解 説

色材, 74 [10], 501-505 (2001)

レーザー熱記録用色素材料の動向

長尾 幸徳*

1. はじめに

半導体レーザーは1962年に発振, 1970年に連続室温発振に成功し, その後改良が加えられ高効率小型軽量低価格のものが出現した。とくに780nm型アルミニウムガリウムヒ素 (AlGaAs) 半導体レーザーが安定で信頼性の高い製品として安価に供給されるようになり, これを利用した各種情報記録分野での応用のため近赤外吸収材料が注目され, 光ディスク, レーザープリンター, レーザー読み取りラベル, レーザー製版等の分野での開発がなされた。

光ディスクとしては1979年に業務用レーザーディスク (LD) としてはじめて市販され, 1980年には半導体レーザーによる消去可能な光ディスク (光磁気型) が試作された。このようにこのレーザー新技術が高容量な光ディスクに応用される方向に進んだ結果, 追記型光ディスクの要望が高まり, この目的のための記録材料の研究が開始された。こういった背景の中で, 半導体レーザーに適応する長い波長の近赤外吸収色素が注目され, この領域に吸収を有する色素群が研究されるようになった。このレーザー記録用色素の開発研究は当時の機能性色素という用語の出現とともに始まり, 非常に短期間で実用化まで発展している。そのため, これに関連する色素材料についての解説や成書が多数出ている¹⁻⁶⁾。

1986年, シアニン色素を使用した高密度記録が可能な追記型データファイルディスク (WORM: Write Once Read Many media) が発表され, データの保存用, 医療, 宇宙での画像記録用などとして利用されている。その後1988年, シアニン色素を記録面に採用したCD-R: Compact Disc-Recordable (追記型CD) が開発され, 以後数社で発売が開始された。これらの追記型媒体ではヒートモードで記録される。これに対し書換えが可能な媒体としてフォトンモード記録が可能なフォトクロミック材料も盛んに研究され, さらに高密度記録を目指したものとして何層かの色素膜を重ねた波長多重記録や一層に対して絞こんだ可変レーザーでの書き込みを行うフォトケミカルホールバーニング (PHB: Photochemical Hole Burning) 用材料も研究され, 将来の記録材料として期待されている^{7,8)}。最近CD-Rの伸びは

ちじるしく, 全世界市場の需要が2000年には30億枚近くになる見通しである⁹⁾。一方印刷製版の分野においても近赤外半導体レーザーの光源を用いるサーマルタイプのCTP (Computer To Plate) 版は明室作業が行えるメリットもあり, 普及が進んでいる^{10,11)}。また半導体レーザーのいちじるしい進歩にともないインジウムガリウムアルミニウムリン (InGaAlP) 赤色半導体レーザーが出現し, 1997年には635nm半導体レーザー用にアゾ色素を用いた3.95GBのDVD-R: Digital Video (or Versatile) Disc-Recordable, 1999年には4.7GBのDVD-Rが実用化された。さらに短波長 (400nm) の窒化ガリウム (GaN) 系青色半導体レーザーの出現にともないこれに対応する高密度記録媒体の開発が予想されている¹²⁻¹⁴⁾。

本稿ではこれらに用いられる情報記録材料のなかで近赤外熱吸収記録材料として実用化されているWORMやCD-R用記録材料とこれに続いて登場したDVD-Rや青色半導体レーザー用記録材料の動向について色素材料を中心に紹介する。

2. WORM 用記録材料

WORM ディスクの構造を図-1に示す。またWORM用色素 (ヘプタメチンシアニン色素) の光学特性を図-2に示す⁷⁾。

記録再生は基板を介して行われ, レーザー光は基板上に形成されたグルーブと呼ばれる案内溝にそってトラッキングする。記録層にフォーカスされた情報パターンを含むレーザー光は熱に変換され, そのエネルギーで記録層を変化させ記録する。変化は微弱的な連続光を照射することにより反射率の変化として, もとの情報

図-1 WORM ディスクの構造

〔氏名〕 ながお ゆきのり
〔現職〕 東京理科大学理工学部助教授
理学博士
〔趣味〕 自然観察
〔経歴〕 1967年, 広島大学大学院修士課程
修了, 同年東京理科大学理工学部助
手, 1983年講師, 1993年助教授,
1988年カリフォルニア大学ロサン
ゼルス校客員研究員。

平成13.3.29 受理
Progress in Heat Recording Color Materials for Laser
Yukinori NAGAO

* 東京理科大学理工学部工業化学科
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

図-2 ヘプタメチンシアニン色素の光学特性

ヘプタメチンシアニン色素

$$\lambda_{\text{max}} = 752 \text{ nm} \quad (\log \epsilon = 5.40)$$

ナフタロシアニン色素

$$\lambda_{\text{max}} = 772 \text{ nm}$$

Scheme 1

が再生される。WORMの記録メカニズムは穴開け型で記録膜に穴が開いて記録され、図-2のように記録再生波長(780, 830 nm)近傍に色素膜吸収スペクトルピークを合わせる設計となり、色素と基板との界面反射が主となり、記録により色素層が消失することで高い変調度が期待できる。

WORM用色素としてはつぎに示すように近赤外に吸収ピークをもつヘプタメチンシアニン色素やインドアニリン金属キレート色素が実用化され、ナフタロシアニン色素も脚光を浴びた。このWORMは標準化されていなかったため専用のシステムでしか記録再生できず、大量に普及するまでにはいたらなかったが、追記型光ディスクの基本技術を確立した意味は大きい。

インドアニリンキレート色素

$$\lambda_{\text{max}} = 776 \text{ nm} \quad (\log \epsilon = 5.16)$$

Scheme 2

図-3 CD-R ディスクの構造

図-4 ペンタメチンシアニン色素の光学特性

3. CD-R 用記録材料

CD-R ディスクの構造を図-3、CD-R 用色素(ペンタメチンシアニン色素)の光学特性を図-4に示す。図-3におけるCD-Rの構成は基板にはポリカーボネート、記録層には有機色素、反射膜には金属(金または銀)を用いており、これらと保護層からなる多層構造で、通常のCDの構造に有機色素が加わった構成となっている。このCD-RはWORMと同じ用途だが記録したものは専用の再生装置は不要でCDプレーヤーやCD-ROM機能付パソコンなどで再生可能である。

記録のメカニズムは、色素層が半導体レーザー光を吸収し、熱エネルギーに変換して融解し、それにとまって密着しているポリカーボネート基板も熱せられ、基板はガラス転移温度に達し軟化する。さらに色素材料の分解も起こり分解物の拡散により界面に圧力が加わる。その結果基板との界面が変形し、ピットを形成する。このピット部はCDと同じく光の位相差で反射率が下がり、記録の読み取りは反射光の差で判別することができる。記録する時の半導体レーザーのパワーは6~7 mW(波長: 780 nm),

シアニン色素

フタロシアニン色素

含金属アゾ色素

$$\lambda_{\max} (\text{CHCl}_3) 683 \text{ nm} \quad (\epsilon = 13.0 \times 10^4)$$

Scheme 4

再生する時のパワーは1mW以下で行う。図-4に示すように記録再生波長を色素膜の吸収スペクトルの長波長吸収端に合わせ、高屈折率と低吸収係数条件を両立させ高反射率を得ている。

CD-Rにはつぎのように近赤外に長波長吸収端をもつ、シアニン色素のほかフタロシアニン色素およびアゾ色素¹⁵⁾が用いられる。CD-R用近赤外域吸収のシアニン色素はメチン鎖が長く、外因により分解を受けやすくなるという性質をもっている。そのため一重項酸素クエンチャーという光退色防止剤を添加して、色素の安定化を行うことにより、光ディスクの実用化が実現している。さらにシアニン色素がイオン性の色素であることに注目し、Scheme 3に示すような一重項酸素クエンチャーと塩形成させた色素も開発されている。

光退色防止剤

Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 誘導体

色素の光反応

防止反応

Scheme 5

図-5 DVD-R ディスクの構造

最近一重項酸素クエンチャーでない光退色防止剤として、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 誘導体を用いる光堅牢化技術も開発されている^{16,17)}。この作用はつぎに示す色素の光退色反応における色素の一重項励起状態 (${}^1\text{Dye}^*$) から三重項励起状態 (${}^3\text{Dye}^*$) への変化を TCNQ との反応で阻止するためである。

CD-R はコンピュータの普及にともない、マルチメディアの一環として需要が拡大してきたが、一方他の大容量記録媒体である MO (光磁気ディスク)、PD (相変化型光ディスク) や DVD-R の出現もあり、今後 CD-R がこれらとどのように共存してゆくか注目される。

4. DVD-R 用記録材料

DVD-R ディスクの構造を図-5に示す。0.6mm 厚のポリカーボネート基板に色素の記録膜をスピコート塗布し、この上に金属反射膜をスパッタリング法で成膜、保護コーティングしたものを2枚貼り合わせた構造となっている。記録膜には、使用するレーザー波長 635nm に吸収、反射特性をもつ有機色素を採用している。DVD-R 用色素は吸収のピークを 550~600nm にしており、色素層は赤色や紫色に見え、含金属アゾ色素やシアニン系色素あるいはクエンチャーを加えたシアニン色素が発表されている^{13,18,19)}。良好な記録ピットを与えるには色素の熱特性が重要で

アゾ色素

Scheme 6

シアニン色素

吸収ピーク 567 nm

Scheme 7

図-6 含金属アゾ色素の吸収スペクトル

ある²⁰⁾。図-6の吸収をもつ色素ABCの熱特性を図-7に示す。またこれらの色素を使用したときの記録像のAFM像を図-8に示す。図-8において(a)は色素C、(b)は色素Aを示し、各2Xは記録スピードが7.0 m/sを示し、各1Xはその半分であることを示している。図-7において色素Cは急激に熱分解しており、図-8よりこの色素が最も鮮明な記録ピットを与えていることがわかる。

DVDとしてはAgInSbTeなどの相変化型の記録媒体が各種規格で普及競争している。DVD-Rはまだ始まったばかりであるが、DVDは動画や音声など巨大なデータを記録することができ、映像からコンピューター分野まで使えるGバイトクラスの次世

図-7 含金属アゾ色素のTG曲線

図-8 記録後PC基板表面のAFM 3-D像
Recording speed (2X): 7.0 m/s,
Recording power: 11.4 mW

クマリン化合物

図-9 クマリン化合物の吸収スペクトル

代データ記録媒体として今後の発展が期待される。

5. 青色半導体レーザー用記録材料

青色半導体レーザーは実用化され始め、すでに試作品は提供されており、光ディスクシステムへの適用が期待され、これに対応した色素も発表されている。レーザーの短波長化で高密度記録が

実現でき、青色レーザーでは 20 GB の高密度記録媒体の実現が期待される。図-9 にクマリン化合物の吸収スペクトルを示す²¹⁾。青色半導体レーザー用色素としては、このほかにテトラシアノ-p-キノジメタンの金属錯体²²⁾、ピラゾールアゾ色素²³⁾、ベンゾビスオキサゾール色素²⁴⁾なども発表されている。また AgIn-SbTe などの相変化型記録媒体²⁵⁾も発表されており、近い将来これらを使用した高密度記録媒体が実現すると思われる。

6. おわりに

レーザーを用いる光ディスクで現在実用化され一般に普及しているのは相変化型、磁気変化型、および形状変化型のものである。いずれも記録形成が記録層の単純な熱吸収によるものである。上述したように色素材料は熱吸収によるピットや泡形成などの形状変化型の記録層に用いられ、この場合記録層の製造法が簡単なため安価となり広く普及する可能性がある。

色素材料が近赤外レーザー熱吸収記録材料として用いられた WORM は一般には普及しなかったが記録媒体の基本技術が確立され、その技術を生かして出現した CD-R により記録媒体として発展し広く一般に普及した。さらに半導体レーザーの発展により、色素を赤色レーザー熱吸収記録材料として用いる DVD-R の出現で 4.7 GB のメモリーが実現した。今後青色レーザーの発展と普及にともない、近い将来のさらに高密度記録媒体実現への期待が高まっている。

文 献

- 1) 安倍通治：“光ディスク用有機記録材料，有機エレクトロニクス材料シリーズ 23”，p. 87，ぶんしん出版 (1989)。

- 2) 速水正明：化学と工業，**45**[6]，1075 (1992)。
- 3) 松岡賢：色材，**66**[8]，487 (1993)。
- 4) 新海正博：近畿化学協会，機能性色素部会資料 No. 32，p. 5 (1996)。
- 5) 日本感光色素研究所編：感光色素，p. 102，産業図書 (1997)。
- 6) 長尾幸徳：色材，**73**[2]，67 (2000)。
- 7) 時田澄男監修：“エレクトロニクス関連色素”，p. 26，232，シーエムシー (1998)。
- 8) 詫摩啓輔，藤井志朗：“わかりやすい機能性色素材料”，p. 70，工業調査会 (1999)。
- 9) 日経新聞，1999 年 12 月 3 日号 1 面。
- 10) 高橋源昭：近畿化学協会，機能性色素部会資料 No. 40，p. 12 (1998)。
- 11) 富安寛：日本化学会講演“半導体レーザーの新展開”資料，p. 16 (2000)。
- 12) 近畿化学協会：化学の未来へ，p. 141，化学同人 (1999)。
- 13) 前田修一：近畿化学協会，機能性色素部会資料 No. 45，p. 1 (1999)。
- 14) 長尾幸徳：日本印刷学会，P & I 技術分科会第 2 回シンポジウム資料，p. 14 (2000)。
- 15) 特開 2000-52656。
- 16) 森嶋慎一：日本化学会第 76 春季年会講演予稿集 I，p. 431 (1999)。
- 17) K. Wariishi, Y. Inagaki, M. Shibata, T. Ishida : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1634 (1999)。
- 18) 特開 2000-62321。
- 19) 特開 1999-353710。
- 20) Y. Suzuki, Y. Okamoto, Y. Kurose, S. Maeda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1669 (1999)。
- 21) 特開 2000-43423。
- 22) CN 1178794。
- 23) 特開 1999-334205。
- 24) 特開 2000-158818。
- 25) M. Shinotsuka, N. Onagi, M. Harigaya : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 976 (2000)。