

# 多層ディスク用2光子増感型光記録材料の開発

秋葉 雅温\*, 高橋 依里\*, 滝沢 裕雄\*,  
佐々木 俊央\*\*, 望月 英宏\*\*, 見上 竜雄\*\*, 北原 淑行\*\*

## Two-photon Sensitized Recording Materials for Multi-layer Optical Disk.

Masaharu AKIBA\*, Eri GOTO-TAKAHASHI\*, Hiroo TAKIZAWA\*,  
Toshio SASAKI\*\*, Hidehiro MOCHIZUKI\*\*, Tatsuo MIKAMI\*\*, and Toshiyuki KITAHARA\*\*

### Abstract

Two types of novel two-photon sensitized recording material writable at 405 nm and 522nm were developed. The fluorescent dye generation type (F-type) material consists of at least two-photon absorption dye (TPAD) and fluorescent dye precursor (FDP), which is non-fluorescent before two-photon recording and fluorescent after two-photon recording due to fluorescent dye generation. The fluorescence quench type (Q-type) material, on the other hand, consists of at least TPAD, fluorescent dye (FD) and fluorescent quencher precursor (QP), which is fluorescent before two-photon recording and the fluorescence intensity is reduced after two-photon recording at the recorded spot due to fluorescent quencher generation. Both types of material showed quadratic dependency on recording light intensity. A twenty-layer two-photon recording media was fabricated with the fluorescence quench-type material, and two-photon recording and one-photon fluorescent signal readout was successfully conducted.

### 1. はじめに

光ディスクへのさらなる大容量化の要求と、記録データの保持に必要な電力消費量低減への要請を満たす次世代光記録媒体としてディスク内部に3次元に情報を記録する体積記録ディスクが注目されており、近年、非線形空隙形成材料<sup>1)</sup>、線形吸収によるヒートモード材料<sup>2)</sup>や2光子吸収記録材料<sup>3)</sup>などが提案されている。

2光子吸収記録は3次の非線形光学効果の一つである同時2光子吸収を利用するもので、記録材料の線形吸収が存在しない長波長の光を用いることができるために媒体内部まで記録光を減衰することなく到達させることができ、また焦点付近の光強度の強い領域でのみ吸収が起こるため、基本的には奥行き方向の焦点位置を制御するだけで3次元記録が可能であることから、体積記録には特に適した方式であるといえる。

2光子吸収を利用した記録材料には、2光子吸収を効

率よく行なう機能と、その後に吸収や蛍光など所望の物性を変化させる機能とが必要であるが、最初に報告されたスピロピラン誘導体<sup>4)</sup>が両機能を一分子で担うフォトクロミック材料であったこともあり、2光子吸収記録材料として種々のフォトクロミック材料が用いられてきた。一般にフォトクロミック材料の2光子吸収断面積はきわめて小さく、またフォトクロミック性を維持したまま2光子吸収断面積を大幅に向上させることはきわめてむずかしいため、フォトクロミック材料を用いた2光子吸収記録は現実的ではなかった。われわれは、両機能をそれぞれ異なる化合物に分離してそれぞれの機能に特化した化合物を用いることで、2光子吸収断面積の大きな化合物と所望の物性変化を起こす化合物とを組合せて高効率な2光子吸収記録材料が構築できると考え、機能分離型の2光子増感記録材料を開発してきた<sup>5)</sup>。

本論文では、実用化を目指すうえで必要となる記録密度（記録層一層あたりの記録容量がBlu-ray Disk ; BD

本誌投稿論文（受理2011年1月17日）

\*富士フイルム（株）R&D統括本部

有機合成化学研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

\*Synthetic Organic Chemistry Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8577, Japan

\*\*富士フイルム（株）R&D統括本部

記録メディア研究所

〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

\*\*Recording Media Research & Development Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

同等の25GB) 実現の可能性を示すとともに、20層多層媒体への2光子3次元記録を実証したのでその詳細を報告する。

## 2. 記録再生評価系

2光子吸収記録材料の性能評価に先立ち、Fig. 1に示した2光子記録再生評価系を構築した。522nmでの2光子記録には、当社が新たに開発した超小型フェムト秒パルスレーザー F-1A<sup>6)</sup> (パルス幅490fs, 繰返し周波数3GHz, 最大ピークパワー50W), 405nmでの2光子記録にはTi:Sapphireレーザー (Spectra-Physics社製, パルス幅200fs, 繰返し周波数8MHz, 最大ピークパワー200W) をそれぞれ用いたが、本論分では主に当社レーザーを用いた際の記録再生結果について報告する。2光子記録により形成された記録ピットの再生には633nmのHe-Neレーザーまたは405nmの半導体レーザーを用いた。

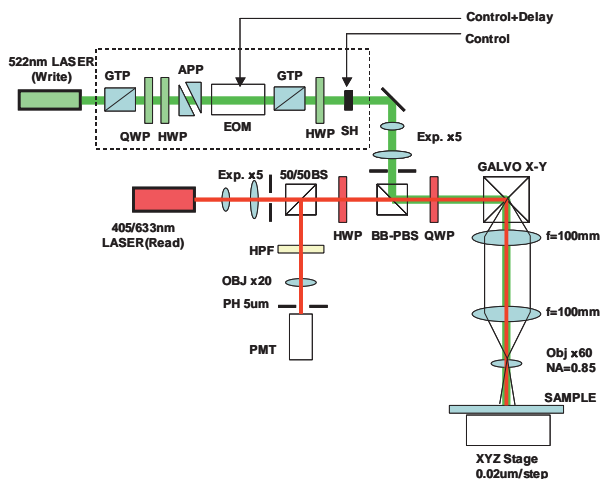


Fig. 1 The optical setup for two-photon absorption recording and one-photon fluorescence readout.

## 3. 2光子吸収記録材料の構築

### 3.1 材料設計指針

高感度2光子吸収記録材料の構築にあたっては、設計指針に2光子増感という考え方をを用いた。2光子増感とは、2光子吸収化合物と、所望の物性変化を引き起す化合物(変調材料)とを組合せた機能分離型材料で、2光子吸収断面積の大きな化合物を用いることで高感度を、所望の物性変化に対応した変調材料を用いることで、必要なシグナル形態に柔軟に適應できる、優れた材料設計指針である。本論文では、2光子記録部で蛍光色素が生成して蛍光強度が増大する蛍光色素発色型材料と、2光

子記録部で蛍光消光剤が生成して蛍光強度が減少する蛍光消光型材料について報告する。

### 3.2 蛍光色素発色型材料

蛍光色素発色型材料は、2光子吸収色素(TPAD)と蛍光色素前駆体(FDP)から構成される。Fig. 2に示したように、未記録部で本記録材料は400nmよりも長波長領域には線形吸収が存在しない無蛍光性の材料である。2光子記録光として405nmまたは522nmのパルスレーザーを本記録材料に照射すると、記録光照射部で2光子吸収が起こってTPADの励起状態が生成する。励起状態のTPADは共存するFDPとの間で光誘起電子移動反応を誘起してFDPのラジカルカチオンを生成、さらに酸化反応が後続して650nm付近に吸収極大を有する蛍光色素(FD)を生成する。記録シグナルの再生には、生成したFDの吸収帯に含まれる633nmのHe-NeレーザーでFDを励起し、得られる蛍光を検出する。

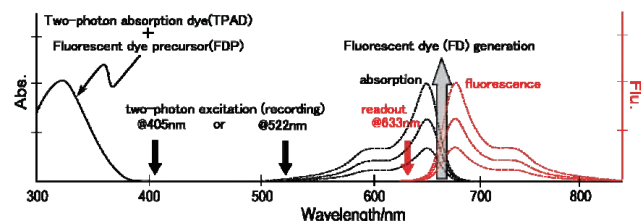


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectral change of the F-type material upon two-photon recording.

Fig. 3には、蛍光色素発色型記録材料をスピンコートした単層記録膜に2光子記録を行なって記録マークを形成した後、633nmのHe-NeレーザーのCW光を平均パワー0.3-0.5 mWで照射して信号再生を行なった際に得られたシグナルのようすを示した。

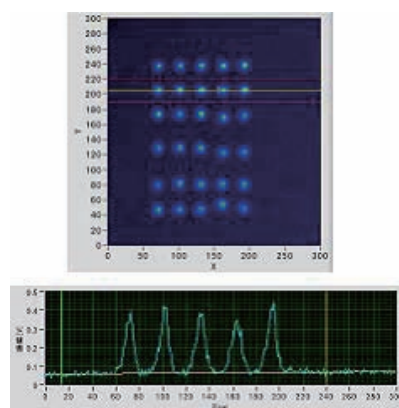


Fig. 3 Two-photon recorded pits (top) and signals from the two-photon recorded pits on the monolayer media (bottom). These signals are recorded via two-photon absorption at 522 nm and read by one-photon excitation at 633 nm.

本記録材料では、記録光照射部分に蛍光色素が生成するため、無蛍光のバックグラウンドに蛍光性のシグナルが発現するLwo-to-High記録となる。

### 3.3 蛍光消光型材料

2光子の回折限界は1光子の回折限界の $1/\sqrt{2}$ 倍であるから、522nm (= 373nm相当)の記録光を用いれば405nmの記録光を1光子で用いるBD並みの記録密度が期待できる。一方で、上記の蛍光色素発色型記録材料では発生する蛍光色素の吸収に依存して633nmで信号再生を行なう必要があるために、信号再生部分でBD並みの記録密度実現を困難にしていた。そこで、短波長での信号再生を可能とすることでの記録密度向上をめざし、405nmで信号再生できる蛍光消光型材料を構築した。

蛍光消光型材料は、2光子吸収色素 (TPAD)、蛍光消光剤前駆体 (QP) および蛍光色素 (FD) の3成分より構成されるが、TPADおよびQPは蛍光色素発色型材料のTPADおよびFPDと同一の化合物を用いた。FDは再生波長の405nmにあらかじめ吸収を有し、強い蛍光を発する蛍光色素で、記録光照射によって発生する蛍光消光剤 (Q) により蛍光が消光される (Fig. 4)。

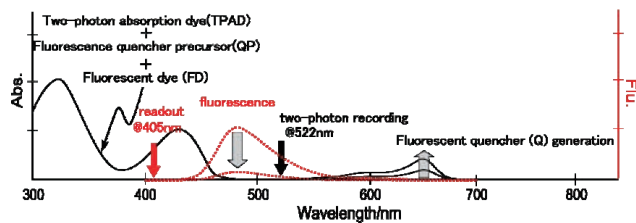


Fig. 4 Absorption and fluorescence spectral change of the Q-type material upon two-photon recording.

Fig. 5には、蛍光消光記録材料をスピンコートした単層記録膜に2光子記録を行なって記録マークを形成した後、405nmの半導体レーザーのCW光を照射して信号再生を行なった際に得られたシグナルのようすを示した。

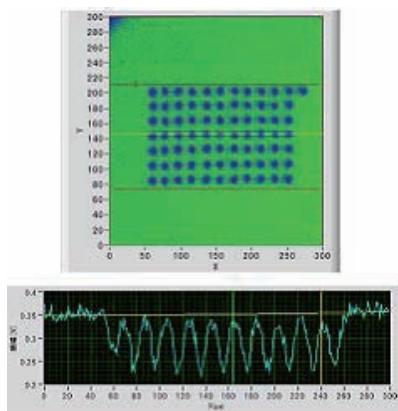


Fig. 5 Two-photon recorded pits (top) and signals from the monolayer recording media (bottom). These signals are recorded by two-photon absorption at 522 nm and read by one-photon excitation at 405 nm.

本記録材料では、記録光照射部分に蛍光消光剤が生成してももとの蛍光を消光するため、明るい蛍光のバックグラウンドに蛍光強度の落ちた暗いシグナルが発現するHigh-to-Low記録となる。

本結果は、405nmでの記録再生を行なうBDと実質的に同程度の短波長で記録再生が可能であることを示したものであるから、BD同等の記録密度で2光子記録および1光子再生が可能であることを強く示唆するものである。

### 3.4 2光子記録特性

Fig. 6には、記録光強度に対するシグナル強度 (蛍光色素発色型材料) および変調度 (蛍光消光型材料) の関係を示した。どちらの記録材料に対しても2光子記録波長は522nm、再生波長は蛍光色素発色型材料が633nm、蛍光消光型材料は405nmである。

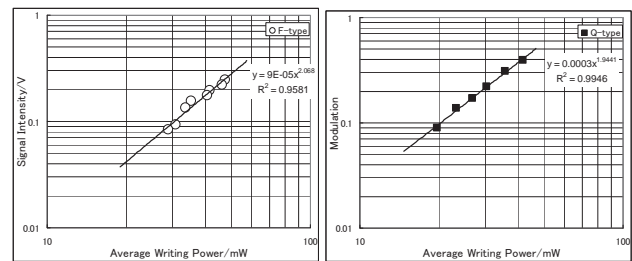


Fig. 6 Relationship between average writing power vs. signal intensity for the F-type material (left) or modulation for the Q-type material (right). The signals were recorded 522 nm of pulsed laser with 50  $\mu$ s of exposure time. Recorded signals were read at 633 nm for the F-type material and 405 nm for the Q-type material.

Fig. 6に示した結果から明らかなように、記録におけるシグナル強度または変調度は記録光強度の二乗に比例しており、記録ピットの形成が同時2光子吸収によるものであることが確かめられた。

### 3.5 20層記録の実証

2光子吸収による3次元記録が可能であることを確かめるため、蛍光消光型材料を用いて20層の記録層からなる多層媒体を作製し、各層への2光子記録と1光子再生を行なった。作製した記録媒体は、1  $\mu$ mの記録層を10  $\mu$ mの中間層で挟んだ構造を有する。Fig. 7には得られた多層記録の結果を示した。アルファベットの周囲の暗い部分が2光子記録により形成された記録マークである。層の特定を容易にするために、各層にそれぞれ異なるアルファベットが未記録部として残るように記録光照射位置を設定した。

Fig. 7より明らかなように、隣接した記録層に記録されたシグナルの漏れこみ（層間クロストーク）は実質的に観測されず、きわめて明瞭で分離のよいシグナルが20層の記録層各層から観測された。

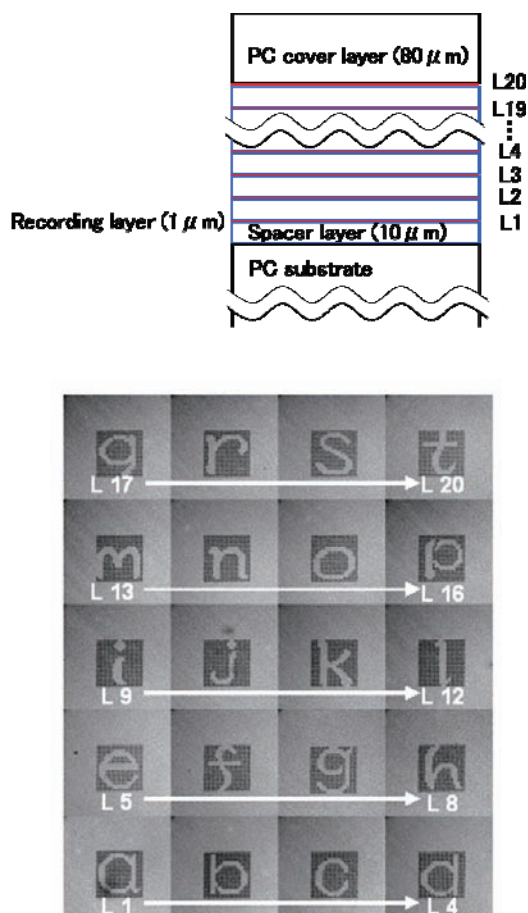


Fig. 7 The structure of the fabricated twenty-layer two-photon recording media (left) and the two-photon recorded signals in each layer (right).

#### 4. おわりに

機能分離型2光子増感記録材料とのコンセプトの下、原理的にBD同等の記録密度が実現可能な2光子吸収記録材料を構築した。これらの記録材料は、記録光強度に対する明確な二乗特性を示し、記録反応が同時2光子吸収により進行することを確認した。加えて、蛍光消光型材料を用いた20層記録媒体への3次元記録では、隣接する記録層間のクロストークが無い良好な3次元記録特性を実証した。

今後は実用化に向けてさらなる感度アップと記録特性の向上に取り組む予定である。

#### 参考文献

- 1) Kobayashi, S.; Saito, K.; Iwamura, T.; Horigome, T.; Yamatsu, H.; Oyamada, M.; Hayashi, K.; Ueda, D.; Tanabe, N.; Miyamoto, H. Tech. Digest of ISOM'09, Th-I-01 (2009).
- 2) a) Kikukawa, T.; Inoue, M.; Mishima, K.; Ushida, T. Tech. Digest of ISOM'09, Th-PO-01 (2009).  
b) Suzuki, Y.; Toshimitsu, E.; Kobayashi, T.; Ito, M.; Maruta, T.; Kawata, Y. Tech. Digest of ISOM'09, Tu-PP-09 (2009).
- 3) 秋葉雅温. “第5章 2. 2光子吸収記録材料”. 次世代光メモリとシステム技術. (沖野芳弘監修). シーエムシー出版社, 2009.
- 4) Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. Science, **245**, 843-845 (1989).
- 5) Akiba, M.; Takizawa, H.; Inagaki, Y. Tech. Digest of ISOM'07, Mo-B-01 (2007).
- 6) Yamazoe, S.; Katou, M.; Kasamatsu, T. Proc. SPIE, **7813**, 718334-1-718334-10 (2009).