

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360027

研究課題名(和文) 可逆的光重合反応を用いた繰り返し使用可能なホログラム記録材料の研究

研究課題名(英文) Rewritable hologram recording materials with reversible photo-polymerization

研究代表者

志村 努 (SHIMURA TSUTOMU)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90196543

研究成果の概要(和文)：温度履歴により異なる結晶構造をとるポリマーを用い、光照射による温度履歴を用いて屈折率変化を生じさせた。分光エリプソメトリーにより2つの異なる結晶状態の屈折率を、干渉計により局所的な屈折率変化を測定した。また、ポリマーの両末端にクマリンを付け、光照射に伴うクマリンの2量化によるポリマー鎖の形成とその逆反応により、可逆的に吸収スペクトルと屈折率を変化させた。

研究成果の概要(英文)：Refractive index change is induced by the light illumination in the polymer that changes crystal structure with the temperature changing process. The average refractive change of the material is measured by the Spectroscopic Ellipsometry. Space resolved index change is measured by the interferometry. In other approach, using the polymer that coumarin molecules are attached to both end, we changed the refractive index and absorption spectrum by the dimerization and its inverse process with light illumination.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2009年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：応用非線形光学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：ホログラフィックメモリー、書き換え可能型記録材料、可逆重合反応、屈折率変化、フォトポリマー

1. 研究開始当初の背景

新しいホログラム記録材料研究の重要性が高まっている背景には、最近のホログラフィックメモリーの開発の活性化がある。将来的にはハードディスクあるいは現状で最速の業務用テープメモリーも上回る転送速度の実現が期待されている。

現在主流のホログラム記録材料は、フォトポリマーである。しかし、フォトポリマーは

不可逆的な光重合反応による屈折率変化を利用しているため、書き換えの不可能な使いきり材料である。しかしメモリーとしての実用性を考えると、書き換え可能材料に対する必要性は大きい。ここでわれわれは、連携研究者の一人である吉江がこれまで研究してきた、可逆的重合反応を利用した再利用可能なポリマー材料に着目した。これは熱反応により、モノマーからポリマーへ、ポリマーか

らモノマーへ、という逆過程の起こりうる材料に関する研究であり、リサイクル可能なプラスチック材料という意味でインパクトの大きなものである。この材料をベースに、書き換え可能型のホログラム記録材料を実現しようというのが本研究の狙いである。

2. 研究の目的

本研究は、可逆過程が可能な材料をベースに、ホログラムの書き込みは光反応で、消去と初期化は熱反応で起こるような、再利用可能なホログラム記録材料を実現しようというものである。反応の基本は良く知られた **Diels-Alder** 反応および類似の反応の利用を考えている。以前は **Diels-Alder** 反応は熱反応のみにより起こり、光反応では起こらないと考えられていたが、近年光反応でも類似の起こることがわかってきた。しかしこれまでのところ、この可逆ポリマー化反応をホログラフィーの記録に利用しようとした例は全く報告されていない。われわれは他に先がけて、この新しい再利用可能なホログラム記録材料の開発を行うことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究で実現しようとしている材料は、

- ・ 光照射によるモノマーのポリマー化
- ・ 光照射によるポリマーのモノマー化

のいずれかにより、屈折率が変化することが基本となっている。この2つの両方に関して、本研究では以下のような計画で研究を行う。

- (1) 材料の選定を行い、既存材料の探索と同時に、新たな分子の設計および合成を行う。
- (2) 選定した材料に関して、反応の基礎特性の評価を行う。
- (3) 上記材料に関して、ポリマー状態とモノマー状態での光学特性を評価する。屈折率、散乱、吸収等を評価する。
- (4) 上記材料のホログラフィー記録材料としての記録・再生特性の総合的な評価を行う。第1段階として、2つの平面波による平面波回折格子の記録と再生に対する評価を行う。第2段階として、図1に例示したような画像ページデータの記録と再生の評価を行う。
- (5) ホログラフィックメモリーの記録材料としてのみならず、一般的な実時間ホログラム記録材料として、さまざまな応用の可能性を探る。

4. 研究成果

材料として、大きく分けて2つの系統のものを選定し、光照射による屈折率変化を評価した。

(1) 熱履歴による屈折率変化

材料としては温度履歴により可逆重合す

るポリマー材料 PBPSF2+M3 を選択した。この PBPSF2+M3 は熱を用いた反応である Diels-Alder 反応および逆 Diels-Alder 反応を利用して、硬/軟の物性間を繰り返し変化させることの出来るポリマー材料である。Ar+レーザー($\lambda=457.9\text{nm}$) を熱源として使用し、PBPSF2+M3 に照射することで、光照射によって引き起こされる屈折率変化を測定した。

①材料の合成

用いたポリマー材料の分子式を図1に示す。このポリマー材料は両末端にフランを修飾したプレポリマー(PBPSF2)とマレイミドを修飾したリンカー(M3)から成る。この材料の合成を行った。

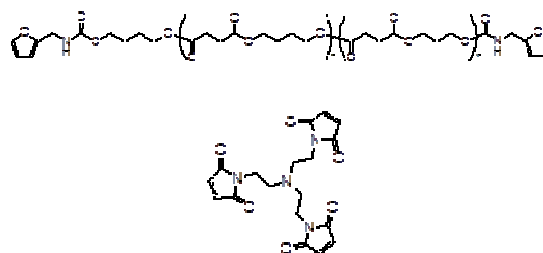


図1 プレポリマー(PBPSF2) (上)とリンカー(M3) (下)

②材料の温度履歴による構造変化と屈折率変化

この両末端は温度変化に応じて 100°C 以下で Diels-Alder 反応と 100°C 以上で逆 Diels-Alder 反応の可逆重合反応を行う。さらにプレポリマーである PBPSF2 自身が結晶性ポリマーであり、 60°C 以下で結晶化が進行する。したがって、プレポリマーとリンカーの間で Diels-Alder 反応による架橋生成温度とプレポリマー自身が結晶化する温度が異なるため、架橋生成と結晶化の時間序列に応じて異なる2つの高次構造を形成する。この2つの構造は弾性率の違いにより、より軟らかい物性を有するポリマーとより硬い物性を有するポリマーの2つに分類することができ、より軟らかい方を Soft と呼び、より硬い方を Hard と呼ぶことにする。(図2) さらに、この Soft/Hard の構造は Diels-Alder 反応および逆 Diels-Alder 反応による重合・解重合を行うので、可逆重合による物性間の可逆変化が可能である。

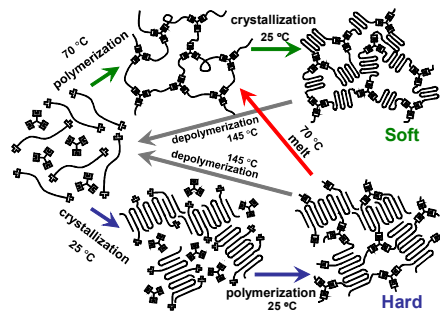


図2 用いた材料系の熱履歴と構造変化

Soft および Hard の屈折率差 は分光エリプソメトリーによる測定の結果 $\Delta n = 0.015$ であった。

③ 光照射による屈折率変化

光照射のプロセスを制御することにより、材料の温度履歴を制御し、屈折率変化を起こさせた。これを干渉計測によって測定した。図3に干渉計により求めた透過光の位相変化の例を示す。この結果を、屈折率変化に換算した。最初の信号の立ち上がりがレーザー照射開始、次の急峻な下がりが照射終了時間に対応する。レーザーを切った後も定常的な位相変化が観測された。

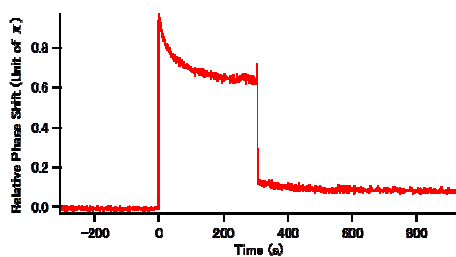


図3 光照射による物体透過光の位相変化。

(2) 光重合とかい離による屈折率変化

芳香族化合物のクマリンやその誘導体が約 300 nm の紫外光照射で二量化、約 250 nm の紫外光照射で元のクマリン単量体に戻ることに着目し、ポリプロピレングリコールの両末端をクマリンで修飾したものを試料とし、計測を行った。

① 材料の合成

アクリル酸をクマリンで修飾し、アクリル酸ブチルと共重合させることにより図4のようなポリマーを得た。モノマー仕込み比を変えることで得られたポリマー中のクマリンとブチル基の組成比が変化し、粘性も変化した。複数の生成物の中で主鎖中のクマリンの割合 $m/(m+n)$ が 12%、ポリスチレン換算分子量 60000、ガラス転移点温度 $T_g = -26^\circ\text{C}$ の粘性の高いポリマーを実験試料として選ん

だ。目的の生成物であることは $^1\text{H-NMR}$ と GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) を用いて確認した。

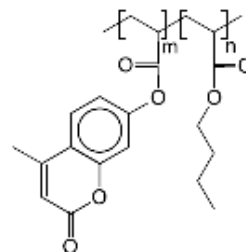


図4 合成したポリマー

② 基礎的光学特性の測定

紫外光源に超高压水銀ランプと中心波長 313 nm、254 nm、半値全幅 10 nm のバンドパスフィルターを用い、吸収スペクトル測定を行った。ポリマーを CaF₂ 板上にキャストしたのに対し紫外スペクトルを測定した。

313 nm と 254 nm の紫外光照射によるクマリンの状態変化に伴ってクマリン中の炭素二重結合による光吸収は減少、復活した。その吸収ピーク (310 nm) の吸光度を照射エネルギーに対しプロットした結果を図5に示す。吸収ピーク値の低下を伴いながらも繰り返し変化可能であることが確認できた。

クラマース=クローニッヒの関係により、屈折率も同時に変化しており、目的の屈折率変化も生じていると判断できる。

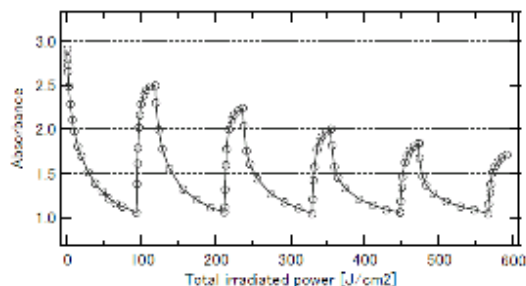


図5 吸収ピークの時間的变化。313nm と 254nm の光の照射により、吸収スペクトルのピークが繰り返し変化した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

[1] 野村文裕, 藤村隆史, 石田一樹, 大矢延弘, 吉江直子, 志村努, 黒田和男, "光照射による可逆重合ポリマーの屈折率変化,"

日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2009, 25pD8 (2009.11.25) 新潟.

[2] 岡根裕太郎, 大矢延弘, 野村文裕, 藤村隆史, 吉江尚子, 志村努, 黒田和男, "クマリン修飾ポリマーにおける可逆的光反応測定," 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 24p-KH-3 (2011.3.24) 神奈川.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志村 努 (SHIMURA TSUTOMU)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 90196543

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

黒田 和男 (KURODA KAZUO)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 10107394
吉江 尚子 (YOSHIE NAOKO)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 20224678
佐藤 琢哉 (SATO TAKUYA)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 40451885
藤村 隆史 (FUJIMURA RYUSHI)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 50361647