有機ホウ素ポリマーの二光子吸収型多層光メモリへの応用[†]

香 取 重 尊* 池之上 卓 己* 平 林 克 彦**
神 原 浩 久** 栗 原 隆*** 藤 田 静 雄****

Application of Organoboron Polymer to Multi Layered Two-Photon Absorption Optical Memory

by

Shigetaka KATORI*, Takumi IKENOUE*, Katsuhiko HIRABAYASHI**, Hirohisa KANBARA**,
Takashi KURIHARA*** and Shizuo FUJITA****

Three dimensional (3D) recording using two-photon absorption (TPA) is one of the most promising candidate for achieving larger capacity on optical memory. We demonstrated application of organoboron polymer introduced different substitution group to 3D optical memory with waveguide structure. The recording power of thiophene type organoboron polymer was lower than that of phenylene type material. Moreover, three dimensional recording and new reading out method which used CCD camera were tried. As a result, the recorded bits were scattered by the refractive index change and observed by the CCD camera as a clear two dimensional image, from which the information of multiple bits was obtained simultaneously. These results promise that the novel organoboron polymers newly synthesized and the new reading method of the recorded bits organoboron polymers are suitable for 3D optical memories.

Key words : Two-photon absorption, Multi layered optical memory, Organoboron polymer, Waveguide structure

1 緒 言

光メモリは CD や DVD に代表され、その取り扱いの簡便さから音楽や映像データの保存に留まらず、幅広く用いられている。近年では記録光源に青色レーザを用いたブルーレイ (BD) など既に実用化され、普及しつつある。従来の光メモリ (主に CD, DVD, BD) は主に記録ピット間の微細化と記録波長の短波長化により大容量化が達成されてきた。近年、情報コンテンツのデータ量の増大化は著しく、この傾向は今後も続くと考えられ、次世代型の光メモリにはさらなる記録容量の増大化を目的とした、様々なアプローチがなされている。^{1)~3)} 二光子吸収型光メモリはその一つとして挙げることができ、BD に代わる次世代型の光メモリとして大きな注目を集めている。^{4)~9)} その理由は記録光の集光点付近でのみ化学変化を生じさせることができるため、(即ち光記録が可能) 記録ピットの微細化による高密度記録と 3 次元マッピングの両方が達成できるからである。しかしながら、効率的に二光子吸収を引き起こし、且つ安定した材料は少なく、実用には至っていないのが現状である。Table 1 は二光子吸収型 3 次元光メモリの実用化に向けて要求されている主な項目に対し、目標とされている値を示したものである。

Table 1 Basic performance of 3 dimensional two-photon absorption optical memories.

Recording bit size	Recording energy	Storage Capacity	Layers
~1 μ m	~50nJ/bit	1TB~	100 ~

二光子吸収型光メモリ材料の候補としていくつかのものが検討されているが、我々は特に有機ホウ素ポリマーに着目している。^{10)~12)} 有機ホウ素ポリマーは分子内に長い π 電子共役系を有し、それに起因して高い非線形性を発現し、さらに光吸収に伴う分子結合断裂により屈折率変化の定着が可能なことから、光メモリ材料として有効な特性を持ち合わせている。

一方、現在普及している光メモリは記録ピットを一点ずつ記録し、読みだす bit by bit 方式による記録・再生法が採用されている。しかしながら、この手法では大容量化と高速再生という矛盾を解決するには限界があり、テラバイトサイズが要求される次世代型の光メモリには新たな記録・再生法が求められている。そこで我々は新たな高速再生手法として CCD カメラによる記録ピットの一括撮像方式を提案してきた。¹³⁾ 本手法では導波路構造

[†] 原稿受理 平成 22 年 1 月 15 日 Received Jan. 15, 2010 ©2010 The Society of Materials Science, Japan

* 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. Electronic Sci. and Eng., Kyoto Univ., Nishikyoku-ku, Kyoto, 615-8510

** NTT フォトニクス研究所 〒243-0198 厚木市森の里若宮, NTT Photonics Laboratories, Morinosato-wakamiya, Atsugi, 243-0198

*** 九州先端科学技術研究所 〒814-0001 福岡市早良区百道浜, Inst. of Systems, Information Tech. and Nanotechnologies, Fukuoka SRP Buildings, Sawara-ku, Fukuoka, 814-0001

**** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂, Photonics and Electronics Sci. and Eng. Center, Kyoto, Univ., Nishikyoku-ku, Kyoto, 615-8520

型の記録媒体を採用し、記録ピットからの再生光の散乱を2次元ビットマップとしてCCDカメラにより撮像する。この方法を用いることで、同一平面内に存在する記録情報を一括で読み取ることができる。

本研究では二光子吸収型光メモリの実現に向けて置換基の異なる2種類の有機ホウ素ポリマーを用いて導波路構造型の記録媒体を作製し、光記録特性を検討するとともに、CCDによる記録ピットの一括撮像を検討した。

2 実 験

2・1 導波路構造型記録媒体の作製

記録材料には π 電子系を増強する目的でチエニル基およびフェニル基を導入した新規有機ホウ素ポリマーを採用した。Fig. 1に2種類の有機ホウ素ポリマーの構造を示す。以下では(a)をチエニレン型、(b)をフェニレン型と呼ぶこととする。記録・再生実験では導波路構造型の単層媒体と3層積層媒体について検討し、3層積層媒体の記録層にはチエニレン型のみを使用した。導波路構造型記録媒体の作製には屈折率の異なる2種類の透明ポリマーを用いて支持基板上(20mm×20mm×1mm)にコア層(6 μ m)とクラッド層(10 μ m)を形成し、さらにコア層に隣接するよう記録層を配置した。また、これらを一組として、その繰り返しにより3層積層媒体を作製した。Fig. 2は3層積層媒体の構造を示したものである。なお記録層はチエニレン型、フェニレン型共にメシチレンを溶媒として、それぞれの単体膜(膜厚は0.16 μ m)をスピコート法により成膜した。また、コア層への再生光の入射を容易にするため、基板端面から8mmの位置に幅500 μ m、深さ450 μ m、記録面に対して45度の角度をつけた切欠き加工を施し、再生光を反射させるためのミラーとした。

Fig. 1 Chemical structure of organoboron polymer
(a) Thiophene type, (b) Phenylene type.

Fig. 2 Schematic structure of three layers waveguide type optical memory.

導波路構造型多層光メモリの再生法として、同一層内に存在する記録ピットを2次元ビットマップとしてCCDカメラにより撮像する手法を採用した。再生はシリンドリカルレンズを用いて線状に成形したビーム(LD、波長660nm、ビーム幅4 μ m、長さ10mm)を45度ミラーに重ね合わせることで、記録位置方向に反射させ、コア層内を導波させた。また、再生光ビームと45度ミラーの平行を保った状態で、記録媒体の固定ステージをスライドさせ、選択したコア層にのみ再生光の導波を行った。本手法により多層媒体においても選択した層からの記録情報のみを読み取ることが可能となる。以後、この手法を一括再生方式と呼ぶこととする。Fig. 3に一括再生方式の概略図を示す。本手法では撮像素子、符号復号技術、信号処理技術の高度化により再生速度の飛躍的向上が期待できる。

2・2 光記録と一括再生方式

光記録は光源としてTi:Al₂O₃レーザ(波長796nm、パルス幅150fs、繰返し1KHz)を使用し、対物レンズを用いてビーム径を約1 μ mに集光して、媒体上部から照射することにより行った。また、単層記録媒体の光記録では対物レンズへの入射直前のレーザのパワーを3.4 μ W、40 μ Wとした。記録媒体への光照射時間はメカニカルシャッターを用いて制御し、単層媒体、3層媒体共に5msecとした。記録位置の決定はビームの集光点からの反射光を共焦点法により検出することにより行った。

3 結果と考察

3・1 有機ホウ素ポリマーを用いた単層記録媒体の記録・再生

フェニレン型およびチエニレン型の有機ホウ素ポリマーを用いた単層記録媒体の導波再生結果をFig. 4に示す。コア層に再生光を導波させることにより、光照射によって屈折率変化が生じた記録ピットからの散乱光が白い輝点として観察された。フェニレン型、チエニレン型共に

Fig. 3 Schematic diagram of read out system for the waveguide type optical memory.

1 μm ピッチで分解された記録ビットが2次元ビットマップ像として確認できた。また、導波再生のために必要な書き込みパワーはチェニレン型では約 17nJ, フェニレン型では約 200nJ であり、置換基の違いによって記録パワーに顕著な差が認められた。この違いはフェニル基とチエニル基の π 電子系の増強効果の差を示し、二光子吸収反応の起こり易さを示唆している。即ち、チエニル基の挿入は、より効果的に有機ホウ素ポリマーの π 電子系の増強をもたらすことが明らかとなった。また、本結果はフェニレン型、チェニレン型共に二光子吸収に起因する光吸収反応に伴う結合断裂の結果、屈折率変化が生じ、光記録が達成されたことを示唆している。

3・2 3層積層媒体の記録・再生

3次元光メモリでは読み出した平面内の記録情報が上下に存在する記録データと干渉することなく正確に再生される必要がある。そこで導波路構造型3層記録媒体において再生光のコア層への導波について検討を行った。Fig. 5は3層積層媒体の各コア層に対して、再生光を導波させた時の媒体端面の観察結果である。図中の白い直線部の幅がコア層の厚さと一致したことから、図はコア層を導波して媒体端面に達した再生光が観察されたものといえる。また、線状に成形した再生光ビームと45度ミラーの平行を保ちつつ、ステージをスライドさせると、クラッド層の厚さ分だけ移動した位置に同様の直線状の輝線が観察された(Fig. 5 (b), (c))。すなわち、再生光ビームの入射位置が隣接する次のコア層へ移動したことが確認された。つまり本手法により多層記録媒体において正確な層選択が可能であることが示された。

また、再生光の入射パワーに対する損失を測定するため45度ミラーの直上部と媒体端面直後にパワーメーターを設置し、集光点より上方に透過した光と媒体端面に達した光のパワーを測定した。その結果、ミラー直上部では入射パワーに対して約26～32%が検出され、媒体端面直後では約32～34%が検出された。再生光は入射パワーに対して約40%程度の損失が生じていることが明らかとなった。主な損失の理由はクラッド層への漏れ光が

Fig. 4 Reproduced images of waveguide type optical memory. (a) Thiophene type (b) Phenylene type.

Fig. 5 Observation of guided wave light at the edge of three-layers waveguide type optical memory.

ほとんど認められないことから、45度ミラー位置での散乱ではないかと考えられる。

Fig. 6は3層媒体において記録光の焦点位置を媒体表面から深さ方向に移動させたときの反射光を検出した結果である。一般的に透過光に対して透明な材料が積層されているとき、光の反射は屈折率差のある位置から生じ、その差が大きいほど強く観察される。Fig. 6の各ピークはコア層、クラッド層、記録層のいずれかの界面から生じたものと考えられる。ここで記録層の膜厚(0.16 μm)はコア層(6 μm)、クラッド層(10 μm)に比べて十分に小さく、さらにコア層との屈折率差が小さいことから、コア層と記録層は一体とみなすことができる。そこで、観察された3つのピーク間距離を測定すると、コア層とクラッド層の和と一致した。したがって、検出された反射光は記録層とクラッド層の界面から生じたものと考えられる。そこで、このピーク位置を目安として、3層記録媒体の光記録を行った。

Fig. 7は各コア層に対して再生光を導波させた時の記録ビットからの散乱光をCCDカメラにより撮像した結果である。再生光を各層のコア層に導波させると、選択した各層から1 μm ピッチで分解された記録パターンが観察された。また、光記録時におけるレーザの照射パワーを変化させたとき、50nJでは表面から第1層目までの再生が可能であり、235nJでは第2層目までの再生が認め

Fig. 6 Confocal signal of three layers waveguide type optical memory.

Fig. 7 Reproduced images of waveguide type three layers optical memory recorded with 650nJ/bit of recording energy (a) 1st layer, (b) 2nd layer, (c) 3rd layer.

られ、第3層目までの全ての層を再生するには650nJの記録パワーが必要であった。

Fig. 8は各層の記録位置を位相差顕微鏡 (Phase microscope, PM) を用いて観察した結果である。1層目から3層目まで各層共に1 μ mピッチに分解された記録ピットが観察された。また、記録スポットのサイズは直径約1 μ mであり、対物レンズにより集光したビームウェストのサイズとほぼ一致していたことから、集光点付近でのみ光記録が達成されていることが確認された。この結果はFig. 6で示した反射ピークが各記録層に対応していることを裏付け、本手法により深さ方向に対して正確に3次元光記録が達成できていることを示している。

4 結 言

次世代型3次元光メモリの実現に向けて、二光子吸収効率の向上を目的としてフェニル基およびチエニル基を導入した、2種類の有機ホウ素ポリマーを用いた積層導波路型記録媒体の光記録とCCDカメラによる一括再生を試みた。

単層媒体の記録実験では、フェニレン型に比べチエニレン型の方が低パワーでの光記録が可能であり、有機ホウ素ポリマーの π 電子系の増強には、フェニル基に比べ、チエニル基の方が大きな効果が得られることが明らかとなった。また、積層導波路構造を有する3層媒体の記録・再生を試みたところ、選択した層への光記録が可能

Fig. 8 Photograph of phase microscope images for the (a) 1st layer, (b) 2nd layer, (c) 3rd layer.

であり、さらに記録媒体に45度ミラー加工を施し、ステージを平衡移動するという簡便な手法で正確にビームの入射位置を変えることができ、選択した層のみを読み出すことに成功した。本研究で得られた知見は二光子吸収型3次元光メモリの実現に資するものである。

本研究成果は、日本電信電話(株)、三菱化学(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、ローム(株)および京都大学の行う包括的産学融合アライアンスおよび、文部科学省の科学技術振興調整費に基づく委託研究で得られた。

実験を遂行するに際して堀口嵩浩氏、山雄健史氏、大森滋和氏、石塚智明氏、岡田真理子氏、長田裕也氏、中條善樹教授、金田昭男氏、川上養一教授の協力を得た。

フィルムサンプルを提供して頂いたリントック(株)に感謝します。

参 考 文 献

- 1) M. Endo, Y. Kurokawa, M. Ueno, T. Tanabe and M. Yamamoto, "Two-Dimensional Modulation Code for Multilayered Waveguide Holographic Memory" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.41, No.3B, pp.1846-1850 (2002).
- 2) T. Imai, T. Kurihara, S. Yagi, Y. Kurokawa, M. Endo and T. Tanabe, "Orthogonal Aperture Multiplexing for Multilayered Waveguide Holographic Read-Only Memories", Applied Optics, Vol.42, No.35, pp.7085-7092 (2003).
- 3) S. Kawata and Y. Kawata, "Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials", Chemical Review, Vol.100, No.5, pp.1777-1788 (2000).

- 4) M. Gu and D. Day, "Use of continuous-wave illumination for two-photon three-dimensional optical bit data storage in a photo bleaching polymer", *Optical Letters*, Vol.24, No.5, pp.288-290 (1999).
- 5) T. Shiono, T. Mihara and Y. Kobayashi, "Design and Fabrication of Thin-Film Diarylethene Recording Layer and Its Reflective Reproduction for Super-Multilayered Optical Memories" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.46, No.6B, pp.3873-3877 (2007).
- 6) T. Shiono, T. Ito and S. Nishino, "Two-Photon Absorption Recording in Photochromic Diarylethenes Using Laser Diode for Three-Dimensional Optical Memory", *Journal of Applied Physics*, Vol.44, No.5B, pp.3559-3563 (2005).
- 7) C. C. Corredor, Z. Huang, K. D. Belfield, A. R. Morales and M. V. Bondar, "Photochromic Polymer Composites for Two-Photon 3D Optical Data Storage", *Chemistry of Materials*, Vol.19, pp.5165-5173 (2007).
- 8) L. D. Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. MendonAa, "Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds", *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Vol.6, No.6, pp.1121-1125 (2005).
- 9) K. Kamada, "Two-Photon Absorption Activities of Sym-metric/Asymmetric Linear Molecular Systems Containing Azo and Diacetylene Moieties as Central pi-Bridge", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, Vol.415, pp.157-167 (2004)
- 10) T. Horiguchi, S. Fujita, T. Yamao, S. Hotta, H. Kanbara, T. Kurihara, H. Nakano, Y. Mori, A. Oosuka, Y. Nagata, H. Chujo, S. Akiyama and S. Maeda, "Two-photon absorption characteristics of novel π -conjugated organic compounds", *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, Vol.106, No.131, pp.33-38 (2006).
- 11) T. Yamao, S. Hotta, T. Horiguchi, S. Fujita, H. Kanbara, T. Kurihara, M. Fujino, Y. Nagata, H. Chujo, S. Akiyama, K. Takeuchi and S. Maeda, "Two-photon absorption characteristics of organoboron materials", *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, Vol.106, No.212, pp.75-79 (2006).
- 12) T. Horiguchi, S. Fujita, T. Yamao, S. Hotta, H. Kanbara, T. Kurihara, M. Fujino, Y. Nagata, H. Chujo, S. Akiyama, K. Takeuchi and S. Maeda, "Photolysis of organoboron polymers by two-photon absorption", *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, Vol.106, No.434, pp.15-19 (2006).
- 13) S. Katori, T. Ishitsuka, M. Okada, S. Fujita, H. Kanbara, K. Hirabayashi, S. Yagi and T. Kurihara, "Application of Organoboron Materials to Multilayered Optical Memory with Waveguide Structure by Two-Photon Absorption", *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, Vol.107, No.196, pp.23-26 (2007).