Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-07

Fabrication and Characterization of Novel Photomemory and Photoswitching System Using Functional Photochromic Compounds

木梨，憲司

(Degree)
博士（理学）

(Date of Degree)
2008-03-25

(Date of Publication)
2009-07-28

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲4192

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004192

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

氏　　名	木梨　憲司
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学　位　記　番　号	博い第 388 号
学位授与の　要　件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の　日　付	平成 20 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

Fabrication and Characterization of Novel Photomemory and Photoswitching System Using Functional Photochromic Compounds（機能性フォトクロミック化合物を用いた新規光メモリ・スイッチングシステムの創製と評価）

審　査　委　員

主　査	教　授	上田　裕清
	教　授	森　　敦紀
	教　授	西山　　覚
	准教授	石田　謙司

現在の記録材料は光と磁気の２種類の記録方式で利用されており、いずれもレーザー光を用いた記録方式である。無機材料と有機材料では、共にそのレーザー光の熱による書き込み（ヒートモード記録）が用いられており、その中で無機材料は、発生したレーザー光の熱に耐える事ができる。また安定に繰り返し利用が可能である。しかし、高コストで記録媒体中において熱の伝播が起きてしまい、記録サイズが大きくなってしまう欠点があり、膨大な記録を書き込むことは物理的に困難であると考えられる。したがって現在用いられているヒートモード記録による記録容量には限界があると考えられる。しかし、有機材料には、無機材料と同様に記録容量に限界はあるが、低コストであるため追記型の記録媒体に用いることが可能である。代表的な追記型の有機材料としてはフタロシアニン、シアニン、アゾベンゼンなどが挙げられる。現在、さらに記録容量を向上させるためヒートモード記録に代わり、光によるフォトンモード記録に注目が集められている。フォトンモード記録は、記録の高速性、高密度記録の可能性をも持ち、次世代の光記録方式としての重要性が増すと考えられている。しかし、その実用化は難しく、今現在その記録容量を確保するため、異なる吸収スペクトルを有する色素を多重に積層したマルチレーヤー・マルチレコード方式により、その記録容量を確保するに留まっている。しかし、この方式ではレーザー光の焦点が不正確になってしまうという欠点と、波長の異なるレーザー光を複数用いなければならず実用化には適さない。

フォトクロミック化合物は、紫外光照射によって分子構造を光異性化させ、異なる状態になり、可視光照射または熱によって元の状態に戻る。この状態変化をデジタル情報の「０」、「１」とすればメモリーに応用することが可能であると考えられる。実際に記録媒体として実用化するには、次のような条件を満たすことが要求される。[１]記録の熱安定性、[２]繰り返し耐久性、[３]半導体レーザー感受性、[４]非破壊読み出し機能、[５]高感度性、[６]高速応答性、[７]高分子との相溶性である。[１]−[７]のうち[２]−[７] は、材料や測定法の工夫により解決されているが、[１]に関しては一部の材料で解決されている以外、ほとんどのフォトクロミック化合物が有する欠点である。さらに記録と消去を行うために光源を２種類必要（紫外光と可視光）とし、機械の搭載面積を必要としてしまう。また、記録容量を確保するため、異なる吸収スペクトルを有する色素を多重に積層しなければならない。この方式では二層目からレーザー光の焦点が不正確になってしまうという欠点と、照射波長の異なるレーザー光を複数用いなければならない。

本研究では、これらの問題点を解決し、更なる記録容量の向上を実現するため、光によって分子物性を変化されることが可能なフォトクロミック化合物に注目し検討を行った。

本論文では、全３章から構成されており、以下に示す３つの問題点の検討を各章とした：（第１章）記録の熱安定性の向上、（第２章）２種類の光源の必要性を無くす、（第３章）積層の必要性を無くす、を個々に解決することを試みた。

第１章、ほとんどのフォトクロミック化合物は、熱によって戻る現象がある。その熱安定化に関する知見は、多く報告されているが、ほとんどの研究は、分子構造と分散させるマトリックスの相互作用は無視している。本研究では、分子構造と、マトリックスであるシリカとの分子間相互作用を利用することによって、従来の有機溶媒や高分子中の熱安定性に比べ、約１０、０００倍までの安定化に成功した。また、この安定化がどのようなメカニズムで起きているかの詳細を検討したところ、分子とマトリックスが水素結合をしているためであった。

第２章、フォトクロミック化合物は、基本的に記録と消去を行うために光源を２種類必要（紫外光と可視光）とするが、この事実は応用まで展開した場合に大きな欠点となる。そこで、本研究では、フォトクロミック化合物

ジアリールエテン、蛍光色素にビスアゾメチンを採用し、ガラス基板を中心にして上側にフォトクロミック化合物を製膜し、下側に蛍光色素を製膜し、三層のサンドイッチ構造を作製することによって、上側（フォトクロミック側）からの紫外光照射で記録し、下側（蛍光色素側）から紫外光照射を行い、蛍光色素からの発光が、ガラス基板を通過し、記録されたフォトクロミック化合物の吸収帯に吸収されることによって消去される。さらに中心にガラス基板があることによって、下側からの紫外光はガラス基板に吸収され、不必要な記録はできない。また蛍光色素の存在によって、記録されたフォトクロミック色素が消去される自然光を蛍光色素が吸収し、不必要な消去はできなくなる。このような記録・消去システムを構築することで光源の数を増やすこと無く、単一光源による記録・消去が可能であると考えられる。現在、不安定ではあるがこのシステムのプロトタイプの作製に成功している。

第３章、現在、多くの研究者は、記録容量を確保するため異なる吸収スペクトルを有する色素を多重に積層したマルチレーヤー・マルチレコード方式により、その記録密度の向上を検討している。しかし、この方式ではレーザー光の焦点が不正確になってしまうという欠点があり、さらに照射波長の異なるレーザー光を複数用いなければならないため、その実用化には大きな壁があると考えられている。そこで、本研究では、光多重記録が可能な２種類のフォトクロミック色素として、スピロベンゾピランとアゾベンゼンを個々に合成し、これらの分子の吸収スペクトルが重なる領域と重ならない領域を持たせることで、照射波長を選択することにより独立または同時に異性化させることができると考えた。また、分子間（内）エネルギー移動が起きない程度に炭素鎖で間隔を持たせ、２分子をカップリングする必要があると考えた。合成に成功した新規フォトクロミック色素は、有機溶媒中と一部の高分子中で２×２＝４種類の信号を作り出すことを見出すことに成功しており、ピコ秒発光蛍光分光法を用い分子間（内）エネルギー移動の有無を検討した結果、個々の分子は独立し異性化していることを見出した。すなわち単一分子で“0”、“1”、“2”、“3”の４種類の光異性体が得られデバイス創成に向けての基礎的知見を得た。

以上のように本論文は、フォトクロミック化合物が抱える問題点の解決を系統的に検討しており、新規フォトクロミック化合物の合成から新規素子構造の提案をする事により、問題点の解決に大きな進展に成功した。

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	木梨　憲司		
論文題目	Fabrication and Characterization of Novel Photomemory and Photoswitching System Using Functional Photochromic Compounds （機能性フォトクロミック化合物を用いた新規光メモリ・スイッチングシステムの創製と評価）		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教　授	上田　裕清　印
	副　査	教　授	森　　敦紀
	副　査	教　授	西山　　覚
	副　査	准教授	石田　謙司　印
	副　査		印

要　　旨

コンピュータの高速、高機能化により大量のデータ（情報）を瞬時に検索して処理することが可能となった。これに伴い情報記憶媒体の高密度化が急速に進みつつある。現状の光記憶媒体は光エネルギーを記憶媒体上で熱エネルギーに変換し、加熱効果により記録している。しかし、加熱効果を用いる限り記録密度は光の回折に依存し、高密度化には限界がある。近年、記録容量の向上に関してヒートモード記録に替わる光によるフォトンモード記録が注目されている。フォトンモード記録は、記録の高速性と高密度化が可能で、次世代の光記録方式として期待されている。例えば異なる吸収スペクトルを有する色素を多重に積層するマルチレーヤー・マルチレコード方式が検討され、記録容量の向上は実験的には成功している。しかし、この方式ではレーザー光の焦点の不正確、および波長の異なる複数のレーザー光が不可欠などの欠点も克服しなければならず、実用化にはまだほど遠い。

フォトクロミック化合物は、紫外光照射によって異性化して吸収や屈折率などの分子物性の異なる状態に変化し、可視光照射または熱によって元の状態に戻る。この状態変化をデジタル情報の「０」、「１」とすればメモリに応用することが可能である。実際に記録媒体として応用するには、以下の条件［1］記録の熱安定性、［2］繰り返し耐久性、［3］半導体レーザーに対する感受性、［4］非破壊読み出し機能、［5］高感度性、［6］高速応答性、［7］高分子との相溶性が要求される。このうち［2］－［7］は、材料や測定法の工夫により解決されつつあるが、［1］に関しては一部の材料で解決されている以外、ほとんどのフォトクロミック化合物が有する欠点となっている。

本研究では、これらの問題点を解決し、フォトクロミック化合物による光メモリ・光スイッチングシステムの創成について検討している。また、フォトクロミック記録では、記録と消去に紫外光と可視光の２種類の光源を必要とするが、実用化に向けての単一光源化についても併せて検討している。本論文は、全３章から構成されており各章の概略を以下に示す。

第１章では、記録の熱安定性の向上について検討している。一般にフォトクロミック化合物は熱により逆反応が誘起され、初期状態に戻る。これまで熱安定化に関して多くの報告がなされているが、フォトクロミック化合物の分子構造と分散マトリックスとの相互作用に関してほとんど考慮されていない。本研究では新たにスピロベンゾピランのインドリン環のＮ位にアルキル基、水酸基、カルボン酸基を導入した誘導体を合成し、有機溶媒、高分子、さらに室温でシリカに転化するポリシラザンをマトリックスとして用い、光異性体の熱安定性について検討している。水酸基を導入したスピロベンゾピランはシリカをマトリックスとすることで有機溶媒や高分子中に比べて約10,000倍熱安定性が向上することを見出している。水酸基とシリカ中の酸素原子が水素結合し、安定化に寄与すると考察している。

第２章では、フォトクロミック記録の単一光による記録／消去について検討している。フォトクロミック記録では光異性化を用いるため、基本的に記録と消去を行うために紫外光と可視光の２種類の光源を必要とする。このことは実際の応用を視野に入れたとき、デバイスの小型化・微細化にとって大きな欠点となる。本研究では、フォトクロミック色素と蛍光色素の積層による光異性化の単一光源化について検討している。フォトクロミック化合物にジアリールエテン、蛍光色素にビスアゾメチンを用い、ガラス基板の上面にフォトクロミック化合物を、下面に蛍光色素を成膜し、フォトクロミック化合物/ガラス/蛍光色素の三層サンドイッチ構造の素子構成を提示している。上側（フォトクロミック側）から紫外光を照射するとジアリールエテンが光異性化して着色（記録）し、一方、下側（蛍光色素側）から紫外光を照射すると、無色（消去）に変化することを見出している。ビスアゾメチンは紫外光照射により可視光を発光し、ガラス基板を通過した可視光によってジアリールエテンの逆異性化が誘起されると考察し、ビスアゾメチンの発光スペクトルとフォトクロミック化合物の吸収帯が重なることが重要と結論している。また、中心にガラス基板により下側からの紫外光はガラス基板に吸収され、必要としない記録が追加されないこと、蛍光色素が自然光中の可視光を吸収し、逆反応（消去反応）を抑制することも明らかにしている。本研究の記録・消去システムでは、２光源は不要となり単一光源による記録・消去が可能である。不安定ではあるがこのシステムのプロトタイプの作製にも成功している。

第３章では、フォトクロミック記録の高密度化について検討している。現在、記録容量を確保するための手法として、異なる吸収スペクトルを有する色素を多重に積層したマルチレーヤー・マルチレコード方式が検討されている。しかし、この方式ではレーザー光の焦点が不正確になるとの欠点に加え、照射波長の異なるレーザー光が複数必要となり、その実用化には大きな壁がある。本研究では、１分子中に複数のフォトクロミック部位の導入により、照射波長の選択によって独立または同時に異性化させることが可能になるとの発想で新たな光多重記録システムの創成について検討している。フォトクロミック色素としてスピロベンゾピランとアゾベンゼンを用い、各部位による吸収スペクトルの重なりの程度、および各部位間のエネルギー移動の制御を分子設計の指針としている。最適化されたスピロベンゾピランとアゾベンゼンのカップリング反応により二官能性フォトクロミック色素を合成し、新規フォトクロミック色素は、有機溶媒中と一部の高分子中で照射する光の波長に応じて４種類（２×２）の異性化構造を安定にとることを見出している。ピコ秒発光蛍光分光法測定の結果、分子間（内）エネルギー移動は認められず、各フォトクロミック部位は独立して異性化することを明らかにしている。すなわち単一分子による“0”、“1”、“2”、“3”の４種類の光異性体の単離に成功し、多重記録デバイス創成に向けての基礎的知見を得ている。

第４章は、本研究の総括であり、各章で得られた新たな知見をまとめている。

以上のように本論文は、新規フォトクロミック化合物を合成して“記録の熱安定性”、“単一光による記録／消去”および“単成分系での多重記録”について検討し、光メモリ・光スイッチングシステムの創成につながる有用な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の木梨憲司は，博士（理学）の学位を得る資格があると認める。