大吸収波長 / nm	最大転換率 / %
2a	2.1×10^4	261	
2b	1.4×10^4	522	45
3a	8.4×10^4	317	
3b	4.7×10^4	557	77
4a	4.0×10^4	318	
4b	2.0×10^4	535	65
5a	7.6×10^4	343	
5b	4.2×10^4	562	82
6a	5.7×10^4	323	
6b	2.9×10^4	563	83
7a	3.2×10^4	320	
7b	1.9×10^4	536	77
8a	5.7×10^4	293	
8b	2.1×10^4	540	88
9a	3.1×10^4	292	
9b	1.3×10^4	529	76
10a	3.4×10^4	280	
10b	1.0×10^4	570	83
11a	6.0×10^4	254	
11b	1.0×10^4	561	94
12a	3.8×10^4	302	
12b	1.5×10^4	525	97
13a	2.2×10^4	297	
13b	1.0×10^4	483	66

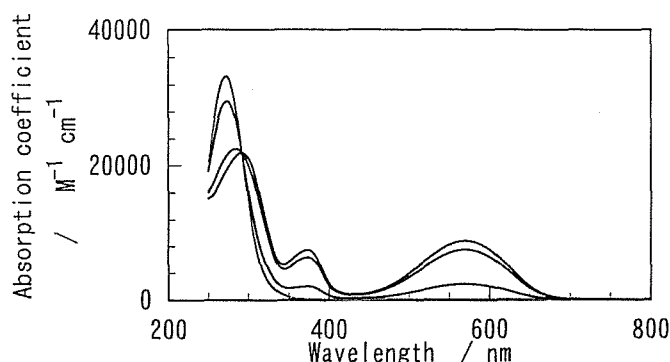


図 3-2 化合物 10 のヘキサン溶液中における吸収スペクトル変化

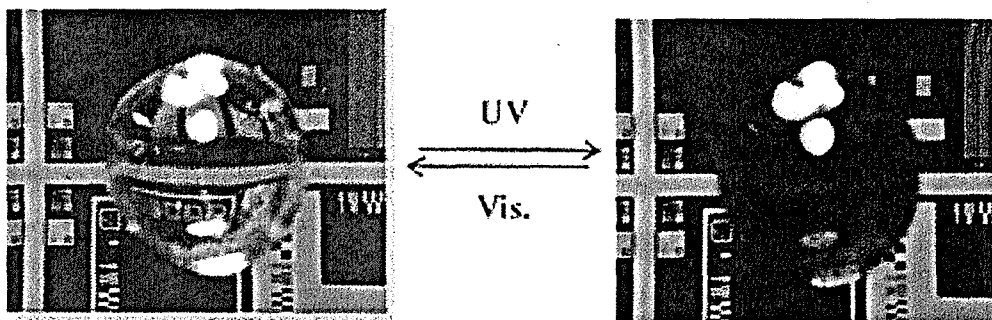


図 3-3 化合物 11 のアモルファス固体のフォトクロミック反応

図 3-2 に一例として化合物 10 のヘキサン溶液中における吸収スペクトル変化を示す。ベンゾチオフェン骨格を有するジアリールエテン 2～9 を比較すると、 π 共役系の拡張に伴って、吸収極大波長が長波長シフトした。ただし、化合物 8 においては側鎖置換基であるターフェニル基に立体的なねじれ構造が存在するためにスペクトルのシフトは大きくない。また、最大転換効率も π 共役系の拡張に伴って大きくなり、もっとも π 共役形の広がり大きい化合物 8 において 88% の最大転換率を示した。この傾向は、光開環量子収率が π 共役系の拡張に伴って低下するというこれまでの研究報告と矛盾しない。フェニルチオフェン系のジアリールエテンにおいては開環体および閉環体のいずれにおいても化合物 10 が化合物 11 に比べて長波長シフトしており、チオフェン環とフェニル基のねじれが化合物 11 において大きいものと考えられる。化合物 11 においては最大転換率が 94% となり、フェニルチオフェン系およびベンゾチオフェン系を通じての最大の値となった。すなわち、化合物 11 は高いコントラストの光記録の実現において有利と考えられる。

ジチアゾリルエテン 12 と非対称ジアリールエテン 13 の閉環体のヘキサン溶液中での最大吸収波長はそれぞれ 525 nm、483 nm となり、短波長化に成功した。これらは、汎用性の高い半導体レーザーの波長領域で光学吸収を持たない。また、これらの光定常状態への変換率はそれぞれ 97% と 66% であった。特に前者は本研究における最大の値となった。モル吸光係数も両化合物ともに比較的高い値を示した。これらのことから、フェニルチアゾール骨格を有するジアリールエテンは、フェニルチオフェン系ジアリールエテンおよびベンゾチオフェン系ジアリールエテンのそれぞれの特徴が両立した性能を有すること

が明らかになった。チアゾール骨格を有するアモルファスジアリールエテンの開発が今後の有力な開発戦略となるものと考えられる。

上記のジアリールエテンはすべて、透明なアモルファス固体状態を形成することが見出された。一例として図 3-3 に化合物 11 のアモルファス状態の写真を示す。この試料は石英基板上において結晶試料を溶解させて、室温で冷却することで、容易に無色透明の固体状態が形成される。図 3-3 では、試料の下にテストパターンをおいて撮影した。紫外光照射を行うと試料全面が着色することがわかる。また、着色しても透明度は失われない。可視光を照射すると元の無色状態に戻る。この様な着色・退色は繰り返し行うことが可能である。

図 3-4 に化合物 10 のフィルム状態における吸収スペクトル

変化を示す。図 3-4 のフィルムは石英基板上にトルエン溶液をスピコートすることにより作製した。また、閉環体である化合物 10b は開環体のヘキサン溶液に紫外線を照射することで調整した混合溶液から HPLC により閉環体のみを分取することにより得た。無色状態においては可視域にほとんど吸収はなく、また光散乱も認められない。開環状態のフィルムに紫外光を照射することによって着色状態になる。着色状態では 580nm 付近に吸収バンドが存在し、青色を呈した。フィルム状態の最大転換率は、光定常状態における 580nm における吸光度を開環体 10b のフィルムの吸光度と比較することにより推定した。その結果、10b から作製したフィルムでは 80% の最大転換率が得られた。一方、10a から作製したフィルムでは 41% の最大転換率が得られた。すなわち、フィルム作製を開環体 10b から行うことにより約 2 倍の高転換率すなわち高コントラスト化が可能であることが見出された。この様な顕著な差は、他のアモルファスジアリールエテンにおいても見出された共通した現象であり、以下のように説明される。図 3-5 に示すようにジアリールエテンの開環体は溶液中において光化学活性なアンチパラレル型コンフォメーションと光化学不活性なパラレル型コンフォメーションの熱平衡状態にある。しかし固体状態ではパラレル型コンフォメーションからアンチパラレル型コンフォメーションの異性化が進行しないと考えられ

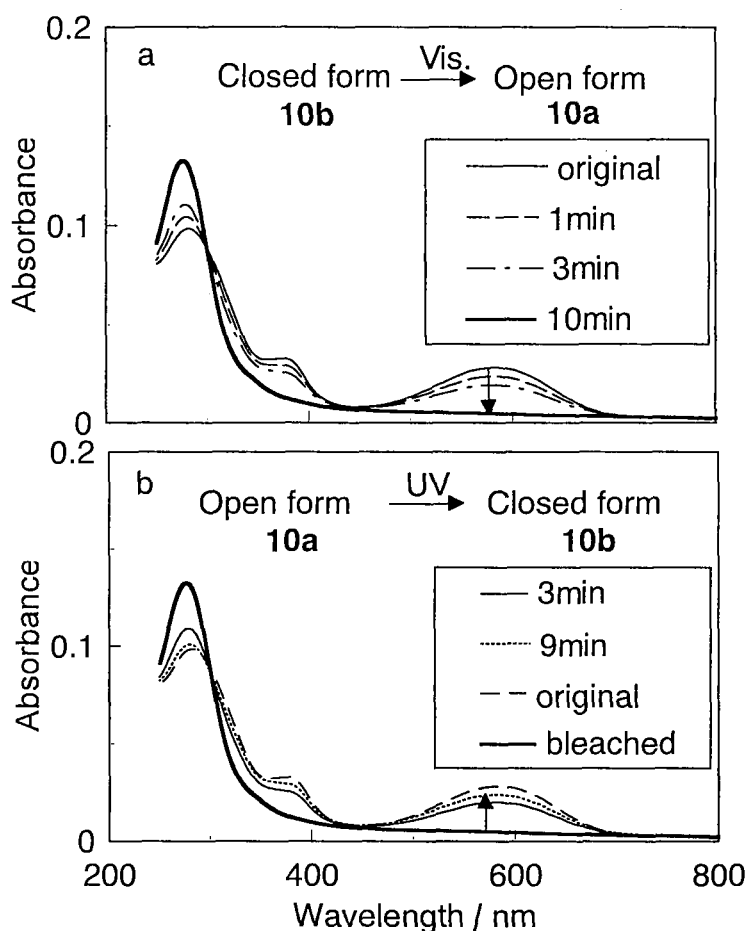


図 3-4 化合物 10 のフィルム状態の吸収スペクトル変化

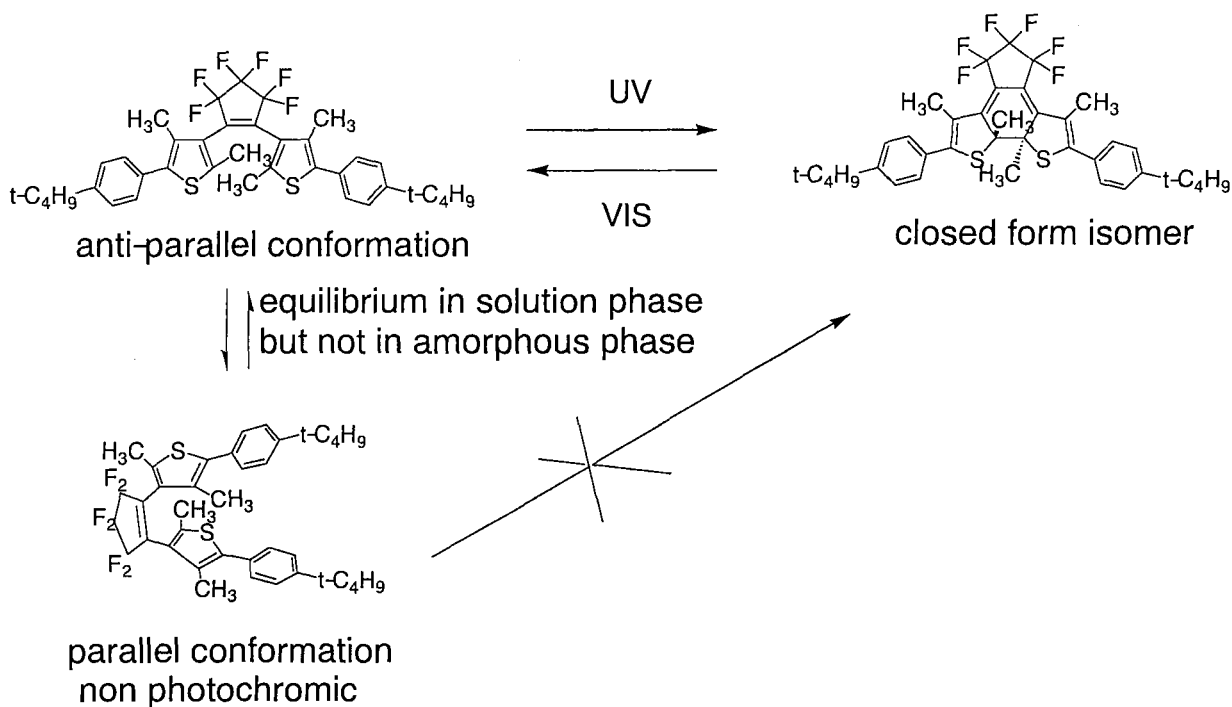


図 3-5 ジアリールエテンのコンフォメーション変化の概念図

る。溶液中における両者の存在比は 1 : 1 程度であるため、開環体溶液をスピコートした場合には全体の約半数の分子は光化学不活性なパラレル型コンフォメーションに固定される。このために、大きな最大転換率を達成するためには、閉環体を用いてフィルムを調整する必要がある。

化合物 11 は溶液中における最大転換率が十分に高いため、HPLC を用いて閉環体を単離する代わりに溶液に紫外光照射を行い光定常状態にすれば問題はないため、実用上大きな利点がある。

表 3-5 にそれぞれのジアリールエテンのフィルム状態における吸収極大波長と最大転換率を示す。

表 3-5 アモルファスジアリールエテンフィルムの
吸収極大波長と最大転換率

化合物	最大吸収波長 / nm	最大転換率/%
2 b	525	13
3 b	615	14
5 b	576	27
6 b	580	30
7 b	545	13
8 b	563	29
9 b	543	19
10 b	580	80
11 b	570	68

ベンゾチオフェン骨格を有するジアリールエテン 2~9 では最大転換率は比較的低い事が見出された。特に、化合物 5 や 8 では溶液中の最大転換率が 80%を超えているにもかかわらず、フィルム状態では最大転換率が 30%以下の値を示した。上述のように、コンフォメーションに関しての問題が無視できるように、表 3-5 の結果は閉環体を用いて調整したフィルムについて得られた。ベンゾチオフェン系に特有のこの様な低い最大転換率の原因の詳細は現在明らかではない。一方、フェニルチオフェン骨格を有する化合物 10 および 11 では比較的高い最大転換率を示したことから、高コントラストの薄膜光応答材料として有利であると考えられる。

次に、アモルファス状態の安定化に関して、ガラス転移温度の検討を行った。ガラス転移温度は非晶質固体状態における分子運動の凍結温度に相当し、分子運動凍結に伴う比熱の変化を DSC (走査型示差熱量測定装置) により検出することで評価した。得られた DSC 曲線の一例を図 3-6 に示す。125℃から 130℃の間に比熱のシフトが観測された。この比熱のシフトの立ち上がりからガラス転移温度は 127℃と評価した。本研究で得られた種々のアモルファスジアリールエテンのガラス転移温度を表 6 に示す。いずれの試料も室温よりも高いガラス転移温度を示したことから、室温では安定なガラス状態が達成できたと考えられる。*t*-ブチル基を導入した化合物 2、10 では比較的低いガラス転移温度が低く、スチリル基、フェニルスチリル基を有する化合物 3、6 や *m*-ターフェニル基を導入した化合物 8、11 では比較的高いガラス転移温度を示した。また、1 置換化合物は対応する 2

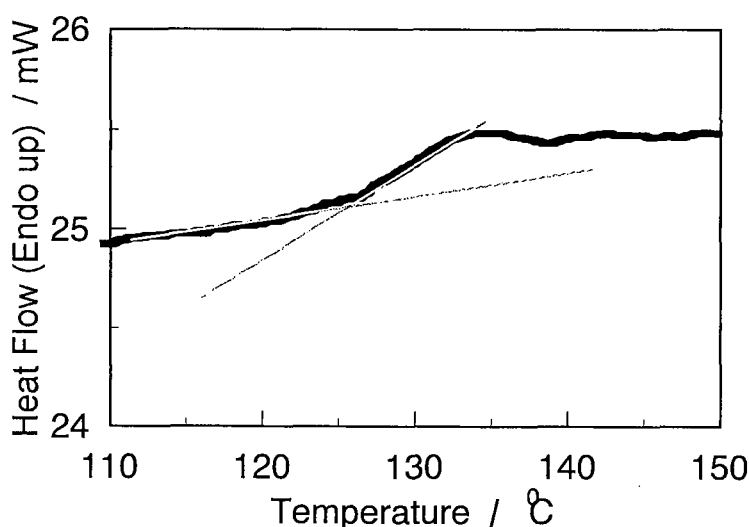


図 3-6 化合物 8 の DSC 曲線
(走査速度=10℃/min、試料質量 4.4mg)

表 3-6 アモルファスジアリールエテンのガラス転移温度

化合物	ガラス転移温度 / °C
2	47
3	94
5	102
6	92
7	67
8	127
9	82
10	68
11	89

置換化合物よりもガラス転移温度が低い傾向が見出された。また、化合物 5 と 3 を比較するとメトキシ基の導入により化合物 5 のガラス転移温度は上昇しており、極性置換基間の双極子相互作用による分子運動の抑制効果が示唆された。化合物 8 のガラス転移温度は汎用の光学用高分子であるポリメチルメタアクリレート (PMMA) のガラス転移温度よりも高い。PMMA における分子量の効果よりも、化合物 8 における剛直でかさ高い分子構造の寄与が優位であることは注目に値する。本研究で得られたアモルファスジアリールエテンのガラス固体状態の保存安定性を定性的に観察した結果、化合物 2、7 および 10 では条件により室温で結晶化にともなう固体状態の不透明化が観察された。おおむね 80℃ 以上のガラス転移温度を有するアモルファスジアリールエテンであれば、室温での実用を考える上で、結晶成長による不透明化は問題とならないと考えた。その実現のためには剛直でかさ高い置換基の導入が効果的であり、具体的にはスチリル基、フェニルスチリル基および *m*-ターフェニル基などが有効であることを結論した。

②-3 考察とフェーズ I のまとめ

フェーズ I では、主に室温で安定性と透明性の高いアモルファス状態を呈するアモルファスジアリールエテン分子材料の開発を行った。ガラス転移温度の最高値は化合物 8 において見出された 127℃ であり、この値は汎用光学用高分子のガラス転移温度を超えている。また、アモルファスジアリールエテンにおいて薄膜状態でも優れたフォトクロミック反応性を見出し、薄膜状態でも 80% の最大転換率を見出した。特に、化合物 11 では、68% の最大転換率と 89℃ のガラス転移温度を両立することに成功した。また、薄膜状態における最大転換率を上げるための方法として、薄膜調整前の溶液状態における閉環体の割合を 100% に近づけることが極めて効果的であることを見出した。

③フェーズ II の研究成果 (H12 年 4 月～H14 年 11 月)

③-1 目的及び目標

フェーズ I で得られたアモルファスジアリールエテンについて薄膜光応答材料としての性能を評価する目的で、光ファイバーチップ先端に発生する近接場光を利用した光記録実験を行い、アモルファスジアリールエテンの光記録材料としての優位性の実証に取り組んだ。また、非破壊記録再生の可能性を探索する目的でフォトクロミック反応に伴う屈折率の変化を検討し、極めて大きな屈折率制御が可能であることを実証した。

③-2 研究方法及び結果

③-2-1 アモルファスジアリールエテンフィルムにおける近接場光記録実験

アモルファスジアリールエテン閉環体のトルエン溶液をスピコートすることにより、石英基板上にアモルファスジアリールエテンの薄膜を調整した。トルエン溶液の濃度は例えば $3.5 \times 10^{-1} \text{ mol / L}$ 程度とした。スピコートにおける回転数は 15000rpm 程度で約 60 秒間回転を行った後に、60℃ で 48 時間加熱することにより、残留するトルエンを除去した。化合物 10 および 11 を用いた。得られた薄膜の膜厚はアルファステップ 500 により約 100nm と評価した。近接場光記録実験には近接場顕微鏡 (ナノニクス社 NSOM100) を用いた。ファイバーチップの背面から 532nm のレーザー光を照射し、ファイバーチップ先端に近接場を発生させた。ファイバーチップはナノニクス社の開口径 50nm のものを用い、チップ-試料間距離はタッピングモードによるフィードバック制御を行った。共鳴周波数は 100-150kHz である。フィードバックレーザーの波長は 850nm とした。

図 3-7 に記録再生実験の概念図を示す。まず、着色状態の薄膜の近傍にファイバーチップを固定し

532nm の近接場光を照射することで、近接場光照明領域の記録分子を光退色させる。その後、ステージスキャンを行いながらファイバーチップから 532nm の近接場光を照射し、薄膜の下方に設置した測光系により透過光量を計測する。これにより透過光量の 2 次元プロファイルを作成した。さらに紫外光を全面に照射することで、局所的な光退色領域をすべて消去した。透過光は 20 倍の対物レンズで集光し、532nm のバンドパスフィルターを通してシングルフォトンカウンティングアバランシェフォトダイオード (SPC-AQ-15, EG&G Canada 社) により光量の検出を行った。

化合物 10 について得られた測定結果を図 3-8 に示す。化合物 11 について得られた結果を図 3-9 に示す。いずれの図も左に凹凸像を示し、右に透過光量のプロファイルを示す。光記録前の状態では、試料は均質であり、凹凸はほとんどない。図 3-8 ではまず光記録前の状態を記録した結果が (a) および (d)

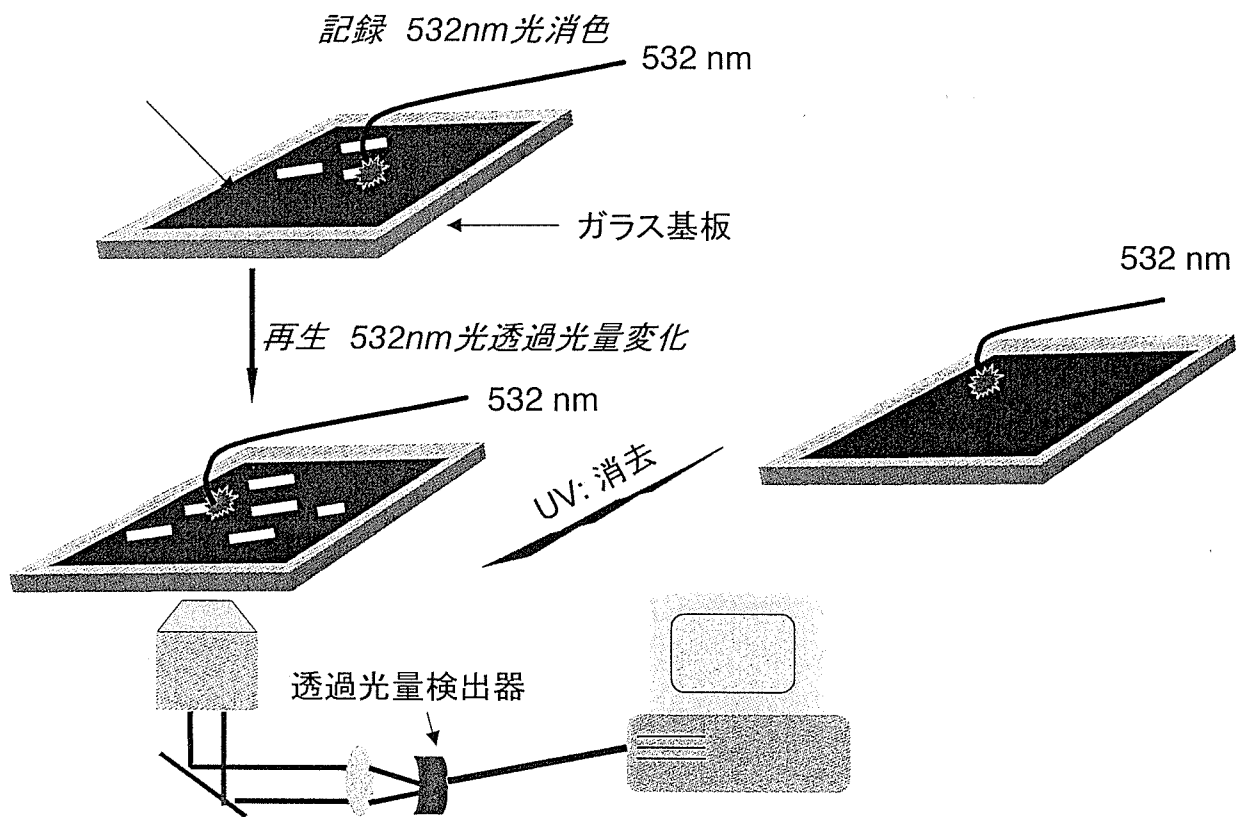


図 3-7 近接場光記録・再生実験の概念図

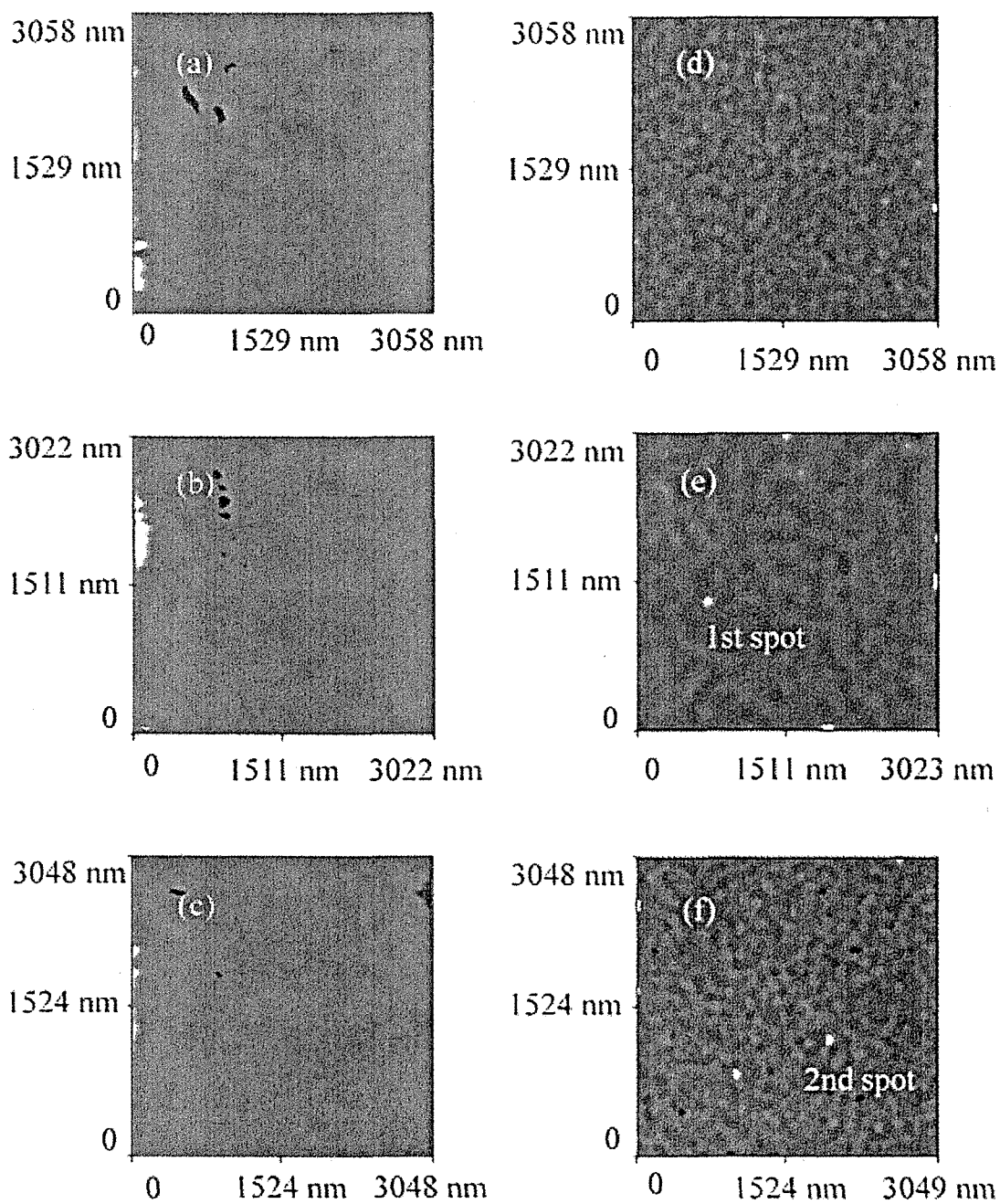


図 3-8 化合物 10 の薄膜における近接場光記録実験の結果
(膜厚、110nm)

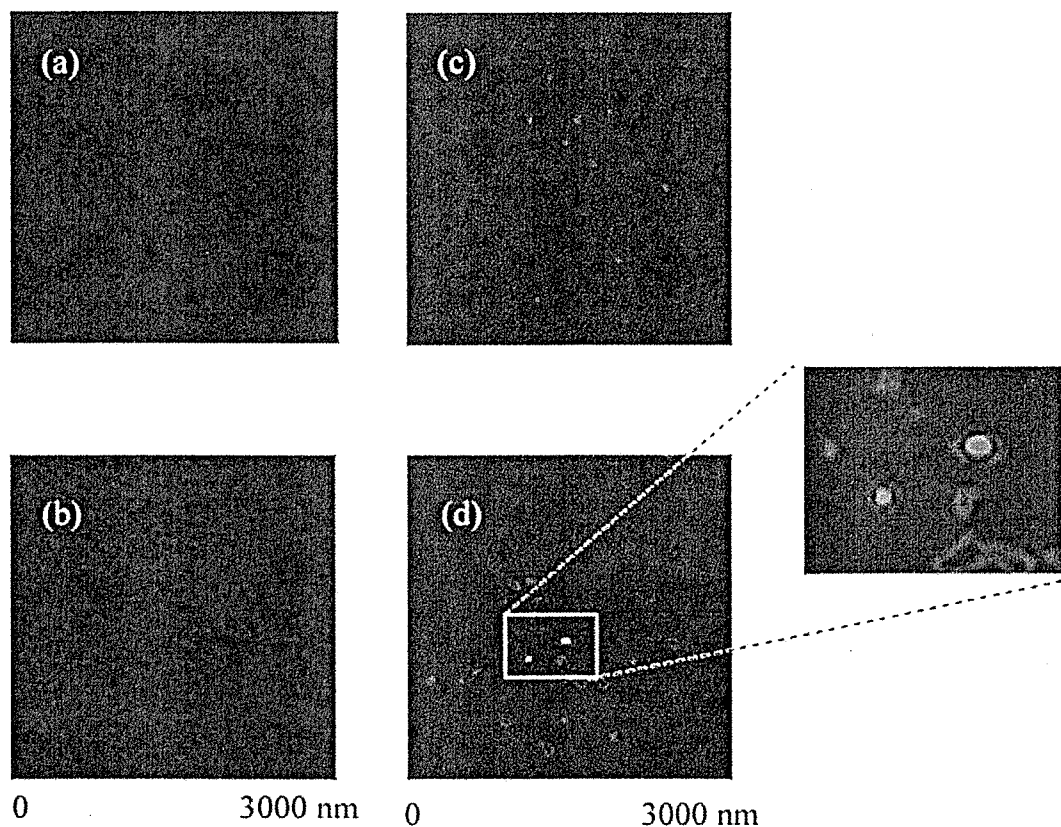


図 3-9 化合物 11 の薄膜を用いた近接場光記録実験の結果

である。1 点にプローブを固定して、レーザー光照射を行い、その後の測定結果が (b) および (e) である。(e) には明確なブライトスポットが観測され、局所領域の選択的な光退色に成功していることがわかる。さらに、2 番目のブライトスポットを形成した後の結果が (c) および (f) である。いずれの実験においても、凹凸像には変化はなく、この記録がチップのアプローチによる凹凸の形成によるものではなく、フォトクロミック反応による光退色によることが明らかである。図 3-9 でも同様に 2 点のブライトスポットを形成した。この場合、プローブの固定時間が短いと、小さなスポットが形成可能であることがわかった。ブライトスポットの直径はおよそ 90nm であり、用いたレーザー光の波長に比べて十分に小さいことから、レンズ光学系の回折限界をはるかに下回る超高解像光記録に成功した。例えば、90nm の空間分解能による光記録では、1 インチ角 (2.5cm x 2.5cm) の平面内に $28 \times 10^4 \times 28 \times 10^4$ の記録スポットの形成が可能であり、これは 78×10^9 すなわち 78Gbit の情報量に相当する。図 3-10 に化合物 11 を用いて近接場光により破線を形成した例を示す。この場合には、書きこみの際にプローブをスキャンしながら、レーザーとファイバースコープ背面の間に機械式シャッターを挿入して、機械式シャッターの駆動を PC で制御することで破線を形成した。図 3-10 (e) に光強度のラインプロファイルを示した。

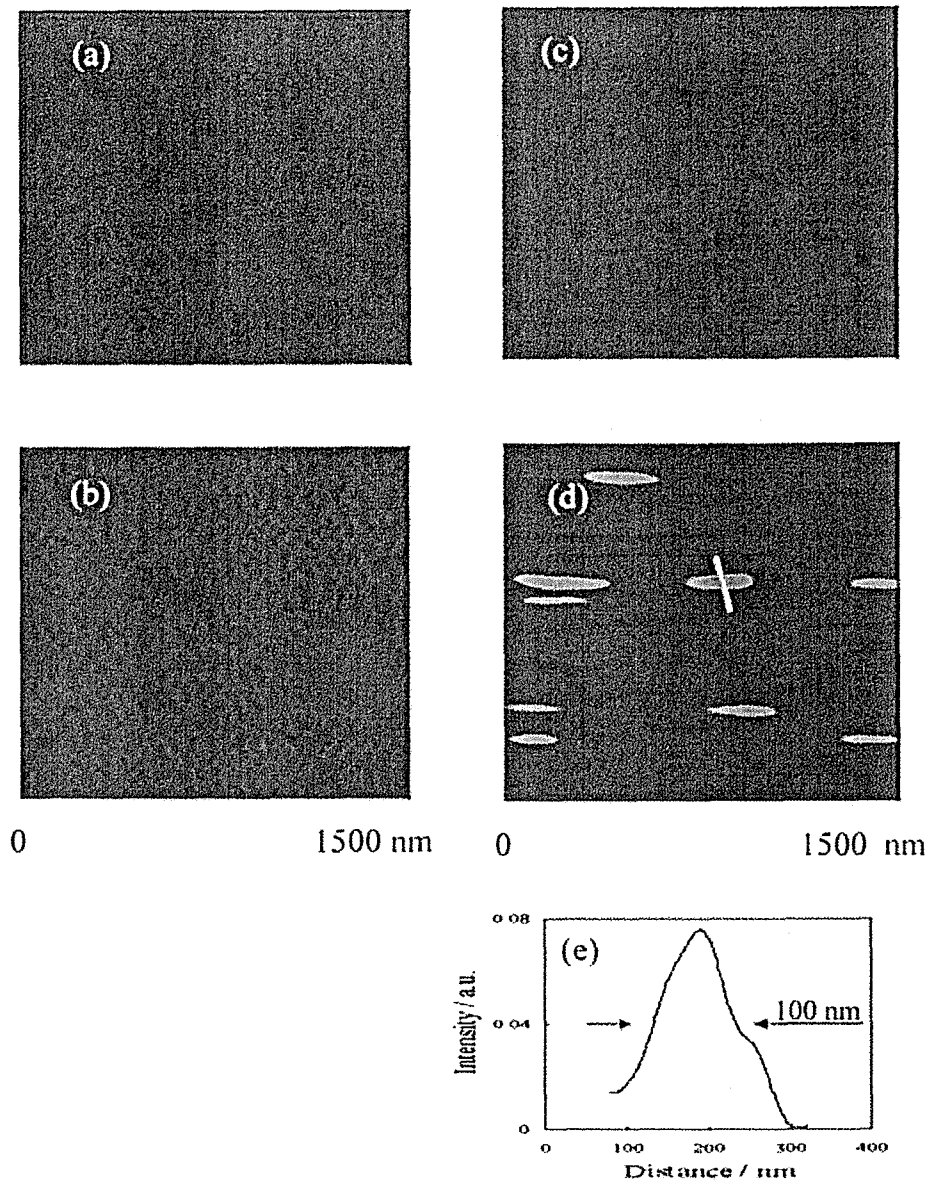


図 3-10 化合物 11 の薄膜の上に近接場光記録による破線の形成実験の結果

図 3-10 の場合にもおよそ 100nm の幅のラインが記録・再生されており、70Gbit/in² 程度の記録密度に相当している。以上の実験では膜厚がおおよそ 100nm 程度であり、今回得られた、面内の分解能は膜厚とほぼ同程度である。また、より厚い膜において類似の実験を行ったところ、定性的には膜厚と同じ程度の光学分解能が得られることがわかった。すなわち、100nm 程度の光学分解能で記録スポットを形成するためには、100nm 程度の膜厚の薄膜を用いることが必要であると考えられる。これは膜内での光の拡散に関係していると考えられる。高分子薄膜にジアリールエテン分子を分散させて類似の実験を試みたが、100nm 程度の薄膜では十分なコントラストを達成することができず、記録・再生に成功しなかった。また、400nm 程度の膜厚のフィルムを用い場合には 100nm 以下の微小スポットを形成することはできなかった。すなわち、記録密度とコントラストはトレード・オフの関係にあり、高分子分散膜で両者を高いレ

ベルで充足することは困難であった。しかし、アモルファスジアリールエテンでは、100nm 程度の膜厚を有する薄膜であっても、十分なコントラストを達成することが可能であり、高い分子密度を有するアモルファスジアリールエテンの利用が本質的に重要であると考えられる。また、より小さいスポットの形成に為には分子密度の増強が限界であるために、それぞれの分子の吸収断面積を高めることが重要である。現状の3倍程度の吸光係数を有するジアリールエテンが開発されれば、10倍程度の高密度化が期待されるとともに、記録・再生の高感度化と高速化に寄与することが期待される。

③-2-2 アモルファスジアリールエテンフィルムにおける屈折率制御

アモルファスジアリールエテンの薄膜における屈折率とその光変調に関してプリズムカップラー法により検討した。プリズムカップラー法では、図 3-11 に示すように、プリズムの底面に試料薄膜を押し当て、プリズム斜面から入射したレーザー光の反射光強度を入射角の関数として検出する。レーザー光が薄膜内を導波モードにより伝播する場合には反射光強度が低下する。入射角 θ に対して、(1) 式が成立するとき導波モードへの

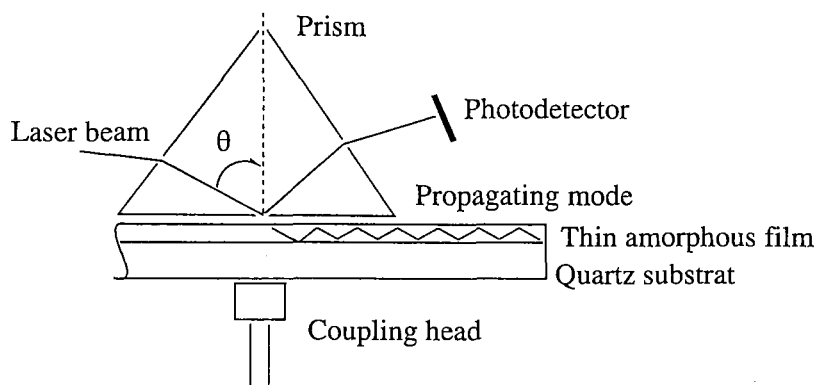


図 3-11 プリズムカップラーの原理図

のカップリングが許容となることから、カップリングの許容入射角を検出することで屈折率を評価する。

$$2khncos\theta - 2\phi_1 - 2\phi_2 = 2m\pi \quad (3-1)$$

ただし、(3-1) 式で ϕ_1 、 ϕ_2 は反射に伴う位相シフト、 m はモード数、 h は膜厚、 n は屈折率、 k は波数である。本研究では、あらかじめ石英基板上に形成した、アモルファスジアリールエテン薄膜について屈折率変化を検討した。測定には、メトリコン社 2010 システムを用い、633nm、817nm、1320nm および 1553nm の波長のレーザーを光源として用いた。

カップリング測定の結果の一例として、化合物 2a の薄膜に関する測定結果を図 3-12 に示す。図 3-12 では 817nm のレーザー光を測定に用いており 10 次のカップリングモードまでが明瞭に観測できる。2010 システムによるシミュレーションを行ったところ、屈折率=1.5513(9)、膜厚=4.75 μ m と求めることが

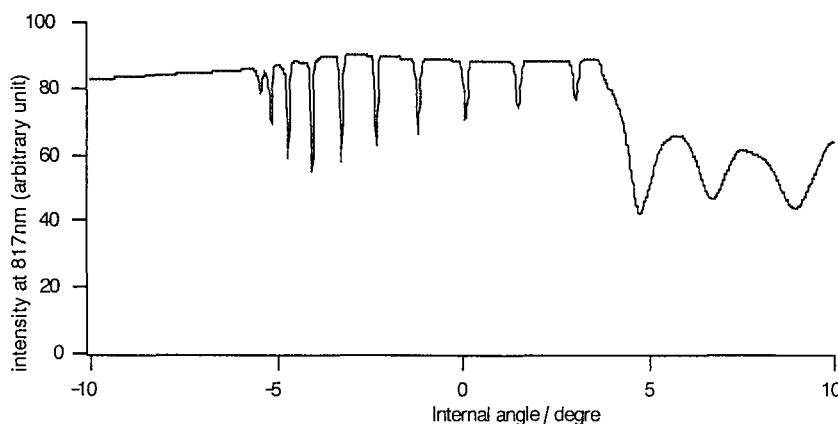


図 3-12 化合物 2 薄膜のプリズムカップラー実験の結果

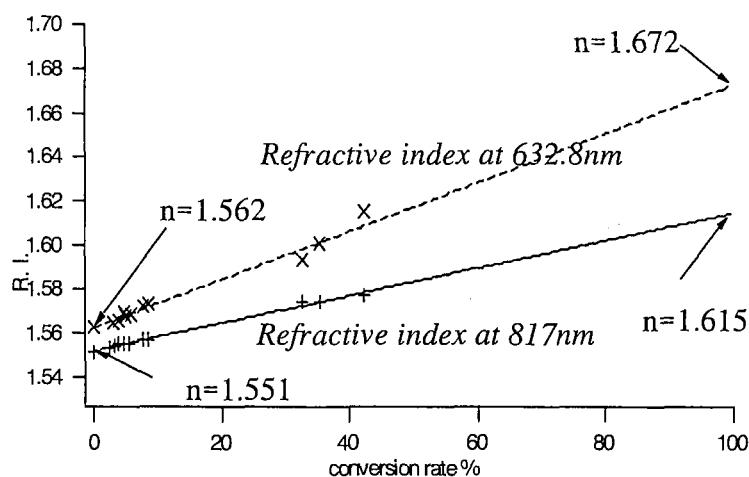


図 3-13 化合物 2 フィルムの屈折率と転換率の関係
(破線 633nm、実線 817nm)

できた。種々の光照射条件を検討することで調整した着色状態のフィルムについて、屈折率をプリズムカップラー法により検討した。さらにそれぞれにおける閉環体 2b の含有率を HPLC により求めた。両者の相関を図 3-13 に示す。2b の含有率と屈折率は線形関係にあることを見出した。通常、溶液などの屈折率は組成に線形であることが知られており、図 3-13 の結果はアモルファスジアリールエテン 2 の薄膜の光学特性において特段の分子間相互作用が介在していないことを示している。表 7 に化合物 2 の屈折率についてまとめる。表 3-7 において、光定常状態 A とは開環体 2a 薄膜に紫外光を照射して到達した光定常状態であり、その閉環体 2b への転換率はおおよそ 9% である。一方、光定常状態 B はあらかじめヘキサン溶液に紫外線を照射して、光定常状態に到達させた溶液をスピコートすることで調整した薄膜であり、その転換率は 43% である。これらの屈折率と図 3-13 の結果から、閉環体が 100% の場合の屈折率を推定して、表 3-7 に示した。表 3-7 に示すように、化合物 2 の 633nm における屈折率は閉環体と開環体では 0.1 以上異なることが示唆された。633nm は閉環体 2b の吸収バンドの長波長のすそにかかっており、光退色反応が進行するが、817nm においては 2a、2b とともに全く光吸収を示さないことから、屈折率の検出はフォトクロミック反応を誘起することはない。817nm の屈折率差は 0.064 程度と推定された。この様な屈折率および屈折率変調の波長依存性は光学吸収バンドの変化に伴う分散効果に起因すると考え Sellmeier 式 (3-2) 式により波長分散曲線を推定した。

表 3-7 化合物 2 フィルムの屈折率

試料	屈折率	
	633nm	817nm
2a	1.5623(9)	1.5513(9)
光定常状態 A	1.5729(0)	1.5570(3)
光定常状態 B	1.6152(6)	1.5770(4)
2b	1.672	1.615

表 3-8 化合物 2 の分散パラメータの推定値

試料	D	n_{∞}
2a	0.38	1.5374
2b	0.18	1.5735

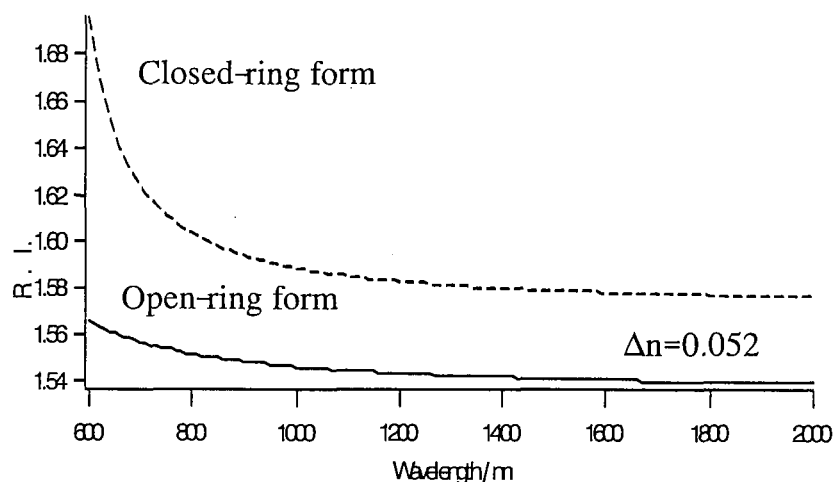


図 3-14 化合物 2a および 2b フィルムの屈折率の推定分散曲線

$$n_{\lambda}^2 = n_{\infty}^2 + D\lambda_0^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (3-2)$$

ここで、 λ は光の波長、 λ_0 は光学吸収の共鳴波長、 n_{λ} は λ における屈折率、 n_{∞} は長波長極限における屈折率である。上記の実験結果では、波長と屈折率に関するデータが 2 点しかないため、(3-2) 式の妥当性は明らかではないが、 D および n_{∞} を推定し結果を表 3-8 に示す。また、これらの値と (3-2) 式から推定される分散曲線を図 3-14 に示す。 D は吸収バンドの吸収断面積に関係付けられるパラメータで、2b が 2a に比較して小さい D 値を示したことは 2b の可視域の最大吸光係数が 2a の紫外域の極大吸光係数よりも小さいことを反映している。

同様の屈折率測定を化合物 8 および 11 についても行った。結果を表 3-9 および表 3-10 に示す。これらの測定結果に関して Sellmeier 式 (2) 式の妥当性を検討する目的で、 n^2 と $\lambda_0^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2)$ の相関

表 3-9 化合物 8 の屈折率変化と波長依存性

波長/ nm	屈折率		屈折率差 Δn
	a	b	
632.8	1.654	—	—
817	1.637	1.717	0.080
1320	1.623	1.687	0.064
1553	1.621	1.684	0.063

表 3-10 化合物 11 の屈折率変化と波長依存性

波長/ nm	屈折率		屈折率差 Δn
	a	b	
632.8	1.631	—	—
817	1.617	1.675	0.058
1320	1.604	1.642	0.038
1553	1.602	1.640	0.038

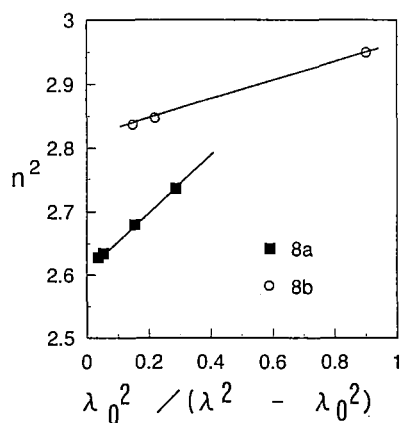


表 3-11 化合物 8 および 11 の屈折率の分散パラメータ

化合物	D	n_{∞}	Δn_{∞}
8a	0.481	1.616	-
8b	0.137	1.678	0.062
11a	0.548	1.597	-
11b	0.149	1.632	0.035

図 3-15 化合物 8a と 8b の Sellmeier プロット

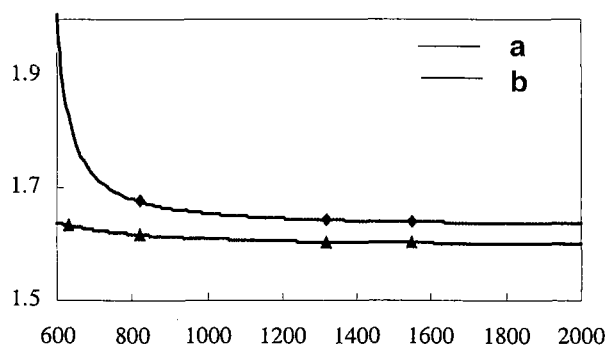


図 3-16 化合物 11a および 11b の屈折率分散

を検討した。一例として化合物 8 に関する結果を図 3-15 に示す。開環体 8a および閉環体 8b のいずれについても、Sellmeier プロットは直線関係になり、(2) 式と良い一致を見せた。この直線の傾きと切片から D 値と n_{∞} を算出した結果を表 3-11 に示す。また、化合物 11 に関して、屈折率の波長依存性の実測値と推定値を図 3-16 に示す。アモルファスジアリールエテンの屈折率は光異性化に伴って大きく変化することが明らかになった。表 3-11 などの結果から、屈折率変化の起源として (1) 可視域の吸収バンドの出現と消失に伴う分散効果、および (2) 分散によらない n_{∞} の変化の 2 種類の機構が寄与していることが明らかになった。これら 2 つの寄与はいずれも閉環体フィルムの屈折率を高

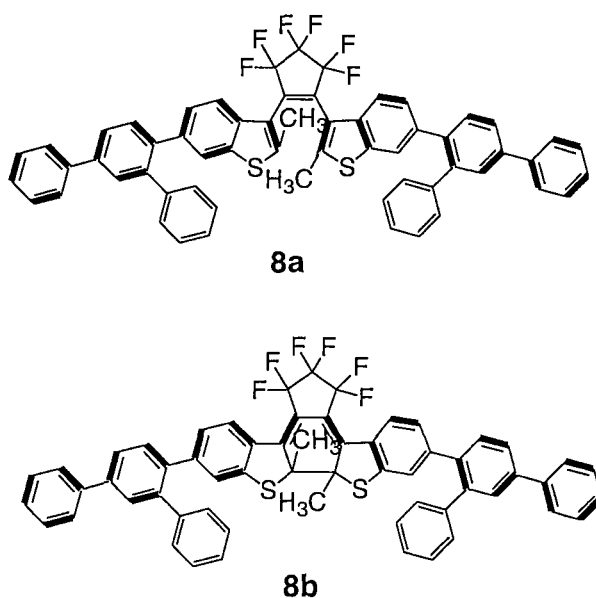


図 3-17 化合物 8a, 8b における π 共役系スイッチングのモデル

めている。 n_{∞} 値は膜の密度や分子構造に固有の本質的な分極能に依存しているものと考えられる。アモルファスジアリールエテンフィルムの膜厚はフォトクロミック反応に伴い有意な変化を示さないことから、密度はほぼ一定と考えられる。分極能はヘテロ原子や π 電子数が増えると増強される。ジアリールエテンの場合には、フォトクロミック反応の前後でヘテロ原子に変化はなく、 π 電子数は閉環体では開環体に比べて少ない。これらのことから n_{∞} の増強の起源は図 3-17 に示すような π 共役系の広がりにより説明される。すなわち閉環体においては、交互 π 共役系は二つのチオフェン環を含む分子全体に広がっているが、開環体においては左右のチオフェン環の 3 位で制限されている。このため、閉環体においてより大きな分極能が発現したのと考えられる。

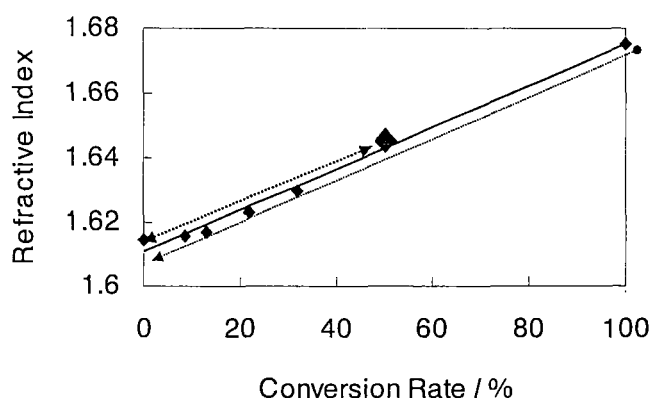


図 3-18 化合物 11 フィルムの屈折率と転換率の相関

表 3-11 の結果から、閉環体と開環体の屈折率差はベンゾチオフェン骨格を有する化合物 8 が優れているが、表 3-5 の結果から化合物 8 は最大転換率が低いため、実際に紫外光と可視光照射により可逆的に変調できる屈折率制御値は化合物 11 の方が大きい。図 3-18 に化合物 11 薄膜により検討した屈折率と転換率の相関を示す。この場合、膜厚が $0.8 \mu\text{m}$ 以下の薄膜により実験を行った。閉環体 11b 薄膜に可視光照射することで屈折率を 1.615 程度まで下げ、さらに紫外光照射を行うことで、屈折率を 1.640 程度まで上げることに成功した。さらに、1.615 と 1.640 の間で屈折率を連続的かつ可逆に制御することに成功した。すなわち、紫外光と可視光の照射による 0.025 の屈折率制御値を実現した。

以上で得られた、光照射による屈折率の可逆変調の大きさは等方性材料における屈折率制御としてはこれまでで最大の値であり、しかも光可逆性とメモリ性が両立している極めて優れた性質である。アモルファスジアリールエテンにおいては光応答分子の密度が極限まで高められていることが、大きな屈折率制御値の起源のひとつである。この様なアモルファスジアリールエテンの性質を利用すれば、たとえばマツハツイエンダー型導波路制御素子の大幅な小型化やメモリ性の付与が可能となるほか、ホログラム記録などの可能性も考えられる。これらの屈折率制御では検出波長が可視域の吸収バンドよりも長波長であり光励起を伴わないことから、繰り返し屈折率検出を行ってもフォトクロミック反応は誘起されない。すなわち、完全な非破壊記録再生が可能であると考えられる。ディスク型記録においても、この様な屈折率変調を直接検出することができれば、非破壊読み出し可能なフォトンモード光記録の実現の可能性を示すことができる。可能性のひとつとして、導波モードを利用した記録再生モードに着目し、新しい非破壊規則再生方法を考案した。詳細は次節にてまとめる。

③-3 フェーズ II のまとめと考察

フェーズ II では、フェーズ I で得られたアモルファスジアリールエテンについて近接場顕微鏡を用いた近接場光記録実験を行った。その結果アモルファスジアリールエテン薄膜上に 100nm 以下のサイズのブライトスポットを記録・再生することに成功した。この実験では、薄膜でも高いコントラストを与え

ることができるアモルファスジアリールエテンの優位性を示すことに成功した。さらにアモルファスジアリールエテンの屈折率を検討し、光励起を誘起しない 817nm の波長において閉環体と開環体に最大 0.08 の屈折率差を見出した。また屈折率の波長依存性を検討した結果、屈折率差の起源として、分子構造変化に伴う本質的な分子分極能の変化と可視域の吸収バンドによる分散効果の両方が寄与していることを明らかにした。紫外光および可視光照射に伴い 0.02 以上の屈折率の可逆制御が可能であることを明らかにした。

③-4 成果の達成度

本チームでは、フェーズⅠにおいて近接場光によるディスク型光記録媒体のためのフォトンモード薄膜光記録材料の開発を行った。その結果、透明で安定なアモルファスジアリールエテンの開発に成功した。熱安定性、光反応性、透明性などの点で実用上の障害を解決することに成功した。さらにフェーズⅡにおいて、アモルファスジアリールエテン薄膜を利用すれば 70Gb/in² 以上の記録密度が可能であることを実証した。また非破壊記録再生に向けて光励起の起こらない近赤外光に対する屈折率を調べ、従来の屈折率制御値の 10 倍以上大きな屈折率制御に成功した。この屈折率制御を原理とする非破壊記録再生方法の検討を九州松下電器チームと検討し、その実証実験を行った。この成果については後述する。

③-5 今後の課題

現時点で、最大の課題と考えられる点は、高感度化である。将来の高密度光記録における書き込み消去時間として 1 ビットあたり 10nsec 以下 (100Mbps) が要求されている点を考慮すると、光学系の改善を考慮しても、光記録材料として現状よりも 1 桁以上は高感度化を実現する必要がある。また、近接場光記録に続く技術課題としては 3 次元光記録の実現であり、これはクリントン前合衆国大統領の演説においても指摘されている。この場合には、多光子励起に対する高感度化が必要であり、そのための多光子フォトクロミック分子材料の開発が課題となる。

③-6 フェーズⅢへの取り組み

上記の仮題については、平成 14 年度当初よりフェーズⅢを前倒しする形で福岡県工業技術センターとの共同研究を実施している。すなわち、フォトニクス関連研究開発事業として「高感度フォトクロミック色素の開発」のタイトルのもとに、「アモルファス光応答材料」の光応答感度の向上をはかり、3 次元光メモリあるいは極端紫外光計測センサーへの応用可能なフォトクロミック色素の開発に取り組んでいる。