

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アゾベンゼンポリマーを用いたベクトルホログラフィックメモリに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	三鍋治郎
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4085号, 授与年月日:2013年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:竹添 秀男
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4085号, Conferred date:2013/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

アゾベンゼンポリマーを用いた
ベクトルホログラフィックメモリに関する研究

みなべ じろう

三鍋 治郎

ABSTRACT

Vector holographic memories by use of azobenzene-containing polymers are proposed. The memories are capable of recording arbitrary polarization directions of a linearly polarized beam. This is because a cyanoazobenzene side-chain polyester produces almost the same diffraction efficiencies for both intensity- and polarization-modulated holograms. Since the polarization hologram rotates the polarization direction of the incident beam by 90° , a combination of the two types of holograms enables us to record arbitrary polarization directions. We demonstrated novel applications of the property to holographic memory systems. In polarization encoding, each pixel or bit encodes two orthogonal polarization states. Optical noise on the retrieved data page, which is a serious issue in conventional holographic memories, can be reduced by a calculation of the difference between the two polarization components. As a result, the bit error rate was improved by two orders of magnitude. Utilizing polarization as an additional carrier, we also propose processable memories that are simultaneously applicable to data storage and optical computing. Logic operations between polarization-multiplexed pages and spatial-frequency filtering for analog images were demonstrated. Furthermore, we improved recording properties of the azo-containing polymer films. Thermally assisted recording in the semicrystalline polyester enhanced diffraction efficiency of the Fourier transform hologram, which was compatible with reversibility of the recording. To obtain thick films for volume holograms, we synthesized a cyanobiphenyl-containing polymer as a binder for controlling the dye concentrations. While the optically induced birefringence decreased with decreasing concentration, reduction of absorption loss of the reading beam increased the diffraction efficiency. Thus, there existed the optimal concentration that increased the maximum efficiency without degradation of the sensitivity. In addition, we optimized crystallinity of the polymers for sensitive and stable recording by controlling the ratio of crystalline unit of the main chain. Consequently, a set of 20 data pages was successfully multiplexed within the improved 250- μm -thick films.

目次

1	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	本研究の背景.....	5
1.2.1	ホログラフィックメモリの歴史.....	5
1.2.2	アゾベンゼンを用いた偏光ホログラム材料.....	9
1.3	本研究の目的および内容.....	14
	参考文献	16
2	アゾベンゼンポリマーを用いたベクトルホログラフィックメモリ	24
2.1	緒言	24
2.2	任意の直線偏光方向を記録するベクトルホログラフィックメモリ	24
2.3	偏光コーディング	36
2.4	偏光多重記録と多重化された画像間の光演算処理.....	41
2.5	偏光を利用した空間周波数フィルタリングとマッチトフィルタリング	47
2.6	結言	53
	参考文献	55
3	光誘起複屈折の可逆的熱増大効果とホログラフィックメモリへの応用.....	58
3.1	緒言	58
3.2	実験	59
3.2.1	シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜の作製.....	59
3.2.2	光誘起複屈折、回折効率、フーリエ変換ホログラムの評価.....	60
3.3	結果と考察	63
3.3.1	シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成.....	63
3.3.2	光誘起複屈折の熱増大と飽和値の光制御性.....	69
3.3.3	光誘起複屈折の熱回復と可逆的記録消去過程.....	74
3.3.4	偏光ホログラムの熱アシスト記録.....	76
3.4	結言	81
	参考文献	82

4	厚膜ホログラム媒体におけるアゾ色素濃度の最適設計	85
4.1	緒言	85
4.2	実験	86
4.2.1	アゾ色素濃度を調整したアゾベンゼンポリマー膜の作製	86
4.2.2	光誘起複屈折と回折効率評価	88
4.2.3	デジタルホログラフィックテスター	90
4.3	結果と考察	92
4.3.1	ポリマーブレンドによる吸収制御と光誘起複屈折	92
4.3.2	アゾベンゼンポリマー濃度に対する回折効率	96
4.3.3	デジタルデータページの多重記録再生	98
4.4	結言	101
	参考文献	102
5	主鎖部共重合による結晶性制御と厚膜ホログラム媒体の作製	104
5.1	緒言	104
5.2	実験	105
5.2.1	共重合アゾベンゼンポリマーの合成とポリマー膜の作製	105
5.2.2	光誘起複屈折、回折効率、デジタルデータページ多重記録の評価	106
5.3	結果と考察	111
5.3.1	主鎖部共重合比率に対する光誘起複屈折と回折効率	111
5.3.2	デジタルデータページの多重記録再生	117
5.4	結言	119
	参考文献	121
6	結論	123
6.1	緒言	123
6.2	本研究の成果	123
6.3	結言	125
	参考文献	127
	謝辞	128
	研究業績	129

1 序論

1.1 緒言

「どうして宇宙に行くのか？」 宇宙飛行士、野口聡一氏は、この問いに対して「三次元アリ」を語った¹⁾。地面に描かれた一本の線上をアリが行列で歩いている。線上の石ころは、前後にしか進めない一次元アリにとって世界の終わりを意味する。しかし、左右に進める二次元アリはその石をよけることができる。それでは、石が無限に左右につながった壁があったらどうであろう。壁を登る三次元の動きが必要になる。「つまり、今直面している問題は「別の次元」で見ると、突破口が開けることがあるんじゃないかってことだ。¹⁾」一次元アリや二次元アリには解決できなかった問題でも、三次元のアリから見ると容易に解決できる。私たち地球上の問題も宇宙という別の観点に立ってみるだけで、実は簡単に解決できるのではないだろうか。だから宇宙に行くのだと。

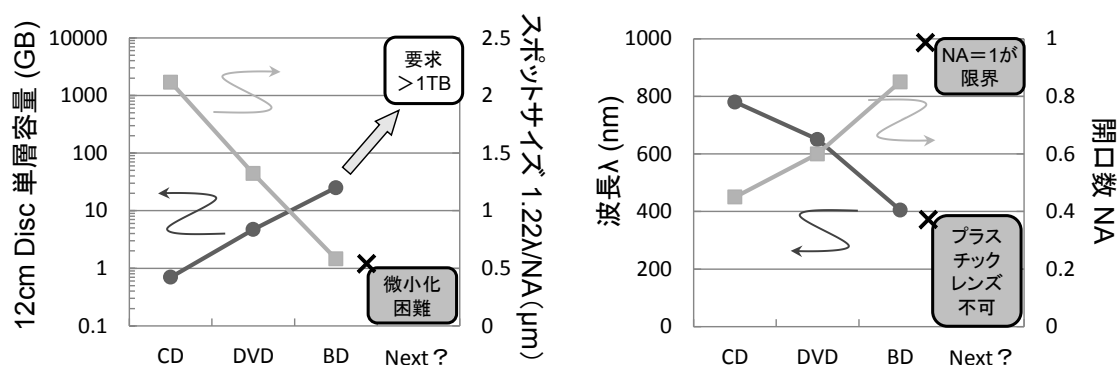


図 1.1 光ディスクの単層容量、スポットサイズ($1.22\lambda/NA$)、波長(λ)、開口数(NA)

光ディスクの歴史は、二次元平面を物理限界まで活用する技術とともに、三次元記録の研究へと発展を拓いている。二次元平面における記録密度の向上にはレーザースポットサイズの微小化が不可欠である。スポットサイズは、波長 λ に比例し集光レンズの開口数NAに反比例する。1982年に登場したCD (Compact Disc : $\lambda = 780nm$, $NA = 0.45$) から、DVD

(Digital Versatile Disc : $\lambda = 650\text{nm}$, $\text{NA} = 0.6$)、そして BD (Blu-ray Disc : $\lambda = 405\text{nm}$, $\text{NA} = 0.85$) と、高密度化の歴史は微小スポットを形成するための短波長化と高 NA 化の歴史であった。しかしながら、さらなる短波長化は紫外領域に及び、レンズなど光学素子に利用できる材料は高価な石英などに限られてしまう。また、高 NA 化もすでに限界に近い値になってきている (図 1.1)。そこで、回折限界を超える二次元光記録 (SIL : Solid Immersion Lens²⁾ や Super-RENS : Super-Resolution Near-field Structure^{3,4)} などを用いた近接場光メモリ) の研究とともに、「記録媒体の次元を拡張」した三次元記録として、多層化技術⁵⁾ や二光子吸収による三次元ビット記録^{6,7)}、ホログラフィックメモリの研究が盛んに行われている。

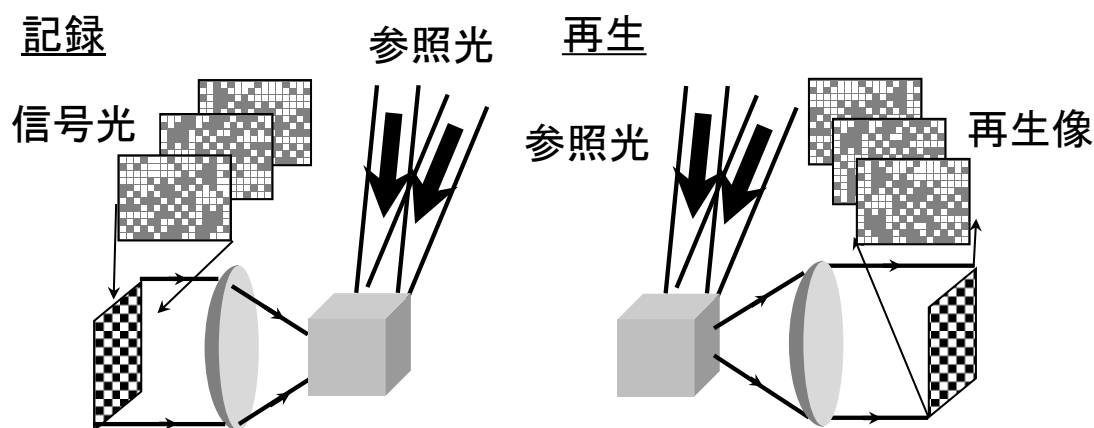


図 1.2 デジタルホログラフィックメモリの概念図

なかでも、ホログラフィックメモリは他にない優れた特徴を有している。多くの光記録技術はビット単位で記録再生を行うが、ホログラフィックメモリは二次元のデジタルデータページを一括で処理することができる (図 1.2)。記録時には、情報に応じた光強度分布を有する信号光をレンズで集光・フーリエ変換して記録媒体に照射させる。このとき、信号光は情報を持たない参照光と記録媒体中で交差する配置とする。信号光と参照光は記録媒体中で干渉縞を形成し、この干渉縞の強度分布に応じて記録媒体の屈折率が変化することでホログラム (干渉縞) が記録される。再生時には、記録に用いた参照光をホログラムに照射させることで、記録された信号光と同じ波面を持つ回折光を得ることができる。この回折光をレンズで逆フーリエ変換すれば、記録した情報を再生可能となる。厚いホログ

ラム（体積ホログラム）では、参照光は回折光を得るためにホログラムのブラッグ条件を満たす必要がある。例えば、参照光の入射角度を変えると記録したホログラムのブラッグ条件は満たされず回折光は消失する。回折光が消失する入射角度で次々と新たなホログラムを多重記録すれば、再生時にはブラッグ条件を満たすホログラムのみから回折光が得られ、クロストークなく情報を再生することができる（体積多重記録）。このように、ホログラフィックメモリは、体積多重記録に基づく大容量性に加え、二次元デジタルデータによる並列処理（高速転送）に利点を有し、次世代光ディスクの有力候補として位置づけられている。また、光学的フーリエ変換や空間周波数フィルタリングなどの光処理機能により、暗号化によるセキュアなメモリシステム^{8, 9)}や光相関演算による高速検索システム^{10, 11)}など、新たな機能を付加したメモリシステムの実現も期待されている。

光ディスク用のホログラム材料としては、モノマーの光重合による屈折率変化を利用したフォトリソ材料が有望である¹²⁾。主な構成要素は、光重合開始剤、モノマー、マトリックスポリマーであり、コヒーレント光の干渉による光強度分布に応じてモノマーが重合し、形成されたモノマーの濃度分布に起因する拡散過程を経て、干渉縞を屈折率分布として記録することができる。しかしながら、記録のための反応は非可逆であり、書き換え型のホログラム材料として用いることはできない。

一方、アゾベンゼンを含むポリマー（以下アゾベンゼンポリマー）は、ホログラム材料、特に書換え型の材料として注目されている¹³⁻¹⁷⁾。アゾベンゼンは棒状の分子であり高い異方性（二色性・複屈折）を示す。遷移モーメントは分子長軸とほぼ平行であるので、直線偏光を照射すると、励起光の偏波面と平行な分子長軸のアゾベンゼンだけが選択的に励起されてシス体に異性化する。その後、異性化したシス体は熱や可視光照射で容易にトランス体に戻る。このとき、分子長軸が励起光の偏光方向と平行な成分を持つ状態では再びシス体に励起されるが、偏光方向と垂直のアゾベンゼンはもはや励起されない。このように、角度選択的なトランス-シス-トランス異性化サイクルは、遷移モーメントが偏光方向と直交するまで継続し配向変化を引き起こす。この配向変化によって、光学異方性、すなわち複屈折と二色性が誘起される（図1.3）。さらに、アゾベンゼンの配向変化は、円偏光の照射や等方相への加熱によって容易に消去することができる¹⁸⁾。このように、アゾベンゼンポリマーの光誘起異方性を利用することで、書換え可能なホログラフィックメモリを実現することができる。

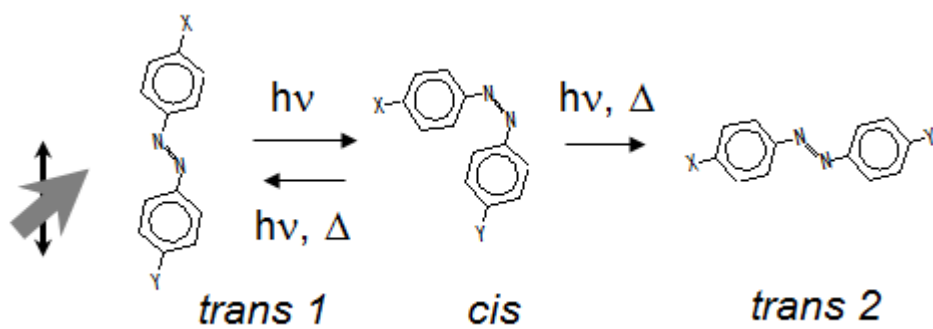


図 1.3 アゾベンゼンの偏光誘起異方性 (Weigert 効果)

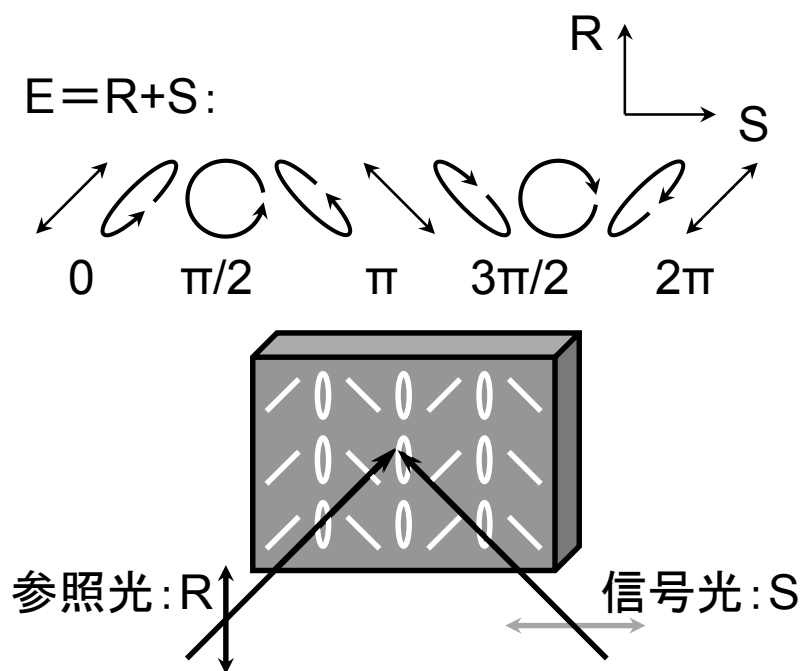


図 1.4 互いに直交する直線偏光の干渉

アゾベンゼンポリマーのもうひとつの特徴は、偏光ホログラムを記録できることにある¹⁹⁾。²⁰⁾ 互いに直交する偏光状態の二光波をホログラム記録に用いた場合、干渉縞は形成されないが二光波の合成電場に対応した偏光分布が形成される(図1.4)。アゾベンゼンポリマーは、この偏光分布に対応して光学異方性を誘起するので、偏光分布をホログラムとして記録することができる。

本研究では、書き換え型のホログラム材料としてアゾベンゼンポリマーに注目する。さらに、従来型の強度ホログラムと先に述べた偏光ホログラムとを同時に活用したベクトルホログラフィックメモリを提案する。これは、信号光の振幅と位相に加えて、任意の偏光方向も記録可能とする。この偏光記録を応用することで従来のホログラフィックメモリにない新たな機能を付与することができる。

偏光感応性アゾベンゼンポリマーを応用したベクトルホログラフィックメモリは、三次元記録のホログラフィックメモリに対し、「情報キャリアの次元をさらに一次元拡張」することに相当する。拡張した「別の次元」をどう活用するか。我々は2つのアプローチを提案する。ひとつは、従来型のデジタルホログラフィックメモリが抱える本質的な課題に対して、新しい解決方法を提供することである。すなわち、実用化に課題を残すデジタルホログラフィックメモリに「別の次元」から見た突破口を開けることである。そしてもうひとつは、情報記録と光処理を融合させた新たな光記録方式を提案することである。

本論文では、次元拡張による新しい機能と効用について示し、書き換え可能なホログラム材料としてのアゾベンゼンポリマーに対して、我々が実施した材料研究の狙いと成果について議論していく。

1.2 本研究の背景

1.2.1 ホログラフィックメモリの歴史

1948年、D. Gabor は電子顕微鏡の解像度を向上させる研究の中でホログラフィを発明した²¹⁾。発明当初は干渉縞の形成に有用なコヒーレンス長の長い光源がなかったため、ホログラフィの研究があまり進展することはなかった。しかし、1960年のレーザー発明以後、光学技術として飛躍的に発展してきた。ホログラムは、物体光(信号光)を参照光との干

渉稿として記録したものであり、参照光をホログラムに照射することで物体光の振幅と位相の情報を再生することができる。この位相情報により、再生される物体光は完全な三次元像となりうる。ホログラムは、立体写真等のグラフィックアートに加え、複製が困難な特徴を活かし、各種金券類、クレジットカード、身分証、ブランドプロテクション等のセキュリティ用途でも使用されている。また、回折による光の制御機能から光学素子としても有用であり、ディスプレイ用途、光通信などの産業機器、光情報処理等、様々な分野に活用されてきている。

ホログラフィックメモリは、レーザー発明後間もない 1963 年に P. J. van Heerden が提案した²²⁾。この論文でホログラフィックメモリの原理の多くが語られており、基本コンセプトは出来上がっていたといえる。しかしながら、ホログラフィックメモリは、提案から 50 年近く経った今でも実用化への課題が存在し、商業的に成功した技術とはいえない。その技術的課題は何であろうか。

1960 年代から 70 年代にかけて、ホログラフィックメモリは計算機の内部メモリとして、ついで外部メモリとして研究が盛んに行われた²³⁾。しかしながら、半導体メモリやハードディスク（磁気ディスク）の進展と二次元ビット記録型光メモリの出現とともに、その研究開発は下火になっていった。

このときの課題は、材料技術とともに周辺デバイス技術の未熟さにあったといわれている²⁴⁾。ホログラフィックメモリの主要構成デバイスは、レーザー光源、二次元画像表示デバイス（空間光変調器 SLM : Spatial Light Modulator）、二次元光検出器アレイなどである。立体写真などのホログラムでは、三次元物体から散乱された光を記録し、その情報を可視化して再生する。一方、ホログラフィックメモリでは、液晶などの二次元空間光変調器に“1”・“0”の二値データを、例えば 1000×1000 ビットの二次元バーコード（デジタルデータページ）として表示させて信号光として用いる。この信号光（物体光）を記録媒体中で参照光と交差させてホログラムを記録する。ホログラムは、例えば参照光の入射角度や波長を変えることで、同一の場所に重ねて記録することができる（多重記録）。多重度は、記録材料の特性や厚さに依存するが数百から千に達する。特定のデータページを再生するためには、そのページを記録したときに用いた参照光をホログラムに照射する。すなわち、角度多重の場合は、対応する入射角度の参照光を用いることで、多重化されたホログラムから所望の回折光を独立に得ることができる。この回折光のパターンはデータページを記録したときの二次元空間光変調器から出射されたパターンと同じであり、二次元光検出器

アレイで電気的な信号に変換されることによって元データが再生される。1970 年代当時は、レーザー光源やホログラム記録材料に加えて、これら二次元の空間光変調器や光検出器アレイなど、デバイス技術の未熟さが実用化に至らなかった主要原因として挙げられている²⁴⁾。

しかしながら、情報通信技術の発展に伴い、従来のトレンドを越える大容量・高速転送の光メモリが望まれ、液晶ディスプレイ、DMD (Digital Micromirror Device) などの二次元空間光変調器や、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサ、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサなどの二次元光検出器アレイの著しい進歩とともに、ホログラフィックメモリへの期待が再び高まってきた。

1990 年代中頃になると、アメリカで PRISM (Photorefractive Information Storage Materials) と HDSS (Holographic Data Storage Systems) というプロジェクトが立ち上がり、Stanford 大学の L. Hesselink、Carifornia 工科大学の D. Psaltis を中心的存在として、IBM、Rockwell、Lucent などがホログラフィックメモリの研究を行った。これらの活動から、ホログラム記録方式や材料の幅広い分野において、数多くの研究成果が発表された²³⁻³¹⁾。

書き換え型のホログラフィックメモリとして、ニオブ酸リチウム結晶 (LiNbO_3 、通常は Fe 添加) などのフォトリフラクティブ効果を応用したシステムが数多く研究された。キュービック状のフォトリフラクティブ結晶を固定し、主に参照光の入射角度を走査して多重記録を行うシステムである。IBM の G. W. Burr らは、 $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ 結晶に 1×10^6 ピクセルからなるデータページを 1000 ページ多重記録し、 250 Gb/in^2 の記録密度を実証した²⁹⁾。これは、実に CD の 380 倍を上回る記録密度である (CD: 0.66 Gb/in^2 , DVD: 3.2 Gb/in^2 , BD: 17 Gb/in^2)。

しかしながら、この書き換え型ホログラフィックメモリが実用化に至っていない原因は、記録媒体としてのフォトリフラクティブ材料にあったと考えられている。すなわち、データ読み出し時にホログラムが消えてしまう再生劣化と記録感度の低さに課題が存在する³²⁾。再生劣化に対しては、フォトンゲートの 2 色ホログラム記録方式が提案されている^{33, 30, 31)}。2 色ホログラム記録では、バンド間に深さの異なる 2 種類のトラップ準位を形成し、ゲート光と記録光の 2 波長を用いる。ゲート光を照射している間だけ結晶内の中間準位に一樣な電子分布が形成され、記録波長で記録感度を発生させる。再生時にはゲート光を照射しないため、再生波長 (記録波長と同一) に感度 (光吸収) を持たず、非破壊読み出しが可能となる。しかしながら、記録感度や記録安定性 (保存寿命: 数週間～数ヶ月) に課題を残しているのが現状である。記録感度に関しては原理的な制約が存在する。すなわち、フォトリフラクティブ効果では、吸収した光子 1 個に対して発生するキャリアが最大 1 個とな

る。高感度化のためには、この原理的な制約を越える何らかの増幅機能を付与することが必要と考える。このように、フォトリフラクティブ材料の課題は、①非破壊読み出しと②記録安定性の向上、③高感度化の実現にあるといえる。

2000 年ごろからは、日本でもホログラフィックメモリに対する関心が高まってきた。日本が研究開発から実用化、市場形成に至るまで世界を主導してきた二次元ビット記録型光メモリの記録密度に限界が見え始め、回折限界の壁を打ち破る新たな記録方式が望まれてきたのである。

記録材料としては、フォトリフラクティブ材料の課題を原理的に解決したフォトポリマー材料が主流になっていった^{12, 33, 34)}。低コストでディスクメディアが作製できる利点を活かし、ディスクの回転でランダムアクセスを可能としたシステムである。非可逆過程の反応を利用したライトワンス型メディアの採用により非破壊読み出しの課題に対応した。また、ラジカル重合の連鎖反応によって、1 個の光子から複数のモノマーを重合させる増幅作用を利用して高感度化の課題に対応した。

フォトポリマーを用いたライトワンス型ホログラフィックメモリは、ディスクあたり 1TB の記録容量と 1Gbps の転送速度をシンボリックな目標値として、磁気テープが市場を押さえている業務用アーカイブストレージや Blu-ray Disc に続く次世代光ディスクを狙っている。その代表的な記録方式は、同軸記録方式（コリニア方式：Colliner/Coaxial Architecture）と角度多重方式（ポリトピック角度多重方式：Angle-Polytopic, Phase Conjugate Architecture）である。

同軸記録方式は、日本のベンチャー企業であるオプトウェア^{36, 37)} やソニー^{38, 39)} を中心としたメーカーが推進し、我々も同軸記録方式を発展させた記録再生方式を提案している⁴⁰⁻⁴⁴⁾。この方式は、二次元空間光変調器の中央部分にデジタルデータページを表示させ（信号光）、その周辺部に参照光パターンを表示させる。そして、信号光、参照光の両パターンを同一のレンズでフーリエ変換させて記録媒体中に照射させる。再生時は、参照光パターンのみをホログラムに照射させることで、記録されたデジタルデータページを再生する。ソニーはこの記録方式で 415 Gb/in² の記録密度を実証した³⁹⁾。

一方、ポリトピック角度多重方式^{45, 46)} は、ルーセント・テクノロジーのベル研究所からスピナウトした、インフェーズ・テクノロジーズを中心として研究が進められてきた。Book と呼ばれる角度多重ホログラムのユニットをディスク面内方向にも多重させ、ポリトピックアパチャーと呼ばれる開口を通した位相共役再生を行うことで Book 間のクロストレー

クを抑制する方式である。インフェーズ・テクノロジーは 600 Gb/in^2 を越える記録密度を実証している⁴⁶⁾。

このように、ホログラフィックメモリの記録密度は、年々高いレベルで実証されてきている。しかしながら、依然として実用化への課題も多い。

そのひとつはメディアの可換性確保にある。ホログラフィックメモリは、参照光の波長や波面の違いによって高い多重度を実現するため、参照光の状態に極めて敏感なシステムといえる。したがって、記録したホログラムを別のシステムで再生するためには高い光学系の精度が要求される。高記録密度を実現するホログラムの高い選択性と、メディアの可換性を確保するためのロバストネスを両立させることが重要である。

光学系の精度にロバストなシステムを構築するためには、耐ノイズ性に優れたシステムの構築が重要と考える。一般に、多重化したホログラムの回折効率⁴⁷⁾は多重度の二乗に反比例する。したがって、記録密度を向上させるとシグナルである回折光強度は原理的に低下してしまう。記録密度を向上させるためには、極めて小さなシグナルをノイズから分離して再生する技術が必須であり、散乱などの不要な光ノイズを低減する技術が重要となる。

そして、記録材料には、記録時のホログラムを変形することなく維持する能力が問われる。フォトポリマーの最大の課題はポリマー化に伴う体積変化である。記録時に比べて体積が収縮すると、回折格子の周期が変わりブラッグ条件が変化してしまう。多重記録の性能を示すダイナミックレンジの向上とポリマー化による体積収縮はトレードオフの関係であり、両者の特性を満足する材料研究が必須である。

我々が提案するベクトルホログラフィックメモリは、耐ノイズ性の向上に対して原理的な解決手段を与える。そして、着目するアゾベンゼンポリマーは、フォトポリマーにない書き換え機能を有するとともに、記録における物質移動のメカニズムから、フォトポリマーと比較して収縮率が低いことが期待できる。しかしながら、書き換え型フォトリフラクティブ材料と同様に、①非破壊読み出しの実現、②記録安定性の向上、③高感度化に課題を有するのが現状である。

1.2.2 アゾベンゼンを用いた偏光ホログラム材料

ベクトルホログラフィックメモリを実現するためには、偏光ホログラムを記録可能とす

る偏光感応性材料が必要となる。 π 電子系からなる発色団は異方性を持つ。異方性を有する二色性分子に分子運動が束縛されている状態で直線偏光を照射すると、遷移モーメントが照射偏光軸に一致する分子が選択的に光吸収して反応が起こる。その結果、照射偏光軸に対して光学異方性が生じる。この現象は、1919年にF. Weigertによって初めて報告され⁴⁸⁾、発見者の名を冠して Weigert 効果と呼ばれる。その後 1932 年、Kondo は 1700 にも及ぶ色素を調べ、約 450 の色素に偏光軸選択的な二色性退色効果 (dichroic bleach-out effect) があることを報告した⁴⁹⁾。偏光ホログラム材料として重要な特性は、Weigert 効果により発現した二色性や複屈折を安定に利用することといえる。

代表的なフォトクロミック分子であるアゾベンゼンは、偏光感応性材料の色素として極めて有用である。アゾベンゼンは 2 個のベンゼン環が $-N=N-$ 結合 (アゾ基) で連結された構造であり、トランス (E) 体とシス (Z) 体の幾何異性体が存在する。光機能性材料として最も興味深い性質のひとつは光異性化反応であり、2 種類の異性体の構造変化を照射する光の波長によって制御することができる。すなわち、 $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギーギャップに対応した光の照射でトランス体からシス体へ異性化し、 $n-\pi^*$ 遷移に対応する光の照射でシス体からトランス体への光異性化反応が生じる。また、トランス体はシス体よりも安定であり、そのエネルギー差は約 50 kJ/mol である。したがって、シス体は熱的反応によっても安定なトランス体へと異性化する (熱異性化反応)⁵⁰⁾。

アゾベンゼン誘導体の吸収波長は個々の構造によって変化するが、H. Rau は次の 3 つの型に分類した^{50,51)}。それらは、①アゾベンゼン型、②アミノアゾベンゼン型、③擬スチルベン (pseudo-stilbene) 型であり、それぞれ吸収光の違いにより黄色、橙色、赤色を示す。無置換アゾベンゼンなどのアゾベンゼン型は、可視領域に弱い $n-\pi^*$ 吸収と紫外領域の強い $\pi-\pi^*$ 吸収を示す。ベンゼン環のオルト位やパラ位にアミノ基などの電子供与基を持つアミノアゾベンゼン型は、 $n-\pi^*$ 吸収に近い可視領域の波長に $\pi-\pi^*$ 吸収帯が現れる。片側のベンゼン環のパラ位に電子供与基が、もう一方の環のパラ位に電子求引基が置換した擬スチルベン型では、この push-pull 型構造により電子配置が非対称化され、その結果、 $n-\pi^*$ 遷移と $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収帯が重なってしまう。光異性化の反応速度は非常に速くピコ秒 (10^{-12} sec) オーダーであるが、シス体からトランス体への熱異性化反応は様々である。アゾベンゼン型で数時間、アミノアゾベンゼン型で数分、擬スチルベン型では数ミリ秒から数秒のオーダーで進行する。このように、アゾベンゼン誘導体は、その置換基の設計によって吸収波長やシス体の熱的寿命などの特性をダイナミックに制御することが可能

である。可視のレーザー光を用いる光機能性材料として非常に優れた特徴といえる。

アゾベンゼンは棒状の分子であり、高い異方性（二色性・複屈折）を示す。 $\pi-\pi^*$ 吸収の遷移モーメントは分子長軸とほぼ平行であるので、直線偏光を照射すると偏光の偏波面と平行な分子長軸のアゾベンゼンだけが選択的に励起され、棒状のトランス体から屈曲した構造のシス体に異性化する。異性化したシス体は、熱や可視光照射で容易に元のトランス体に戻る。この角度選択的なトランスーシスートランス異性化サイクルは、遷移モーメントが偏光方向と直交するまで継続する。低粘度の溶液中など分子の回転拡散が十分に速く分子配向を固定化できない場合には配向変化は無視できるが、固体高分子中など回転拡散運動が束縛されている状態では、偏光方向と直交する方向に配向変化を生じ、結果として二色性や複屈折の光学異方性を示す。多くのフォトクロミック分子の発色や退色による Weigert 効果とは異なり、アゾベンゼンは、光学異方性の高い棒状分子の配向変化により二色性や複屈折が発現することが特徴といえる。

アゾベンゼンの光誘起異方性（Weigert 効果）に関する初期の研究の多くは、色素をグリセリンなどの粘稠溶液やポリビニルアルコール（PVA）などの高分子マトリックスに分散させた系で行われた⁵²⁾。1984 年、Todorov らは、メチルオレンジを PVA マトリックス中に分散した膜が、書き換え型の偏光ホログラム材料として好適であることを示した⁵³⁻⁵⁵⁾。メチルオレンジを 0.06 wt% 分散させた膜厚 100 μm の媒体に 488 nm のアルゴンイオンレーザーで様々な偏光配置のホログラムを記録し、633 nm の He-Ne レーザーをプローブ光として、いくつかの偏光ホログラムの特性を明らかにした。さらに、2つの画像のフーリエ変換パターンを、信号光と参照光でそれぞれ直交する円偏光を入れ替えることで多重記録を行い、両者の個別再生と画像間の演算処理を示した⁵⁵⁾。これらの報告は、アゾベンゼンを用いた偏光感应性材料が偏光ホログラム材料として有効であることに加え、偏光ホログラム自体が従来のホログラムにない新しい機能を有することを示したといえる。しかしながら、アゾベンゼン色素がマトリックス材料中に分散されたゲストホスト型の系では、誘起されたアゾベンゼン分子の配向変化は容易にランダム化されてしまい、光記録材料としての安定性は極めて低い。

Wendorff らのグループは、アゾベンゼンを高分子の側鎖に導入し、この高分子の液晶性を応用することで記録安定性の向上を図った。トランスアゾベンゼンは棒状のメソゲン基として機能する⁵⁶⁻⁵⁸⁾。彼らは、シアノアゾベンゼンをフレキシブルなアルキルスペーザを介して側鎖に連結したポリエステルやポリアクリレートを用いた。これらのアゾベンゼン

ポリマーをガラスセルに封入し、ガラス転移温度 T_g 以上の加熱と電場印加やポリイミドのラビング膜を用いて配向膜とし、515 nm のアルゴンイオンレーザーを用いてホログラム記録を行った。記録されたホログラムは、 T_g 以上や等方相温度への加熱で消去することができ、室温で年単位の記録保持性を示した。 T_g 以下では高分子セグメントの運動が凍結されるため、高分子側鎖に導入したアゾベンゼンの配向変化を T_g 以下で保存することで、高い記録安定性が実現できる。

アゾベンゼンの光による構造変化を系全体に効率良く伝えるためには、液晶の協同効果 (cooperative motion) を活用することが効果的である。協同効果は液晶が示す優れた特性であり、液晶分子集団中の一部の分子配向が外部刺激によって変化すると、その変化に付随して周りの液晶分子の配向が変化する効果をいう⁵⁹⁻⁶³⁾。Ichimura らは、基板表面に結合した分子の光反応により液晶相全体の分子配向を制御するコマンドサーフェス (command surface) を提案した⁶⁴⁾。アゾベンゼン誘導体をシリカ基板表面に単分子層として結合すると、結合された棒状のトランスアゾベンゼンは基板の垂直方向を向き、ネマチック液晶のホメオトロピック配向膜として機能する。これに 365nm の紫外光を照射すると、アゾベンゼンは屈曲したシス体へ光異性化し、ネマチック液晶が基板平行方向に並ぶプレーナー配向に制御できることを見出した。さらに、440nm の光照射により可逆的にホメオトロピック配向に戻すことができることを示した。1988 年に報告されたこの現象は、アゾベンゼンの結合位置や偏光照射の利用で、ホモジニアス配向やチルト角制御も可能とする。特に注目すべきはこの現象の増幅率にあり、一つのアゾベンゼン分子あたり一万にも及ぶ液晶分子の配向が制御可能である^{60,61)}。また Ikeda らは、側鎖にアゾベンゼンを導入した高分子液晶を用いて、アゾベンゼンの光異性化反応で液晶相等方相の相転移を可逆的に引き起こすこと (光誘起相転移) を広く実証した^{63,65)}。相変化の反応速度は極めて速く、ピコ秒レーザーパルスで照射するとネマチック液晶相等方相相転移が 200 ns で誘起されることを示した⁶⁵⁾。このように、液晶の自己組織化能 (self-organization) や協同効果 (cooperative motion) の応用は記録材料としての安定性向上と高感度化に極めて有効である。

しかしながら、体積型ホログラム媒体として必要な数百 μm から mm オーダーの厚膜媒体を作製するためには、液晶材料の課題は大きい。すなわち、液晶ドメインによる光散乱の影響で、低散乱な厚膜媒体を形成しにくいことが課題となる⁶⁶⁾。先に述べた Wendorff らの研究のように、配向処理によるモノドメイン媒体を作製することもあり得るが、安価なディスクメディアを想定した場合は現実的ではない。液晶の優れた特性と低散乱厚膜媒体を

両立させるにはどうすればよいだろうか。

非晶質アゾベンゼンポリマーの光誘起異方性に関して、Natansohn らの系統的な研究がある⁶¹⁾。Natansohn らは、側鎖のアルキルスぺーサを短くしたメタクリレート系で、高 T_g ($>90^\circ\text{C}$) の非晶質アゾベンゼンポリマーを合成した。偏光照射による光誘起異方性は安定に保存され、円偏光照射により消去できる。このように、書き換え型の光記録材料として液晶性は不要であることを示した^{61, 67, 68)}。また、アゾベンゼンポリマーの協同効果は、同一ポリマー中のアゾベンゼン側鎖と非アゾベンゼン側鎖間にも生ずる。当初、この協同効果を発現するには、 T_g 以上の加熱で液晶相に保持することが必要と考えられていた。事実、Anderle は、 T_g 以下ではアゾベンゼン側鎖のみが配向変化を示し、液晶相に保持することによって、協同効果による非アゾベンゼン側鎖の配向変化が引き起こされることを報告した (molecular addressing)⁶⁹⁾。しかしながら、1994 年の Wiesner の報告以来、 T_g 以下のガラス状態においても側鎖間の協同効果が起こりうることが数多く報告されている^{61, 70)}。Natansohn らは、多くの実験結果を踏まえ、協同効果の発現の有無はそれぞれの高分子側鎖の双極子モーメントの大小を反映していると考えた^{61, 71)}。このように、低散乱な厚膜媒体を作製可能とする非晶質アゾベンゼンポリマー膜においても、書き換え型の光記録特性が実現でき、高分子側鎖間の協同効果を応用できる。しかしながら、誘起される異方性（複屈折）は、依然として液晶性・結晶性アゾベンゼンポリマーと比較して相対的に小さい。

アゾベンゼンポリマーの光誘起異方性（複屈折）を増大させる試みは数多くなされている。Bayer のグループは、側鎖のアゾベンゼンにさらに付加的なベンゼン環を連結することで双極子モーメントを増大させ、光誘起複屈折が 0.2 を越える非晶質アゾベンゼンポリマーを示した (photoaddressable polymer)^{72, 73)}。また、Ikeda らのグループは、アゾベンゼンと液晶形成部位であるトランを直接結合したアゾトラン骨格を側鎖に有する液晶高分子を合成し、極めて高い異方性を確認している⁷⁴⁾。しかしながら、これらのアゾベンゼンポリマーにもホログラム材料としての課題が存在する。それは、記録光に対する吸収が大きく、材料の希釈無しに厚膜媒体として用いることができないことである。すなわち、記録光は媒体表面付近で大きく吸収され、媒体の奥行き方向に有効な厚いホログラムを形成することが困難になる。これに対し、アゾベンゼンポリマーと吸収を持たないポリスチレンとのブロック共重合で色素濃度を希釈した例が報告されている⁷⁵⁾。色素セグメントの濃度を 15% 以下に希釈した場合、このブロック共重合体は 10~20nm のマイクロドメインを形成する。アゾベンゼンは微小な領域に閉じ込められているため配向変化は保たれるが、記録感度は大

幅に低下してしまい、厚膜ホログラム媒体としての材料・媒体設計に課題を有している。

1.3 本研究の目的および内容

本研究の目的は、従来型のホログラフィックメモリの情報キャリアを一次元拡張したベクトルホログラフィックメモリを提案し、それを実現するアゾベンゼンポリマーの特性を向上させることにある。

我々の提案するベクトルホログラフィックメモリは、光の振幅と位相の情報に加え、信号光として用いる直線偏光の任意の偏光方向を記録可能にする。この偏光のホログラム記録を応用することによって、従来のホログラフィックメモリが本質的に抱えるノイズ低減の課題に対し新しい方式を提案する。また、偏光記録を利用した光処理機能を付与することによって、データの記録と処理を融合させたプロセスサブルメモリを実証する。

偏光のホログラム記録には、アゾベンゼンポリマーの光誘起異方性を応用した。そして、書き換え可能な体積型ホログラム媒体として、記録方式と媒体・材料設計の両面から特性向上を試みた。書き換え型ホログラム媒体の課題は、①非破壊読み出し、②記録安定性向上、③記録感度向上にある。また、アゾベンゼンポリマーを厚膜媒体として用いるためには、④色素濃度設計、⑤低散乱媒体の作製が重要である。これらに対する記録方式と材料・媒体研究について議論する。

第 2 章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜を用いたベクトルホログラフィックメモリを提案する。我々は、二光波の偏光方向が平行な強度ホログラムと、二光波が直交した偏光ホログラムの回折効率がほぼ等しい、あるアゾベンゼンポリマーに着目した。強度ホログラムは入射光の偏光方向を変えないが、偏光ホログラムは 90° 回転させて回折する。回折効率の等しい両者を同時に用いることで任意の偏光方向が記録可能と考えた。このベクトルホログラフィックメモリの基本原理を実証し、偏光記録を応用したいくつかの記録再生方式を提案する。各画素の偏光方向でデジタルデータページを符号化する偏光コーディングでは、回折光の偏光成分を選択することでネガ・ポジ 2 枚の再生画像を得ることができる。両者には共通の光ノイズが重畳されるため、差分処理によってノイズ除去を行うことが可能である。この原理を検証した結果、デジタルデータのビットエラーレートを 2 桁改善することができた。また、偏光を利用したアナログデータの空間周波数フィル

タリングを提案する。従来の空間周波数フィルタリングは、ホログラムが周波数フィルタとして機能するため、画像の再生に必要な周波数成分を欠落してしまう。新たな情報キャリアとして付与した偏光情報によって周波数フィルタリングを行うことで、元画像の記録再生と光処理が両立できることを実証する。

第 3 章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成と、その熱特性に関わる熱アシスト記録について述べる。結晶性のアゾベンゼンポリマー膜をガラス転移温度 T_g で保持して記録することによって、自己組織化能 (self-organization) による配向増強効果が得られた。さらに、誘起される複屈折の飽和値が記録露光量によって制御可能であることを見出した。フーリエ変換ホログラムではフーリエパターンの光強度分布に応じた屈折率分布を維持することが必要であるため、複屈折飽和値を制御できない従来の熱増強効果⁷⁶⁻⁸⁰⁾はフーリエ変換ホログラム記録に適用することができない。本研究で見出した特性により、初めてフーリエ変換ホログラムを熱的に増強することが可能となった。この熱アシスト記録は、書き換え型ホログラフィックメモリの課題である①非破壊読み出し、②記録安定性向上、③記録感度向上に貢献し、書き換え性とも両立することを示す。

第 4 章では、厚膜ホログラム媒体を実現するための④色素濃度設計について述べる。媒体による吸収ロスが大きいと記録光は急激に減衰し、厚いホログラムを形成することが困難になる。そこで、アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルと、記録光に吸収のないシアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルをブレンドすることによって色素濃度を調整した。そして、250 μm 厚膜媒体の回折効率を評価して、最適な色素濃度が存在することを示す。色素濃度を最適化した厚膜アゾベンゼンポリマー膜を用いて、我々は 20 ページのデジタルデータを多重記録することに成功した。我々の知る限り、200 μm オーダーの厚膜アゾベンゼンポリマー媒体を用いてデジタルデータのホログラム多重記録を実証した初めての例といえる。

第 5 章では、アゾベンゼンポリマーの結晶性を制御し、高感度で低散乱な厚膜媒体を得る方法について述べる。結晶性ポリマーを形成する主鎖部モノマーと非晶質ポリマーを形成する主鎖部モノマーの共重合比率を変えて結晶性を制御した。色素濃度は、側鎖のアゾベンゼン比率を変えることで結晶性と独立に調整可能である。これによって、②記録安定性向上、③記録感度向上、⑤低散乱媒体の作製を並立させ、ホログラム多重記録でその有効性を検証する。

第 6 章で、各章で得られた結果を整理し本研究を総括する。

参考文献

- 1) 野口 聡一, 林 公代, 「宇宙においてよ！」 (ISBN 978-4-06-214546-6), pp. 166-168, (株) 講談社 (2008).
- 2) M. Shinoda, K. Saito, T. Kondo, M. Furuki, M. Takeda, A. Nakaoki, M. Sasaura and K. Fujiwara, “High-Density Near-Field Readout Using Solid Immersion Lens Made of KTaO_3 Monocrystal”, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 1332.
- 3) T. Kikukawa, T. Nakano, T. Shima and J. Tominaga, “Rigid bubble pit formation and huge signal enhancement in super-resolution near-field structure disk with platinum-oxide layer”, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4697.
- 4) D. Yoon, K. Kim, H. Kim, I. Hwang, I. Park, D. Shin, Y. Park and J. Tominaga, “Super Resolution Read Only Memory Disc Using Super-Resolution Near-Field Structure Technology”, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 4945.
- 5) T. Kikukawa, M. Inoue, A. Kosuda and T. Ushida, “Proposal of a Design Principle of Multilayer Media”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 09MF02.
- 6) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, “Three-Dimensional Optical Storage Memor”, Science **25** (1989) 843.
- 7) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, “Two-photon volume information storage in doped polymer systems “, J. Appl. Phys. **68** (1990) 5814.
- 8) H. Heanue, M. Bashaw and L. Hesselink, “Encrypted holographic data storage based on orthogonal-phase-code multiplexing”, Appl. Opt. **34** (1995) 6012.
- 9) O. Matoba and B. Javidi, “Encrypted optical storage with wavelength-key and random phase codes”, Appl. Opt. **38** (1999) 6785.

- 10) K. Kodate, A. Hashimoto and R. Thapliya, "Encrypted optical storage with wavelength-key and random phase codes", *Appl. Opt.* **38** (1999) 3060.
- 11) E. Watanabe and K. Kodate, "Implementation of a high-speed face recognition system that uses an optical parallel correlator", *Appl. Opt.* **44** (2005) 666.
- 12) L. Dhar, A. Hale, H. Katz, M. Schilling, M. Schnoes and F. Schilling, "Recording media that exhibit high dynamic range for digital holographic data storage", *Opt. Lett.* **24** (1999) 487.
- 13) M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck and H. Ringsdorf, "Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals", *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8** (1987) 59.
- 14) M. Eich and J. Wendorff, "Laser-induced gratings and spectroscopy in monodomains of liquid-crystalline polymers", *J. Opt. Soc. Am, B: Opt. Phys.* **7** (1990) 1428.
- 15) S. Hvilsted, F. Andruzzi and P. S. Ramanujam, "Side-chain liquid-crystalline polyesters for optical information storage", *Opt. Lett.* **17** (1992) 1234.
- 16) S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond and S. G. Kostromine, "Holographic Data Storage in Amorphous Polymers", *Adv. Mater.* **10** (1998) 855.
- 17) S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer and D. Haarer, "Holographic recording in amorphous side-chain polymers: a comparison of two different design philosophies", *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893.
- 18) P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn and S. Xie, "Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers", *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 4.
- 19) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* **23** (1984) 4309.
- 20) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, "Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence", *Appl. Opt.* **23** (1984) 4588.

- 21) D. Gabor, "A new microscopic principle", *Nature* **161** (1948) 777.
- 22) P. J. van Heerden, "Theory of optical information storage in solids", *Appl. Opt.* **2** (1963) 393.
- 23) G. T. Sincerbox, "History and physics principles", in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) p. 3.
- 24) K. Curtis, L. Dhar and L. Murphy, "Introduction", in *Holographic Data Storage*, eds. K. Curtis, L. Dhar, A. J. Hill, W. L. Wilson and M. R. Ayres (ISBN 978-0-470-74962-3, John Wiley & Sons Ltd, U. K., 2010) p.3.
- 25) J. F. Heanue, M. C. Bashaw, L. Hesselink, "Volume Holographic Storage and Retrieval of Digital Data", *Science* **265** (1994) 749.
- 26) J. Ashley, M. -P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby and G. T. Sincerbox, "Holographic data storage", *IBM J. RES. DEVELOP.* **44** (2000) 341.
- 27) D. Psaltis, M. Levene, A. Pu, G. Barbastathis and K. Curtis, "Holographic storage using shift multiplexing", *Opt. Lett.* **20** (1995) 782.
- 28) K. Buse, A. Adibi and D. Psaltis, "Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals", *Nature* **393** (1998) 665.
- 29) G. W. Burr, C. M. Jefferson, H. Coufal, M. Jurich, J. A. Hoffnagle, R. M. Macfarlane and R. M. Shelby, "Volume holographic data storage at an areal density of 250 gigapixels/in.²", *Opt. Lett.* **26** (2001) 444.
- 30) H. Guenther, R. M. Macfarlane, Y. Furukawa, K. Kitamura and R. Neurgaonkar, "Two-color holography in reduced near-stoichiometric lithium niobate", *Appl. Opt.* **37** (1998) 7611.
- 31) L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande and R. Neurgaonkar, "Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage", *Science* **282** (1998) 1089.

- 32) 志村 努, 「ホログラフィックメモリーのシステムと材料」 (ISBN 4-88231-561-0), p. 29, (株) シーエムシー出版 (2006).
- 33) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers, “Multiphoton photorefractive processes for optical storage in LiNbO_3 ”, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 155.
- 34) L. Dhar, M. G. Schnoes, H. E. Katz, A. Hale, M. L. Schilling and A. L. Harris, “Photopolymers for digital holographic data storage”, in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) pp. 199-208.
- 35) R. T. Ingwall and D. Waldman, “Photopolymer systems”, in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) pp. 171-197.
- 36) H. Horimai, X. Tan and J. Li, “Collinear holography”, *Appl. Opt.* **44** (2005) 2575.
- 37) H. Horimai and X. Tan, “Collinear technology for a holographic versatile disk”, *Appl. Opt.* **45** (2006) 910.
- 38) K. Tanaka, M. Hara, K. Tokuyama, K. Hirooka, K. Ishioka, A. Fukumoto and K. Watanabe, “Improved performance in coaxial holographic data recording”, *Optics Express* **15** (2007) 16196.
- 39) K. Tanaka, M. Hara, K. Tokuyama, K. Hirooka, Y. Okamoto, H. Mori, A. Fukumoto and K. Okada, “Experimental verification of coherent addition technique in coaxial holographic storage”, *Optical Data Storage Topical Meeting, 2009 (ODS '09)*, (2009) 64.
- 40) S. Yasuda, Y. Ogasawara, J. Minabe, K. Kawano, M. Furuki, K. Hayashi, K. Haga, and H. Yoshizawa, “Optical noise reduction by reconstructing positive and negative images from Fourier holograms in coaxial holographic storage systems”, *Opt. Lett.* **31** (2006) 1639.
- 41) S. Yasuda, K. Kawano, J. Minabe, Y. Ogasawara, K. Hayashi, K. Haga, H. Yoshizawa, and M. Furuki, “Coaxial holographic data storage without recording the dc components”, *Opt. Lett.* **31** (2006) 2607.

- 42) S. Yasuda, J. Minabe, and K. Kawano, "Optical noise reduction for dc-removed coaxial holographic data storage", *Opt. Lett.* **32** (2007) 160.
- 43) Y. Ogasawara, K. Kawano, K. Haga, J. Minabe, S. Yasuda, M. Furuki, K. Hayashi, and H. Yoshizawa, "High-Pass Filtering in Coaxial Holographic Data Storage", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 3828.
- 44) J. Minabe, Y. Ogasawara, S. Yasuda, K. Kawano, K. Hayashi, H. Yoshizawa, K. Haga, and M. Furuki, "Multilayer Holographic Storage Using Coaxial Optical Systems", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 5968.
- 45) K. Anderson and K. Curtis, "Polytopic multiplexing", *Opt. Lett.* **29** (2004) 1402.
- 46) K. Curtis, A. Hill and M. Ayres, "Drive architectures", in *Holographic Data Storage*, eds. K. Curtis, L. Dhar, A. J. Hill, W. L. Wilson and M. R. Ayres (ISBN 978-0-470-74962-3, John Wiley & Sons Ltd, U. K., 2010) pp. 49-54.
- 47) R. M. Shelby, "Media requirements for digital holographic data storage", in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) p. 104.
- 48) F. Weigert, "Über einen neuen effekt der strahlung in lichtempfindlichen schichten", *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **21** (1919) 479; through L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Other photoanisotropic materiales", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) p. 141.
- 49) T. Kondo, "Über den photoanistropen effekt (Weigert-effekt) an farbstoffen I & II", *Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem.* **31** (1932) 153; through L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Other photoanisotropic materiales", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) p. 158.
- 50) H. Rau, "Phoroisomerization of azobenzenes", in *Photochemistry and Photophysics Volume II*: ed. J. F. Rabek (ISBN 0-8493-4042-X, CRC Press, Boca Raton, FL., 1990) Chapter 4, pp. 119-141.

- 51) H. Rau, "Photoisomerization of azobenzenes", in *Photoreactive Organic Thin Films*: eds. Z. Sekkat and W. Knoll (ISBN 0-12-635490-1, Academic Press, San Diego, 2002) pp. 5-7.
- 52) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Azobenzene and azobenzene-containing polymers", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 90-91.
- 53) T. Todorov, N. Tomova and L. Nikolova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* **23** (1984) 4309.
- 54) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, "Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence", *Appl. Opt.* **23** (1984) 4588.
- 55) T. Todorov, L. Nikolova, K. Stoyanova and N. Tomova, "Polarization holography. 3: Some applications of polarization holographic recording", *Appl. Opt.* **24** (1985) 785.
- 56) M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck and H. Ringsdorf, "Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals", *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8** (1987) 59.
- 57) M. Eich and J. H. Wendorff, "Erasable holograms in polymeric liquid crystals", *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8** (1987) 467.
- 58) M. Eich and J. H. Wendorff, "Laser-induced gratings and spectroscopy in monodomains of liquid-crystalline polymers", *J. Opt. Soc. Am.* **B7** (1990) 1428.
- 59) S. Xie, A. Natansohn and P. Rochen, "Recent developments in aromatic azo polymers research", *Chem. Mater.* **5** (1993) 403.
- 60) K. Ichimura, "Photoalignment of Liquid-Crystal Systems", *Chem. Rev.* **100** (2000) 1847.
- 61) A. Natansohn and P. Rochen, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chem. Rev.* **102** (2002) 4139.

- 62) T. Ikeda, "Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications", *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2037.
- 63) Y. Yu and T. Ikeda, "Alignment modulation of azobenzene-containing liquid crystal systems by photochemical reactions", *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **5** (2004) 247.
- 64) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki and K. Aoki, "Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer", *Langmuir* **4** (1988) 1214.
- 65) T. Ikeda, "Photochemical modulation of refractive index by means of photosensitive liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364** (2001) 187.
- 66) A. Kerekes, E. Lorincz, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted, "Light scattering of thin azobenzene side-chain polyester layers", *Opt. Commun.* **206** (2002) 57.
- 67) P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn and S. Xie, "Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers", *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 4.
- 68) A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin and S. Xie, "Azo polymers for reversible optical storage I", *Macromolecules* **25** (1992) 2268.
- 69) K. Anderle, R. Birenheide, M. J. A. Werner and J. H. Wendorff, "Molecular addressing? Studies on light-induced reorientation in liquid-crystalline side chain polymers", *Liq. Cryst.* **9** (1991) 691.
- 70) X. Meng, A. Natansohn, C. Barret and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage. 10. cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers", *Macromolecules* **29** (1996) 946.
- 71) A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced motions in azobenzene-based polymers", in *Photoreactive Organic Thin Films*: eds. Z. Sekkat and W. Knoll (ISBN 0-12-635490-1, Academic Press, San Diego, 2002) pp. 409-411.
- 72) S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond and S. G. Kostromine, "Holographic data storage in amorphous polymers", *Adv. Mater.* **11** (1998) 855.

- 73) S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bierringer and D. Haarer, "Holographic recording in amorphous side-chain polymers: a comparison of two different design philosophies", *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893.
- 74) K. Okano, A. Shishido and T. Ikeda, "An azotolane liquid-crystalline polymer exhibiting extreme large birefringence and its photoresponsive behavior", *Adv. Mater.* **18** (2006) 523.
- 75) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Azobenzene and azobenzene-containing polymers", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 99-103.
- 76) L. Läsker, J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin and R. Ruhmann, "Influence of supramolecular order on the light-induced reorientation process in photochromic side group polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** (1995) 371.
- 77) J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G. Meier, "Photoinduced alignment of LC polymers by the combination of photo-orientation and thermotropic self-organization", *Proc. SPIE* **3800** (1999) 150.
- 78) M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura and J. Stumpe, "Thermal amplification of photoinduced optical anisotropy of p-cyanoazobenzene polymer films monitored by temperature scanning ellipsometry", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1377.
- 79) S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond and S. G. Kostromine, "Holographic data storage in amorphous polymers", *Adv. Mater.* **10** (1998) 855.
- 80) S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer and D. Haarer, "Holographic recording in amorphous side-chain polymers: a comparison of two different design philosophies", *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893.

2 アゾベンゼンポリマーを用いたベクトルホログラフィックメモリ

2.1 緒言

第 2 章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー（アゾベンゼンポリマー）膜を用いたベクトルホログラフィックメモリを提案する。このベクトルホログラフィックメモリは、信号光と参照光に直線偏光を用い、振幅と位相に加えて、信号光の任意の偏光方向を記録可能にする。この偏光記録を応用することで、偏光多値記録や偏光コーディング、偏光多重記録、偏光を利用した光処理など、従来のホログラフィックメモリにない新たな機能を付与することができる。本章では、我々が提案するベクトルホログラフィックメモリの原理について説明し、デジタルデータストレージや光コンピューティングに応用した結果を示す。

2.2 任意の直線偏光方向を記録するベクトルホログラフィックメモリ

フォトリフラクティブ結晶やフォトポリマーなど、光強度に反応する材料を用いたホログラム記録では、図 2.1 (a)に示すように光の振幅が変調された干渉縞を形成し、この干渉縞の光強度分布に応じてホログラムを記録する。コントラストの高い干渉縞を形成するためには、信号光と参照光の偏光方向が平行であることが効果的である。一方、図 2.1 (b)、及び図 2.2 に示すように、互いに直交する直線偏光の二光波を用いると、光強度変調による干渉縞は形成されないが二光波の合成電場に対応した偏光分布が形成される。偏光に感応して光学異方性を発現する材料ではこの偏光分布を記録することができ、回折光の偏光状態は入射光の偏光と直交するように 90° 回転して回折する^{1,2)}。これら強度ホログラムと偏光ホログラムの両者が同時に記録可能であり、それぞれのホログラムの回折効率が等しければ、図 2.1 (c)に示すように任意の直線偏光方向を記録可能とするホログラム記録が実現可能と考える。

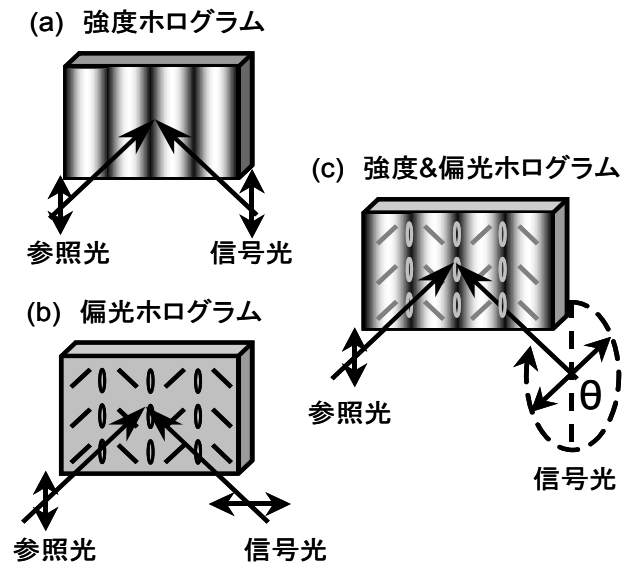


図 2.1 任意の直線偏光方向を記録するベクトルホログラフィックメモリの原理

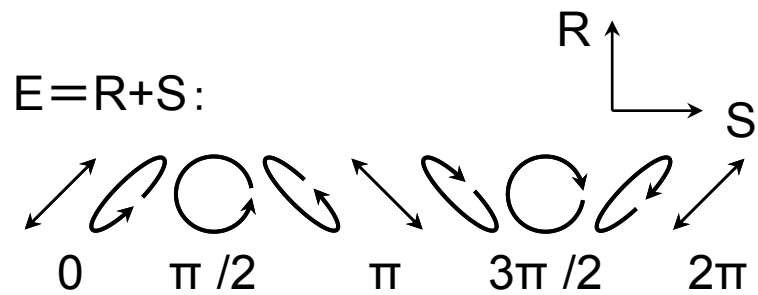


図 2.2 互いに直交する直線偏光による干渉

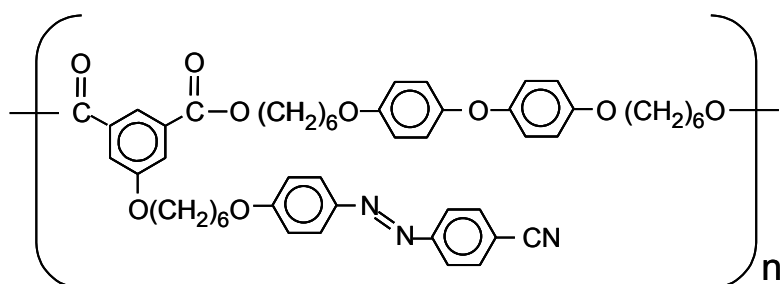


図 2.3 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル

Nakagawa らは、図 2.3 に示すシアノアゾベンゼンを側鎖に有するポリエステル膜が、平行及び直交する直線偏光配置のホログラムにおいてほぼ等しい回折効率を示すことを報告した^{3, 4)}。この結果は、図 2.3 に示すアゾベンゼンポリマーが任意の直線偏光方向を記録するベクトルホログラフィックメモリに応用可能であることを示唆する。

Sato らの報告⁵⁾に従い、図 2.3 のアゾベンゼンポリマーを合成した。合成したアゾベンゼンポリマーの $\pi - \pi^*$ 遷移に相当する吸収ピークは 368 nm であり、ガラス転移温度 T_g 及び融点 T_m は、それぞれ 38°C、65°C の結晶性ポリマーであった。尚、アゾベンゼンポリマーの合成手順と諸特性は第 3 章で詳述する。合成したアゾベンゼンポリマーのクロロホルム溶液をガラス基板上にキャストし、溶剤蒸発後の膜を融点以上の温度に加熱して急冷処理を施すことで、膜厚 10~20 μm の低散乱なキャスト膜を作製した。

図 2.4 に偏光のホログラム記録光学系を示す。光源は、アルゴンイオンレーザーの 515 nm の発振線を用いた。偏光板を取り除いた液晶空間光変調器 (SLM : Spatial Light Modulator) で信号光の偏光方向を回転させることによって、画素単位で偏光方向を変調した偏光分布パターンを形成した。その後、信号光はレンズ L_1 でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー膜中で参照光と交差するように入射する。参照光の偏光方向は紙面垂直 (s 偏光) であり、再生時は参照光のみを照射させる。読み出された回折光は、レンズ L_2 で逆フーリエ変換されて CCD (Charge Coupled Device : 電荷結合素子) カメラに結像される。ここで、CCD

カメラの前に検光子を配置した。回折光は、この検光子により任意の偏光方向が選択され CCD カメラ で受光される。

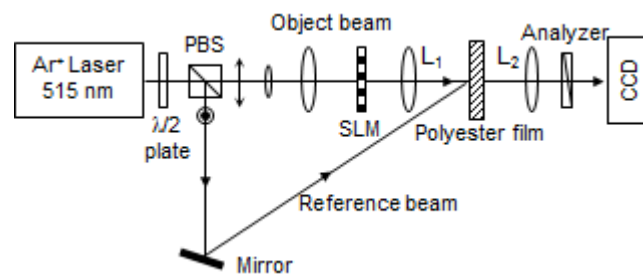


図 2.4 偏光のホログラム記録光学系：

$\lambda/2$, 半波長； PBS, 偏光ビームスプリッタ；

L_1 – L_2 , レンズ； SLM, 空間光変調器； CCD, 電荷結合素子

まず初めに、信号光の偏光分布を均一とし、その偏光方向を変えてホログラムを記録して再生される回折光の偏光方向を調べた。この場合、図 2.4 の光学系における空間光変調器 SLM を $\lambda/2$ 板に置き換えて信号光の偏光方向を制御した。図 2.5 に信号光の偏光方向に対する回折光の偏光方向をプロットした結果を示す。信号光と回折光の偏光方向はほぼ一致し、任意の偏光方向が保存できるホログラム記録が可能であることがわかった。また、露光エネルギーが約 2 J/cm^2 のとき回折効率率は約 10%を示し、信号光の偏光方向によらず回折効率はほぼ一定であることを確認した。さらに、記録されたホログラムは、室温・自然光のもとで数ヶ月以上安定に保持されることを確認した。

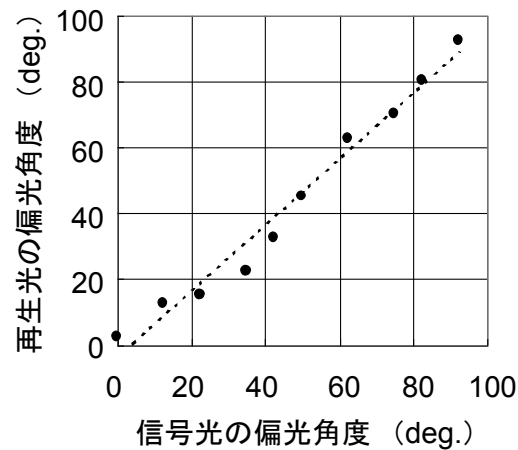


図 2.5 信号光の偏光角度に対する再生回折光の偏光角度

続いて、空間光変調器の画素単位で偏光方向を変調したホログラム記録再生について述べる。図 2.6 (a)に示すように、光強度は一定であるが偏光方向を多値化したパターンを空間光変調器で形成してホログラム記録再生を行った。再生される回折光も光強度は一定となるが、検光子を用いて偏光成分を分離することで濃淡画像として検出することができる。図 2.6 (b)、(c)、並びに(d)は、それぞれ再生された回折光の垂直 (0°) 方向成分、 -45° 成分、水平 (-90°) 方向成分の画像を示す。信号光の偏光方向と検光子角度が直交する部分が暗領域になるが、検光子の回転角度に応じて暗領域が右から左へと移動することが確認できた。強度ホログラムによる回折光（垂直成分）と偏光ホログラムによる回折光（水平成分）の強度はほぼ等しいので、対応する画素の 2 つの強度比から記録された偏光角度を求めることができる。光強度で多値化するグレースケールコーディング⁶⁾は、ページ全体の回折効率が変動すると多値レベルの閾値処理が困難になるという課題がある。偏光方向で多値化する偏光多値記録では、回折効率が変動しても回折光の直交成分を比較すること

で容易に偏光角度を求めることができる（閾値処理不要）。また、2 つの再生画像は、同一のホログラムから同一の参照光で再生された画像であるので共通のノイズ成分を有する。したがって、2 つの画像から共通のノイズ成分を除去することで SN 比（signal-to-noise ratio）を向上させることが可能と考える。この効果については 2.3 節の偏光コーディングで詳しく検証する。

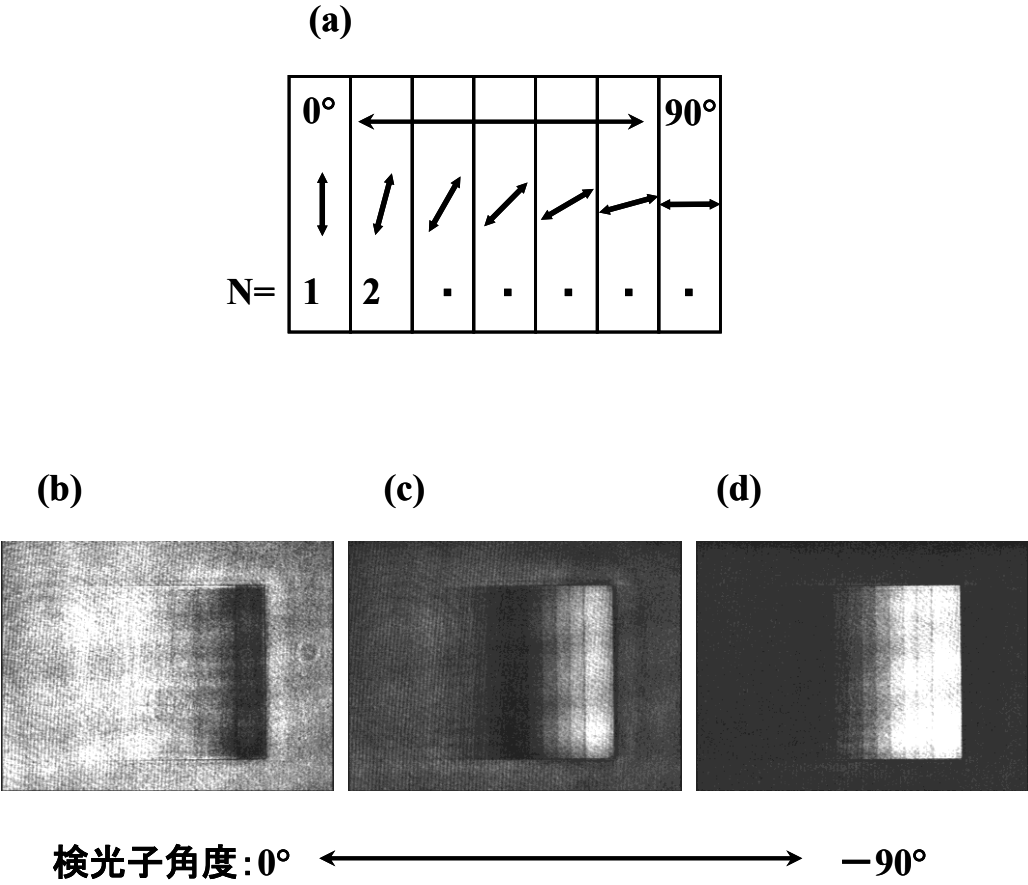


図 2.6 (a) 垂直方向から水平方向まで偏光方向で多値化された信号光の偏光分布，回折光の (b) 垂直(0°)成分，(c) -45°成分，(c) 水平(-90°)成分の結像画像

強度ホログラムと偏光ホログラムの回折効率がほぼ等しいシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜を用いて、信号光の任意の偏光角度が記録できるベクトルホログラフィックメモリの基本的な記録再生特性を示した。偏光記録のメカニズムに関し、任意の直線偏光方向が記録可能な条件を、強度ホログラムと偏光ホログラムの回折効率が等しいことに帰着させることは十分な議論とはいえない。それは、回折光の位相も含めた議論が必要となるからである。偏光保存可能なホログラム記録の理論的解釈は文献 7, 8 で詳しく議論されている。ここでは、Nikolova らが示したモデル⁷⁾を用いて、任意の偏光を記録可能にする条件について明らかにする。

本議論では光誘起二色性を無視して屈折率変化のみを扱う。励起光の偏光に平行な屈折率を $n_{\parallel}$ 、垂直な方向の屈折率を $n_{\perp}$ とすると、複屈折 Δn は $n_{\parallel} - n_{\perp}$ となり、光誘起複屈折による位相差 $\Delta \phi$ は膜厚 d 、波長 λ を用いて次式 2.1 で表される。

$$\Delta \phi = 2\pi d(n_{\parallel} - n_{\perp})/\lambda \quad \cdots \quad \text{式 2.1}$$

複屈折が誘起された材料の屈折率 n は、励起前の屈折率を n_0 、励起光と平行及び垂直方向の屈折率変化をそれぞれ $\Delta n_{\parallel}$ 、 $\Delta n_{\perp}$ として次のように記述できる。

$$n = n_0 + n_1 \quad \cdots \quad \text{式 2.2}$$

$$n_1 = \begin{bmatrix} \Delta n_{\parallel} & 0 \\ 0 & \Delta n_{\perp} \end{bmatrix}$$

また、 n_1 は次式で記述することもできる。

$$n_1 = \begin{bmatrix} \bar{n} + \Delta n/2 & 0 \\ 0 & \bar{n} - \Delta n/2 \end{bmatrix} \quad \cdots \quad \text{式 2.3}$$

ここで、

$$\bar{n} = (\Delta n_{\parallel} + \Delta n_{\perp})/2; \quad \Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad \cdots \quad \text{式 2.4}$$

である。励起光に対する変化は光強度 I に比例すると仮定して、

$$\Delta n_{//} = k_{//} I; \quad \Delta n_{\perp} = k_{\perp} I \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.5}$$

とする。ここで、 $k_{//}$ と $k_{\perp}$ は平行及び垂直方向の光反応係数である。

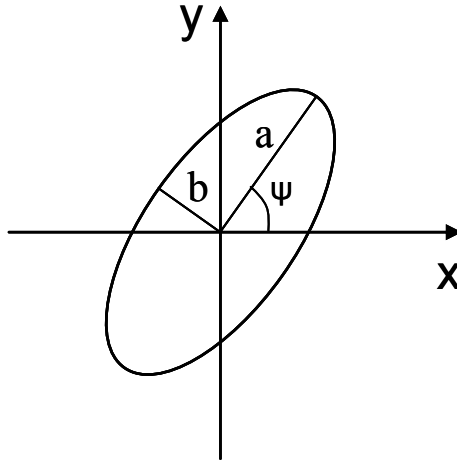


図 2.7 楕円偏光の各パラメータ

一般的なケースとして、図 2.7 で示す楕円偏光に対する反応を考えると、

$$\begin{aligned} \Delta n_{//} &= k_{//} a^2 + k_{\perp} b^2 \\ \Delta n_{\perp} &= k_{\perp} a^2 + k_{//} b^2 \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.6}$$

と記述できる。ここで、平行及び垂直とは楕円偏光の長軸 a に対するものである。式 2.6 を式 2.2 に代入すると、

$$n_1 = \begin{bmatrix} \frac{k_{//} + k_{\perp}}{2} (a^2 + b^2) + \frac{k_{//} - k_{\perp}}{2} (a^2 - b^2) & 0 \\ 0 & \frac{k_{//} + k_{\perp}}{2} (a^2 + b^2) - \frac{k_{//} - k_{\perp}}{2} (a^2 - b^2) \end{bmatrix} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.7}$$

となる。ここで、光反応の平均的な係数 S_{calsr} と異方性係数 L_{inear} を次の式で定義する。

$$\begin{aligned} S_{calsr} &= (k_{//} + k_{\perp})/2 \\ L_{inear} &= (k_{//} - k_{\perp})/2 \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.8}$$

平均屈折率変化は、式 2.4、式 2.5、式 2.8、光強度 $I = a^2 + b^2$ を用いて次式で表される。

$$\bar{n} = (\Delta n_{//} + \Delta n_{\perp})/2 = S_{calsr}(a^2 + b^2) \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.9}$$

また、楕円偏光によって誘起される複屈折は式 2.6 と式 2.8 から次式で表される。

$$\Delta n = 2L_{inear}(a^2 - b^2) \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.10}$$

ここで、楕円軸に平行・直交する座標系 $x'y'$ における屈折率変化は、

$$n_1 = \begin{bmatrix} S_{calsr}(a^2 + b^2) + L_{inear}(a^2 - b^2) & 0 \\ 0 & S_{calsr}(a^2 + b^2) - L_{inear}(a^2 - b^2) \end{bmatrix} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.11}$$

となるので、 xy 座標の n_1 を求めるために $-\phi$ 回転させると、

$$n_{1xy} = \begin{bmatrix} S_{calsr}(a^2 + b^2) + L_{inear}(a^2 - b^2)\cos(2\psi) & L_{inear}(a^2 - b^2)\sin(2\psi) \\ L_{inear}(a^2 - b^2)\sin(2\psi) & S_{calsr}(a^2 + b^2) - L_{inear}(a^2 - b^2)\cos(2\psi) \end{bmatrix} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.12}$$

となる。楕円偏光のストークスパラメータである次式 2.13 を式 2.12 に代入すると、光誘起複屈折は式 2.14 で得られる。

$$\begin{aligned}
S_0 &= (a^2 + b^2) \\
S_1 &= (a^2 - b^2) \cos(2\psi) \quad \dots \quad \text{式 2.13} \\
S_2 &= (a^2 - b^2) \sin(2\psi)
\end{aligned}$$

$$n_1 = \begin{bmatrix} S_{calsr} S_0 + L_{inear} S_1 & L_{inear} S_2 \\ L_{inear} S_2 & S_{calsr} S_0 - L_{inear} S_1 \end{bmatrix} \quad \dots \quad \text{式 2.14}$$

ホログラム記録では、干渉により空間的に変調された光電場で記録材料が露光される。したがって、露光のストークスパラメータと誘起される屈折率テンソル n_1 は xy 平面座標における関数となる。複屈折の周期的な変調を有する透過型ホログラムのジョーンズ行列は、次式を用いて得ることができる。

$$T = \exp[i2\pi(n_0 + n_1)d/\lambda] \quad \dots \quad \text{式 2.15}$$

ここで、 d はホログラムの厚さ、 λ はホログラムに入射する光の波長、 n_1 は式 2.14 で示した屈折率変化である。この行列 T の各成分は記録の偏光配置に依存する。

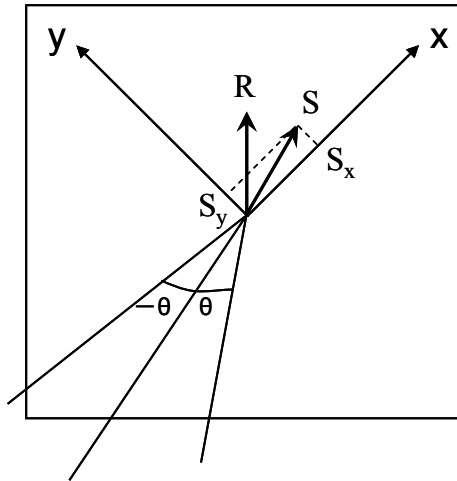


図 2.8 任意の偏光方向を有する信号光 S と
垂直偏光の参照光 R によるホログラム記録の座標系

信号光の任意の偏光角度を記録可能とする条件を明らかにするために、図 2.8 で示す座標系を用いて計算する。計算の簡略化のため xy 軸は水平軸に対して 45° 回転した。信号光 S 及び参照光 R はそれぞれ、 θ 、 $-\theta$ で記録媒体に入射する。参照光 R は垂直偏光とし信号光 S は任意の偏光角度を取り得る。したがって、参照光 R 及び信号光 S は次式で表すことができる。

$$R = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \exp(-i\delta) \quad \dots \quad \text{式 2.16}$$

$$S = \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \end{bmatrix} \exp(i\delta) \quad \dots \quad \text{式 2.17}$$

ここで、

$$\delta = 2\pi \sin \theta \xi / \lambda \quad \dots \quad \text{式 2.18}$$

であり、 ξ は水平軸に沿った距離、 λ は波長を示す。干渉による電場 E は次式 2.19 となり、ストークスパラメータは式 2.20 で表される。

$$E = R + S = \begin{bmatrix} S_x \exp(i\delta) + \exp(-i\delta) \\ S_y \exp(i\delta) + \exp(-i\delta) \end{bmatrix} \quad \dots \quad \text{式 2.19}$$

$$\begin{aligned} S_0 &= \text{const.} + 2(S_x + S_y) \cos(2\delta) \\ S_1 &= \text{const.} + 2(S_x - S_y) \cos(2\delta) \quad \dots \quad \text{式 2.20} \\ S_2 &= \text{const.} + 2(S_x + S_y) \cos(2\delta) \end{aligned}$$

式 2.20 を式 2.14、そして式 2.15 に代入し、第一種ベッセル関数を用いて展開した 1 次の行列が ± 1 次の回折を決める。一次近似 ($J_1(x)=x$) を用いて +1 次回折のジョーンズ行列を求めると次式 2.21 で整理される。

$$T_{+1} = \begin{bmatrix} S_{calsr}(S_x + S_y) + L_{inear}(S_x - S_y) & L_{inear}(S_x + S_y) \\ L_{inear}(S_x + S_y) & S_{calsr}(S_x + S_y) - L_{inear}(S_x - S_y) \end{bmatrix} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.21}$$

再生する参照光 R' を記録時の参照光 R と等しくすると、

$$R' = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.22}$$

である。したがって、+1 次回折のジョーンズベクトルは、

$$\begin{aligned} S_{+1} &= T_{+1} R' = \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \\ X &= (S_{calsr} + 2L_{inear})S_x + S_{calsr}S_y \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.23} \\ Y &= S_{calsr}S_x + (S_{calsr} + 2L_{inear})S_y \end{aligned}$$

となる。ここで、+1 次回折 S_{+1} の偏光方向が信号光 S と等しい条件は、

$$\frac{Y}{X} = \frac{S_y}{S_x} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.24}$$

となるので、これを満たす条件は次式 2.25 となる。

$$S_{calsr} = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.25}$$

これは、光反応の平均的な係数 S_{calar} がゼロ、すなわち露光前後において屈折率の平均値が変化しないことに相当する。式 2.2、式 2.3 から、信号光の任意の偏光方向を記録する条件は次式 2.26 で表される。

$$\begin{aligned} \bar{n} &= 0 \\ \Delta n_{//} &= -\Delta n_{\perp} \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \text{式 2.26}$$

一般に、偏光照射によるアゾベンゼンポリマーの配向変化は、二次元平面内の回転だけではなく光の伝播方向に平行な方向にも誘起される。したがって、配向変化に伴う平均的な屈折率は変化し、式 2.26 を常に満足するものではない。我々が着目したシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル（図 2.3）は主鎖部にもベンゼン環を有する構造である。未検証の仮説ではあるが、この主鎖部構造が側鎖アゾベンゼンの配向変化に伴う平均的な屈折率変化を補償しているのかもしれない。

2.3 偏光コーディング

偏光コーディングは、我々が提案するベクトルホログラフィックメモリにおいて、偏光記録の特徴をホログラフィックメモリが抱えるノイズ低減の課題に応用した方式である。一般に、多重化したホログラムの回折効率はダイナミックレンジの二乗に比例し多重度の二乗に反比例する⁹⁾。記録密度を向上させるためには極めて小さなシグナルをノイズから分離して再生する技術が必要であり、散乱などの不要な光ノイズを低減する技術が重要である。偏光コーディングは、従来のホログラフィックメモリが本質的に抱えるこの課題を大きく改善する技術と考える。

例えば、デジタルデータページの ON 画素を“1”、OFF 画素を“0”と表現するシンプルなコーディングは ON と OFF を判断する閾値検出が必要となる。多重度の違いによる回折効率の変動や空間光変調器の強度ムラなど、ON 画素の光強度にばらつきが生ずると閾値検出は容易ではない。記録媒体のダイナミックレンジをフルに活用した多重記録では、光学系や媒体の散乱などの不要なノイズ成分も重畳する。

閾値検出を不要とするコーディングとして、様々な変調コード法（modulation code）が提案されている¹⁰⁾。この方法は、n 画素のユニットを形成し、ユニット内の m 画素を ON にした nC_m 通りの組み合わせでデジタルデータを表現する。ユニット内の ON 画素数は固定であるので、ユニット内の画素強度を比較処理することでデジタルデータに復元できる。この方式の最もシンプルな組み合わせは微分コード法である¹¹⁾。2 画素を 1 ユニットとして

ON・OFF の組み合わせで 1 ビットのデータを表現する。これら変調コード法は、ページ内・ページ間の光強度ばらつきに対してロバストなコーディングである。しかしながら、例えば微分コード法の符号化率 (coding rate) は 50% (2 画素で 1 ビット) であり、冗長ビットを用いた ON・OFF 表現による記録密度の低下が課題となる。

偏光コーディングは、空間光変調器の 1 画素で、偏光方向の違いにより 1 ビットを表現する。2.2 節で示したように、再生される回折光の強度分布は一定となるが、偏光成分を分離することで 2 つのネガ・ポジ画像を得ることができる。対応する画素の光強度を比較することで、閾値検出を不要とした復号と共通ノイズ成分の除去による BER (Bit Error Rate) の改善を狙う。

使用した記録媒体は、図 2.3 で示したシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜である。膜厚 20 μm のキャスト膜を加熱急冷処理により光学的に等方なアモルファス膜として使用した。記録波長 532 nm における膜の光学濃度は 1.6 であった。

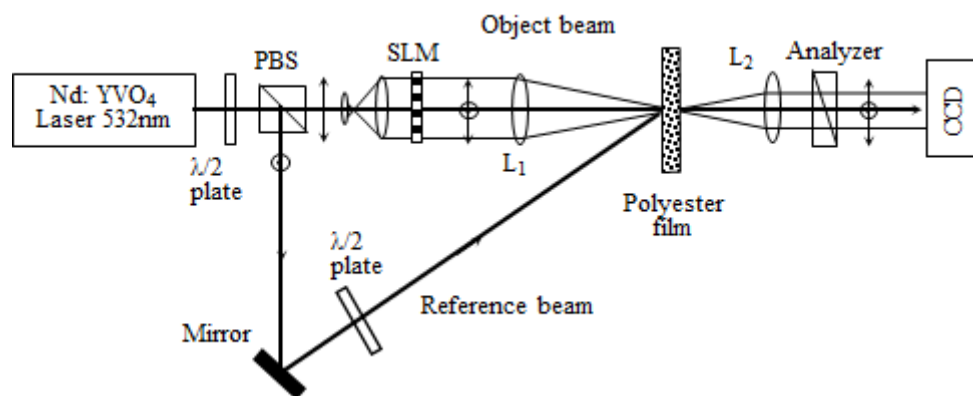


図 2.9 偏光コーディングによるホログラム記録光学系:

$\lambda/2$, 半波長; PBS, 偏光ビームスプリッタ;

L_1 – L_2 , レンズ; SLM, 空間光変調器; CCD, 電荷結合素子

図 2.9 に、偏光コーディングの原理検証に使用した記録再生光学系を示す。光源は、Nd:YVO₄ の 2 倍波 532 nm のレーザー光を用いた。信号光の偏光コーディングには、画素サイズ 42 μm の液晶空間光変調器 SLM を用いた。各画素の偏光方向は SLM によって垂直 (0°) 方向と水平 (90°) 方向に制御される。データパターンとしては、156 $\times$ 116 ビットのチェスボードパターンを用いた。偏光変調された信号光はレンズ L_1 でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー中で参照光と交差するように配置されている。参照光は、光学系や記録媒体からの散乱ノイズが均等に 2 つの偏光成分に分配されるように、 $\lambda/2$ 板で 45° の偏光方向とした。再生時には参照光のみを照射させる。ホログラムからの回折光はレンズ L_2 で逆フーリエ変換され、CCD (Charge Coupled Device : 電荷結合素子) カメラに結像される。ここで、画素サイズ 9.9 μm 、648 $\times$ 494 画素の CCD カメラを用いた。CCD カメラの前に配置した検光子で再生画像の偏光成分を制御することができる。

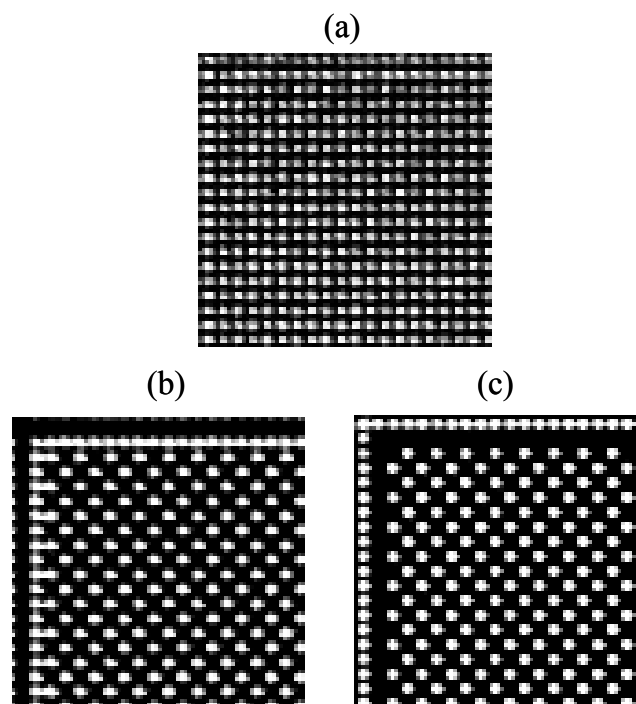


図 2.10 (a) 偏光コード化されたデータページ,
(b) 垂直 (0°) 偏光成分の画像, (c) 水平 (90°) 偏光成分の画像

図 2.10 に、偏光コード化された信号光を CCD カメラで結像した画像を示す。画像中の格子状の暗部は、SLM の電極パターンによるものである。図 2.10 (a)に示すように、偏光コード化されたデータパターンは入力データによらず光強度が一定である。図 2.10 (b)及び図 2.10 (c)は、信号光のそれぞれ垂直 (0°) 偏光成分と水平 (90°) 偏光成分の画像である。画素の偏光方向によって、データパターンがコード化されているのがわかる。ここで、SLM の各画素は、レンズ L_1 とレンズ L_2 で倍率調整され CCD カメラの 4×4 画素にピクセルマッチさせた。無効な電極パターンを排除するために CCD カメラの 2×2 画素の平均輝度を SLM 一画素のデータとして採用した。

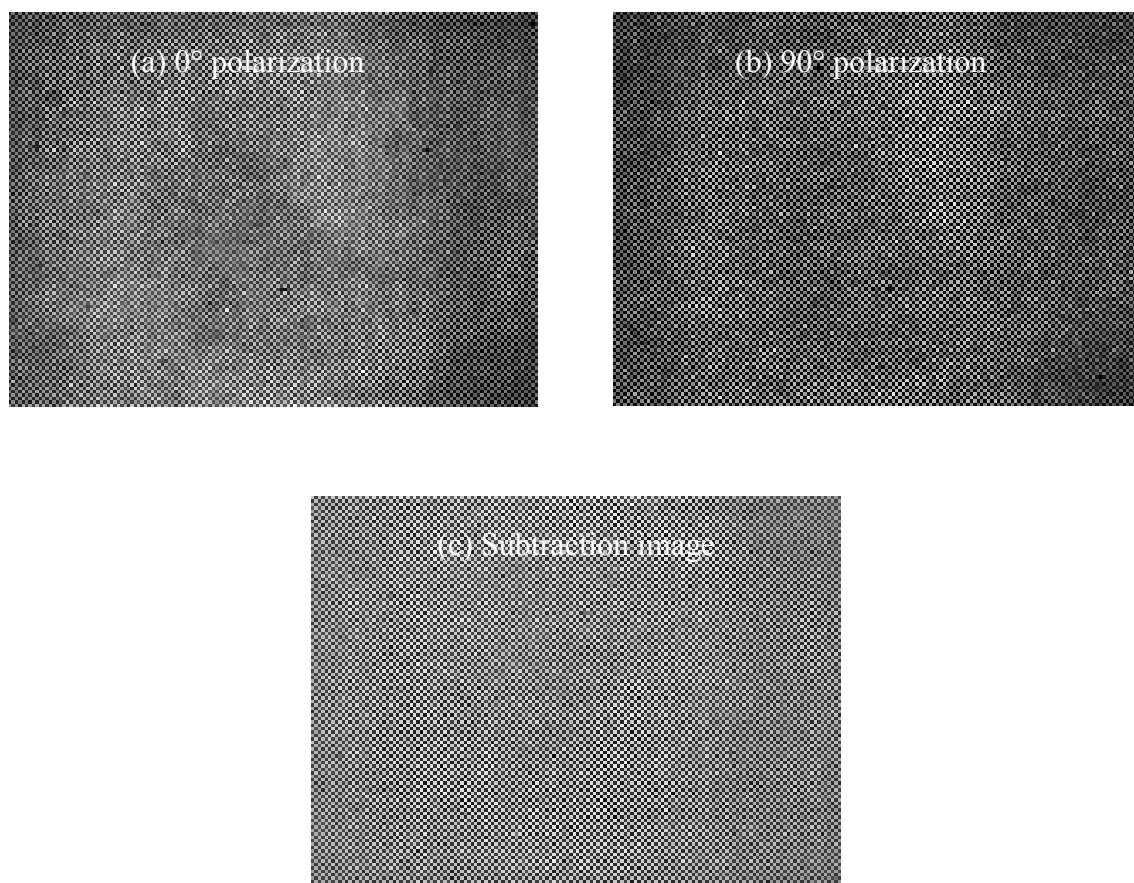


図 2.11 再生されたデジタルデータページ:

(a) 垂直(0°)偏光成分, (b) 水平(90°)偏光成分, (c) 両者の差分画像

偏光コーディングによるホログラムの記録再生結果について述べる。記録光強度は、信号光、参照光ともに記録媒体上で 70 mW/cm^2 に設定した。記録時間 15 sec のとき回折効率は約 3 %であった。

図 2.11 に、デジタルデータページの再生結果を示す。図 2.11 (a)及び図 2.11 (b)は、それぞれ再生画像の垂直 (0°) 及び水平 (90°) 偏光成分を示す。また、図 2.11 (c)は、各画素の輝度レベルを差分し 0-255 輝度レベルに規格化した画像を示す。ここで、各画像は、CCD カメラの 2×2 画素で平均化した輝度レベルを 156×116 ビットの画像に再構成したものである。再生された各偏光成分のデジタルデータページには、ページ全体に光強度のムラが存在した。しかしながら、両者の差分処理を行うことでページ内の光強度ムラを大きく改善できることがわかった。

図 2.12 は、図 2.11 の各画像に対応する輝度レベルのヒストグラムを示したものである。ON 画素と OFF 画素に対応する分布の重なる部分が、デジタルデータの再生エラーに相当する。明・暗の各分布のすそを正規分布でフィッティングし、両者が重なる確率を求めることで BER (Bit Error Rate) を予測することができる¹²⁻¹⁴⁾。その結果、(a) 垂直 (0°) 偏光成分、(b) 水平 (90°) 偏光成分、並びに、(c) 差分処理後の BER は、それぞれ 8.4×10^{-3} 、 3.5×10^{-5} 、 1.9×10^{-7} であった。このように、差分処理でページ内の光強度ムラを解消することによって、偏光ホログラムによるデータ再生 (図 2.12 (b)) と比較して、BER を 2 桁改善することができた。

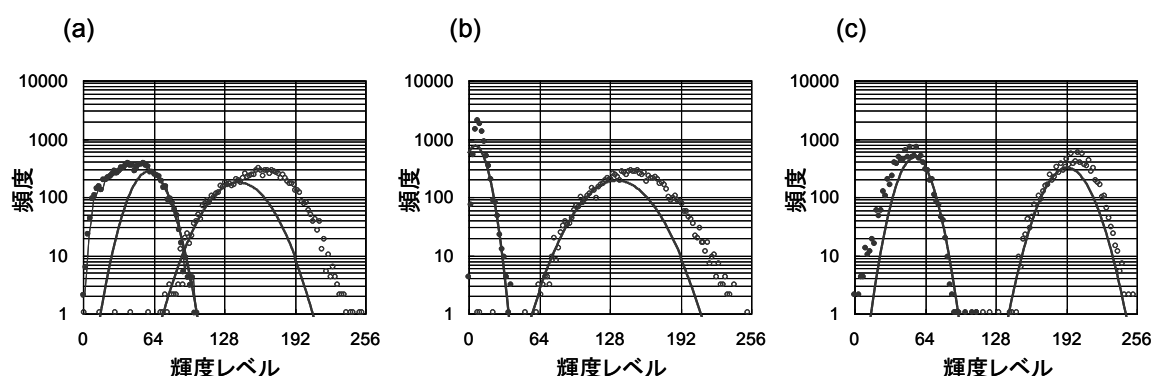


図 2.12 再生されたデジタルデータページの輝度ヒストグラム:

(a) 垂直(0°)偏光成分, (b) 水平(90°)偏光成分, (c) 両者の差分画像

表 2.1 に、光学系と再生画像の BER をまとめた。再生画像における垂直 (0°) 成分と水平 (90°) 成分との BER の差 (2 桁) は、光学系の BER においても同等の差が生じていることから、主に SLM のコントラスト性能によるものと考ええる。水平 (90°) 成分の各 BER を比較すると、アゾベンゼンポリマー膜の挿入により BER は 1 桁劣化するが、ホログラムからの再生 BER はアゾベンゼンポリマー膜の透過像とほぼ等しく、BER の劣化なしにホログラム再生が可能であった。差分画像の BER は、光学系、アゾベンゼンポリマー膜透過像、再生画像のそれぞれにおいて、2 桁から 3 桁の BER 改善がみられた。一般に、ホログラム記録では、多重度が増すと回折効率が減少し SN 比 (signal-to-noise ratio) が低下するという本質的な課題がある。本結果で示したように、偏光コーディングは、光学系やアゾベンゼンポリマー膜に起因するノイズを低減させて、BER の大幅な改善を実現する技術である。また、SLM の 1 画素で 1 ビットを表現することができるので、従来の変調コード法に対して 1.5~2 倍の符号化率向上となる。さらに、2.2 節で述べた偏光多値記録へと発展させることも可能であり、従来型のホログラフィックメモリに対してホログラム当たりの記録容量を大幅に向上できる。

表 2.1 光学系と再生画像の BER 比較

	0° polarization	90° polarization	Subtraction
Optics without medium	8.0×10^{-4}	8.8×10^{-6}	6.0×10^{-9}
Optics with azopolymer medium	1.1×10^{-3}	3.3×10^{-5}	1.1×10^{-8}
Reconstructed images	8.4×10^{-3}	3.5×10^{-5}	1.9×10^{-7}

2.4 偏光多重記録と多重化された画像間の光演算処理

ベクトルホログラフィックメモリの偏光記録を応用して、本節では、偏光多重記録と光コンピューティングへの発展を目指した画像間光演算について述べる。

偏光多重記録は、1984 年 Todorov らによって提案された^{15,16)}。Todorov らは、メチルオレンジ/PVA 分散膜を用いて、2 つの画像のフーリエ変換パターンを、信号光と参照光で、それぞれ直交する円偏光を入れ替えることで多重記録を行い、両者の個別再生と画像間の光演算処理を示した。直交する円偏光で記録された偏光ホログラムは、再生光の偏光が記録参照光と等しい円偏光のときに最大となり、それと直交する円偏光ではほぼゼロとなる特性を利用したものである。参照光の偏光状態を制御して 2 つのホログラムを同時に再生した場合、両者の回折光はそれぞれ直交する円偏光となり、記録した画像の共通成分は両者の干渉により直線偏光となる。この成分を検光子で除去することで、多重画像の共通部分を減算した排他的論理和 (XOR) を実現した。

我々は、直線偏光を利用したベクトルホログラフィックメモリで、よりシンプルな記録再生構成の偏光多重記録と画像間光演算を提案する。参照光を直線偏光 (s 偏光) とし、信号光を互いに直交する 2 つの直線偏光として、偏光ホログラムと強度ホログラムを多重記録する。再生時には、二次元光検出器アレイの前に配置した検光子の回転のみで、多重化されたホログラムの個別再生と画像間の和・差 (XOR) 光演算を実現する。また、“和”画像は 3 値の光強度を有する。この 3 値レベルを区別することによって、ビット間の OR と AND の光演算も可能となる。本節では、この原理をデジタルデータ記録に適用した結果について述べる。

使用した記録媒体は、図 2.3 で示したシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜である。膜厚 20 μm のキャスト膜を加熱急冷処理により、光学的に等方なアモルファス膜として使用した。記録波長 532 nm における膜の光学濃度は 1.6 であった。

図 2.13 に、偏光多重記録と画像間光演算の原理検証に使用した記録再生光学系を示す。光源は、Nd:YVO₄ の 2 倍波 532 nm のレーザー光を用いた。信号光のコーディングには、強度変調タイプの液晶空間光変調器 SLM を用いた。SLM の画素サイズは 42 μm である。強度変調された信号光は、 $\lambda/2$ 板でその偏光方向を垂直 (0°)、もしくは水平 (90°) 方向に制御された後、レンズ L_1 でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー中で参照光と交差するように配置される。参照光の偏光方向は、垂直 (0°) 方向に固定した。再生時には参照光のみを照射させる。ホログラムからの回折光はレンズ L_2 で逆フーリエ変換され、CCD (Charge Coupled Device: 電荷結合素子) カメラに結像される。ここで、画素サイズ 9.9 μm 、648×494 画素の CCD カメラを用いた。CCD カメラの前に配置した検光子で再生画像の偏光成分を制御した。

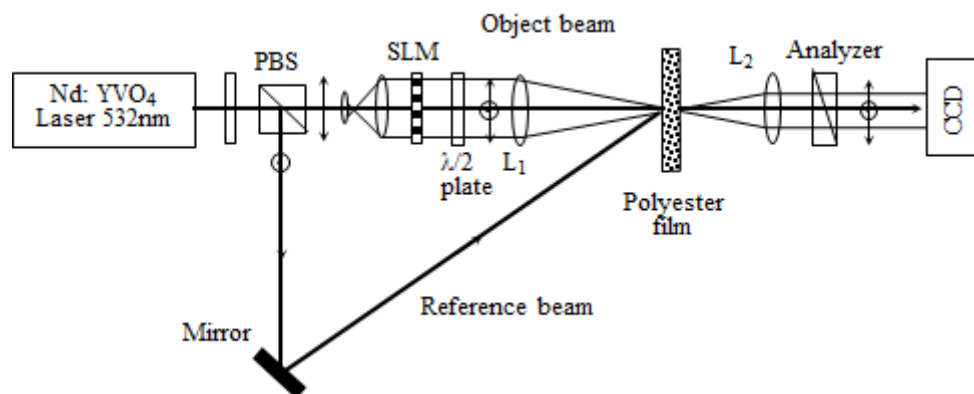


図 2.13 偏光多重ホログラム記録光学系：

$\lambda/2$, 半波長；PBS, 偏光ビームスプリッタ；

L_1 — L_2 , レンズ；SLM, 空間光変調器；CCD, 電荷結合素子

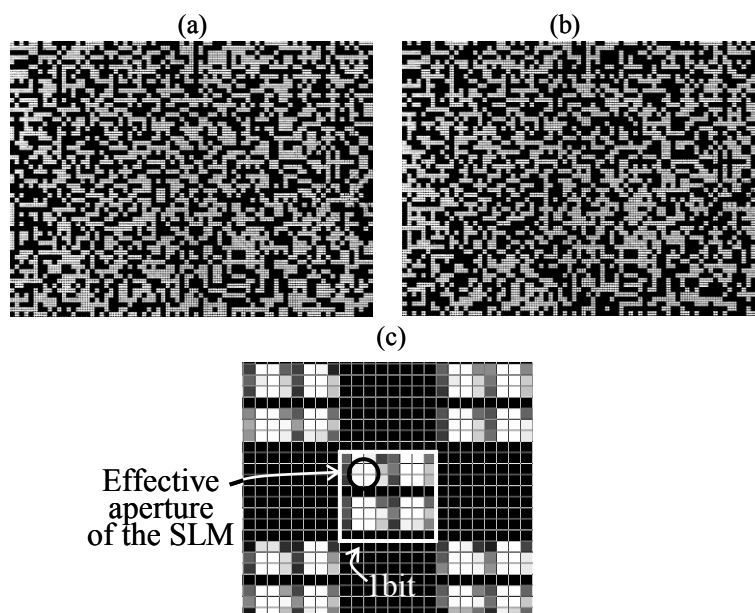


図 2.14 光強度で変調された信号光の CCD 結像画像：

(a) 入力データページ A, (b) 入力データページ B, (c) 拡大画像の一部

図 2.14 (a)と図 2.14 (b)に、2 つの入力データページ A, B (信号光) を直接 CCD カメラで結像した画像を示す。また、図 2.14 (c)は入力データページの拡大画像の一部を示す。図 2.14 (c)で示すように、データページは SLM の 2×2 画素を 1 ビットとし、CCD カメラの 8×8 画素に一致するように、レンズ L_1 とレンズ L_2 で倍率調整して構成した。SLM の電極パターンで格子状の暗部が存在するため、SLM の 1 画素に対応する光強度は、図 2.14 (c)に示すように CCD の 2×2 画素の輝度データを採用した。すなわち、データページの 1 ビットの輝度レベルは、4 つに離散する 2×2 画素の輝度データを平均して算出した。

ホログラムの偏光多重記録再生結果について述べる。データページ A の偏光を水平 (90°) 方向とし、データページ B を垂直 (0°) の偏光方向で多重記録した。多重した偏光変調ホログラム (A) と強度変調ホログラム (B) は、記録エネルギーをそれぞれ 1 J/cm^2 としたとき回折効率とともに約 1 %であった。

記録したホログラムの再生は、記録時と同じ垂直 (0°) 方向の直線偏光を照射して行った。次に示す 4 つの再生結果は、同一の回折光に対して、CCD カメラ直前に配置した検光子の回転角度のみを制御して得られた結果である。

図 2.15 は、検光子の角度を (a) 水平 (90°) 方向と(b) 垂直 (0°) 方向にしたときに得られた再生画像と輝度ヒストグラムを示す。ここで、各画像は、先に述べた CCD カメラの有効画素 2×2 画素 $\times 4$ 箇所の輝度レベルを平均化して 77×58 ビットのデジタルデータページに再構成したものである。我々の提案するベクトルホログラフィックメモリは、2.2 節で示したように信号光の任意の直線偏光方向を保存する。信号光の偏光方向を直交して多重記録したデータページ A (図 2.14 (a)) とデータページ B (図 2.14 (b)) を回折光の偏光成分を選択することでクロストークなく分離することができた。明・暗の各分布のすそを正規分布でフィッティングし、両者が重なる確率を求めることで BER (Bit Error Rate) を算出した¹²⁻¹⁴⁾。その結果、(a) データページ A と(b) データページ B の BER は、それぞれ 1×10^{-9} 、 6×10^{-6} であった。偏光変調ホログラムで記録したデータページ A の BER は、強度変調ホログラムのそれと比較し 3 桁 BER が低い。ヒストグラムを比較すると、“暗” ビットの分布の広がりには大きな違いがある。偏光変調ホログラムの回折成分は参照光の偏光方向と直交するため、光学系や記録媒体からの偏光を回転させない光ノイズが検光子によって除去されたためと考える。

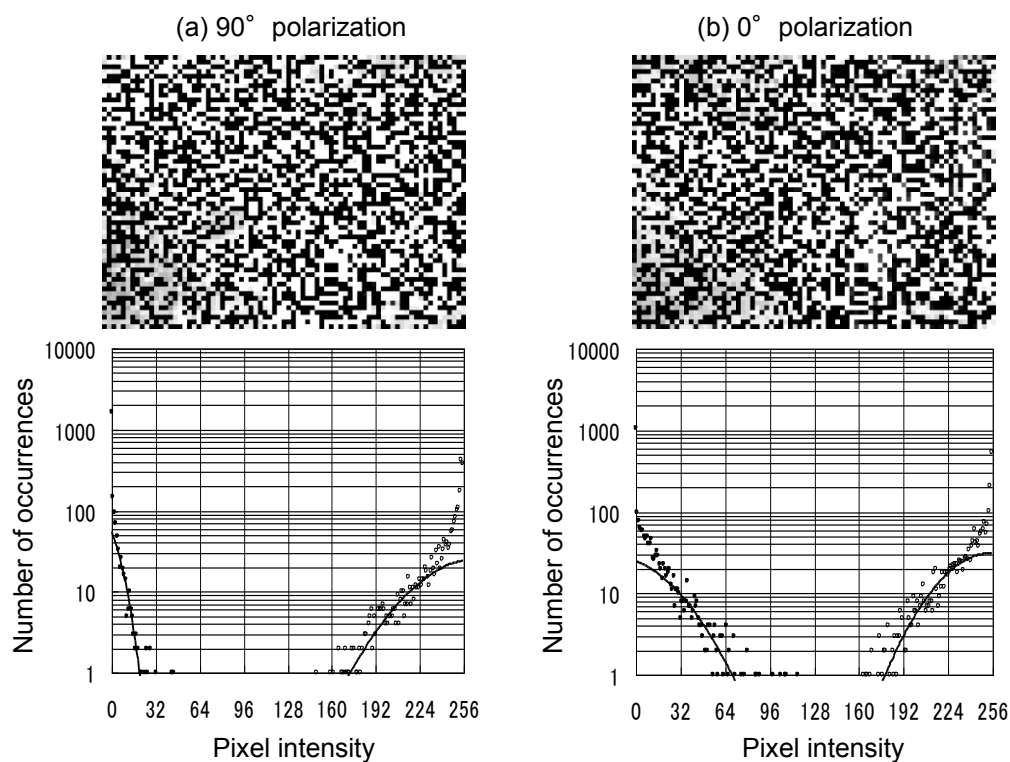


図 2.15 偏光多重されたホログラムの再生画像と輝度ヒストグラム:

(a) 回折光の水平 (90°) 偏光成分 (偏光変調ホログラム),

(b) 垂直 (0°) 偏光成分 (強度変調ホログラム)

直交する偏光を有する画像間の光学的な和差演算が提案されている¹⁵⁻¹⁸⁾。直交する電場ベクトルの二等分線に垂直な成分を抽出することで両電場ベクトルの差 (subtraction) 画像を、二等分線の平行な成分を抽出することで両電場ベクトルの和 (addition) 画像を得ることができる。

図 2.16 は、検光子の角度を (a) -30° 方向と (b) $+30^\circ$ 方向にしたときに得られた再生画像と輝度ヒストグラムを示す。図 2.16(a)では、ロゴ“X”が映し出されている。これは、多重したデータページの差分画像が、ロゴ“X”となるように予め導入したものであり、2つのデータページ間の差分演算が意図通りになされたことを示す。このように、多重化された2つのデータページ間の光演算が回折光の適切な偏光成分を抽出することで可能であることを示した。偏光配置 45° からのずれは、偏光変調ホログラムの回折効率が強度変調ホログラムからの回折効率よりわずかに大きかったためと考える。

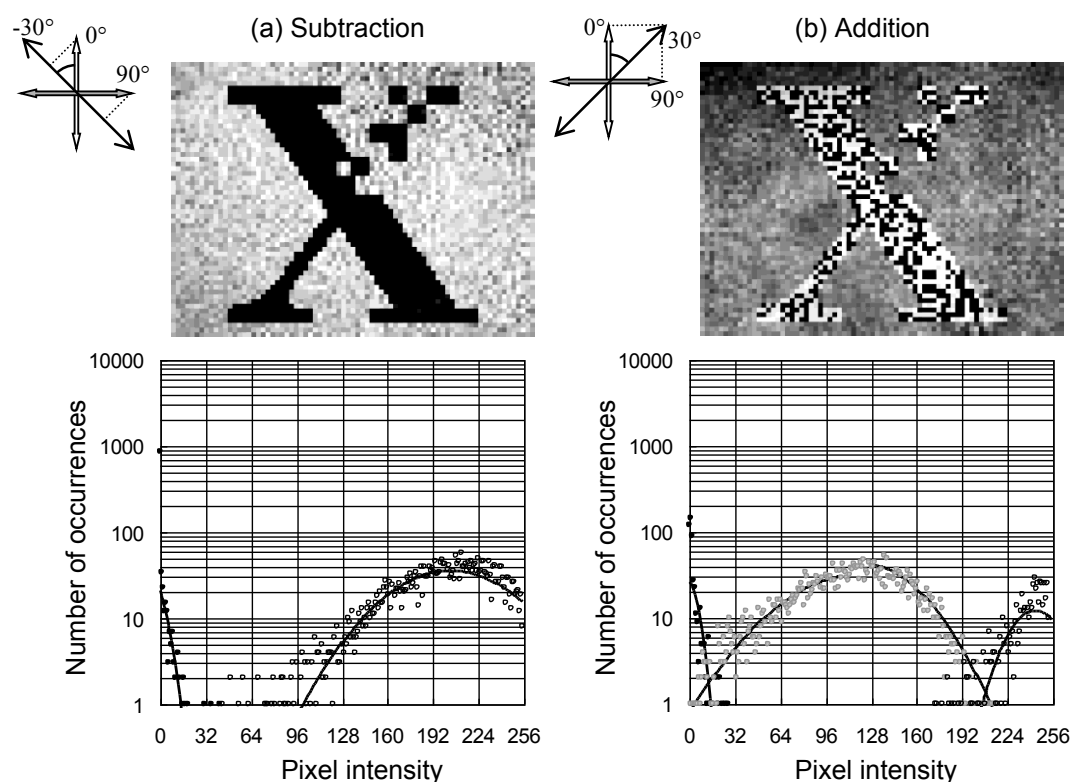


図 2.16 偏光多重されたホログラムの再生画像と輝度ヒストグラム：

- (a) 回折光の -30° 偏光成分（データページ間の差画像： $|A-B|$ ），
- (b) $+30^\circ$ 偏光成分（データページの和画像： $|A+B|$ ）

本節の最後にビット間のロジック演算について述べる。図 2.16 (a)に示した差画像は 2 レベルの輝度分布を有し、その分布はエラーなく分離された。シグナルは 2 つのデジタルデータの対応するビット間の“XOR”に相当する。明・暗の各分布のすそを正規分布でフィッティングし、両者が重なる確率で予測した BER (Bit Error Rate)¹²⁻¹⁴⁾ は、 4×10^{-6} であった。一方、図 2.16 (b)の和画像は、3 レベルの強度分布を有する。それぞれのレベルを閾値で分離することにより、ビット間の“OR”及び“AND”のシグナルを得ることができる。それらの BER は、 10^{-3} のオーダーであった。和画像では、再生された 2 つのデータページのノイズ成分も加算されるため相対的に BER が低下したと考えるが、エラー補正の導入によって回復可能なレベルといえる。

本節では、ベクトルホログラフィックメモリによる偏光多重記録と多重されたデータページ間の光演算処理について述べた。我々の知る限り、偏光多重記録をデジタルデータ記録に適用した初めての研究成果といえる。このように、偏光記録に基づくベクトルホログラフィックメモリによって、従来のホログラフィックメモリにない新たな機能を付与することができる。

2.5 偏光を利用した空間周波数フィルタリングとマッチトフィルタリング

本節では、ベクトルホログラフィックメモリの偏光記録特性をアナログ光コンピューティングに応用する。ホログラフィによる光コンピューティングの多くは、レンズの光学的フーリエ変換を利用した空間周波数フィルタリングに基づく。例えば、不要な周波数成分をカットするフィルタとしてホログラムを使用した、ウェーブレット変換^{19,20)}やウェーブレットマッチトフィルタリング²¹⁾が提案されている。しかしながら、これらのホログラムは周波数フィルタとして機能するため、元の情報を再生することはできない。我々は、偏光分布を今度は参照光側に導入する。例えば、レンズによりフーリエ変換された情報の所望の周波数成分を偏光変調ホログラムとして、他を強度変調ホログラムとして記録する。このように記録されたホログラムからは、特定周波数成分に対応する偏光が 90° 回転されて回折される。この特性を利用した周波数フィルタリングと周波数選択（ハイパス）マッチトフィルタリングを実証する。この方式は、記録されたホログラムの周波数領域から特定周波数を抽出して利用するので、元画像の再生に必要な周波数成分を失うことなく保存

できる。さらに、参照光の偏光分布設計によって様々な光処理に応用可能と考える。

使用した記録媒体は、図 2.3 で示したシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜である。膜厚 20 μm のキャスト膜を加熱急冷処理により、光学的に等方なアモルファス膜として使用した。記録波長 515 nm における膜の光学濃度は ~ 2.8 であった。

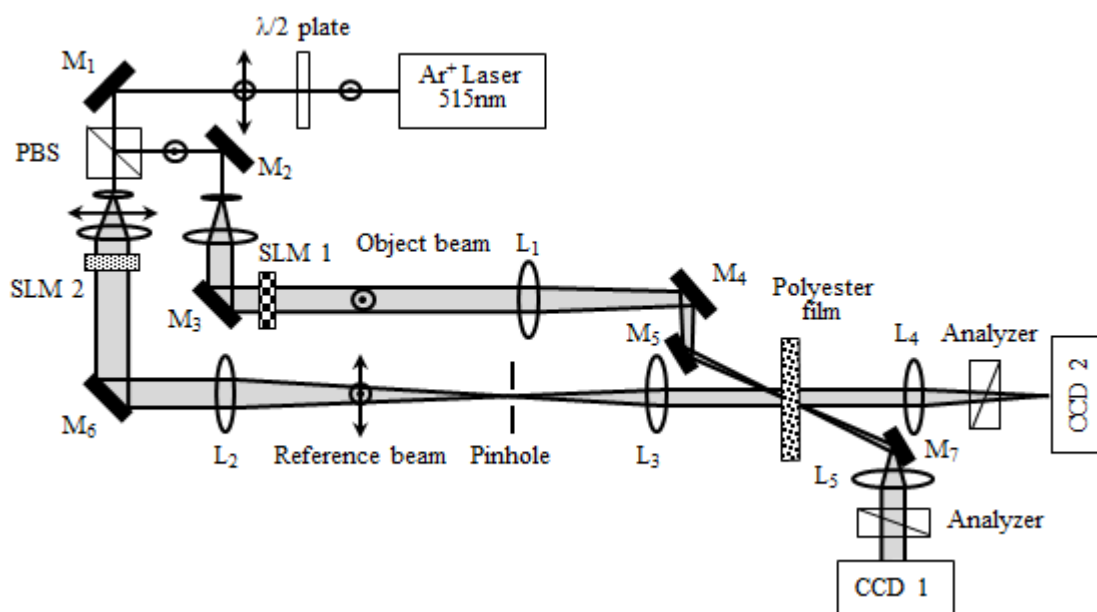


図 2.17 ベクトルホログラム記録と光処理の光学系：

$\lambda/2$, 半波長；PBS, 偏光ビームスプリッター； M_1 – M_7 , ミラー；

L_1 – L_5 , レンズ；SLM, 空間光変調器；CCD, 電荷結合素子

図 2.17 に、構築したホログラム記録再生光学系を示す。アルゴンイオンレーザー515nmを光源として使用した。信号光の記録データは、光強度タイプの液晶空間光変調器 SLM 1を用いて光強度分布として形成した。信号光は、レンズ L_1 でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー中で参照光と交差するように配置される。参照光に偏光分布を導入するためには、偏光板をはずした液晶空間光変調器 SLM 2を用いた。SLM 2は、画素単位で参照光の偏光方向を制御することができる。この参照光の偏光分布パターンを、レンズ L_2 とレンズ L_3 を用いてアゾベンゼンポリマー上に結像させた。参照光をホログラムに照射すると記

録された信号光が再生される。回折光はレンズ L_5 で逆フーリエ変換され、CCD 1 (Charge Coupled Device : 電荷結合素子) カメラに結像される。一方、記録された信号光と参照画像の相関出力 (correlation signal) を得るには、SLM 1 を用いて参照画像を形成し、信号光光路から記録したホログラムに入射させる。そして、回折された光を CCD 2 カメラで検出することによって相関出力が得られる。これは、参照画像と記録された画像とのフーリエスペクトル領域における積演算 (相関演算) に相当する。直感的な説明をすると、記録された画像と同一の画像でホログラムを読み出すと参照光と等しい平面波が再生され、それがレンズでフーリエ変換されることによって明るい輝点を示すデルタ関数となる。すなわち、マッチトフィルタリングでは、記録された画像の中に参照画像に類似した図形があると、対応する位置に高い相関値の明るい点像が得られることになる。このとき、画像内の位置の違いによる角度差を許容するレベルに、ブラッグ条件を緩和させる必要がある。このブラッグ条件を緩和させる目的で、レンズ L_1 は焦点距離の長い (500 mm) レンズを使用し、参照光との交差角度を狭い (3°) 配置とした。尚、2 つの CCD カメラの前には検光子が配置され、回折光の偏光成分が選択可能な構成となっている。

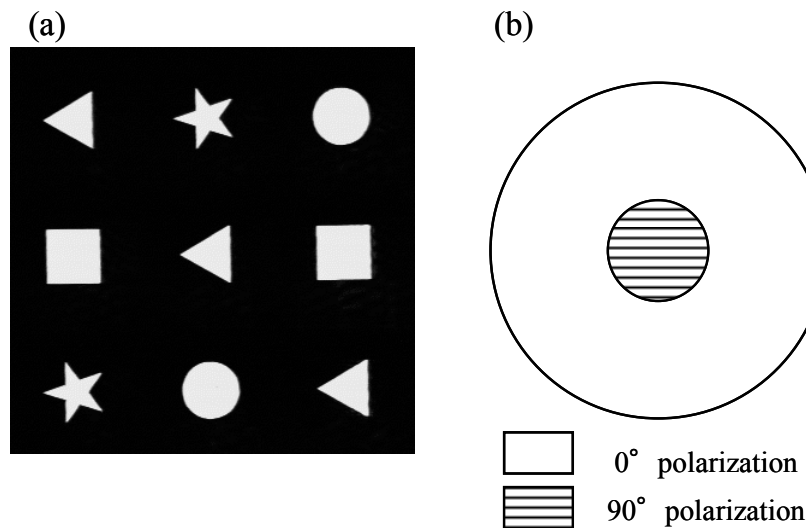


図 2.18 (a) SLM 1 で強度変調された信号光画像,
(b) SLM 2 で偏光変調された参照光偏光分布

参照光に導入した偏光分布は、信号光のフーリエスペクトルに対応させて設計した。図 2.18 (a)及び図 2.18 (b)は、それぞれ SLM 1 及び SLM 2 で変調された信号光と参照光を示す。信号光は、垂直 (0°) 偏光方向の光を光強度分布で変調したパターンである。一方、参照光は、同心円状の偏光分布を有し、中央部分を水平 (90°) 偏光、そして周辺部分を垂直 (0°) 偏光とした。それゆえ、ホログラム記録時には、フーリエ変換された信号光の低周波数成分が偏光変調ホログラムとして、高周波数成分が強度変調ホログラムとして記録される。

ホログラム記録時の露光エネルギーは信号光と参照光のトータルで 1 J/cm^2 とした。一般に、フーリエスペクトルの低周波成分は光強度が高いために、参照光の光強度を信号光の低周波数成分の光強度に合わせて記録した。

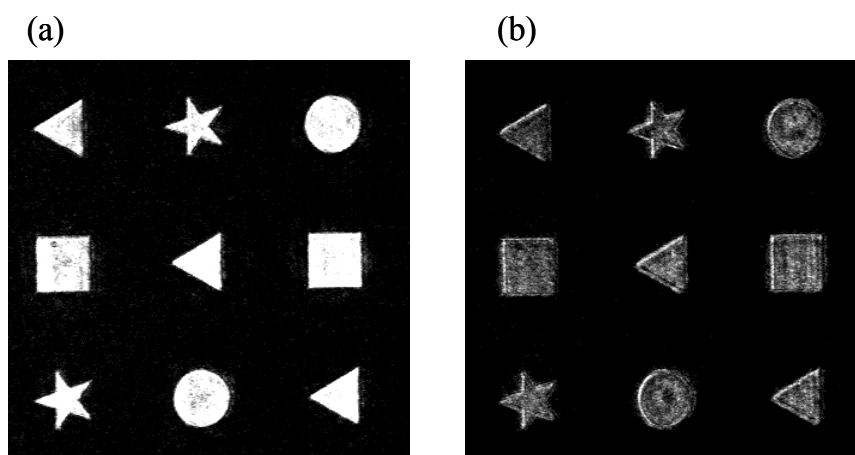


図 2.19 (a) 記録と同じ偏光分布の参照光で再生した画像,
(b) 垂直 (0°) 偏光成分で再生した画像 (回折光の水平 (90°) 偏光成分を検光子でカット)

図 2.19 (a)に、記録時と同じ偏光分布を有する参照光を入射させて再生した画像を示す。ここで CCD 1 の前に配置した検光子の角度は、垂直 (0°) 偏光方向とした。記録した信号光パターン (図 2.18 (a)) と同じ強度パターンの再生画像が得られた。これは、偏光変調ホ

로그램と強度変調ホログラムの回折効率がほぼ等しく（～5%）、記録された周波数成分が均等に再生されたためといえる。

図 2.19 (b)に、偏光を利用した周波数フィルタリングの実験結果を示す。ここで、CCD 1 の前に配置した検光子の角度は垂直（ 0° ）偏光方向とした。図 2.19 (b)は、参照光の偏光分布を均一な垂直（ 0° ）偏光としたときの再生像である。このとき、回折光は図 2.19 (a)と同様の光強度分布となるが、その偏光方向は変調されている。すなわち、偏光変調ホログラムで記録した低周波数成分は参照光の偏光方向を 90° 回転させるが、強度変調ホログラムで記録された高周波数成分の偏光方向は回転させない。検光子で高周波数成分のみを透過させたので、図 2.19 (b)に示すように低周波数成分がカットされたハイパス画像を得ることができた。図 2.20 は、信号光として顔画像を用いた例を示す。同様に、検光子の角度を制御することによって、所望の周波数成分を選択できることを確認した。このように、参照光の偏光分布を適切に設計することで、記録された信号光の所望の周波数成分を検光子で選択可能な周波数フィルタリングを実現することができる。

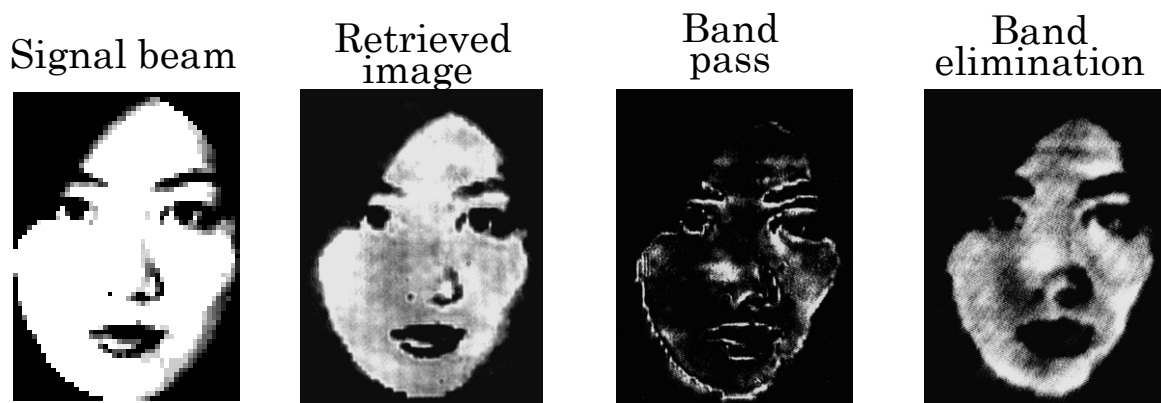


図 2.20 顔画像を用いた空間周波数フィルタリング

続いて、偏光を利用したマッチトフィルタリングの実験結果を示す。相関演算の参照画像として、信号光に配置された図形のうち三角形のパターンを用いた。参照画像は、SLM 1 で強度パターンとして表示され、信号光光路からホログラムに入射される。

図 2.21 (a)は、信号光画像と三角形パターン（参照画像）の相関演算出力を示す。ここで、CCD 2 の前に配置した検光子を取り除き、回折光のすべての偏光成分を結像した。矢印で示した結果が三角形パターンの自己相関出力、その他が他の図形との相互相関出力である。図 2.21 (b)は、FFT（Fast Fourier Transform）で計算した相関出力画像のシミュレーション結果を示す。シミュレーション結果とよく一致した相関像が得られることがわかった。これは、通常のマッチフィルタリングによる演算結果といえる。

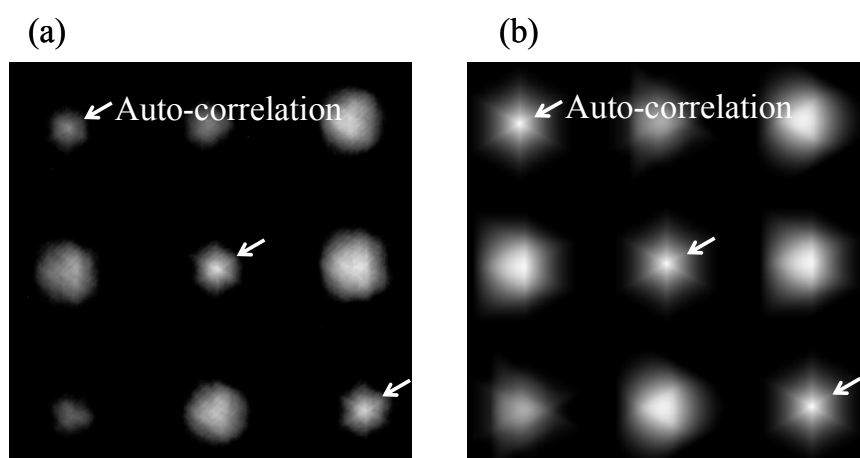


図 2.21 (a) マッチフィルタリングで得た信号光画像と参照画像(三角形)の相関出力、
(b) 相関出力のシミュレーション結果（FFT:Fast Fourier Transform による計算）

図 2.22 (a)は、図 2.21 (a)で示した相関演算出力結果（自己相関：Auto-correlation、相互相関：cross-correlation）の相対輝度を示す。相互相関出力の光強度が大きいため、本結果からの自己相関と相互相関の識別は困難に思える。一般に、画像の特徴はフーリエスペクトルの高周波数成分に強く現れる。したがって、相関演算による画像検索の識別性能を向上させるためには、相関出力から低周波数成分を除去することが効果的である²¹⁾。図 2.22 (b)は、CCD 2 の前に配置した検光子で回折光の垂直（0°）偏光成分を透過させて結像した相関演算出力である。低周波数成分は偏光変調ホログラムで記録されているため、回折光の偏光は 90° 回転し、検光子でカットされた結果となる。すなわち、周波数選択（ハイパス）

マッチトフィルタリングの結果といえる。図 2.22 (b)より、相互相関出力のピーク強度は低下し、自己相関出力のピークが明確に鋭くなっているのがわかる。このように、ベクトルホログラフィックメモリの偏光記録を利用することによって、元画像の周波数情報の記録再生と特定周波数成分を選択した光演算処理を両立することができる。

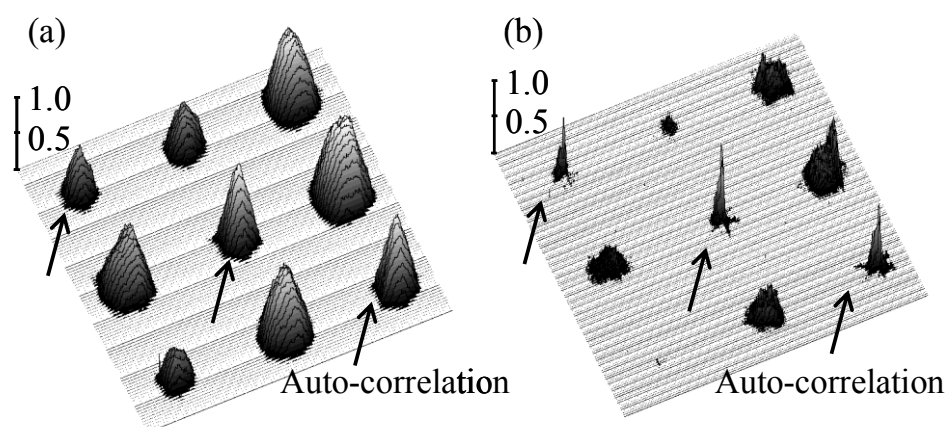


図 2.22 (a) マッチトフィルタリングで得た自己相関出力、相互相関出力の相対輝度分布,
(b) 自己相関出力、相互相関出力結果の垂直(0°)偏光成分

2.6 結言

本章では、シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜を用い、直線偏光の任意の偏光方向を記録可能とするベクトルホログラフィックメモリを提案した。従来のホログラフィックメモリは、光の強度に加えて位相情報を記録することにより、記録材料の三次元的活用を実現している。任意の偏光方向を記録可能にしたことは、ホログラフィックメモリが記録する次元をさらにひとつ拡張したことに相当する。これにより、耐ノイズ性の高いメモリの実現や偏光を利用した記録密度の向上が期待できる。さらに、偏光記録を光処理に応用することによって、情報の記録と光処理機能を融合した新しいメモリシステムの

可能性を示すことができた。

ベクトルホログラフィックメモリは、アゾベンゼンポリマーの偏光感応特性を利用して
いる。ホログラム記録媒体としてのアゾベンゼンポリマー膜の課題は、非破壊読み出しの
実現と記録媒体の厚膜化・高感度化にある。次章以降、これらアゾベンゼンポリマー膜の
課題に対する研究結果について述べる。

参考文献

- 1) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, “Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence “, Appl. Opt. **23** (1984) 4309.
- 2) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, “Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence”, Appl. Opt. **23** (1984) 4588.
- 3) K. Nakagawa, M. Sato and H. Fujiwara, “Optical phase conjugation in polyesters with cyanoazobenzene units in the side chain”, Opt. Rev. **2** (1995) 460.
- 4) K. Nakagawa, R. Komatsu, H. Fujiwara and M. Sato, “Holographic redording in polyesters having cyanoazobenzen units in the side chain”, Proc. SPIE **2778** (1996) 571.
- 5) M. Sato, H. Hayakawa, K. Nakagawa, K. Mukaida and H. Fujiwara, “Synthesis and properties of polyesters having cyanoazobenzene units in the side chain”, Macromol. Rapid Commun. **15** (1994) 21.
- 6) G. W. Burr, G. Barking, H. Coufal, J. A. Hoffnagle and C. M. Jefferson, “Gray-scale data pages for digital holographic data storage”, Opt. Lett. **23** (1998) 1218.
- 7) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, “Theory of polarization holography”, in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 47-53.
- 8) K. Kuroda, Y. Matsushashi, R. Fujimura and T. Shimura, “Theory of polarization holography”, Opt. Rev. **18** (2011) 374.
- 9) R. M. Shelby, “Media requirements for digital holographic data storage”, in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) p. 104.

- 10) B. Marcus, "Modulation codes for holographic recording", in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) p. 283-291.
- 11) J. F. Heanue, M. C. Bashaw and L. Hesselink, "Volume holographic storage and retrieval of digital data", *Science* **265** (1994) 749.
- 12) J. A. Hoffnagle and C. M. Jefferson, "Bit error rate for holographic data storage", in *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (ISBN 978-4-06-214546-6, Springer, Berlin, 2000) pp. 91-100.
- 13) M. -P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, P. Wimmer and G. Wittmann, "A precision tester for studies of holographic optical storage materials and recording physics", *Appl. Opt.* **35** (1996) 2360.
- 14) R. M. Shelby, J. A. Hoffnagle, G. W. Burr, C. M. Jefferson, M. -P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, H. Guther, R. M. Macfarlane and G. T. Sincerbox, "Pixel-matched holographic data storage with megabit pages", *Opt. Lett.* **22** (1997) 1509.
- 15) T. Todorov, L. Nikolova, K. Stoyanova and N. Tomova, "Polarization holography. 3: Some applications of polarization holographic recording", *Appl. Opt.* **24** (1985) 785.
- 16) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Applications of polarization holography", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 212-215.
- 17) S. Calixto and R. A. Lessard, "Real-time holography with undeveloped dichromated gelatin films", *Appl. Opt.* **23** (1984) 1989.
- 18) H. Fujiwara, K. Nakagawa and T. Suzuki, "Real-time image subtraction and addition using two cross-polarized phase-conjugate waves", *Opt. Commun.* **79** (1990) 6.
- 19) E. Freysz, B. Poulingny, F. Argoul and A. Arneodo, "Optical wavelet transform of fractal aggregates", *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 745.

20) D. Mendlovic and N. Konforti, "Optical realization of the wavelet transform for two-dimensional objects", *Appl. Opt.* **32** (1993) 6542.

21) Y. Sheng, D. Roberge, H. Szu and T. Lu, "Optical wavelet matched filters for shift-invariant pattern recognition", *Opt. Lett.* **18** (1993) 299.

3 光誘起複屈折の可逆的熱増大効果とホログラフィックメモリへの応用

3.1 緒言

第2章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー（アゾベンゼンポリマー）膜を用い、偏光記録に基づくベクトルホログラフィックメモリについて述べた。

ホログラム材料としてのアゾベンゼンポリマーの課題のひとつは、非破壊読み出しの実現にある。体積型のホログラフィックメモリでは、ブラッグ反射の高い選択性を利用して多重記録を行うため、記録光と再生光の波長が等しい必要がある。したがって、再生時においてもアゾベンゼンの光異性化反応が誘起され、記録したホログラムを破壊してしまうという課題がある。

アゾベンゼンポリマー膜の複屈折記録特性は、アゾベンゼンの配向変化を記録メカニズムとするためポリマーの結晶性に強く影響を受ける。一般に、非晶質ポリマーの光誘起複屈折は小さく記録後の緩和もみられるが、液晶性・結晶性ポリマーは光誘起複屈折が大きく複屈折の安定性も高い。さらに、液晶性・結晶性ポリマーでは、アゾベンゼンがメソゲンとして機能し、自己組織化能（self-organization）による高い配向増強効果が得られる¹⁻⁵⁾。すなわち、光により配向を誘起したアゾベンゼンポリマー膜に液晶相までの熱処理を施すことで、光配向したアゾベンゼンをコマンダーとするトリガー増幅を引き起こすことができる。これにより、記録した複屈折、あるいは複屈折グレーティングの回折効率を極めて高く増大することが可能である。

この配向増強効果をホログラフィックメモリに応用することは非常に意義深い。記録感度の向上に寄与するだけでなく、温度制御をゲートとした非破壊読み出しを実現する可能性を秘めているからである。

しかしながら、これまで報告されてきた熱処理による配向増強効果をホログラフィックメモリに適用するためには課題が存在する。液晶相での配向増強は高い増幅を実現する反面、到達する複屈折の大きさを制御することが困難である。フーリエ変換ホログラムでは光強度分布に応じたホログラム形成が必須であり、さらに、体積型ホログラフィックメモリでは多重化するホログラムに材料が有する複屈折のダイナミックレンジを均等に分配する必要がある。したがって、ホログラフィックメモリにおいて光誘起複屈折の制御性は極

めて重要な必要条件となる。(図 3.1)

我々は、ホログラフィックメモリに適用可能な配向増強効果を見出した。この効果は、露光量に応じて増強される複屈折の大きさを制御することが可能である。本章ではこの増強効果について述べる。本増強効果の特徴とメカニズムについて議論し、ホログラフィックメモリに適用した実験結果を示す。

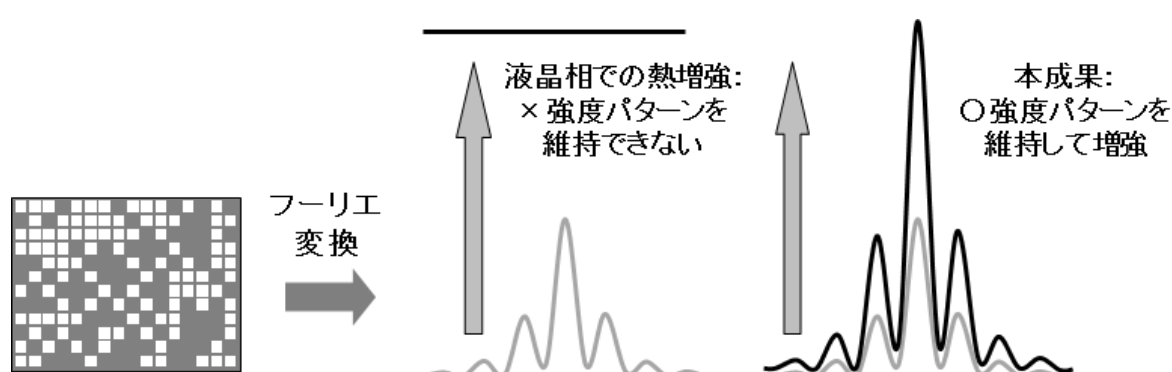


図 3.1 フーリエ変換ホログラム記録に必要な光誘起複屈折の制御性

3.2 実験

3.2.1 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜の作製

本章で用いたアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルを図 3.2 に示す。このポリマーは、Sato らによって初めて合成され⁶⁾、Nakagawa らによりその光学特性が報告されている⁷⁾。我々は、報告された合成手順に従い、シアノアゾベンゼンを有するイソフタル酸ジエチルと 6, 6'- (4, 4'-オキシジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールの溶融重縮合により本ポリマーを合成した。尚、合成手順及び合成結果は、3.3.1 項で詳述する。

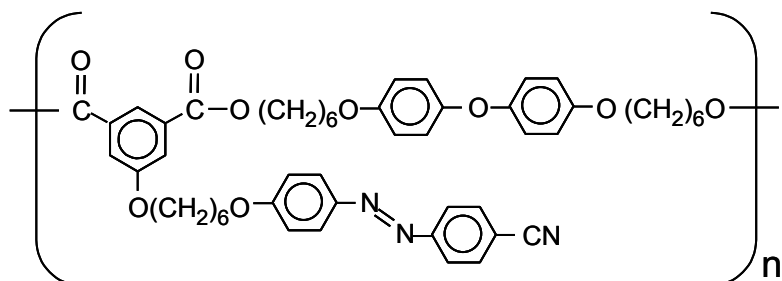


図 3.2 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル

合成した化合物の同定は、JASCO FT/IR-230 を用いたフーリエ変換赤外吸収スペクトル (KBr) と VARIAN UNITY-300 を用いた ^1H NMR スペクトル (CDCl_3) の解析によって行った。化合物の熱特性は、示差走査熱量分析計 島津製作所 DSC-50 を用いて、Ar 雰囲気下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温過程において測定した。吸収スペクトルの測定は、日立製作所 U-3400 Spectrophotometer を用いた。

アゾベンゼンポリマー膜は、 0.1 g/ml のクロロホルム溶液をガラス基板上にスピンコートすることにより得た。乾燥後に等方相まで加熱した後、急冷処理を施すことによって、透明性の良好なアモルファス膜とした。

3.2.2 光誘起複屈折、回折効率、フーリエ変換ホログラムの評価

光誘起複屈折を図 3.3 で示す光学系で評価した。ポンプ光はアルゴンイオンレーザーの 515nm 発振線の直線偏光を用い、 1mm ϕ のスポットに 7.9mW ($1\text{W}/\text{cm}^2$) の光強度で複屈折を誘起した。プローブ光は、 633nm ヘリウム-ネオンレーザーの直線偏光を用いた。ポンプ光の偏光方向に対して 45° の角度で入射させ、透過光の偏光状態の変化から誘起された複屈折の値を算出した。ここで複屈折 Δn は式 3.1 で定義する。読み出し光の入射偏光方向に

対して平行な光強度成分を $I_{//}$ 、垂直な光強度成分 $I_{\perp}$ とし、式 3.2 によって光誘起複屈折 Δn を求めた⁸⁾。また、アゾベンゼンポリマー膜の温度は、顕微鏡観察用のホットステージを用いて制御した。

$$\Delta n = |n_{//} - n_{\perp}|$$

$n_{//}$: ポンプ光の偏光方向と平行方向の屈折率 . . . 式 3.1

$n_{\perp}$: ポンプ光の偏光方向と垂直方向の屈折率

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}} \quad . . . \text{式 3.2}$$

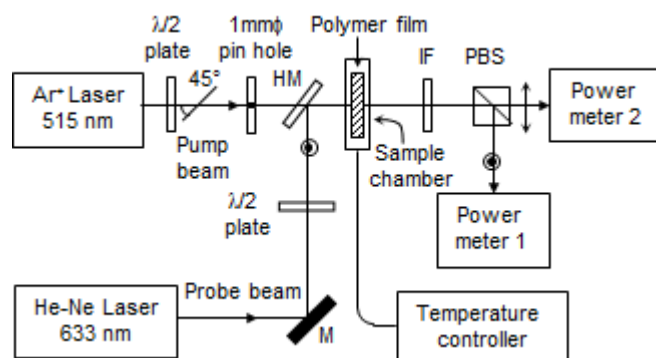


図 3.3 光誘起複屈折の評価光学系： $\lambda/2$, 半波長；HM, ハーフミラー；
IF, 干渉フィルタ；PBS, 偏光ビームスプリッタ；M, ミラー

ホログラム記録への適用性を評価するために、偏光ホログラムの回折効率を評価した。図 3.4 に評価光学系を示す。アルゴンイオンレーザー515nm 発振線の互いに直交する直線偏光（水平方向および垂直方向）を用いて偏光ホログラムを記録した。この偏光配置では、

偏光分布が周期的に形成されるが光強度は一定である。したがって複屈折グレーティングが支配的である。事実、原子間力顕微鏡で表面観察を行ったところ、表面レリーフグレーティングは形成されないことが確認された。したがって、回折効率を測定することで誘起される複屈折を評価することができる。干渉縞ピッチは $1\ \mu\text{m}$ (1000 lines/mm)、記録光強度は二光波それぞれ $500\ \text{mW}/\text{cm}^2$ とした。再生光として、垂直直線偏光の $633\ \text{nm}$ ヘリウム-ネオンレーザー光をブラッグ角度でホログラムに入射させた。また、アゾベンゼンポリマー膜の温度は、顕微鏡観察用のホットステージを用いて制御した。回折効率は、入射光強度に対する+1次回折光強度の比率として定義した。

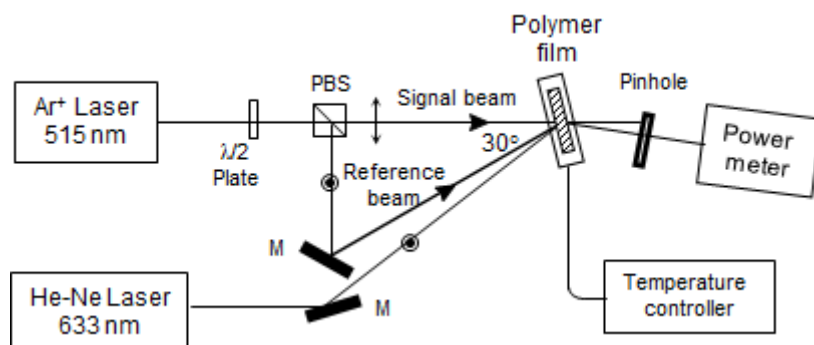


図 3.4 回折効率の評価光学系：

$\lambda/2$, 半波長; PBS, 偏光ビームスプリッタ; M, ミラー

さらに、本章で示す複屈折増強効果のフーリエ変換ホログラムへの適用性を評価するため、図 3.5 で示す光学系でホログラム記録特性を評価した。アルゴンイオンレーザー 515nm 発振線を、偏光ビームスプリッタを用いて信号光と参照光の二光波に分岐した。ここで、信号光を水平方向の直線偏光に、参照光を垂直方向の直線偏光とした偏光ホログラムを記録した。記録する画像は、USAF チャート (U. S. Air Force 分解能テストチャート) を用いて、信号光に光強度分布として付与した。その後、焦点距離 $300\ \text{mm}$ のレンズで記録画像をフーリエ変換し、参照光 (FWHM= $1.7\ \text{mm}$) とアゾベンゼンポリマー膜中で交差させる配置

とした。再生光は、垂直直線偏光のヘリウム-ネオンレーザー光 633 nm をブラッグ角度から入射させ、回折光をレンズで逆フーリエ変換した後に CCD（Charge Coupled Device：電荷結合素子）カメラに結像させて観察した。一般にフーリエスペクトルの低周波成分は、高周波成分と比較して極めて光強度が高い。このため、参照光強度は低周波成分の光強度とバランスを合わせ、二光波のトータルの光強度が 2 W/cm^2 となるように設定した。また、アゾベンゼンポリマー膜の温度は、顕微鏡観察用のホットステージを用いて制御した。

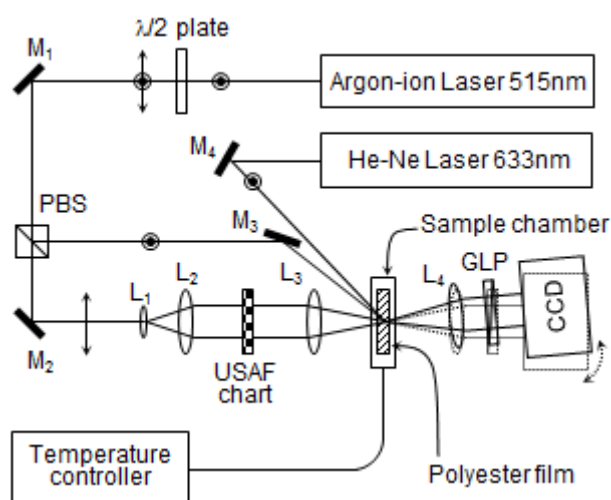


図 3.5 ホログラム記録再生光学系： $\lambda/2$, 半波長； M1－M4, ミラー；
PBS, 偏光ビームスプリッタ； L1－L4, レンズ； USAF chart, U. S. Air Force
分解能テストチャート； GLP, グランレーザープリズム； CCD, 電荷結合素子

3.3 結果と考察

3.3.1 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル合成

本節では、ベクトルホログラフィックメモリにおける記録材料として着目したアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成結果について述べる。図 3.6 に、本ポリマーの合成ステップを示す⁶⁾。本合成ステップに沿って合成した結果について説明する。

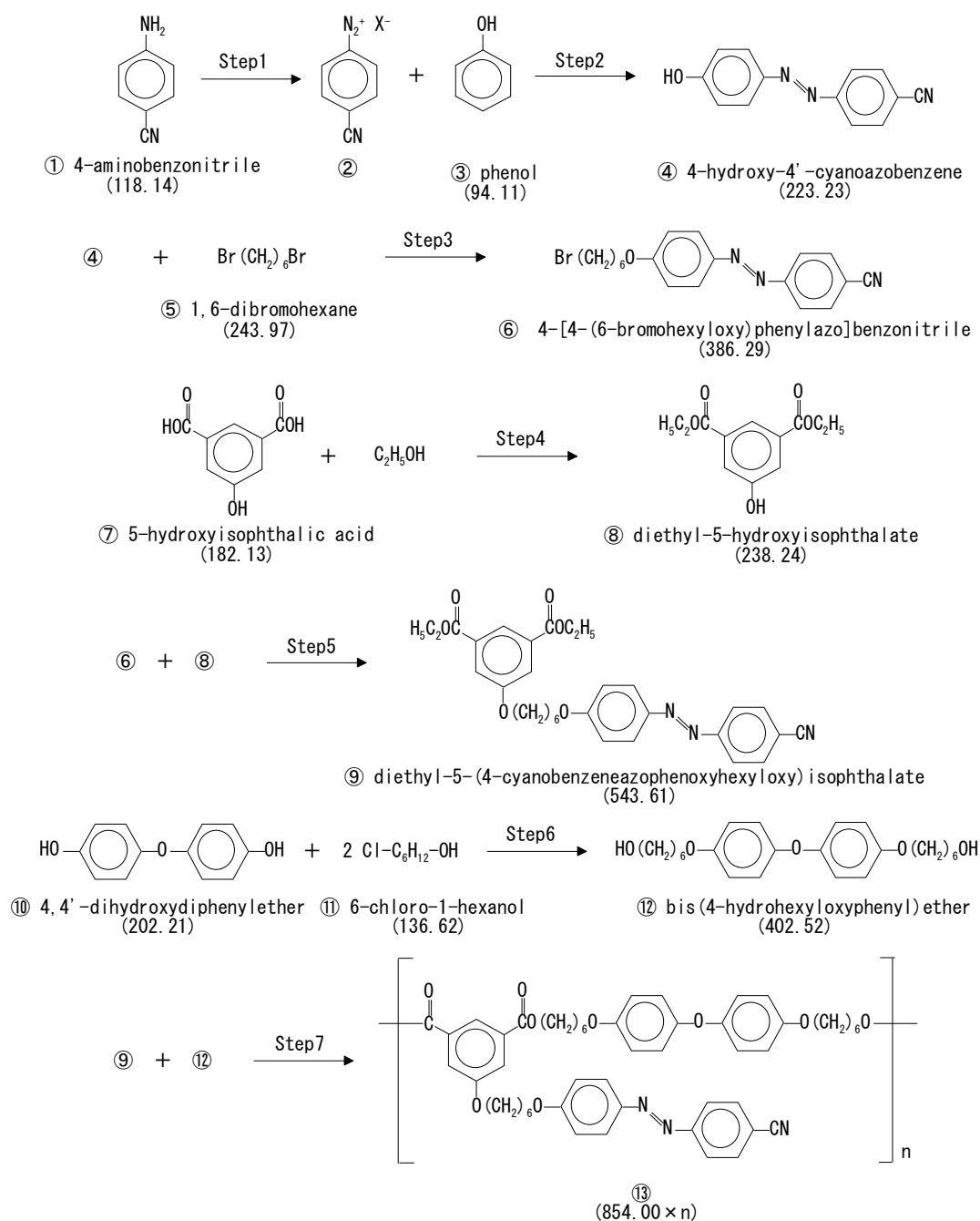


図 3.6 アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル合成ステップ

Step1&Step2) 4-ヒドロキシ-4'-シアノアゾベンゼンの合成

4-アミノベンズニトリル 2mol (236.3g), 12N HCl 600ml, 純水 600ml を氷浴中で攪拌しながら、NaNO₂ 水溶液 (NaNO₂ 150g, 純水 750ml) を滴下した。(Step1) フェノール 2mol (191.8g) と KOH 2mol (112.3g) を約 2l の純水にすばやく溶かし、Step1 の生成物を滴下した。吸引ろ過後、純水で洗浄して減圧乾燥させた。生成物をメタノールで再結晶し、4-ヒドロキシ-4'-シアノアゾベンゼン 1.3mol (292.3g, 収率 65.5%) を得た。

Step3) 4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-シアノアゾベンゼンの合成⁹⁾

4-ヒドロキシ-4'-シアノアゾベンゼン 0.2mol (44.6g), 1,6-ジブロモヘキサン 2mol (488.1g), K₂CO₃ 1.45mol (200.4g), アセトン 800ml を 2l の三つ口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて 20 時間還流し反応させた。室温まで冷やした後、副生成物と過剰の K₂CO₃ をろ過して取り除いた。ロータリエバポレータを用いて約 1/2 程度まで濃縮した後に冷凍庫に放置して結晶化させた。吸引ろ過後、n-ヘキサンで洗浄して減圧乾燥させた。(0.117mol (45.3g, 収率 58.6%)) さらに、エタノールで再結晶し 4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-シアノアゾベンゼン 0.094mol (36.3g, 収率 47.0%) を得た。

Step4) 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルエステルの合成

5-ヒドロキシイソフタル酸 1mol (182.4g), エタノール 1500ml, 濃硫酸 10ml を 2l の三つ口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて 24 時間還流し反応させた。ロータリエバポレータを用いて濃縮させ NaHCO₃ 水溶液に注いだ後、ろ過・減圧乾燥させ 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルエステル 0.096mol (228.8g, 収率 96.0%) を得た。さらに、エタノールで再結晶させた後に加熱 (50~60℃) 減圧乾燥させた。

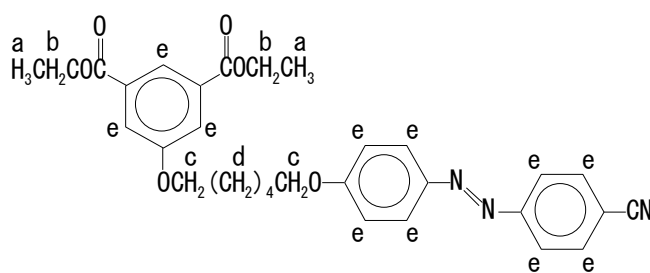
Step5) 側鎖部モノマー: 5-(4-シアノベンゼンアゾフェノキシヘキシルオキシ)-イソフタル酸エチル
エステルの合成

4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-シアノアゾベンゼン 0.08mol (30.9g), 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルエステル 0.08mol, K_2CO_3 0.12mol (16.58g), アセトン 400ml を 1l の三口フラスコに入れ、ウォーターバスを用いて 24 時間還流し反応させた。放冷後、約 4l の純水に注ぎ沈殿物をろ過して取り出し減圧乾燥させた。(0.071mol (38.8g, 収率 89.2%)) その後アセトンで再結晶させ、側鎖部モノマーとなる 5-(4-シアノベンゼンアゾフェノキシヘキシルオキシ)-イソフタル酸エチルエステル 0.058mol (31.4g, 収率 72.2%) を得た。融点: 99.0°C (文献⁶⁾: 99.5°C), 吸収ピーク: 364.2nm

側鎖部モノマーの同定は、FTIR スペクトルと 1H NMR によって行った。FTIR の結果を次に示し、表 3.1 に 1H NMR 分析スペクトル結果を示す。

FTIR (KBr): 2947.7cm^{-1} (CH 伸縮), 2227.4cm^{-1} (CN), 1713.4cm^{-1} (エステル C=O), 1599.7cm^{-1} (C=C), 1580cm^{-1} (N=N), 1244.8cm^{-1} (C—O—C)

表 3.1 側鎖部モノマー 1H NMR スペクトルの化学シフト ($CDCl_3$)



diethyl-5-(4-cyanobenzeneazophenoxyhexyloxy) isophthalate
(543.61)

水素の位置	a	b	c	d	e		
δ (ppm)	1.40	4.39	4.07	1.58~1.88	7.00~7.03	7.73~7.79	7.91~7.94
	(6H)	(4H)	(4H)	(8H)	(2H)	(5H)	(4H)

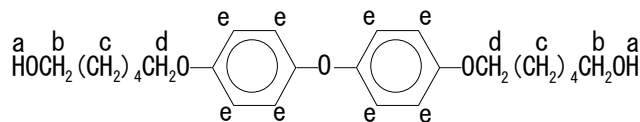
Step6) 主鎖部モノマー:ビス(4-ヒドロヘキシルオキシフェニル)エーテルの合成

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル 0.3mol (60.66g), 6-クロロ-1-ヘキサノール 0.66mol (90.16g), K_2CO_3 0.7mol (97g), N,N-ジメチルホルムアミド 250ml を混合し、オイルバスを用いて 160°C に加熱し 24 時間反応させた。その後、少量の塩酸を含む水に注ぎ生成物をろ過・減圧乾燥させ、ビス(4-ヒドロヘキシルオキシフェニル)エーテルを得た。さらに、水-N,N-ジメチルホルムアミド系より再結晶させた。(ほぼ定量的) 融点: 119°C

側鎖部モノマーの同定は、FTIR スペクトルと 1H NMR によって行った。FTIR の結果を次に示し、表 3.2 に 1H NMR 分析スペクトル結果を示す。

IR (KBr) (JASCO FT/IR-230): 3312.1cm^{-1} (OH?), 2936.1cm^{-1} (CH 伸縮), 1505.2cm^{-1} (芳香族?), 1241.9cm^{-1} (C-O-C),

表 3.2 主鎖部モノマー 1H NMR スペクトルの化学シフト ($CDCl_3$)



bis (4-hydrohexyloxyphenyl) ether
(402.52)

水素の位置	a	b	c	d	e
δ (ppm)	1.30	3.67	1.44~1.82	3.93	6.82~6.92
	(2H)	(4H)	(16H)	(4H)	(8H)

Step7) アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル溶液重縮合

側鎖部モノマー: 5-(4-シアノベンゼンアゾフェノキシヘキシノキシ)-イソフタル酸エチルエステル 0.01mol (5.4361g), 主鎖部モノマー: ビス(4-ヒドロヘキシルオキシフェニル)エーテル 0.01mol (4.0253g), 無水酢酸亜鉛 0.1g を 300ml の三つ口フラスコに入れ、窒素置換後に次のステップで反応させた。

- 1) 約 160°C で 2 時間反応
- 2) 10Torr に減圧させて 20 分反応
- 3) 30 分かけて 180°C, 2~5Torr に昇温・減圧
- 4) 180°C, 2~5Torr で 2 時間反応

上記反応後、クロロホルムに溶解させてメタノール中に注いだ。沈殿物をろ過して取り出し純水→メタノールで加熱洗浄させた後に減圧乾燥させ、最終ポリマーであるシアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルを得た。(ほぼ定量的)

合成されたポリマーは、DSC 曲線からガラス転移温度 T_g が 38°C、融点 T_m が 65°C であり、偏光顕微鏡観察から液晶相を示さない結晶性ポリマーであることがわかった。

図 3.7 に吸収スペクトルを示す。 $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収ピークは 368nm であり、本章の実験で用いた 1.5 μm 厚のサンプルの光学濃度は、515nm の波長において 0.17 であった。

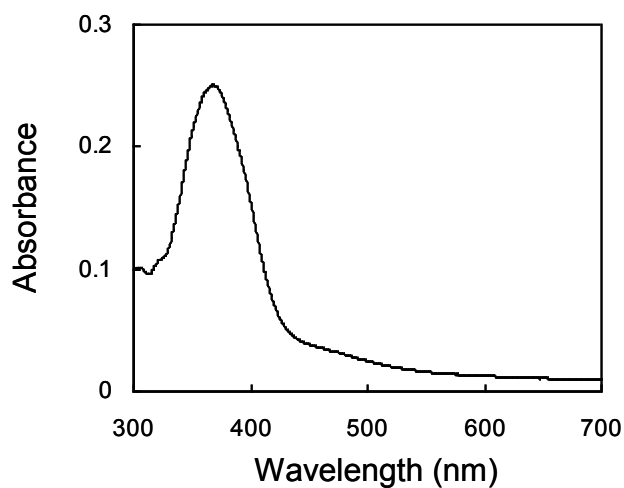


図 3.7 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜の吸収スペクトル(膜厚 90nm)

3.3.2 光誘起複屈折の熱増大と飽和値の光制御性

図 3.8 に、アゾベンゼンポリマー膜をガラス転移温度である 38℃に保持し、複屈折を誘起した結果を示す。ポンプ光の露光時間は、(a) 30 分、(b) 10 分、(c) 3.3 分とした。複屈折は直線偏光のポンプ光により 0.1 で飽和する曲線で成長した。この成長過程は、式 3.3 で示す Bi-exponential 近似¹⁰⁾で精度よくフィッティングできることがわかった。

$$\Delta n(t) = A\{1 - \exp(-k_a t)\} + B\{1 - \exp(-k_b t)\} \quad \cdots \text{式 3.3}$$

ここで、 $\Delta n(t)$ は露光時間 t での光誘起複屈折であり、速度定数 k_a の速い緩和と速度定数 k_b の遅い緩和を示した。これら速度定数は、光誘起複屈折成長における近似的定数であり、アゾベンゼンポリマーの分子構造に依存するパラメータである¹¹⁾。図 3.8 の成長過程では、 $k_a : 0.055 \text{ s}^{-1}$ ($A : 0.050$)、 $k_b : 0.0021 \text{ s}^{-1}$ ($B : 0.051$) であった。アゾベンゼンポリマー温度をガラス転移温度に保持することで、ポンプ光照射による複屈折の飽和値は室温 (20℃) の飽和値 0.06 と比較して 1.7 倍に増大した。

本章の主題は、ポンプ光遮断後のさらなる複屈折成長である。図 3.8 中時刻 0 においてポンプ光を遮断した後、複屈折はさらに増大して速やかに飽和した。露光時間 (a) 30 分、(b) 10 分、(c) 3.3 分の飽和値は、それぞれ 0.14, 0.12, 0.09 であった。このポンプ光遮断後の増大効果は、極性を有し剛直なアゾベンゼンがメソゲン基として機能した結果によると考える。すなわち、アゾベンゼンポリマー温度をガラス転移温度に保持することで、アゾベンゼンの運動性が向上し配向が増強した結果といえる。

注目すべきは、ポンプ光照射時間によって飽和値が異なることである。図 3.9 に熱増大後の複屈折飽和値をポンプ光遮断時の値に対してプロットした。最大値 0.15 は室温記録における複屈折 0.06 の 2.5 倍にあたり、室温記録と比較して極めて高い複屈折を誘起することが可能であった。さらに、熱増大後の飽和値は傾き 1.46 で遮断時の複屈折に比例する結果となった。ポンプ光遮断時の複屈折は露光時間で制御可能なことから、配向の熱的な増強効果を光記録条件によって制御可能であるといえる。

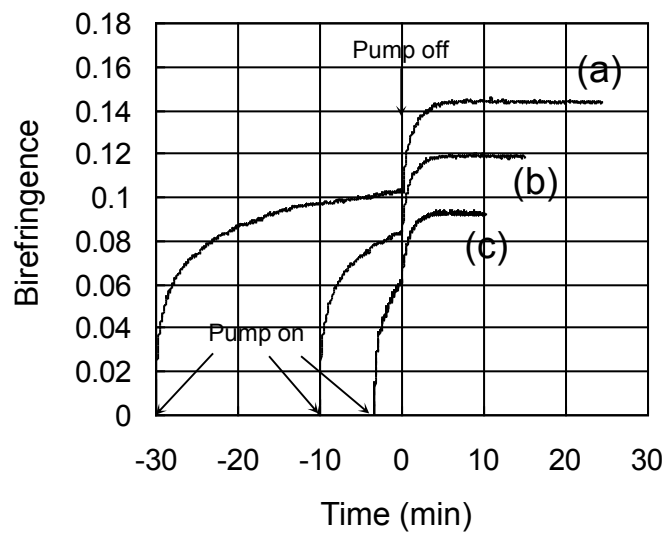


図 3.8 ガラス転移温度(38°C)における複屈折成長
露光時間: (a)30 分, (b)10 分, (c)3.3 分

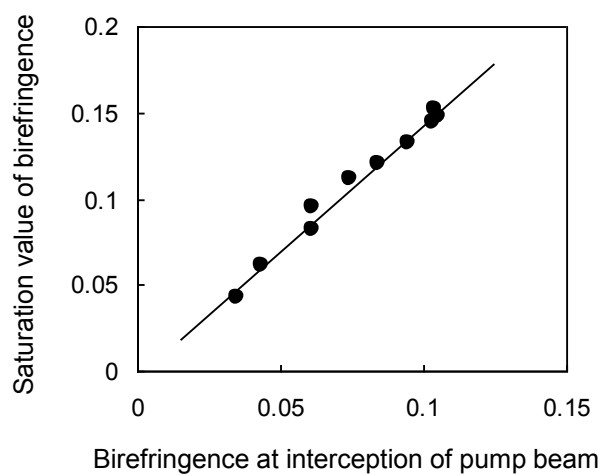


図 3.9 ポンプ光遮断時の複屈折に対する熱増強後の飽和値

ここで、図 3.8 が示すように、ポンプ光遮断後の複屈折成長において、飽和に至る時定数が露光時間に依存しないことに着目し、複屈折増大効果のメカニズムを調べるために実験を行った。

図 3.10 に、間欠露光（1.5 分×10 回）による複屈折成長と連続露光（15 分×1 回）による場合を比較して示す。間欠露光では図中 A においてポンプ光照射を遮断し、B において再度光照射を行った。まず特徴的な結果は、ポンプ光遮断時の鋭い立ち上がりがポンプ光のオン・オフの繰り返しの応じて可逆的に生じる点にある。この可逆的变化とアゾベンゼンの異性化反応との関係調べるために、シス⇒トランス熱異性化反応を評価した。

図 3.11 は、シアノアゾベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する紫外光（非偏光、波長：360 nm）をポンプ光とし、ガラス転移温度 38℃に保持したアゾベンゼンポリマー膜（膜厚 0.2 μm ）に照射した後の吸収スペクトル変化を示す。波長 435 nm 付近に等吸収点を有し、短波長側で吸収が増大し長波長側で減少した。前者はシアノアゾベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移に、後者は $n-\pi^*$ 遷移に対応する。したがって、この吸収変化はシス体からトランス体への異性化反応に起因する¹²⁾。

図 3.12 は、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する 380 nm の吸収変化とポンプ光遮断後の複屈折変化を、式 3.4、式 3.5 で示す単一指数関数を用いてプロットしたものである。

$$\ln\{(A_{\infty} - A_t)/(A_{\infty} - A_0)\} = -kt \quad \dots \quad \text{式 3.4}$$

$$\ln\{(\Delta n_{\infty} - \Delta n_t)/(\Delta n_{\infty} - \Delta n_0)\} = -kt \quad \dots \quad \text{式 3.5}$$

ここで、 A_0 , A_t , ならびに A_{∞} は、ポンプ光遮断後の時刻 0, t , および緩和後の吸光度 (380nm) を示し、 Δn_0 , Δn_t , ならびに Δn_{∞} は、それぞれ同時刻の複屈折を示す。それぞれの速度定数 k は、式 3.4 及び式 3.5 より図の傾きから求めることができる。図 3.12 で示すように、ポンプ光遮断後の複屈折成長における速度定数 (0.013 s^{-1}) は、シス⇒トランス異性化反応のそれとほぼ一致した。したがって、ポンプ光遮断後の複屈折成長過程は、アゾベンゼンのシス⇒トランス異性化反応が支配的に特徴づけるものとする。

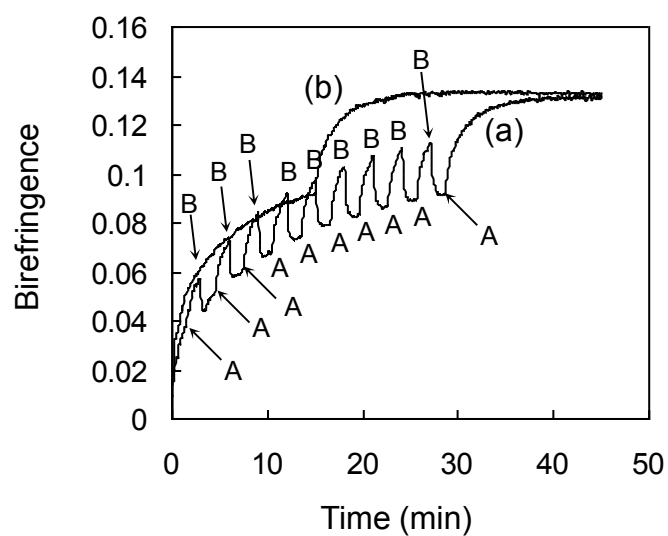


図 3.10 ガラス転移温度(38°C)における複屈折成長
(a)間欠露光:1.5 分×10 回, (b)連続露光:15 分×1 回

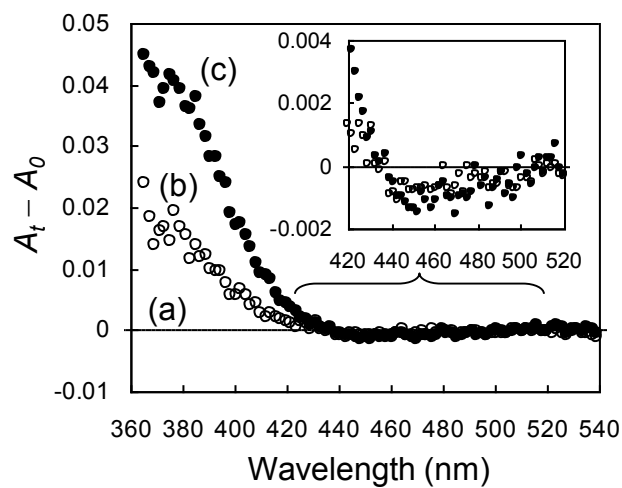


図 3.11 紫外光(中心波長 360nm)遮断後の吸収スペクトル変化

(a)遮断時, (b)30 秒後, (c) 300 秒後,

A_0, A_t : 紫外光遮断時および t 秒後の吸光度,

膜厚:0.2 μm , 媒体温度:38 度(T_g)

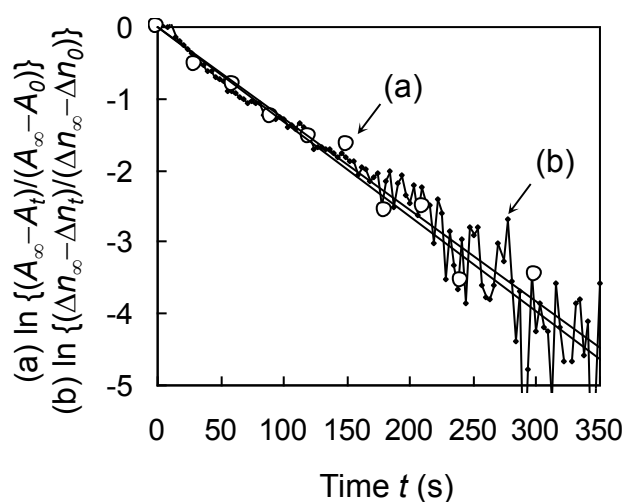


図 3.12 (a)紫外光遮断後のシス-トランス異性化反応(380nm での吸収変化),
(b)ポンプ光遮断後の複屈折変化
媒体温度:38 度(T_g)

速度定数の一致から、異性化反応に伴うアゾベンゼンの構造変化がこの複屈折変化に強く影響していると考えた。シス体のアゾベンゼンは屈曲形状であるため、液晶相にみられる配向秩序を乱す働きをする¹³⁾。それゆえ、軸選択的な偏光励起によるトランス-シス-トランス異性化反応は、複屈折を誘起する反面、シス体の存在がトランスアゾベンゼンの自己組織化過程を阻害する要因にもなりうる。このため、図 3.10 の B で示したように、ポンプ光を照射すると生成するシス体の存在が配向秩序を乱して複屈折の減少が観察される。一方、図 3.10 の A に示したように、ポンプ光を遮断すると配向を乱していたシス体の緩和とともに複屈折の増大現象がみられるものとする。

続いて、ポンプ光遮断後における複屈折飽和値の光制御性について考察する。飽和値のレベルはポリマー主鎖部の配向変化を反映しているものとする。すなわち、メソゲン基として機能するアゾベンゼンの自己組織化的な配向増強は、主鎖部との結合によってあるレベルに制限されるのであろう。飽和値を制限する主鎖部の配向変化は、ガラス転移温度でのポンプ光照射によってそのレベルが制御される。図 3.10 中(a)と(b)は、間欠露光と連続

露光の違いはあるが、複屈折増大後の飽和値は等しい。これは、両者のポンプ光照射時間の総和が等しいために、露光によって誘起された主鎖部の配向変化が同じレベルであった結果と考える。

ポンプ光の露光条件によって複屈折の熱増大効果を制御できることは、ホログラフィックメモリに応用するうえで必須な特性である。一般に、デジタルデータを付与された信号光はレンズでフーリエ変換してホログラム記録される。したがって、記録されるホログラムの屈折率振幅は、データのフーリエパターンに応じた強度分布を維持する必要がある。すなわち、記録露光量に依存せずに大きな複屈折が誘起されてしまう特性では、フーリエ変換ホログラムに適用することができない。(図 3.1)

3.3.3 光誘起複屈折の熱回復と可逆的記録消去過程

本実験で増強された複屈折は高い記録安定性を示した。すなわち、図 3.13 で示すように、室温での円偏光照射で複屈折を消去した後、熱処理により複屈折が回復する挙動を示した。熱アシスト記録により複屈折を誘起した後、図中 A から室温 (22℃) で 8 分間円偏光を照射した。これにより誘起された複屈折はほぼゼロにまで減少した。その後、図中 B より 5℃/min で昇温させガラス転移温度 (38℃) で保持した。その結果、消去された複屈折はおよそ 50%まで回復した。これは、室温での円偏光照射によってアゾベンゼン側鎖の配向をランダム化させたが、主鎖部の配向は十分に乱すことができなかったためと考える。熱処理によって側鎖の運動性が増した結果、主鎖部の配向に応じてアゾベンゼンの配向変化が再び誘起されたものと考ええる。

一方、ガラス転移温度で円偏光を照射することによって、熱的に増強された複屈折を完全に消去することも可能であった。図 3.14 は、ガラス転移温度 (38℃) に保持したときの繰り返し記録消去過程を示す。図 3.14 で示すように、誘起された複屈折は円偏光照射により消去され、ガラス転移温度での保持においても回復はみられない。これは、ガラス転移温度での円偏光照射が主鎖部の配向もランダム化したことによる。

さらに注目すべきは、ポンプ光遮断後の複屈折増大効果は繰り返し発現し、その飽和値はほぼ一定値に再現することである。この増大効果が結晶化、すなわち結晶粒の成長によって引き起こされるものであれば、ポンプ光遮断後の複屈折増大現象は繰り返し発現しな

い^{14,15)}。図 3.14 に示すように、本結果における複屈折の熱増大効果は精度よく再現された。すなわち、この熱増大効果は、ドメインサイズの変化による配向増強ではなく、ドメインレベルの配向変化に基づくものであると考える。

このように、熱回復を示す高い安定性の複屈折をガラス転移温度での光照射によって、繰り返し再現することが可能であった。書き換え型ホログラム材料を用いたホログラフィックメモリにおいてはデータの非破壊読み出しの実現が重要な課題として存在する。なぜなら、ホログラフィックメモリにおいて、データの再生光は記録光と同じ波長の光を照射する必要があり本質的に再生光によってホログラムを破壊してしまうからである。本章で示した複屈折の熱アシスト記録は、温度制御をゲートとしたデータ不揮発化の可能性を示したといえる。

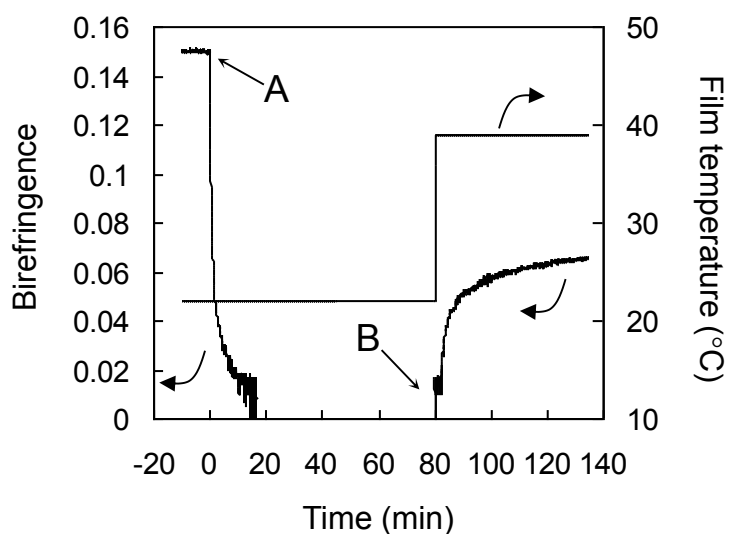


図 3.13 室温での円偏光照射で消去した複屈折の熱回復
(A から 8 分間円偏光照射 B から 5°C/min で昇温し 38 度(T_g)で維持)

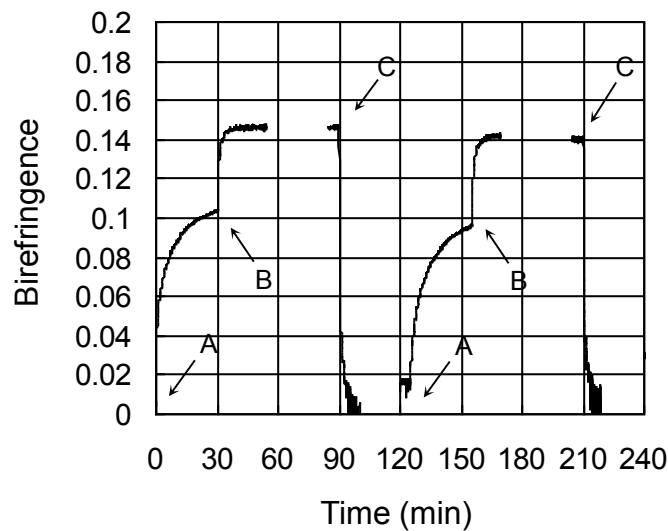


図 3.14 38 度 (T_g) での繰り返し記録消去過程
(A でポンプ照射開始, B でポンプ光遮断, C から 8 分間円偏光照射)

3.3.4 偏光ホログラムの熱アシスト記録

本項では、光誘起複屈折の熱アシスト記録をホログラフィックメモリに適用した実験結果を示す。

図 3.15 は、ガラス転移温度 (38°C) に保持した熱アシスト記録による偏光ホログラムの回折効率変化を示す。図中 A で記録光照射を開始し B で遮断した。記録光照射時の回折効率は不安定であり 3%程度の低い値で飽和した。一方、記録光遮断後の回折効率は著しく増加し安定した成長曲線を描いた。その飽和値 ($\sim 25\%$) は、室温で記録した場合の効率と比較しておよそ 10 倍の値であった。記録時の不安定要因のひとつとしては、振動によるグレーティングの乱れ (上書き) が考えられる。記録光遮断後には、もはやこの影響は排除されるため、極めて安定なグレーティング形成が実現できた結果と考える。このように、熱アシスト記録は露光の低エネルギー化に貢献するだけでなく、この方法によって振動に強いホログラム記録を行なうことが可能である。

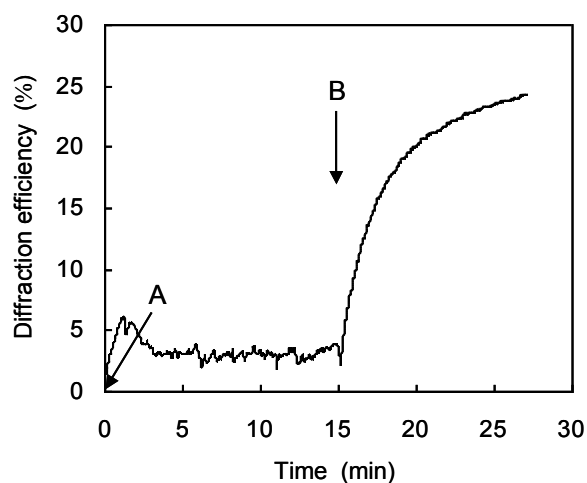


図 3.15 ガラス転移温度(38°C)での偏光ホログラム記録 A: 記録光オン, B: 記録光オフ
膜厚: 2 μ m, グレーティング周期 1 μ m, 記録光強度: 1W/cm²

ここで、この回折効率の増大効果が、確かに光誘起複屈折の増大効果に基づくものであるのか、議論を深める。アゾベンゼンポリマーに関して、短波長の光でトランス体を励起し、長波長側のシス体の吸収を増感させるバイフォトリック過程が見出されている^{16, 17)}。したがって、本実験においても 633nm の再生光がアゾベンゼンの光異性化反応に影響を与えている可能性が否定できない。

短波長の光照射でトランス体をシス体に励起し、長波長の干渉パターンでシス体をトランス体に異性化させることでシス体の濃度を変調させた、バイフォトリック過程によるポピュレーショングレーティングが報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。このグレーティングはシス体の熱異性化反応に伴い緩和し、いわゆる強度変調型のグレーティングであるので入射光の偏光方向に影響を与えない。そこで、本実験で得られた回折光の偏光状態を評価した。

図 3.16 に入射再生光 (I_0) と +1 次の回折光 (I_{+1}) の偏光状態を示す。図 3.16 より、記録されたホログラムは入射光の偏光方向を 90° 回転させたことがわかった。垂直直線偏光と水平直線偏光で形成された偏光ホログラムは、入射光の偏光方向を 90° 回転させて回折する^{21, 22)}。さらに、記録されたホログラムは実験室環境下で数ヶ月以上安定であった。これらの結果から、本実験の回折効率増大効果はバイフォトリック過程によるシス体のポピュレーショングレーティングではないと判断する。

また、アゾベンゼンの再配向を誘起するバイフォトリック過程も報告されている²³⁻²⁵⁾。励起されたシス体の存在下で、例えば 633nm の直線偏光を照射すると、偏光方向と平行な方向にアゾベンゼンが再配向する。しかしながら、本実験における 633nm の再生光は偏光変調を形成しておらず、かつ、633nm の再生光が存在しない場合でも回折効率の増大効果を確認することができた。このように、本実験の回折効率増大効果は、本章で示した光誘起複屈折の増大効果に基づくものであると結論する。

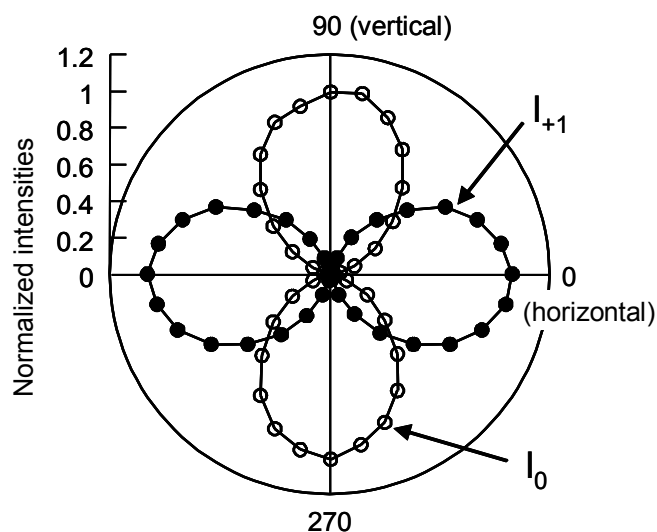


図 3.16 熱アシスト記録した偏光ホログラムにおける入射光及び回折光の偏光状態

I_0 : 入射光強度, I_{+1} : +1 次の回折光強度

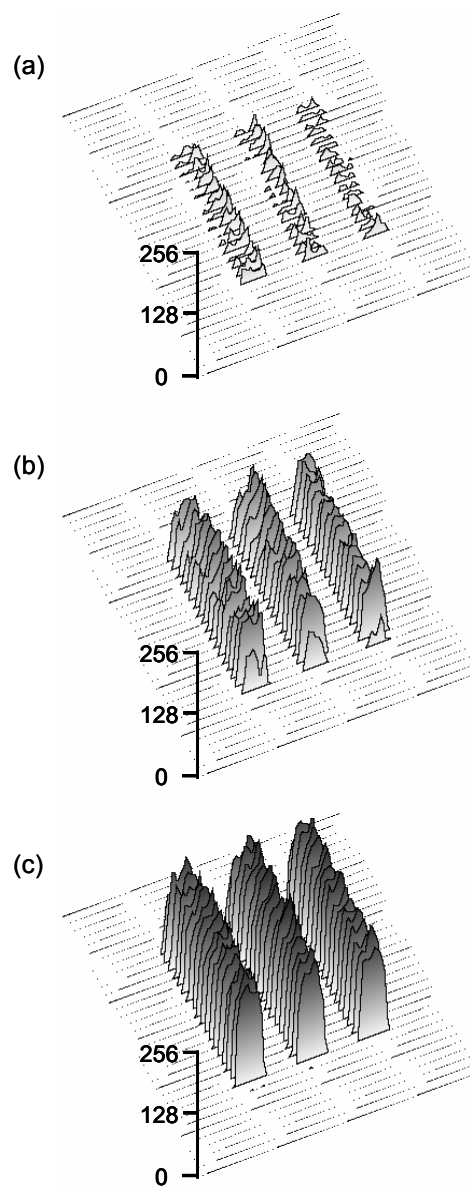


図 3.17 熱アシスト記録した偏光ホログラムからの回折像(USAF チャート 2.83lp/mm)
 (a) 記録光遮断後 1 分後, (b) 4 分後, (c) 16 分後 膜厚: 1.5 μ m, 露光条件: 2W/cm², 20sec

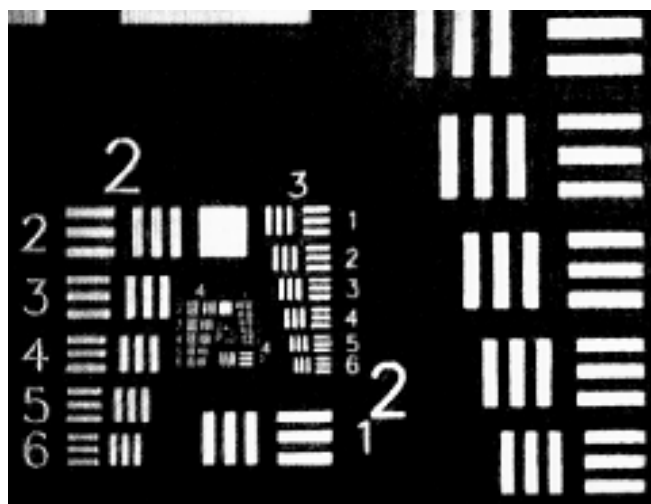


図 3.18 熱アシスト記録した偏光ホログラムからの回折像

膜厚: $1.5\mu\text{m}$, 露光条件: $2\text{W}/\text{cm}^2$, 20sec

フーリエ変換ホログラムでは、フーリエ変換パターンに基づく光強度分布に応じたホログラム形成が必須であることを先に述べた。(図 3.1) 本章の最後に、熱アシスト記録による複屈折および回折効率の増大効果が、フーリエ変換ホログラム記録に適用可能であるか検証する。

図 3.17 は、図 3.5 で示した光学系を用いて記録した USAF チャートの再生画像を示す。記録光遮断後の(a) 1 分後, (b) 4 分後, (c) 16 分後の相対的な光強度を示す。これより、画像の歪みやノイズレベルの上昇なしに、記録した画像の光強度が記録光遮断後に著しく増大することが確認できた。図 3.18 は、記録した 515nm のアルゴンイオンレーザーで再生した画像である。この画像より ~ 30 ラインペア/mm のパターンまで解像可能なことがわかった。これは、フーリエ変換レンズの焦点距離とホログラムの記録スポットサイズから計算される光学系の分解能とほぼ同程度であった。

このように、本章で示した熱アシスト記録は、記録した光強度分布に応じて複屈折を増大可能であるため、画像情報を信号光としたフーリエ変換ホログラムに適用可能である。

3.4 結言

本章では、ホログラフィックメモリに適用可能な光誘起複屈折の熱的な増大効果について述べた。結晶性アゾベンゼンポリマーをガラス転移温度 T_g 付近の温度で保持することで、記録後の複屈折を増大させることが可能であり、その飽和値は露光条件によって制御可能であることを示した。このようにして記録した複屈折は、室温での光照射に対して高い安定性を示し、かつ T_g 付近での光照射で繰り返し記録・消去が可能であった。さらに、ホログラムの回折効率も同様の熱アシスト記録によって増大可能であることを示した。光誘起複屈折の増大効果は、 $1\mu\text{m}$ ピッチの屈折率変調においてもその分布を壊すことなく回折効率の増大に寄与することが確認できた。また、信号光の強度分布として画像情報を含むフーリエ変換ホログラムへも熱アシスト記録は適用可能であった。これは、熱的に増強される配向変化が、記録露光量に依存して制御可能であることに基づく。

これまで報告されてきたアゾベンゼンの自己組織化能に基づく配向増強効果は、高い効果を示しながらもその飽和値を制御することが困難であったため、ホログラフィックメモリに適用することはできなかった。本章で示した熱アシスト記録によって初めて、アゾベンゼンポリマーの書き換え性を維持しつつ、熱的な配向増強効果をホログラフィックメモリに適用可能になったといえる。このように、書き換え型ホログラム材料を用いたホログラフィックメモリの本質的課題である非破壊読み出しに対して、温度制御をゲートとした高い記録安定性を確保する記録方式の可能性を示すことができた。

参考文献

- 1) L. Läscher, J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin and R. Ruhmann, "Influence of supramolecular order on the light-induced reorientation process in photochromic side group polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** (1995) 371.
- 2) J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G. Meier, "Photoinduced alignment of LC polymers by the combination of photo-orientation and thermotropic self-organization", *Proc. SPIE* **3800** (1999) 150.
- 3) M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura and J. Stumpe, "Thermal amplification of photoinduced optical anisotropy of p-cyanoazobenzene polymer films monitored by temperature scanning ellipsometry", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1377.
- 4) S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond and S. G. Kostromine "Holographic data storage in amorphous polymers", *Adv. Mater.* **10** (1998) 855.
- 5) S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer and D. Haarer, "Holographic recording in amorphous side-chain polymers: a comparison of two different design philosophies", *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893.
- 6) M. Sato, H. Hayakawa, K. Nakagawa, K. Mukaida and H. Fujiwara, "Synthesis and properties of polyesters having cyanoazobenzene units in the side chain", *Macromol. Rapid Commun.* **15** (1994) 21.
- 7) K. Nakagawa, R. Komatsu, H. Fujiwara and M. Sato, "Holographic redording in polyesters having cyanoazobenzen units in the side chain", *Proc. SPIE* **2778** (1996) 571.
- 8) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Azobenzene and azobenzene-containing polymers", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 108-114.

- 9) J.V.Crivello, M.Deptolla and H.Ringsdorf, "The synthesis and characterization of side-chain liquid crystal polymers based on polystyrene and poly- α -methystyrene", *Liquid Crystals* **3** (1988) 235.
- 10) M. S. Ho, A. Natansohn and P. Rochen, "Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups", *Macromolecules* **28** (1995) 6124.
- 11) A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced motions in azobenzene-based polymers", in *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, San Diego, 2002) p. 405.
- 12) H. Rau, "Photoisomerization of azobenzenes", in *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, San Diego, 2002) p. 4.
- 13) T. Ikeda and O. Tsutsumi, "Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films", *Science* **268** (1995) 1873.
- 14) A. Natansohn, P. Rochen, M. Pézolet, P. Audet, D. Brown and S. To, "Azo polymers for reversible optical storage. 4. Cooperative motion of rigid groups in semicrystalline polymers", *Macromolecules* **27** (1994) 2580.
- 15) A. Natansohn and P. Rochen, "Photoinduced motions in azobenzene-based polymers", in *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, San Diego, 2002) p. 412.
- 16) P. S. Ramanujam, S. Hvilsted and F. Andruzzi, "Novel biphotonic holographic storage in a side-chain liquid crystalline polyester", *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1041.
- 17) P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, I. Zebger and H. W. Siesler, "On the explanation of the biphotonic processes in polyesters containing azobenzene moieties in the side chain", *Macromol. Rapid Commun.* **16** (1995) 455.
- 18) H. Bach, K. Anderle, Th. Fuhrmann and J. H. Wendorff, "Biphoton-induced refractive index change in 4-amino-4'-nitroazobenzene/polycarbonate", *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 4135.

- 19) P. Wu, L. Wang, J. Xu, B. Zou, X. Gong, G. Zhang, G. Tang and W. Chen, "Transient biphotonic holographic grating in photoisomerizative azo materials", *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3874.
- 20) P. Wu, X. Wu, L. Wang, J. Xu, B. Zou, X. Gong and W. Huang, "Image storage based on biphotonic holography in azo/polymer system", *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 418.
- 21) F. L. Labarthe, P. Rochon and A. Natansohn, "Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer", *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1377.
- 22) T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, "Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence", *Appl. Opt.* **23** (1984) 4588.
- 23) C. Kulinna, I. Zebger, S. Hilsted, P. S. Ramanujam and H. W. Siesler, "Characterization of the segmental mobility of liquid-crystalline side-chain polyesters by fourier-transform infrared spectroscopy", *Macromol. Symp.* **83** (1994) 169.
- 24) C. Kempe, M. Rutloh and J. Stumpe: *J. Phys.*, "Photo-orientation of azobenzene side chain polymers parallel or perpendicular to the polarization of red HeNe light", *Condens. Matter.* **15** (2003) S813.
- 24) F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacapa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo and L. Oriol, "Reversible change of birefringence sign by optical and thermal processes in an azobenzene polymethacrylate", *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 021907.

4 厚膜ホログラム媒体におけるアゾ色素濃度の最適設計

4.1 緒言

ホログラフィックメモリの大容量性は体積多重記録に基づく。したがって、ホログラム媒体としては、数百 μm から mm オーダーの厚膜化が望まれる。しかしながら、例えば第3章で用いたアゾベンゼンポリマーを厚膜化すると、媒体による吸収ロスによって記録光は膜厚方向で急激に減衰してしまい厚いホログラムを記録することが困難になる。また、再生光も同様に減衰するため回折効率が著しく低下してしまう（図 4.1）。それゆえ、これまでデジタルデータストレージに応用されたアゾベンゼンポリマーは、数十 μm 程度の膜厚であった^{1,2)}。

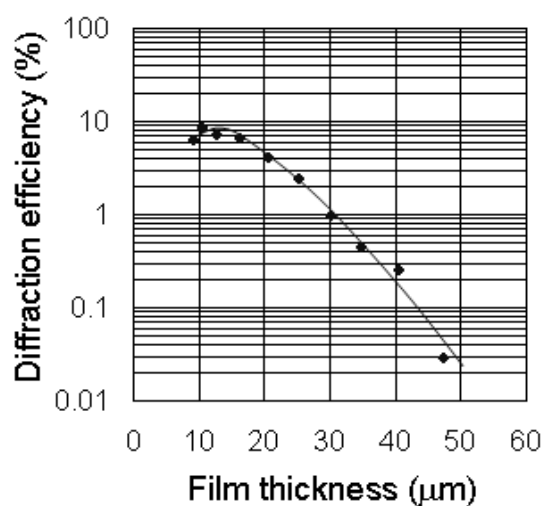
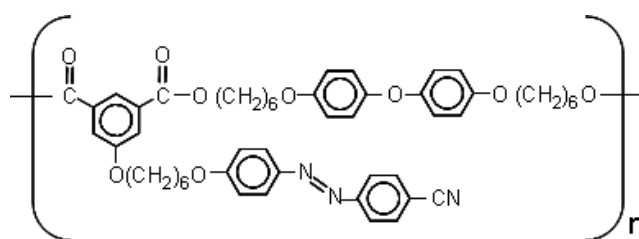


図 4.1 シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル構造と最大回折効率の膜厚依存性

本章では、高い回折効率を示す厚膜ホログラム媒体を得るために、アゾ色素濃度をパラメータとした実験結果について述べる。色素濃度を制御するために、アゾベンゼンに代わりシアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルを新たに合成して用いた。また我々は、主鎖部ベンゼン環をスルホン基で結合させたポリマーが、低散乱な厚膜媒体を作製するうえで好適な非晶質ポリマーになることを見出した。本章では、主鎖部ベンゼン環をスルホン基で結合させた非晶質ポリマーを用いる。ブレンド比率を変えたポリマーの光誘起複屈折を共重合アゾベンゼンポリマーとの比較で評価し、250 μm 厚膜ホログラム媒体の色素濃度と回折効率の関係を示す。さらに、最適化されたホログラム媒体を用いて、20 ページのデジタルデータを多重記録した結果について示す。

4.2 実験

4.2.1 アゾ色素濃度を調整したアゾベンゼンポリマー膜の作製

合成したアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルを図 4.2 に示す。第 3 章で述べた手順と同様の手法で、メチルアゾベンゼンを有するジエチルイソフタレートと 6,6'- (4,4'-スルフォニルジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールの溶融重縮合により合成した³⁾。また、図 4.3 に、シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルを示す。このポリマーもアゾベンゼンポリマーと同様の手法で合成し、色素濃度を調整するためのバインダーポリマーとして用いた。両ポリマーとも厚膜媒体に適した散乱の少ない非晶質ポリマーであった。ガラス転移温度と分子量を表 4.1 にまとめる。ここで、化合物の熱特性は、示差走査熱量分析計 島津製作所 DSC-50 を用いて Ar 雰囲気下、10°C/min 昇温過程において測定した。吸収スペクトルの測定は日立製作所 U-3400 Spectrophotometer を用いた。

光誘起複屈折の評価にはスピンコート膜を用いた。アゾベンゼンポリマーとバインダーポリマーのブレンド比率を変えて、0.1 g/ml の割合でクロロホルムに溶かし、フィルタリングの後、1000 rpm、10 sec の条件でガラス基板上にスピンコートした。乾燥後、触針式表面粗さ計で膜厚を測定したところ 1.5~2 μm の膜厚であった。表面は均一で散乱が少ない透明なアモルファス膜が得られた。また、回折効率の評価とデジタルデータの多重記録のために、膜厚 250 μm のホログラム媒体を作製した。洗浄したガラス基板上に乾燥したフレイク

状のポリマーを載せ、フィルムスペーサを介してガラス基板をかぶせた。減圧下 130℃の条件で加熱プレスすることによって、膜厚を制御した厚膜セル媒体を作製した。

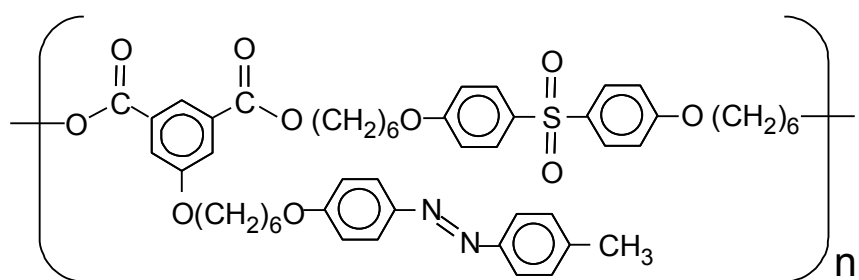


図 4.2 メチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル

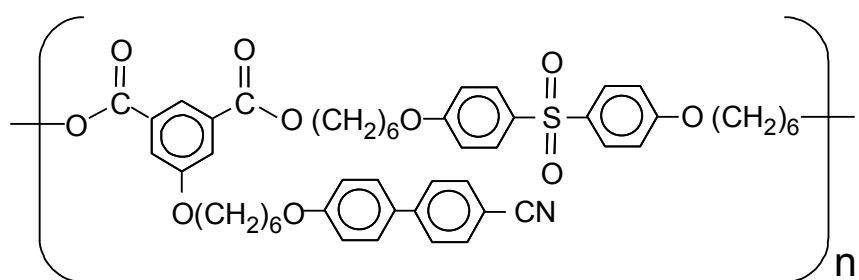


図 4.3 シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステル(バインダーポリマー)

表 4.1 アゾベンゼンポリマーとバインダーポリマーのガラス転移温度,
数平均分子量(M_n), 分子量分散比(M_w/M_n)

Material	Glass transition temperature (°C)	Number-average molecular weight M_n	Molecular weight distribution M_w/M_n
Azo polymer	53	1.1×10^4	2.0
Binder	53	8.2×10^3	1.7

4.2.2 光誘起複屈折と回折効率評価

光誘起複屈折を図 4.4 で示す光学系で評価した。ポンプ光はアルゴンイオンレーザーの 515nm 発振線の直線偏光を用い、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度で複屈折を誘起した。プローブ光は、633nm ヘリウム-ネオンレーザーの直線偏光を用いた。ポンプ光の偏光方向に対して 45° の角度で入射させ、透過光の偏光状態の変化から誘起された複屈折の値を算出した。プローブ光の入射偏光方向に対して平行な光強度成分を $I_{//}$, 垂直な光強度成分 $I_{\perp}$ とし、式 4.1 によって光誘起複屈折 Δn を求めた⁴⁾。ここで複屈折 Δn は式 4.2 で定義する。

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}} \quad \dots \quad \text{式 4.1}$$

$$\Delta n = |n_{//} - n_{\perp}|$$

$n_{//}$: ポンプ光の偏光方向と平行方向の屈折率 $\dots$ 式 4.2

$n_{\perp}$: ポンプ光の偏光方向と垂直方向の屈折率

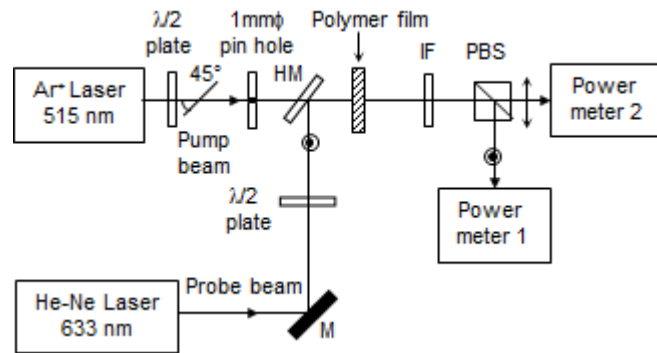


図 4.4 光誘起複屈折の評価光学系： $\lambda/2$, 半波長；HM, ハーフミラー；
IF, 干渉フィルタ；PBS, 偏光ビームスプリッタ；M, ミラー

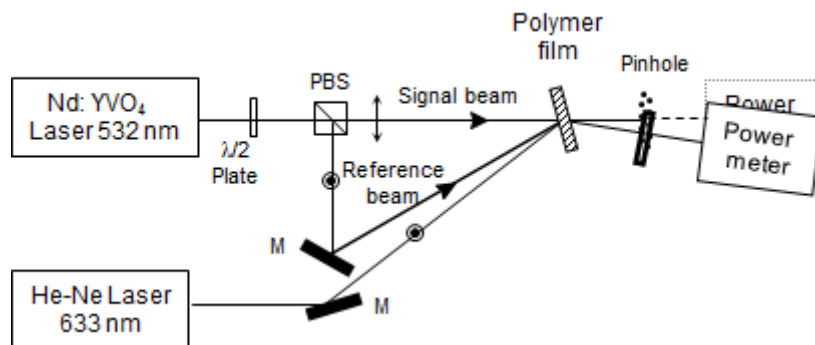


図 4.5 回折効率の評価光学系：
 $\lambda/2$, 半波長；PBS, 偏光ビームスプリッタ；M, ミラー

回折効率は、垂直直線偏光と水平直線偏光を干渉させた偏光ホログラムを記録して評価した。図 4.5 に測定光学系を示す。グレーティングピッチを $1\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{lines/mm}$) とし、垂直偏光 (参照光) のみを照射したときの 0 次および +1 次回折光を測定した。光源は 532nm の Nd: YVO₄ レーザーを用い、信号光および参照光それぞれの光強度を $200\ \text{mW/cm}^2$ とした。再生光は実験に応じ $532\ \text{nm}$ の参照光、あるいは垂直直線偏光のヘリウム-ネオンレーザー光 $633\ \text{nm}$ をブラッグ角度から入射させて用いた。

4.2.3 デジタルホログラフィックテスター

デジタルデータページの多重記録には、図 4.6 で示すデジタルホログラフィックテスターを開発して用いた。波長 532nm の Nd: YVO₄ レーザー光を、偏光ビームスプリッタ (PBS) で信号光 (水平直線偏光) と参照光 (垂直直線偏光) に分岐した。デジタルデータは、 1024×768 画素の液晶空間光変調器 (SLM) を用い、光強度分布として付与した。その後、信号光は焦点距離 $50\ \text{mm}$ のレンズ L_1 でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー中で参照光と交差させる。信号光と参照光は、アゾベンゼンポリマー中で干渉による偏光分布を形成し、それに応じたアゾベンゼンの配向変化によって偏光ホログラムが記録される。参照光はレンズ L_3 によって球面波とした。これにより、ホログラム媒体を膜面平行方向にシフトさせることで多重記録が可能となる (球面参照波シフト多重方式)⁵⁾。図 4.7 に、球面参照波シフト多重方式の概念図を示す。球面参照波の平行移動は、平面参照波の入射角度を変えることと近似的に等価である。回折光が消失するシフト選択性は、記録媒体の膜厚が厚いほど小さくなり、多くのホログラムをクロストークなく多重記録することが可能となる。また、一般に信号光のフーリエパターンは低次の光強度が極めて強い。参照光の光強度はほぼこれと同等にした。トータルの光強度は、記録スポット $5\ \text{mm}\phi$ で $220\ \text{mW/cm}^2$ に設定した。記録されたホログラムからデジタルデータを再生する場合は、参照光のみを照射させる。回折光は、レンズ L_2 でフーリエ変換されて CCD (Charge Coupled Device : 電荷結合素子) カメラに結像する。CCD は、画素ピッチ $14\ \mu\text{m}$ 、 1024×768 画素を有し、SLM の画素と一致する構成とした。デジタルデータは、SLM の 800×660 画素を用いて表現した。SLM と CCD の画素ミスマッチを緩和させるために、 4×2 画素を用いた“明-暗”と“暗-明”の並び

をそれぞれ“0”と“1”に対応させる微分コード法⁶⁾を用いた。このシステムを用いて、入力した画像データを20枚のデジタルデータに分割コード化しホログラム記録した。また、再生されたデータページを自動的にデコードして、画像データに復元した。

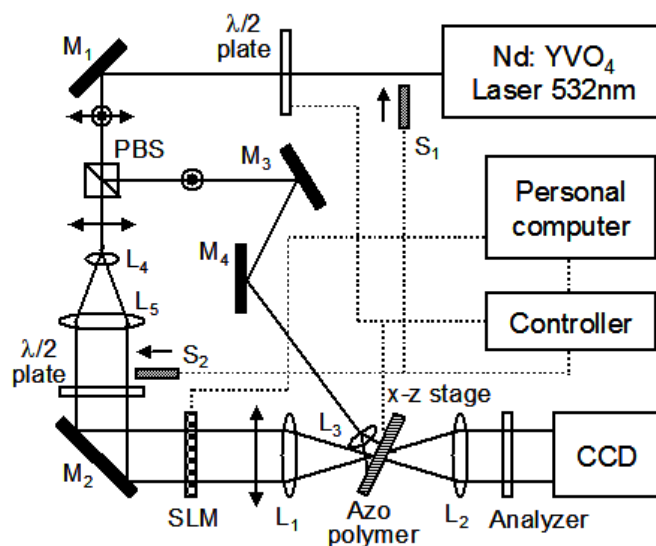


図 4.6 デジタルホログラフィックテスター：

$\lambda/2$, 半波長；M1－M4, ミラー；PBS, 偏光ビームスプリッタ；

L1－L5, レンズ；S1-S5, シャッタ；SLM, 空間光変調器；CCD, 電荷結合素子

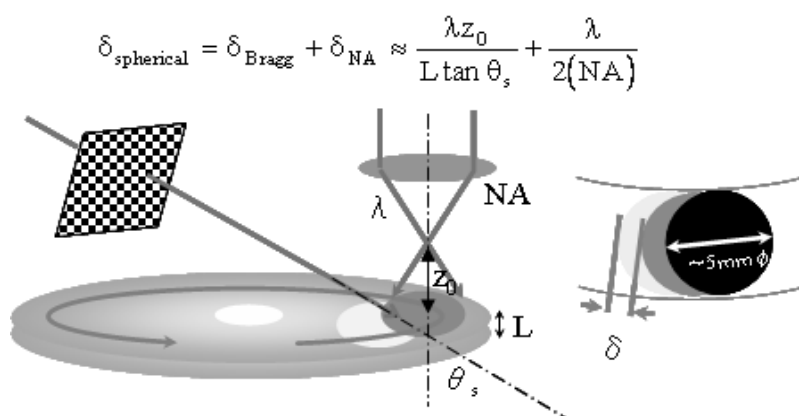


図 4.7 球面参照波シフト多重方式の概念図

4.3 結果と考察

4.3.1 ポリマーブレンドによる吸収制御と光誘起複屈折

図 4.8 に、合成したメチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜と、シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルとブレンドした膜の吸収スペクトルを示す。まず、厚膜化のための吸収低減策としてアゾベンゼンの置換基をシアノ基からメチル基に変更した。その結果、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する吸収ピークは、シアノアゾベンゼンの 368nm から 354nm と短波長側にシフトした。さらに、シアノビフェニルを含むポリエステルのブレンド比率が高まるにつれて、アゾベンゼンの吸収が低減可能なことがわかった。

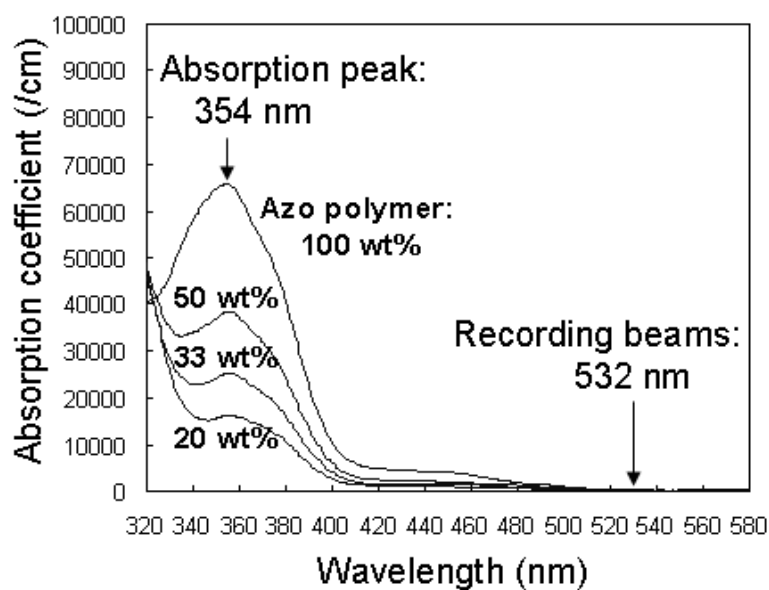


図 4.8 メチルアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜、シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルとブレンドした膜の吸収スペクトル

図 4.9 は、アゾベンゼンポリマー濃度に対する記録光波長 532nm での光学濃度を示す。記録波長はアゾベンゼンの吸収ピークよりも大きく長波長側にずれているが（図 4.8）、250 μm の厚膜ホログラム媒体の光学濃度はアゾベンゼンポリマーの濃度に比例した。このように、ポリマーのブレンド比率を変えることで、厚膜媒体の吸収を制御することが可能であった。

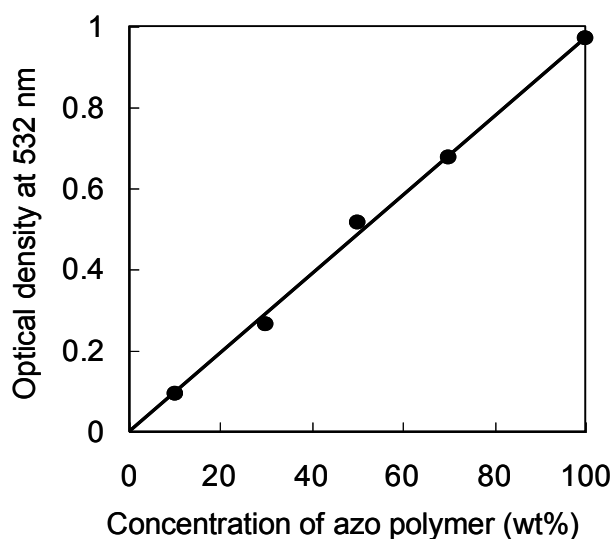


図 4.9 アゾベンゼンポリマー濃度に対する膜厚 250 μm 媒体の光学濃度

図 4.10 (a)に、ブレンド比率を変えたスピコート膜における光誘起複屈折の時間変化を示す。直線偏光照射とともに複屈折は成長し、100 wt%のメチルアゾベンゼンポリマーでは0.01 付近の値で飽和した。この値は、3 章で用いたシアノアゾベンゼンを側鎖に持つ結晶性ポリマーの約 1/6 である。また、ポンプ光遮断後には複屈折の減少が観測された。主鎖部構造をエーテル結合からスルホニル結合に変更したことでセグメント間の相互作用が低下し、アゾベンゼンの配向変化を維持する拘束力が弱まったためと考える。図 4.10 (b)に、アゾベンゼンポリマーのブレンド比率に対する複屈折をプロットした。ポンプ光照射時とポンプ

光遮断後の複屈折緩和後の値を示す。複屈折はともにアゾベンゼンポリマーのブレンド比率にほぼ比例する結果となった。

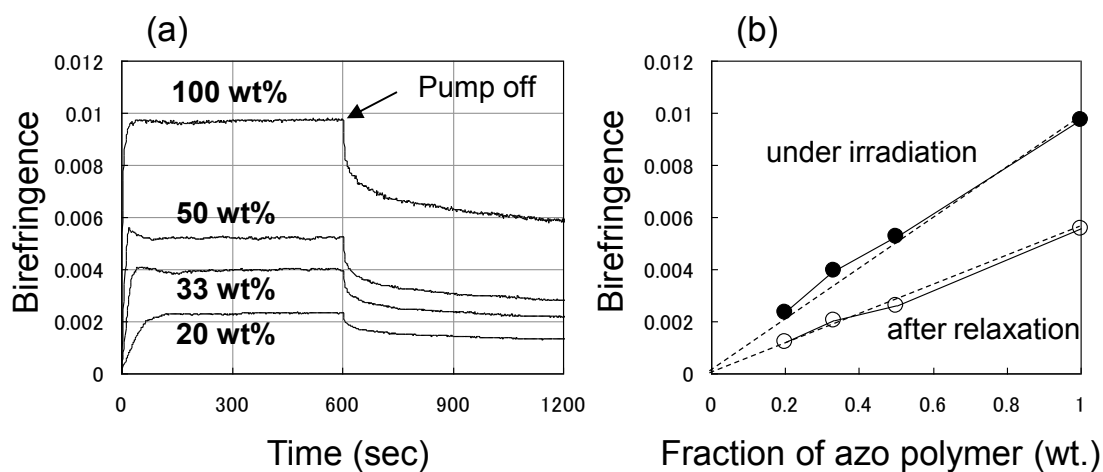


図 4.10 アゾベンゼンポリマーブレンドの光誘起複屈折 Δn :

(a) Δn の時間変化, (b) アゾベンゼンポリマー濃度に対する Δn

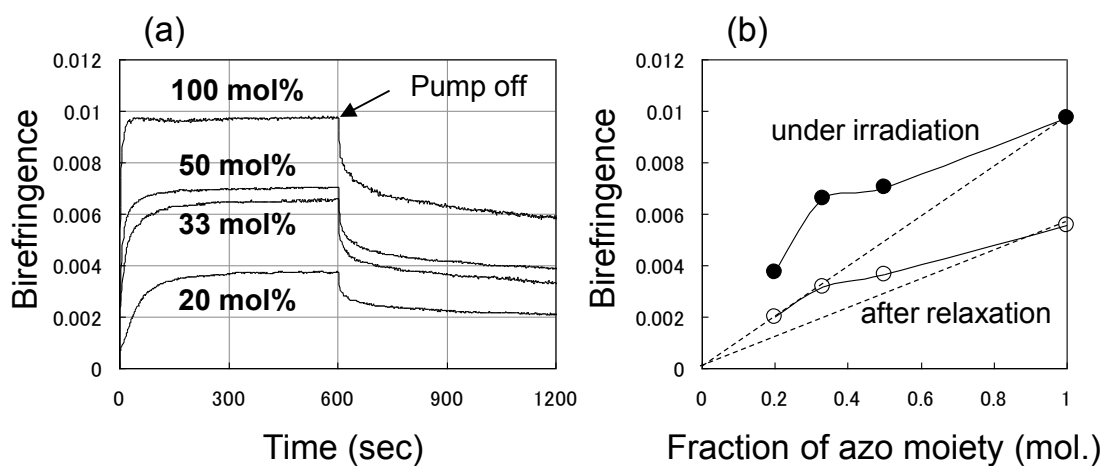


図 4.11 アゾベンゼン共重合ポリマーの光誘起複屈折 Δn :

(a) Δn の時間変化, (b) アゾベンゼン部位のモル濃度に対する Δn

表 4.2 アゾベンゼン共重合ポリマーの数平均分子量(M_n)とガラス転移温度(T_g)

Azo mol frac.	Number-average molecular weight M_n	Glass transition temperature T_g (°C)
1	8540	53
0.5	8462	53
0.33	8561	51
0.2	7957	52
0	8120	53

アゾベンゼンの配向変化が非アゾベンゼン分子の配向変化を引き起こす協同効果 (Cooperative motion) が数多く報告されている^{7,9)}。Natansohn らは、多くの実験結果を踏まえ、協同効果の発現の有無はそれぞれの高分子側鎖の双極子モーメントの大小を反映していると考察した^{7,9)}。ブレンド比率に比例する複屈折を示した本ポリマーブレンドの系では、アゾベンゼンの配向変化は維持されたが、シアノビフェニルとの協同効果が発現しているとはいえない。そこで、異種側鎖間の距離を縮めることをねらいとして、共重合ポリマーを合成し光誘起複屈折を比較した。図 4.11 にメチルアゾベンゼン側鎖とシアノビフェニル側鎖を共重合したポリマーの光誘起複屈折を示す。また、表 4.2 にガラス転移温度と分子量をまとめる。図 4.11(b)に示すように、共重合ポリマーの光誘起複屈折は、ポリマーブレンドと比較して大きな値を示した。共重合体とすることでアゾベンゼンとシアノビフェニルがより均一に混在し、アゾベンゼンの配向変化に影響を受けるシアノビフェニルが増加したためと考える。このように、セグメント間の相互作用が比較的弱い非晶質ポリマーにおいてもポリマー側鎖間の協同効果が確認できた。本章の検証では、アゾベンゼン濃度に光

誘起複屈折が比例するポリマーブレンドを取り上げるが、非アゾベンゼン側鎖との共重合による色素濃度調整は、協同効果の活用において有効な手段といえる。

4.3.2 アゾベンゼンポリマー濃度に対する回折効率

本項では、光誘起複屈折の大きさがアゾベンゼン濃度に比例したポリマーブレンドの系を用いて、厚膜媒体における色素濃度と回折効率の関係を明らかにしていく。

図 4.12 に、膜厚 250 μm の媒体における透過光（0 次光および+1 次光）の光強度に対する+1 次光の光強度比で求めた回折効率を示す。すなわち、再生光の吸収ロスを排除した回折効率である。アゾベンゼンポリマー濃度が 30 wt%以上の媒体において、回折率はおよそ 80%の極大値に達した。それゆえ、これらの媒体の光誘起複屈折は、高い回折効率を実現するうえで十分な大きさを有する。図 4.12 中、回折効率の傾きで表される感度は、高濃度の媒体ほど高感度であった。これは、色素濃度に比例した光誘起複屈折の大きさ（感度）を反映していると考える。

図 4.13 に、入射光強度に対する+1 次光の光強度比で求めた回折効率を示す。これは再生光の吸収ロスを含み、メモリ応用としてより実際的な回折効率である。回折効率の極大値は、アゾベンゼンポリマーの濃度が低いほど大きな値を示した。これは吸収ロス低減の効果である。結果として、アゾベンゼンポリマー濃度 30 wt%の媒体が最大回折効率 25 %と、アゾベンゼンポリマー100 wt%の媒体と比較して 6.25 倍に向上した。多重記録性能を表すダイナミックレンジは、回折効率の平方根に比例する¹⁰⁾。それゆえ、このポリマーブレンドによる回折効率の向上は、媒体のダイナミックレンジに換算すると 2.5 倍の効果に相当する。回折効率の傾きで表される感度は、アゾベンゼンポリマー濃度 50 wt%および 70 wt%の媒体が、アゾベンゼンポリマー100 wt%の媒体と比較して高い値を示した。この結果は、光学濃度（アゾベンゼンポリマー濃度）の低下に伴い光誘起複屈折が減少する効果と、吸収ロス低減により最大回折効率が増加する効果のバランスによって決定される。このように、ホログラム媒体の厚膜化に際し、回折効率の大きさと感度を向上させる最適なアゾベンゼンポリマー濃度が存在することがわかった。

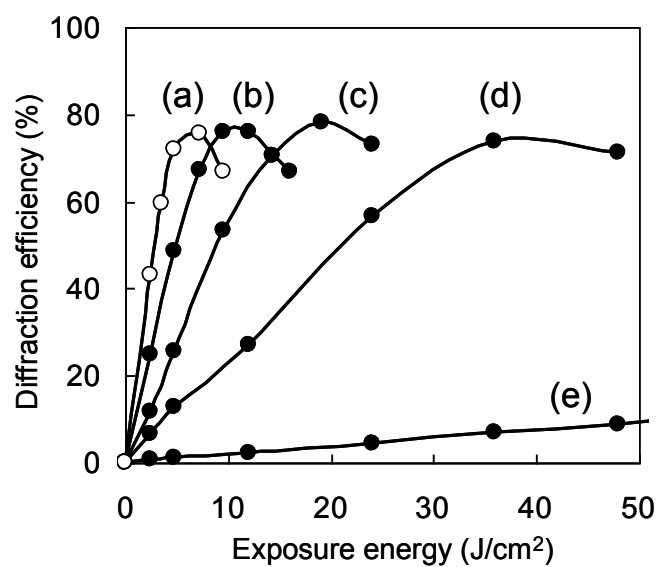


図 4.12 透過光(0次光と+1次光)に対する+1次回折効率: 膜厚 $250\mu\text{m}$,
アゾベンゼンポリマー濃度(a) 100 wt%, (b) 70 wt%, (c) 50 wt%, (d) 30 wt%, (e) 10 wt%

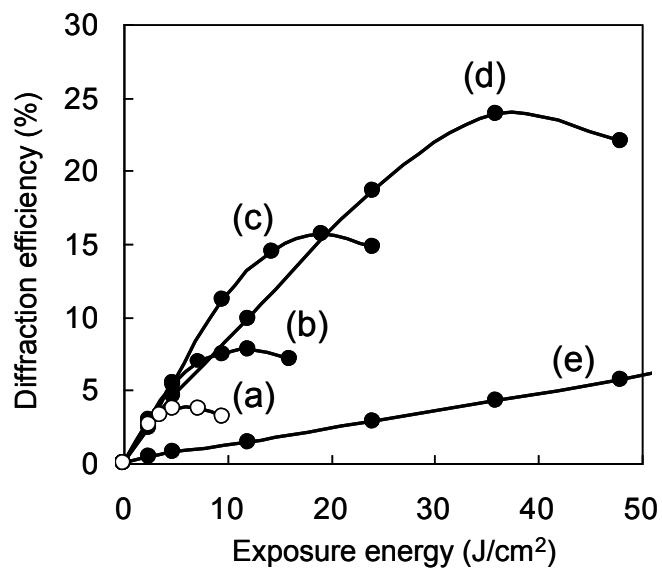


図 4.13 入射光に対する+1次回折効率: 膜厚 $250\mu\text{m}$,
アゾベンゼンポリマー濃度(a) 100 wt%, (b) 70 wt%, (c) 50 wt%, (d) 30 wt%, (e) 10 wt%

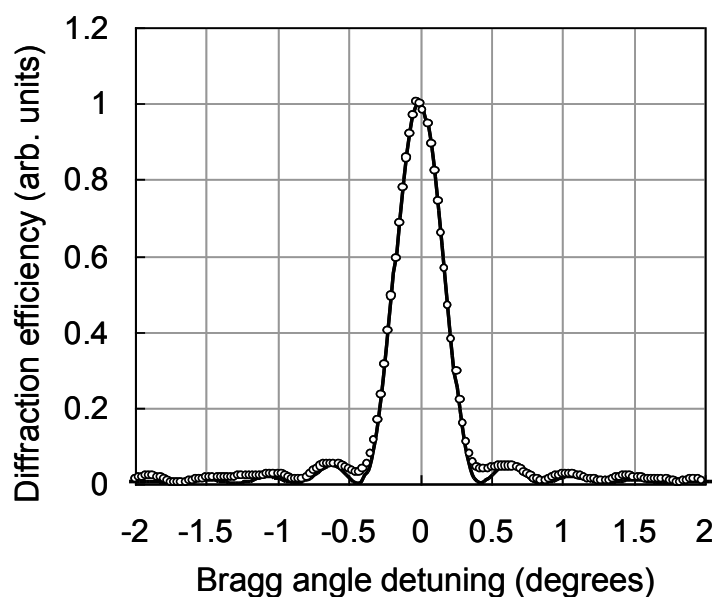


図 4.14 ホログラムの角度選択性:

アゾベンゼンポリマー濃度 30 wt%, 膜厚 250 μm , 再生光波長, 633 nm;

実線, 結合波理論による理論値(膜厚 250 μm , 格子周期 1 μm , 屈折率 1.6)

図 4.14 に、アゾベンゼンポリマー濃度 30 wt%媒体におけるホログラムの角度選択性を示す。波長 633nm のヘリウム-ネオンレーザーをホログラムのブラッグ角度で入射させて、媒体を回転させたときの回折光強度を測定することによって求めた。角度選択性は、Kogelnik の式¹¹⁾から求めた理論値（図中実線）と極めてよく一致した。これは、250 μm の膜厚方向全域に効果的なホログラムが形成されていることを意味する。

以上の結果より、シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルを用いてアゾベンゼンポリマー濃度を 30 wt%とすることで、250 μm の厚膜媒体を感度低下させることなく回折効率を 25 % (6.25 倍) に向上させることができた。

4.3.3 デジタルデータページの多重記録再生

本項では、シアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルをバインダーポリマーとしてアゾベンゼンポリマー濃度を調整し、膜厚 250 μm で特性を向上させた媒体を用いて、デジタ

ルデータページの多重記録を行った結果について述べる。アゾベンゼンポリマー濃度として 30 wt%の媒体を用いた。162 KB の画像データを 1 ページあたり 66 kbit のデジタルデータページ 20 枚に分割し、5mm ϕ の記録スポットを 250 μm ずらしながら多重記録を行った。露光条件は、ホログラムの回折効率がほぼ等しくなるように、露光時間を 250 ~ 780 ms の範囲で調整した。平均露光時間は 470 ms, 平均露光量は 20 mJ とした。

図 4.15 に、多重記録したホログラムから再生した代表的なデータページを示す。また、図 4.16 に、拡大した再生データページの一部を示す。コード化された明暗パターンが、多重記録されたホログラムからクロストークなく鮮明に再生された。図 4.17 に再生された 20 ページのデータをエラー補正なしに復号・合成して得られた画像データを示す。このとき、ビットエラーレート (BER) は 1.3×10^{-3} であった。これは、エラー補正を導入することによって復元可能なレベルである¹²⁾。このように、アゾベンゼンポリマー濃度を設計した媒体を用いて、十分低い BER で再生可能な多重記録を行うことができた。

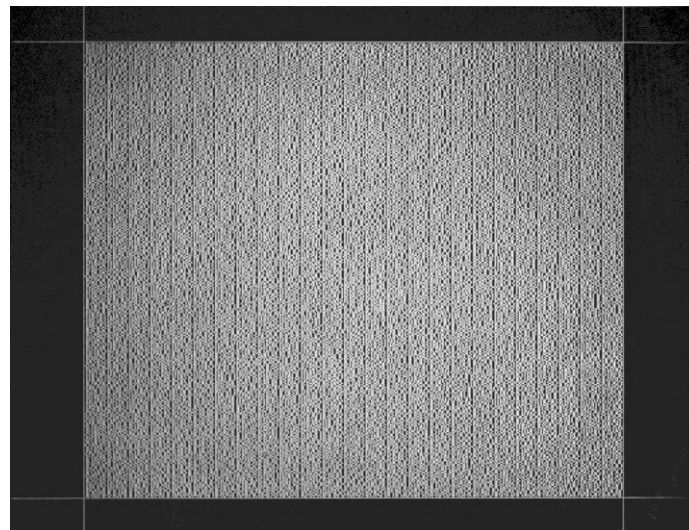


図 4.15 再生されたデータページ
(1024 × 768 画素中 800 × 660 画素で表現された 66kbits のデータ)

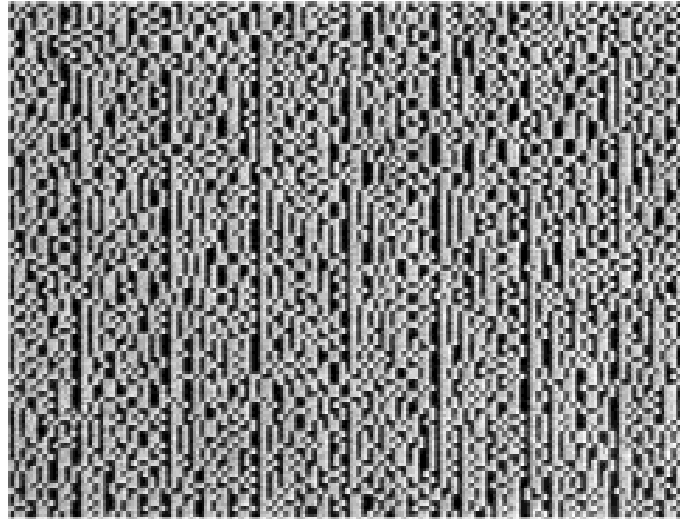


図 4.16 再生されたデータページの拡大図
(240×180 画素で表現された 5.4kbits のデータ)



図 4.17 再生されたデータページからエラー補正なしに復号された
162KB フルカラー画像

4.4 結言

本章では、ホログラフィックメモリにおいて必須な媒体の厚膜化を課題とし、色素濃度の最適設計について述べた。アゾ色素濃度を調整するために、記録光波長に吸収を持たないシアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルを合成して用いた。色素濃度を下げることによって吸収ロスを低減させ、厚膜媒体の感度と最大回折効率を向上させることが可能であることを示した。また、特性を向上させた媒体を用いてデジタルデータページの多重記録を実証した。再生されたデータは応用上十分低いエラーレートを示し、アゾベンゼンポリマーが有する多重記録性能を示すことができた。

ホログラム媒体は、従来の記録媒体と異なり厚膜としての特性が要求される。本章で示したように、たとえ膜厚あたりの光誘起複屈折が低下したとしても、厚膜媒体として他の要因を改善させることでトータルの特性を向上させることができる。要求される媒体スペックに応じて、膜厚などの媒体パラメータとともに、用いる材料の厚膜としての最適化が重要である。

参考文献

- 1) T. Bieringer, "Photoaddressable polymers", *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox (Springer, Berlin, 2000) p. 222.
- 2) J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth and R. Thoma, "Photoaddressable polymers: A new class of materials for optical data storage and holographic memories", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 1835.
- 3) M. Sato, H. Hayakawa, K. Nakagawa, K. Mukaida and H. Fujiwara, "Synthesis and properties of polyesters having cyanoazobenzene units in the side chain", *Macromol. Rapid Commun.* **15** (1994) 21.
- 4) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Azobenzene and azobenzene-containing polymers", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 108-114.
- 5) D. Psaltis, M. Levene, A. Pu, G. Barbastathis and K. Curtis, "Holographic storage using shift multiplexing", *Opt. Lett.* **20** (1995) 782.
- 6) J. F. Heanue, M. C. Bashaw and L. Hesselink, "Volume holographic storage and retrieval of digital data", *Science* **265** (1994) 749.
- 7) A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chem. Rev.* **102** (2002) 4139.
- 8) X. Meng, A. Natansohn, C. Barret and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage. 10. cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers", *Macromolecules* **29** (1996) 946.
- 9) A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced motions in azobenzene-based polymers", in *Photoreactive Organic Thin Films*: eds. Z. Sekkat and W. Knoll (ISBN 0-12-635490-1, Academic Press, San Diego, 2002) pp. 409-411.

- 10) F. H. Mok, G. W. Burr and D. Psaltis, "System metric for holographic memory systems", Opt. Lett. **21** (1996) 896.
- 11) H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", Bell Syst. Tech. J. **78** (1969) 2909.
- 12) L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Cambell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos and A. Harris, "Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems", Opt. Lett. **23** (1998) 1710.

5 主鎖部共重合による結晶性制御と厚膜ホログラム媒体の作製

5.1 緒言

ホログラム形成の源となる光誘起複屈折の大きさや安定性は、ポリマーの熱物性に大きく影響を受ける。一般に、結晶性・液晶性アゾベンゼンポリマーの光誘起複屈折は大きく、熱に対して安定である¹⁻⁵⁾。第3章では、アゾベンゼンの自己組織化能を利用した複屈折増大効果を、結晶性アゾベンゼンポリマーを用いた熱アシスト記録によってホログラフィックメモリに適用できることを示した。しかしながら、記録媒体を厚くすると、結晶粒界に起因する散乱によってノイズが増加してしまう。一方、非晶質ポリマーは低散乱の厚膜媒体の作製を可能にする。第4章では、非晶質アゾベンゼンポリマーを用いることで低散乱の厚膜媒体を作製することが可能であった。しかしながら、非晶質アゾベンゼンポリマーの光誘起複屈折は相対的に小さく、配向緩和による複屈折の安定性に課題を有する。このように、アゾベンゼンポリマーの自己組織化能を利用した高い記録安定性の実現と低散乱の厚膜媒体の作製を両立させるためには、ポリマーの結晶性を適切に制御することが必要となる。

本論文で用いたアゾベンゼンポリマーの基本構成は、Sato らによって提案され⁶⁾、Nakagawa らによってそのホログラム記録特性が報告されている⁷⁾。我々は、信号光と参照光の直線偏光方向を平行にして形成した強度変調ホログラムと直交する配置で形成した偏光変調ホログラムの回折効率がほぼ等しいことが、ベクトルホログラフィックメモリとして好適な特性であることからこの材料系に着目してきた。

さらに、別な観点からも本材料系に着目した理由が存在する。それは、主鎖部のベンゼン環をつなげる連結基によってポリマーの熱特性を大きく変えることができる点にある。Sato らの提案したベンゼン環をエーテル結合で連結したポリマーは結晶性であり、記録保持性が良好な光誘起複屈折を誘起させることができる。一方、我々は、主鎖部ベンゼン環をスルホニル基で結合させたアゾベンゼンポリマーが非晶質ポリマーとなり、第4章で示したように、厚膜媒体を作製するうえで好適な低散乱ポリマーとなることを見出した。

本章では、低散乱、高感度、高安定性を実現する厚膜媒体の作製を目的としたアゾベンゼンポリマーの結晶性制御について述べる。すなわち、第3章で用いた結晶性ポリマーを

形成する主鎖部モノマーと、第4章で用いた非晶質ポリマーを形成する主鎖部モノマーを、比率を変えて共重合することで結晶性を制御することを試みた。これまで、側鎖部や主鎖部のスペーサ長を変えることでアゾベンゼンポリマーの熱特性や光学特性を制御する研究が数多く行われている^{8,9)}。これらは、メソゲンとして機能するアゾベンゼン間の距離を変えることでポリマーとしての特性制御を行う手段といえる。この方法と比べ、本章で述べる結晶性制御はスペーサ長を変えることなくポリマーの結晶性を大きく変化させるところに特徴がある。また、共重合比率によって結晶性の制御ができれば、スペーサ長による制御と比較して、連続的な結晶性の微調整も可能になると考える。本章では、これら共重合アゾベンゼンポリマーの共重合比率に対する熱特性と光学特性を示し、ホログラム記録特性を向上させた結果について述べる。さらに、最適化されたホログラム媒体を用いて、20ページのデジタルデータを多重記録した結果について示す。

5.2 実験

5.2.1 共重合アゾベンゼンポリマーの合成とポリマー膜の作製

合成した共重合アゾベンゼンポリマーを図5.1に示す。アゾベンゼンを有する側鎖部モノマーとして 5- {6- [4- (4-メチルフェニルアゾ) フェノキシ] ヘキシルオキシ} イソフタル酸ジエチルを用い、シアノアゾベンゼンを有する 5- {6- [4- (4-シアノフェニル) フェノキシ] ヘキシルオキシ} イソフタル酸ジエチルとの比率を 1 : 9 とすることで、アゾベンゼン濃度を調整した。一方、結晶性ポリマーを形成する主鎖部モノマーである 6, 6'- (4, 4'-オキシジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールと、非晶質ポリマーを形成する 6, 6'- (4, 4'-スルホニルジフェニレンジオキシ) ジヘキサノールの比率を変化させて 6 種の共重合アゾベンゼンポリマーを合成した。合成は、第3章で記載した手順で行った⁶⁾。化合物の熱特性は、示差走査熱量分析計 島津製作所 DSC-50 を用いて、Ar 雰囲気下、10°C /min 昇温過程において測定した。

光誘起複屈折の評価には、スピコート膜を用いた。合成したポリマーを 0.1 g/ml でテトラヒドロフランに溶かし、フィルタリングを行った後に 1000 rpm, 10 sec の条件でガラス基板上にスピコートした。乾燥後、触針式表面あらさ計にて膜厚を測定したところ、2~3 μm

であった。

ホログラム記録特性の評価には、サンドイッチ型平行平板セル媒体を作製した。洗浄したガラス基板上に乾燥したフレーク状のポリマーをのせ、膜厚が 250 μm のフィルムスペーサを介し、減圧下における加熱プレスによって、膜厚を制御したセル媒体を作製した。

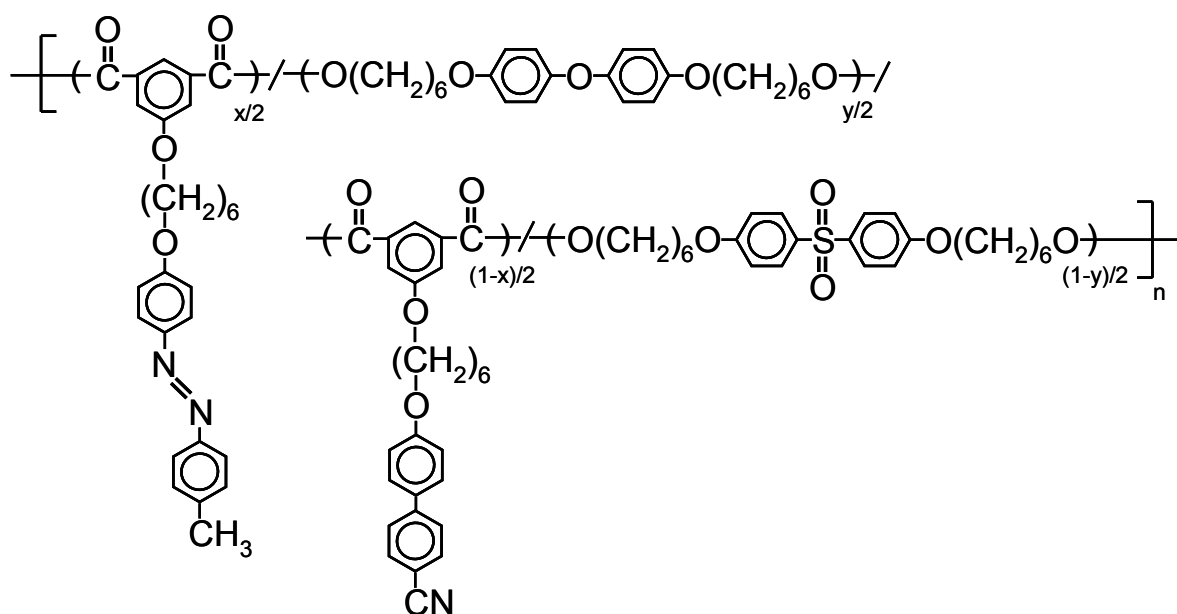


図 5.1 メチルアゾベンゼンを側鎖に持つ共重合ポリエステル

5.2.2 光誘起複屈折、回折効率、デジタルデータページ多重記録の評価

光誘起複屈折を図 5.2 で示す光学系で評価した。ポンプ光はアルゴンイオンレーザーの

515nm 発振線の直線偏光を用い、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ の光強度で複屈折を誘起した。プローブ光は、633nm ヘリウム-ネオンレーザーの直線偏光を用いた。ポンプ光の偏光方向に対して 45° の角度で入射させ、透過光の偏光状態の変化から誘起された複屈折の値を算出した。読み出し光の入射偏光方向に対して平行な光強度成分を $I_{//}$ 、垂直な光強度成分 $I_{\perp}$ とし、式 5.1 によって光誘起複屈折 Δn を求めた¹⁰⁾。ここで複屈折 Δn は式 5.2 で定義する。

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}} \quad \dots \quad \text{式 5.1}$$

$$\Delta n = |n_{//} - n_{\perp}|$$

$n_{//}$: ポンプ光の偏光方向と平行方向の屈折率 $\dots$ 式 5.2

$n_{\perp}$: ポンプ光の偏光方向と垂直方向の屈折率

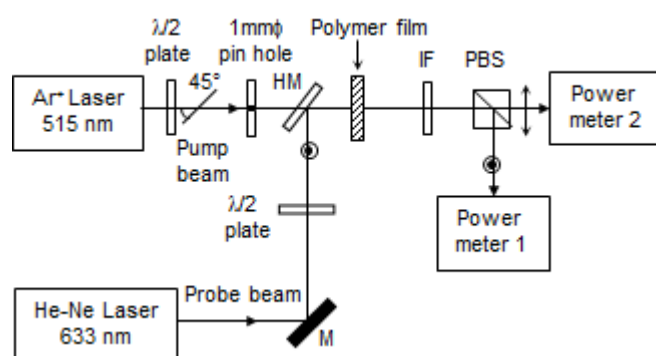


図 5.2 光誘起複屈折の評価光学系: $\lambda/2$, 半波長; HM, ハーフミラー;
IF, 干渉フィルタ; PBS, 偏光ビームスプリッタ; M, ミラー

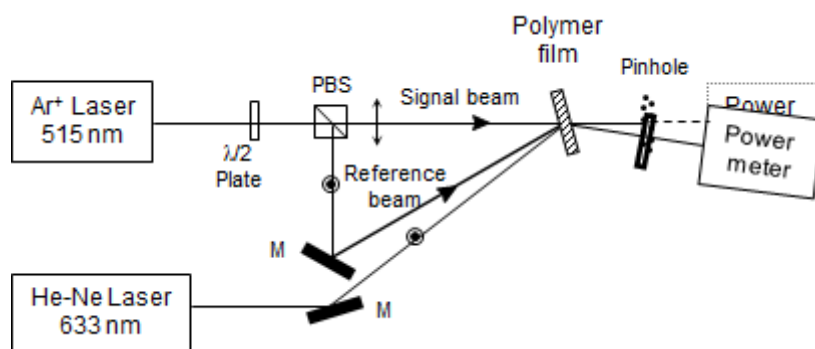


図 5.3 回折効率の評価光学系:

$\lambda/2$, 半波長; PBS, 偏光ビームスプリッター; M, ミラー

図 5.3 に示す評価光学系を用いて、偏光ホログラムの回折効率を評価した。アルゴンイオンレーザー515nm 発振線の互いに直交する直線偏光（水平方向および垂直方向）を用いて偏光ホログラムを記録した。この偏光配置では、偏光分布が周期的に形成されるが、光強度は一定である。したがって複屈折グレーティングが支配的である。事実、原子間力顕微鏡で表面観察を行ったところ、表面レリーフグレーティングは形成されないことが確認された。このように、回折効率を測定することで、誘起される複屈折を評価することができる。干渉縞ピッチは $1\ \mu\text{m}$ (1000 lines/mm)、記録光強度は二光波それぞれ $50\ \text{mW}/\text{cm}^2$ とした。再生光は実験に応じ 515 nm の参照光、あるいは垂直接線偏光のヘリウム-ネオンレーザー光 633 nm をブラッグ角度から入射させて用いた。

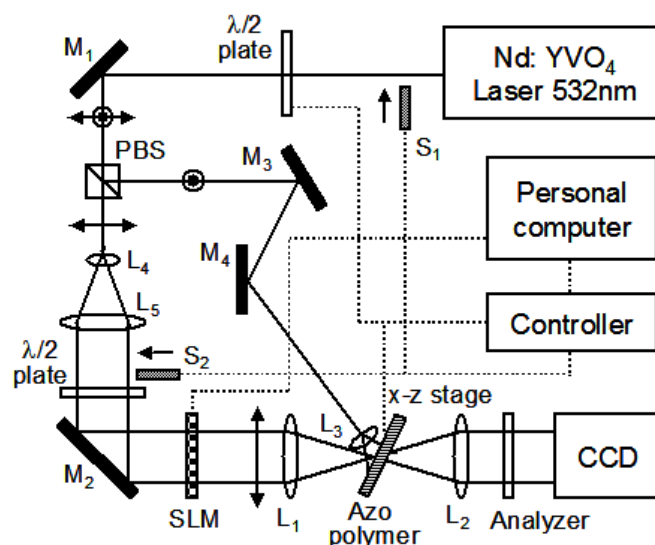


図 5.4 デジタルホログラフィックテスター:

$\lambda/2$, 半波長; M1–M4, ミラー; PBS, 偏光ビームスプリッタ;

L1–L5, レンズ; S1–S5, シャッター; SLM, 空間光変調器; CCD, 電荷結合素子

デジタルデータページの多重記録には、図 5.4 で示すデジタルホログラフィックテスターを用いた。波長 532nm の Nd:YVO₄ レーザ光を、偏光ビームスプリッタ (PBS) で信号光 (水平直線偏光) と参照光 (垂直直線偏光) に分岐した。デジタルデータは、1024×768 画素の液晶空間光変調器 (SLM) を用い、光強度分布として付与した。その後、信号光は焦点距離 50 mm のレンズ L₁ でフーリエ変換され、アゾベンゼンポリマー中で参照光と交差する。信号光と参照光は、アゾベンゼンポリマー中で干渉による偏光分布を形成し、それに応じたアゾベンゼンの配向変化によって偏光ホログラムが記録される。参照光はレンズ L₃ によって球面波とした。これにより、ホログラム媒体を膜面平行方向にシフトさせることで多重記録が可能となる (球面参照波シフト多重方式)¹¹⁾。図 5.5 に、球面参照波シフト多重方式の概念図を示す。球面参照波の平行移動は、平面参照波の入射角度を変えることと近似的に等価である。回折光が消失するシフト選択性は、記録媒体の膜厚が厚いほど小さ

くなり、多くのホログラムをクロストークなく多重記録することが可能となる。また、一般に、信号光のフーリエパターンは低次の光強度が極めて強い。参照光の光強度はほぼこれと同等にした。トータルの光強度は、記録スポット $5\text{ mm}\phi$ で 200 mW/cm^2 に設定した。記録されたホログラムからデジタルデータを再生する場合は、参照光のみを照射させる。回折光は、レンズ L_2 でフーリエ変換されて CCD (電荷結合素子) カメラに結像する。CCD は、画素ピッチ $14\text{ }\mu\text{m}$ 、 1024×768 画素を有し、SLM の画素と一致する構成とした。デジタルデータは、SLM の 800×660 画素を用いて表現した。SLM と CCD の画素ミスマッチを緩和させるために、 4×2 画素を用いた“明－暗”と“暗－明”の並びをそれぞれ“0”と“1”に対応させる微分コード法¹²⁾を用いた。このシステムを用いて、入力した画像データを 20 枚のデジタルデータに分割コード化しホログラム記録した。また、再生されたデータページを自動的にデコードして、画像データに復元した。

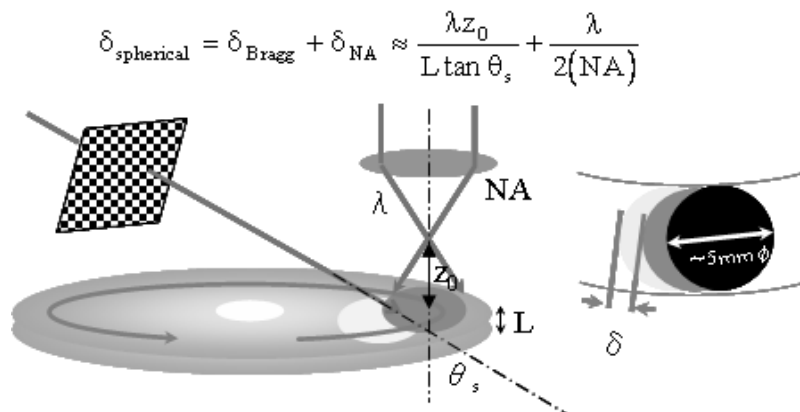


図 5.5 球面参照波シフト多重方式の概念図

5.3 結果と考察

5.3.1 主鎖部共重合比率に対する光誘起複屈折と回折効率

合成した共重合アゾベンゼンポリマー（図 5.1）の共重合比率と分子量を表 5.1 にまとめる。色素濃度を定めるアゾベンゼンを有する側鎖比率は $x=0.1$ で固定し、結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率を、 $y=0, 0.1, 0.5, 0.8, 0.9, 1$ と変えて合成した。合成した各ポリマーは、重量平均分子量 M_w : $1\sim 2\times 10^4$ 、分子分散率 M_w/M_n : 2 前後であった。

図 5.6 は、示差走査熱量測定によって測定した DSC（Differential scanning calorimetry）曲線を示す。結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率 y が 0.5 以下のポリマーでは、ガラス転移温度より高温側における吸熱ピークが観察されなかった。0.8 を越えると吸熱ピークが現れ、主鎖部比率 y の増加とともに吸熱量が増加した。このように、主鎖部モノマーの共重合比率によって、ポリマーの結晶性を連続的に変化させることができた。

表 5.1 共重合アゾベンゼンポリマーの共重合比率と
重量平均分子量 (M_n), 分子量分散比 (M_w/M_n)

Material	Ratio of azobenzene unit: x	Ratio of crystalline unit: y	Weight-average molecular weight M_w	Molecular weight distribution M_w/M_n
Polymer 1	0.1	0	1.22×10^4	1.81
Polymer 2	0.1	0.1	1.65×10^4	2.11
Polymer 3	0.1	0.5	1.98×10^4	2.06
Polymer 4	0.1	0.8	2.07×10^4	2.14
Polymer 5	0.1	0.9	1.70×10^4	2.03
Polymer 6	0.1	1	2.06×10^4	2.15

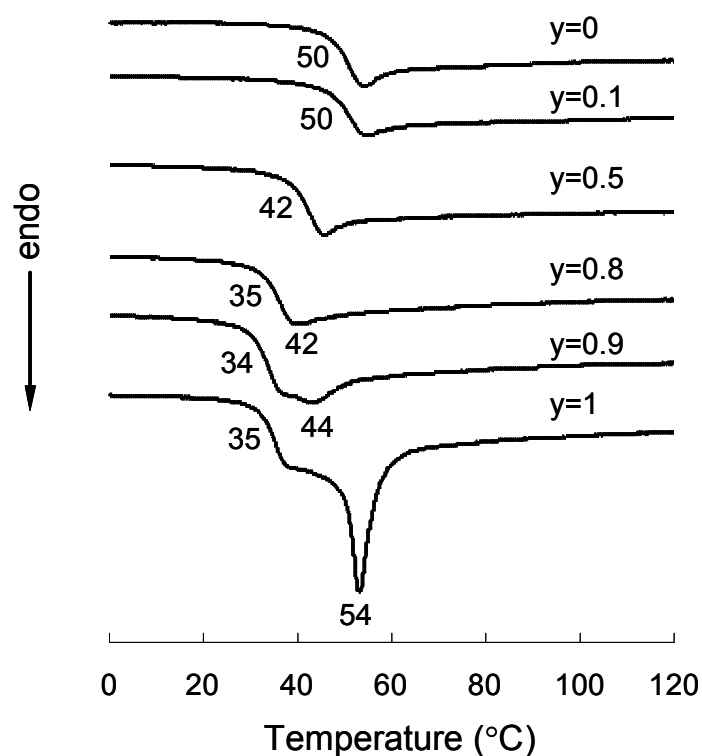


図 5.6 共重合アゾベンゼンポリマーの DSC 曲線 (2nd run at 10°C/min.)

図 5.7 に、合成した共重合アゾベンゼンポリマー膜の光誘起複屈折を示す。測定にはスピ
ンコート膜を用いた。ポンプ光照射 ($t=0$) と同時に複屈折が誘起された。結晶性ポリマー
を形成する主鎖部の比率 y が低いアゾベンゼンポリマーでは $t = 5 \text{ min}$ 程度で複屈折が飽和
するが、 y が大きくなるにつれ、複屈折のさらなる成長が観察された。ポンプ光を遮断する
と ($t = 15 \text{ min}$) 誘起された複屈折はそれぞれある一定値に緩和した。このように、合成し
たすべてのアゾベンゼンポリマー膜において、光誘起複屈折が記録可能であることがわか
った。

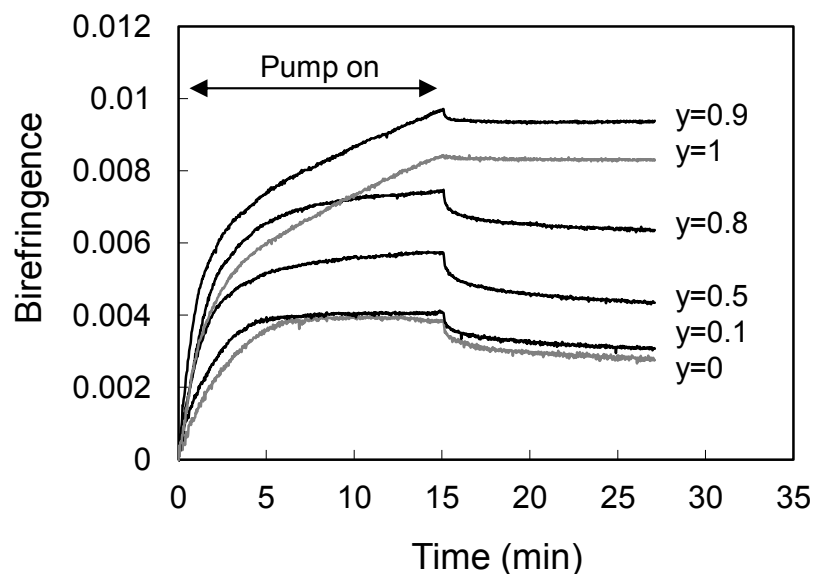


図 5.7 主鎖部共重合比率の異なるアゾベンゼンポリマー膜の光誘起複屈折変化
結晶性ポリマーを形成する主鎖部の比率:y

図 5.8 は、結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率 y に対する光誘起複屈折の(a)感度と(b)ポンプ光遮断後の複屈折低下率を示す。ここで、感度は、図 5.7 における光誘起複屈折の初期立ち上がりの傾きから算出した。また、複屈折低下率はポンプ光遮断時の複屈折の大きさに対する遮断後飽和値の低下率を示す。図 5.7 及び図 5.8 (a)から、複屈折の記録感度と記録保持された複屈折は、結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率 y の増加とともに増加した。そして、主鎖部比率 $y=0.9$ でともに極大値となり $y=1.0$ では減少する結果となった。それぞれの最大値は、主鎖部比率 $y=0$ の非晶質ポリマーと比較すると感度で約 3.6 倍、複屈折の大きさが約 3.4 倍、主鎖部比率 $y=1$ の結晶性ポリマーと比較すると複屈折の大きさは約 1.1 倍であるが感度は約 1.5 倍の向上となった。また、図 5.8 (b)から、ポンプ光遮断後の屈折率低下率は、主鎖部比率 $y=0\sim0.5$ 程度の非晶質ポリマーでは 25%程度低下したが、主鎖部比率 $y=0.8$ 以上の領域で低下率は急激に減少した。結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率の増加に伴い記録の安定性が向上したと考える。ここで、光誘起複屈折の大きさと感度が最大値を示した主鎖部比率 $y=0.9$ では、複屈折低下率を約 3%まで改善できた。

ここで、第4章で用いた非晶質アゾベンゼンポリマーと比較してみる。100wt%の非晶質メチルアゾベンゼンポリマーの光誘起複屈折は、偏光照射時で ~ 0.01 、緩和後の複屈折では0.006程度であった(図4.10)。本章の実験では、アゾベンゼン濃度を1/10に低減させたにもかかわらず偏光照射時の複屈折で >0.01 、記録保存された複屈折でも0.009と、光誘起複屈折を向上させることが可能であった。これは、媒体の膜厚を10倍以上に厚膜化できる効果に相当する。

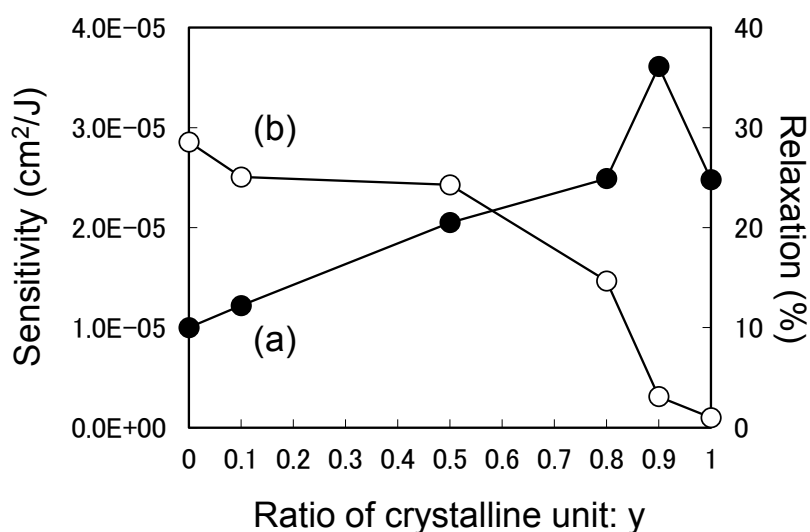


図 5.8 主鎖部共重合比率の異なるアゾベンゼンポリマー膜の光誘起複屈折における
(a)感度と(b)ポンプ光遮断後の低下率(緩和)

図 5.9 は、各ポリマーに対する膜厚 250 μm セル媒体の 633 nm 透過率を示す。アゾベンゼンポリマーは 633nm に吸収を持たないので、透過率の低下は主に散乱によるものといえる。主鎖部比率 $y=0\sim 0.8$ 程度のポリマーは、80%以上の透過率を示し低散乱な厚膜媒体となることがわかった。しかしながら、光誘起複屈折の大きさと感度が最大値を示した主鎖部比率 $y=0.9$ 付近で透過率は急激に減少した。そこで、等方相温度からの加熱急冷処理を施した。図 5.10 に、主鎖部比率 $y=0.9$ の加熱急冷処理後の 250 μm 厚膜媒体を示す。図 5.10 に示すように、主鎖部比率 $y=0.9$ のポリマーは、加熱急冷処理によって低散乱な 250 μm 厚膜媒体とすることができた。なお、主鎖部比率 $y=1$ の媒体も同様の処理を行ったが、急冷時においても急速に結晶化が進行し、目視での散乱を排除することが困難であった。

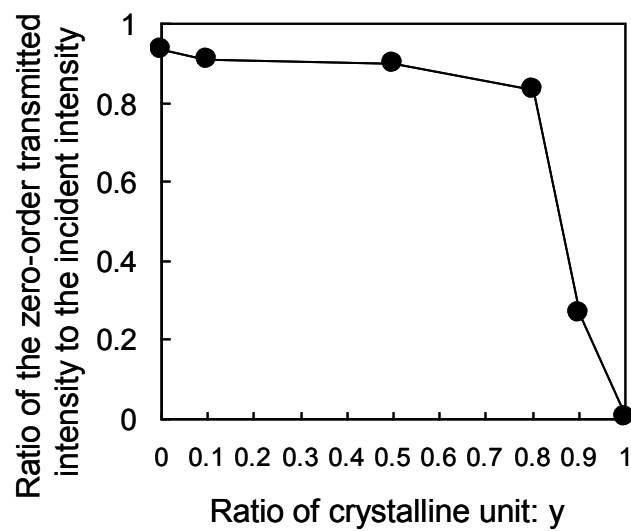


図 5.9 主鎖部共重合比率に対する
アゾベンゼンポリマー厚膜(250 μm)の透過率(633nm)

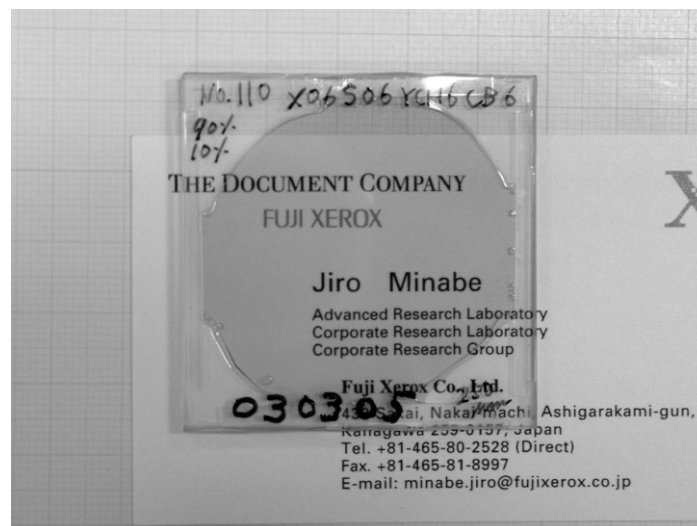


図 5.10 主鎖部共重合比率 $y=0.9$ の厚膜(250 μm)アゾベンゼンポリマー媒体

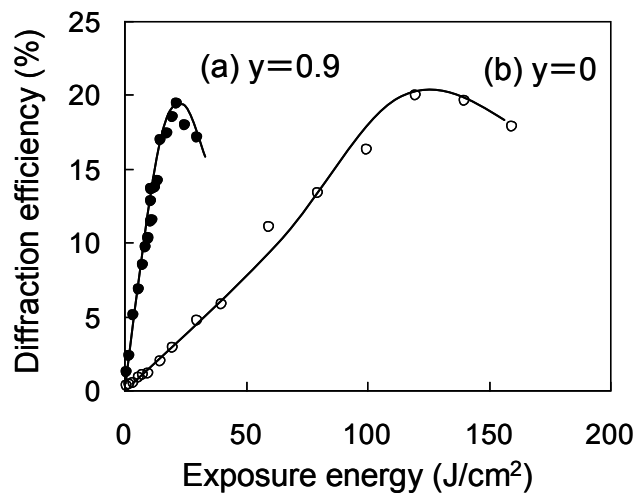


図 5.11 参照光(515nm)で測定した偏光ホログラムの回折効率:

回折効率=回折光強度/参照光強度, 膜厚 250 μm ,

グレーティングピッチ: 1 μm , 露光強度: 100 mW/cm²

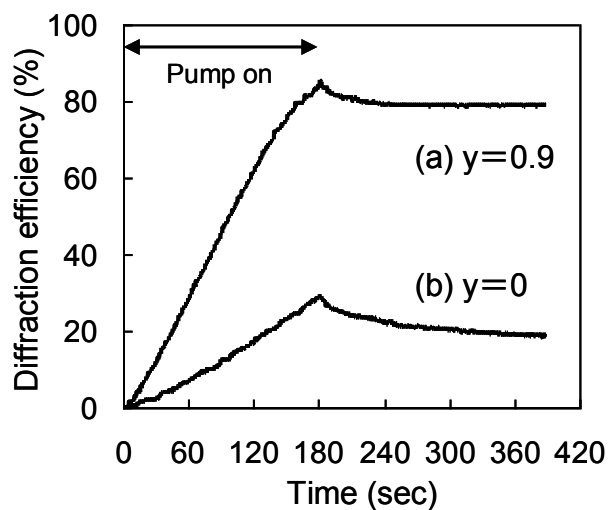


図 5.12 プローブ光(633nm)で測定した偏光ホログラムの回折効率:

回折効率=回折光強度/(回折光強度+0 次光強度), 膜厚 250 μm ,

グレーティングピッチ: 1 μm , 露光強度: 100 mW/cm², 露光エネルギー: 18 J/cm²

図 5.11 及び図 5.12 に、250 μm 厚膜媒体を用いた偏光ホログラムの回折効率を示す。光誘起複屈折の大きさと感度で最大となった主鎖部比率 $y=0.9$ のポリマーを、主鎖部比率 $y=0$ の非晶質ポリマーと比較する。図 5.11 は、プロット毎に露光時間を変えて、記録時の参照光 (515 nm) を記録後 10 秒後に入射させて測定した回折効率である。アゾベンゼンポリマー膜は 515 nm に吸収を持つため、約 20%を極大値とする回折効率を得られた。主鎖部比率 $y=0.9$ の感度は、主鎖部比率 $y=0$ のそれと比較すると約 6 倍となった。図 5.12 は、アゾベンゼンポリマー膜に吸収のない 633 nm のプローブ光を入射させて測定した回折効率である。露光遮断 ($t=180$ sec) 後の回折効率に着目すると、主鎖部比率 $y=0$ の回折効率は緩やかに減少していくが、主鎖部比率 $y=0.9$ では回折効率の現象はすばやく飽和し、80%の高い効率で記録できることがわかった。このように、厚膜媒体のホログラム記録においても、光誘起複屈折と同様に共重合アゾベンゼンポリマーによる感度と安定性の向上が確認できた。

5.3.2 デジタルデータページの多重記録再生

構造の異なる主鎖部の共重合によりアゾベンゼンポリマーの結晶性を制御し、低散乱な膜厚 250 μm の厚膜媒体でホログラム記録感度を向上させることができた。本節では、この媒体を用いてデジタルデータページの多重記録を行った結果について述べる。第 4 章の結果に基づき、532 nm の記録光に対してアゾベンゼンを有する側鎖比率を $x=0.3$ 、先の結果から結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率を $y=0.9$ とし、膜厚 250 μm の厚膜媒体を作製した。162 KB の画像データを 1 ページあたり 66 kbit のデジタルデータページ 20 枚に分割し、5mm ϕ の記録スポットを 250 μm ずらしながら多重記録を行った。ホログラムの回折効率がほぼ等しくなるように、露光時間を 140 ~ 430 ms の範囲で調整した。平均露光時間は 260 ms、平均露光量は 11 mJ とした。

図 5.13 に、多重記録したホログラムから再生した代表的なデータページを示す。また、図 5.14 に、拡大した再生データページの一部を示す。コード化された明暗パターンが、多重記録されたホログラムからクロストークなく鮮明に再生された。図 5.15 に再生された 20 ページのデータをエラー補正なしに復号・合成して得られた画像データを示す。また、ビットエラーレート (BER) は 4.7×10^{-3} であった。エラー補正を導入することによって復元可能なレベルである¹³⁾。このように、結晶性を制御した共重合厚膜アゾベンゼンポリマー

媒体において、十分低い BER で再生可能な多重記録を行うことができた。

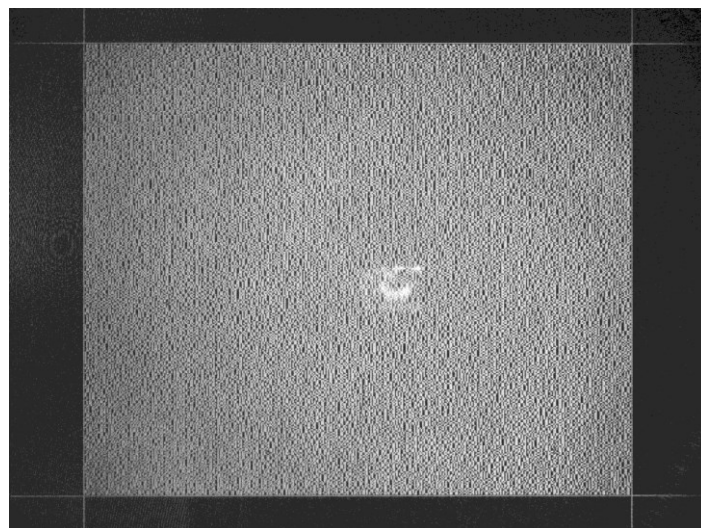


図 5.13 再生されたデータページ

(1024×768 画素中 800×660 画素で表現された 66kbits のデータ)

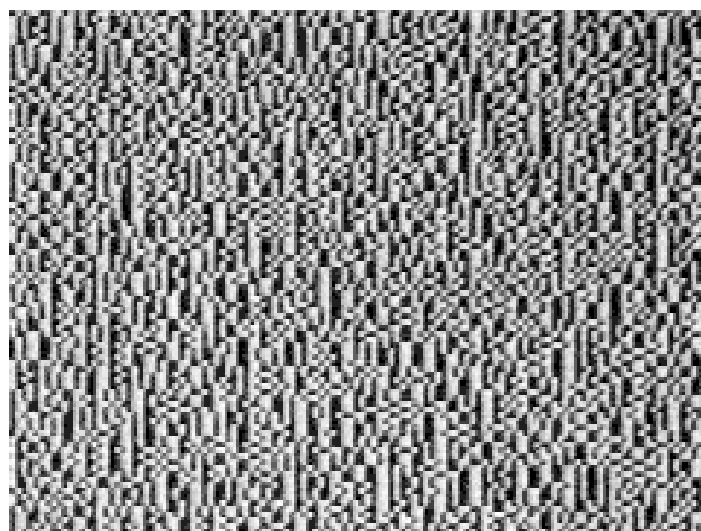


図 5.14 再生されたデータページの拡大図

(240×180 画素で表現された 5.4kbits のデータ)



図 5.15 再生されたデータページからエラー補正なしに復号された
162KB フルカラー画像

5.4 結言

低散乱、高感度、高安定性を実現する厚膜媒体の作製を目的とし、構造の異なる主鎖部モノマーを共重合することによってアゾベンゼンポリマーの結晶性を制御した。結晶性ポリマーを形成する主鎖部比率が $y=0.9$ のとき光誘起複屈折の大きさと感度は最大となり、非晶質ポリマーと比較してそれぞれ 3.4 倍、3.6 倍に向上した。さらに、記録光照射後の緩和による複屈折の減少も 1/10 程度に低減させることができた。第 4 章で示した非晶質メチルアゾベンゼンホモポリマーと比較すると、アゾ色素濃度を 1/10 に低減させたにもかかわらず、光誘起複屈折を向上させることができた。これは、媒体の膜厚を 10 倍以上に厚膜化できる効果に相当する。また、主鎖部比率 $y=0.9$ のアゾベンゼンポリマーを用いて、加熱急冷

処理により膜厚 250 μm の低散乱な厚膜媒体を容易に作製することができた。さらに、主鎖部の共重合で結晶性を制御した 250 μm の厚膜媒体を用いて、デジタルデータの多重記録を実施した。20 枚のデジタルデータを多重記録再生した BER は非晶質ポリマーと同レベルの 10^{-3} のオーダーであり、非晶質ポリマーと同等の低散乱厚膜媒体であることを確認した。

このように、主鎖部のベンゼン環連結構造が異なる 2 つの主鎖部モノマーを共重合することで、ホログラム記録媒体として好適な材料特性に改善することができた。ここで示した方法は、主鎖部構造と独立して、光機能を有するアゾベンゼンと記録光に吸収を持たないシアノビフェニルとの比率も変えることができる。したがって、厚膜ホログラム媒体として必要な色素濃度設計と、記録感度、安定性、散乱制御に影響を及ぼす結晶性の制御を連続的に精密に制御可能な方法であると考ええる。

参考文献

- 1) L. Läscher, J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin and R. Ruhmann, "Influence of supramolecular order on the light-induced reorientation process in photochromic side group polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** (1995) 371.
- 2) J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G. Meier, "Photoinduced alignment of LC polymers by the combination of photo-orientation and thermotropic self-organization", *Proc. SPIE* **3800** (1999) 150.
- 3) M. Kidowaki, T. Fujiwara, S. Morino, K. Ichimura and J. Stumpe, "Thermal amplification of photoinduced optical anisotropy of p-cyanoazobenzene polymer films monitored by temperature scanning ellipsometry", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1377.
- 4) S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond and S. G. Kostromine "Holographic data storage in amorphous polymers", *Adv. Mater.* **10** (1998) 855.
- 5) S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer and D. Haarer, "Holographic recording in amorphous side-chain polymers: a comparison of two different design philosophies", *Appl. Phys. B* **68** (1999) 893.
- 6) M. Sato, H. Hayakawa, K. Nakagawa, K. Mukaida and H. Fujiwara, "Synthesis and properties of polyesters having cyanoazobenzene units in the side chain", *Macromol. Rapid Commun.* **15** (1994) 21.
- 7) K. Nakagawa, R. Komatsu, H. Fujiwara and M. Sato, "Holographic redording in polyesters having cyanoazobenzen units in the side chain", *Proc. SPIE* **2778** (1996) 571.
- 8) N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted, "Photoinduced anisotropy measurements in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters", *Appl. Opt.* **35** (1996) 4622.

- 9) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda, "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 2. Effect of spacer length of the azobenzene unit on alignment behavior", *Macromolecules* **31** (1998) 1104.
- 10) L. Nikolova and P. S. Ramanujam, "Azobenzene and azobenzene-containing polymers", in *Polarization Holography* (ISBN 978-0-521-50975-6, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K., 2009) pp. 108-114.
- 11) D. Psaltis, M. Levene, A. Pu, G. Barbastathis and K. Curtis, "Holographic storage using shift multiplexing", *Opt. Lett.* **20** (1995) 782.
- 12) J. F. Heanue, M. C. Bashaw and L. Hesselink, "Volume. holographic storage and retrieval of digital data", *Science* **265** (1994) 749.
- 13) L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Cambell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos and A. Harris, "Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems", *Opt. Lett.* **23** (1998) 1710.

6 結論

6.1 緒言

本研究は、従来のホログラフィックメモリの情報キャリアを一次元拡張したベクトルホログラフィックメモリの提案と、それを実現するアゾベンゼンポリマーの特性向上を目的とした。まず、シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜を用いて、光の振幅と位相の情報に加えて、信号光の偏光方向を記録可能にする偏光のホログラム記録を実証した。そして、この偏光記録を活用したベクトルホログラフィックメモ리를提案し、その効用を実験的に検証した。また、ベクトルホログラフィックメモ리를實現する書き換え型ホログラム材料として、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜の特性を向上させた。書き換え型ホログラム材料の課題である①非破壊読み出しの實現、②記録安定性の向上、③記録感度の向上、アゾベンゼンポリマーの課題である④色素濃度の設計、⑤低散厚膜媒体の作製、これらに着目したアプローチと実験結果について議論した。本章では本研究で得られた成果を総括する。

6.2 本研究の成果

第2章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリマー膜を用いたベクトルホログラフィックメモ리를提案した。我々は、あるアゾベンゼンポリマーが偏光記録に好適な特性を持つことに着目し、これを用いてベクトルホログラフィックメモ리의原理検証を行った。信号光の任意の偏光角度を記録再生するベクトルホログラフィックメモ리의基本原理を示し、記録容量の向上に寄与する偏光多値記録について言及した。また、この偏光記録を応用した偏光コーディングによるノイズ除去、偏光多重記録、さらに、情報記録と光処理の融合を目指した画像間光演算と周波数フィルタリング、マッチトフィルタリングに関する原理検証結果を示した。

第3章では、アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルの合成と、その熱特性に関わる熱アシスト記録について述べた。合成したアゾベンゼンポリマーをガラス転移温度 T_g で記録することで、メソゲンとして機能するアゾベンゼンの自己組織化能 (self-organization) によ

る配向増強効果が得られた。さらに、増強される複屈折の飽和値を記録露光量によって制御できることを見出し、そのメカニズムについて考察した。一般に、液晶相における配向増強効果は、高い増幅率で系全体の配向を制御できる反面、情報に応じた配向度の制御は困難である。ホログラフィックメモリ（フーリエ変換ホログラム）ではフーリエパターン
の光強度に応じた屈折率分布を形成する必要があるため、液晶相における配向増強は適用することができない。本研究で実証した熱アシスト記録は、記録光強度に比例した値で複屈折が飽和する。この特性を利用して、我々が知る限り初めて、自己組織化能による配向増強がフーリエ変換ホログラムに適用可能であることを実証した。この熱アシスト記録は、ホログラフィックメモリの課題である、①非破壊読み出しの実現、②記録安定性の向上、③記録感度の向上に貢献し、書き換え性能とも両立する。

第 4 章では、ホログラフィックメモリにおいて必須な媒体の厚膜化を課題とし、効果的に厚いホログラムを記録するための④色素濃度設計について述べた。アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステルと、記録光に吸収のないシアノビフェニルを側鎖に持つポリエステルをブレンドし、色素濃度を調整した厚膜媒体を作製した。その厚膜媒体の特性評価から、色素濃度を下げることで吸収ロスを低減させ、厚膜媒体の感度と最大回折効率を向上させることが可能であることを示した。さらに、特性を向上させた 250 μm 厚膜媒体を用いて、デジタルデータページの多重記録を行った。再生されたデータは応用上十分低い BER (Bit Error Rate) を示し、アゾベンゼンポリマーが有する多重記録性能を示すことができた。我々が知る限り、200 μm を越える厚膜アゾベンゼンポリマー膜に対して、デジタルデータのホログラム多重記録を示した初めての実験結果といえる。

第 5 章では、低散乱、高感度、高安定性を実現する厚膜ホログラム媒体の作製を目的とし、ベンゼン環の連結構造が異なる 2 つの主鎖部モノマーを共重合することでアゾベンゼンポリマーの結晶性を制御した。光誘起複屈折は、共重合比率に対して極大値を示し、かつ、記録直後の配向緩和による複屈折低下を非晶質アゾベンゼンポリマーのそれに対して大きく改善させることができた。また、このアゾベンゼンポリマーを用いて 250 μm 厚膜媒体を作製し、加熱急冷処理で低散乱媒体を得ることができた。そして、デジタルデータの多重記録結果から非晶質ポリマー同等の BER (Bit Error Rate) が得られることを示した。このようにして、⑤低散乱厚膜媒体の作製、②記録安定性の向上、③記録感度の向上を並立させることができた。この方法は、共重合比率による結晶性の連続的な制御性に特徴がある。さらに、主鎖部構造と独立して、光機能を有するアゾベンゼンと記録光に吸収を持た

ないシアノビフェニルとの比率も連続的に変えることができる。したがって、厚膜ホログラム媒体として必要な色素濃度設計と、記録感度、安定性、散乱制御に影響を及ぼす結晶性の制御を、より精密に制御可能であると考ええる。

第4章及び第5章の成果により（ホログラム記録装置の開発も含めて）、膜厚：～20 μm 、記録時間：～15 sec のアゾベンゼンポリマー膜の特性を、膜厚：250 μm 、記録時間：数百 msec のパフォーマンスにまで引き上げることに成功した。1桁の媒体厚膜化、2桁の記録時間短縮となる。

6.3 結言

様々な研究機関による継続的な研究の積み重ねで、ホログラフィックメモリの技術は着実に進歩している。しかしながら、今現在（2012年）においてもホログラフィックメモリ実用化の道は険しく、残念ながら開発を断念した企業も多い。その課題は技術のみでなく市場ニーズの変化にもある。活況を呈したホログラフィックメモリの研究も石ころで行く手を阻まれたアリなのかもしれない。

我々の提案のひとつは、従来のホログラフィックメモリに偏光という新たな情報キャリアを付加することで、ホログラフィックメモリが本質的に持つ課題に対して新たな視点を与えることであった。このアプローチから我々は、偏光コーディングにより、ホログラフィックメモリが本質的に抱えるノイズ低減の課題に対して極めて有効な方式を提案することができた。また、アゾベンゼンポリマーの記録原理は長距離の物質移動を伴わないため、現在主流のフォトポリマー材料が有する体積収縮の課題に対して優位な材料と考える。

しかしながら、アゾベンゼンポリマーの感度とダイナミックレンジは、依然フォトポリマー材料に大きく劣る。本研究において、アゾベンゼンポリマー膜に対する感度向上と厚膜化の成果を得ることはできたが、偏光記録の利点を享受するためにはさらなる材料研究と記録再生方式の提案が必要である。

例えば、偏光照射による配向変化の機能と光化学（重合）反応を併用する考えは、ひとつのアプローチといえる。アゾベンゼンポリマーと光反応性低分子液晶を併用する方式¹⁾や、光架橋性高分子液晶に偏光を照射して選択的な光反応を起こし、熱処理による自己組織化能で光学異方性を誘起する方式²⁾などが提案されている。アゾベンゼンポリマーの基本性能を高める研究とともに、新たなブレークスルーとなる材料設計の提案に期待する。

また、記録再生方式の観点からは、広帯域光源を用いた非破壊ホログラフィックメモリが提案されている^{3,4)}。この方式は、ホログラムを記録した波長とは異なる波長で、かつ広帯域の光源を再生に用いる。入射角度の設計と波長の広がり、別波長再生におけるブラッグ条件のミスマッチを補償する技術である。これにより、別波長再生による非破壊読み出しを実現するとともに、アゾベンゼンポリマー膜における再生時の吸収ロスを大幅に低減できるため、記録システムとしての感度向上が期待できる。さらに、メディアの可換性を確保する、光学精度にロバストな記録システムの構築に貢献するであろう。ホログラフィの商業化において、ロバストなシステムの構築は必須である。古くから親しまれている立体画像表示のホログラムは、インコヒーレント光の体積型ホログラムによる光制御であり、インコヒーレント光の使用により系のロバストネスを確保しているといえる。著者は、立体画像表示のホログラムに倣い、ある種のインコヒーレント光を利用する方式が実用化への鍵になると感じている。

我々のもうひとつの提案は、偏光記録をよりポジティブに活用して新しい機能を有するアプリケーションへと発展させ、新たな市場へのマッチングを目指すことであった。このアプローチから我々は、偏光を利用したいくつかの光処理方式を提案した。

情報通信技術の発展により、企業が扱う情報インフラはオンプレミスからクラウドへと広がりを見せている。また、パーソナルユーザーにとっても、CDで音楽を、DVDやBDで映像を楽しむスタイルから、より手軽にコンテンツをダウンロードするスタイルへと急速に変化している。このような変化を受けて、光ディスクに求められる役割は転換期を迎えているといえる。その一方で、クラウドの世界では、より多くの情報に容易にアクセスできる反面、その膨大なデータベースの中から必要な情報を効率的に収集することがますます重要になってきている。記録された情報をいかに利用するか、新たな視点でのメモリシステムが新市場を創出するかもしれない。また、関連技術の進歩とディスプレイ市場の成熟化に伴い、立体写真や立体映像など、ホログラフィがその力を発揮しうる明確なニーズも顕在化してきている。

「つまり、今直面している問題は「別の次元」で見ると、突破口が開けることがあるんじゃないかってことだ。⁵⁾」

宇宙のとりこになった野口聡一氏のように、著者にとってホログラフィの魅力は褪せることがない。ホログラフィとそれを支える材料技術の進展に期待する。

参考文献

- 1) H. Yoshizawa, J. Minabe, Y. Ogasawara, K. Hayashi, S. Yasuda, K. Haga, and K. Kawano, “Azopolymer/liquid crystal complex for polarization holograms”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 3840.
- 2) N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, and H. Ono, “Photoregulated liquid crystal alignment on photoreactive side-chain liquid-crystalline polymer”, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6464.
- 3) R. Fujimura, T. Shimura, and K. Kuroda, “Polychromatic reconstruction for volume holographic memory”, Opt. Lett. **46** (2007) 1860.
- 4) R. Fujimura, T. Shimura, and K. Kuroda, “Multiplexing capability in polychromatic reconstruction with selective detection method”, Optics Express **18** (2010) 1091.
- 5) 野口 聡一, 林 公代, 「宇宙においでよ！」 (ISBN 978-4-06-214546-6), pp. 166-168, (株) 講談社 (2008).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始暖かい激励とご指導をいただきました東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 竹添 秀男 教授に心より感謝申し上げます。

学位論文審査において、ご指導とご助言をいただきました東京工業大学 大学院総合理工学研究科 物理電子システム創造専攻 梶川 浩太郎 教授、同大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 石川 謙 准教授、Vacha Martin 准教授、同大学 資源化学研究所 高分子材料部門 宍戸 厚 准教授に心より感謝申し上げます。

本論文は、富士ゼロックス株式会社において、1997 年から遂行した研究内容をまとめたものです。本研究を行う機会をいただきました光デバイス研究所 竹之内 睦男 所長（所属および職名は当時、以下同様）、馬場 和夫 グループ長、中央研究所 滝口 孝一 所長、同研究所 基礎研究室 清水 正昭 室長、古木 真 グループ長に心より感謝申し上げます。

本研究の共同研究者である富士ゼロックス株式会社 河野 克典 氏、故 西片 康成 氏、石井 努 氏、新津 岳洋 氏、丸山 達哉氏、安田 晋氏、小笠原 康裕 氏、林 和廣氏、吉沢 久江 氏、羽賀 浩一 氏に心より感謝致します。河野氏とは 10 年以上もの長い間共に活動し、同僚としてそして上司として、常に前向きな研究活動をリードしていただきました。故 西片氏には、高分子合成のご指導をいただきました。いつも穏やかでやさしい姿を忘れることができません。石井氏には、入社当初からのよき先輩として仕事の基本をご指導いただくとともに、特に C 言語プログラミングに関して技術的なご指導をいただきました。デジタルデータページの符号化・復号化プログラムの作成に大いに活かすことができました。新津氏には、高速フーリエ変換（FFT）プログラムをご提供いただきました。マッチトフィルタリングの解析に有効な手段となりました。丸山氏、林氏、吉沢氏、羽賀氏とは、主に材料合成や媒体作製プロセスに関して共に議論して進めてまいりました。また、安田氏、小笠原氏とは、デジタルホログラフィックテスターの構築とそれを用いた光学評価を中心に進めてきました。皆様の持つ専門知識やスキルが、本研究を行ううえで有効かつ不可欠なものでした。

最後に、本論文の作成にご理解とご支援をいただきました富士ゼロックス株式会社 研究技術開発本部 システム技術研究所 大塚 泰弘 所長、同研究所 エレクトロニクス技術グループ 山本 滋 グループ長に感謝の意を表します。

研究業績

主論文を構成する論文

1. K. Kawano, T. Ishii, **J. Minabe**, T. Niitsu, Y. Nishikata, and K. Baba, "Holographic recording and retrieval of polarized light by use of polyester containing cyanoazobenzene units in the side chain", Opt. Lett. **24**, 18, pp.1269-1271 (1999).
2. K. Kawano, **J. Minabe**, T. Niitsu, T. Ishii, Y. Nishikata, and K. Baba, "Optical computing by a vector holographic memory system", Opt. Lett. **25**, 15, pp.1077-1079 (2000).
3. K. Kawano, **J. Minabe**, and T. Ishii, "Digital data storage and computing by a vector holographic memory system", Jpn. J. Appl. Phys. **40**, pp.1841-1845 (2001).
4. **J. Minabe**, K. Kawano, and Y. Nishikata, "Thermally assisted recording of polarization gratings in semicrystalline azobenzene-containing polymers", Appl. Opt. **41**, 4, pp.700-706 (2002).
5. K. Kawano, **J. Minabe**, T. Ishii, T. Maruyama, and S. Yasuda, "Polarization encoding for digital holographic storage", Jpn. J. Appl. Phys. **41**, pp.1855-1859 (2002).
6. **J. Minabe**, T. Maruyama, S. Yasuda, K. Kawano, K. Hayashi, and Y. Ogasawara, "Design of dye concentrations in azobenzene-containing polymer films for volume holographic storage", Jpn. J. Appl. Phys. **43**, pp.4964-4967 (2004).
7. **J. Minabe**, and K. Kawano, "Reversible control of thermally enhanced birefringence in semicrystalline azo polymer films with polarized light", Jpn. J. Appl. Phys. **45**, pp.4123-4127 (2006).

主論文に関連する論文

1. T. Nishikawa, **J. Minabe**, H. Takezoe, and A. Fukuda, "Anisotropy of dye diffusion in smectic phases studied by forced Rayleigh scattering", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **231**, pp.153-161 (1993).
2. **J. Minabe**, K. Kawano, Y. Nishikata, T. Ishii, T. Niitsu, and K. Baba, "Dark enhancement of optically induced birefringence in azobenzene-containing polyester films," in *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications*, Vol.46 of Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington DC, 2000), pp.74-76.
3. K. Kawano, **J. Minabe**, T. Niitsu, T. Ishii, Y. Nishikata, and K. Baba, "Spatial-frequency filtering by vector holographic memory system," in *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications*, Vol.46 of Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington DC, 2000), pp.192-194.
4. **J. Minabe**, K. Kawano, and Y. Nishikata, "Photocontrol of thermally enhanced birefringence in semicrystalline azobenzene-containing polyester films", in *Organic Thin Films for Photonic Applications*, 2001 TOPS Vol. 64 (Optical Society of America, Washington DC, 2001), pp.83-87.
5. **J. Minabe**, S. Yasuda, K. Kawano, T. Maruyama, and H. Yamada, "Photofabrication of kinoforms as multilevel relief structures on azobenzene-containing polymer films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, pp.L426- L428 (2003).
6. S. Yasuda, **J. Minabe**, K. Kawano, T. Maruyama, and H. Yamada, "Single-step photofabrication of kinoforms in use of azobenzene-containing polymer films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **734**, B9.50, pp.345-350 (2003).

7. S. Yasuda, K. Kawano, **J. Minabe**, T. Maruyama, K. Hayashi, and Y. Ogasawara, "Design of holographic recording conditions with optical densities of thick azopolymer films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **803**, HH6.8, pp.265-270 (2004).

8. H. Yoshizawa, **J. Minabe**, and K. Kawano, "The crystalline effect on holographic recording stability of azopolymers", in Practical Holography XIX: Materials and Applications, Tung H. Jeong; Hans I. Bjelkhagen, Editors, Proc. SPIE **5742**, pp.242-249 (2005).

9. S. Yasuda, Y. Ogasawara, **J. Minabe**, K. Kawano, M. Furuki, K. Hayashi, K. Haga, and H. Yoshizawa, "Optical noise reduction by reconstructing positive and negative images from Fourier holograms in coaxial holographic storage systems", Opt. Lett. **31**, 11, pp.1639-1641 (2006).

10. S. Yasuda, K. Kawano, **J. Minabe**, Y. Ogasawara, K. Hayashi, K. Haga, H. Yoshizawa, and M. Furuki, "Coaxial holographic data storage without recording the dc components", Opt. Lett. **31**, 17, pp.2607-2609 (2006).

11. S. Yasuda, **J. Minabe**, and K. Kawano, "Optical noise reduction for dc-removed coaxial holographic data storage", Opt. Lett. **32**, 2, pp.160-162 (2007).

12. Y. Ogasawara, K. Kawano, K. Haga, **J. Minabe**, S. Yasuda, M. Furuki, K. Hayashi, and H. Yoshizawa, "High-pass filtering in coaxial holographic data storage", Jpn. J. Appl. Phys. **46**, pp.3828-3831 (2007).

13. H. Yoshizawa, **J. Minabe**, Y. Ogasawara, K. Hayashi, S. Yasuda, K. Haga, and K. Kawano, "Azopolymer/liquid crystal complex for polarization holograms", Jpn. J. Appl. Phys. **46**, pp.3840-3844 (2007).

14. **J. Minabe**, Y. Ogasawara, S. Yasuda, K. Kawano, K. Hayashi, H. Yoshizawa, K. Haga, and M. Furuki, "Multilayer holographic storage using coaxial optical systems", Jpn. J. Appl. Phys. **47**, pp.5968-5970 (2008).
15. 大澤 壽, 岡本 好弘, 仲村 泰明, 河上 直紀, 的場 正貴, 河野 克典, **三鍋 治郎**, 小笠原 康裕, 安田 晋, 北原 淑行, "ホログラフィックストレージの信号処理に関する研究", 愛媛大学社会連携推進機構研究成果報告書 第2号, pp.83-89 (2008).
16. S. Yasuda, Y. Ogasawara, **J. Minabe**, K. Kawano, and K. Hayashi, "Homodyne readout on dc-removed coaxial holographic data storage", Appl. Opt. **48**, 36, pp.6851-6861 (2009).

口頭発表

1. 河野 克典, 石井 努, 三鍋 治郎, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (I)", 第 59 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1014 (1998).
2. 三鍋 治郎, 河野 克典, 石井 努, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (II)", 第 59 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1015 (1998).
3. 石井 努, 河野 克典, 三鍋 治郎, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (III)", 第 59 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1015 (1998).
4. 三鍋 治郎, 河野 克典, 石井 努, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (IV) - 光誘起複屈折成長過程における励起光強度の影響 -", 第 46 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.1209 (1999).
5. Y. Nishikata, K. Kawano, J. Minabe, T. Ishii, T. Niitsu, and K. Baba, "Synthesis of photorefractive polyesters containing azo-dye moiety and their application to high density holographic recording medium," International Conference on Science and Technologies of Advanced Polymers (ICAP 99), July 26-30, 1999, Yamagata, Japan.
6. 石井 努, 河野 克典, 三鍋 治郎, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜を用いたデジタルホログラフィックメモリの検討", 日本光学会年次学術講演会 Optics Japan '99 講演予稿集, (1999).

7. 河野 克典, 三鍋 治郎, 新津 岳洋, 石井 努, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (V) - 空間周波数フィルタリング及びマッチトフィルタリングへの応用-", 第 47 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.1020 (2000).
8. 三鍋 治郎, 河野 克典, 石井 努, 新津 岳洋, 西片 康成, 馬場 和夫, "アゾベンゼンポリマーを用いた偏光のホログラム記録再生 (VI) - 光誘起複屈折における主鎖部アルキル鎖長の影響-", 第 47 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.986 (2000).
9. J. Minabe, K. Kawano, Y. Nishikata, T. Ishii, T. Niitsu, and K. Baba, "Dark enhancement of optically induced birefringence in azobenzene-containing polyester films," in Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC, 2000), pp.74-76.
10. K. Kawano, J. Minabe, T. Niitsu, T. Ishii, Y. Nishikata, and K. Baba, "Spatial-frequency filtering by vector holographic memory system," in Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC, 2000), pp.192-194.
11. 三鍋 治郎, 河野 克典, 西片 康成, 石井 努, 新津 岳洋, 馬場 和夫, "アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜における光誘起複屈折の暗増大現象", 第 61 回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集, p.1088 (2000).
12. K. Kawano, J. Minabe, T. Ishii, T. Niitsu, Y. Nishikata, and K. Baba, "Polarization multiplexing by a vector holographic memory system," in International Symposium on Optical Memory 2000, Technical Digest, pp.156-157 (2000).

13. 河野 克典, 三鍋 治郎, 石井 努, ”ベクトルホログラフィックメモリによるデジタルデータページの偏光多重記録再生”, 日本光学会年次学術講演会 Optics Japan 2000 講演予稿集, pp.117~118 (2000).
14. 丸山 達哉, 安田 晋, 三鍋 治郎, 河野 克典, ”側鎖にシアノアゾベンゼンを持つポリエステル膜の表面レリーフグレーティング形成”, 第 62 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1111 (2001).
15. 安田 晋, 三鍋 治郎, 山田 秀則, 丸山 達哉, 河野 克典, ”アゾベンゼン高分子膜を用いたキノフォームの作製”, 第 62 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1111 (2001).
16. J. Minabe, K. Kawano, and Y. Nishikata, "Thermally assisted recording of holographic gratings by use of a polyester containing cyanoazobenzene units in the side chain", OSA Annual Meeting and Exhibit 2001 collocated with ILS-XVII: 17th Interdisciplinary Laser Science Conference, Conference Program, p.129 (2001).
17. K. Kawano, J. Minabe, T. Ishii, T. Maruyama, and S. Yasuda, "Polarization encoding for digital holographic storage," in International Symposium on Optical Memory 2001, Technical Digest, pp.120-121 (2001).
18. 三鍋 治郎, 河野 克典, 西片 康成, 丸山 達哉, 安田 晋, ”アゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜におけるホログラムの熱アシスト記録”, 第 49 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.1266 (2002).
19. 河野 克典, 三鍋 治郎, ”シアノアゾベンゼンを側鎖に持つポリエステル膜のホログラフィックストレージへの応用”, 第 63 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.52 (2002). (依頼講演)

20. 三鍋 治郎, 河野 克典, 丸山 達哉, 安田 晋, "アゾベンゼンを側鎖に持つ共重合ポリエステル膜の作製と体積型ホログラフィックメモリへの応用", 第 63 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1120 (2002).
21. 丸山 達哉, 三鍋 治郎, 安田 晋, 河野 克典, "アゾベンゼンポリマーを用いたホログラフィックメモリ: ポリマーブレンドによる媒体の厚膜化", 日本光学会年次学術講演会 Optics Japan 2002 講演予稿集, pp.46~47 (2002).
22. S. Yasuda, J. Minabe, K. Kawano, T. Maruyama, and H. Yamada, "Single-step photofabrication of kinoforms in use of azobenzene-containing polymer films", 2002 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Program and Exhibit Guide p.90 (2002).
23. 三鍋 治郎, 河野 克典, 丸山 達哉, 安田 晋, "アゾベンゼン高分子膜を用いたベクトルホログラフィックメモリ", 第 143 回フォトポリマー懇話会 "ホログラフィの応用" 講演予稿集, pp. I -1~ I -12 (2003). (依頼講演)
24. 安田 晋, 河野 克典, 三鍋 治郎, 丸山 達哉, 林 和廣, 小笠原 康裕, "アゾベンゼンポリマー厚膜媒体における色素濃度のブラッグ条件への影響", 第 64 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.876 (2003).
25. 三鍋 治郎, 丸山 達哉, 河野 克典, 安田 晋, 林 和廣, 小笠原 康裕, "アゾベンゼンポリマー膜を用いたホログラフィックメモリー主鎖部共重合による厚膜媒体の高感度化", 第 64 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, p.1165 (2003).
26. J. Minabe, T. Maruyama, S. Yasuda, K. Kawano, K. Hayashi, and Y. Ogasawara, "Design of dye concentrations in azo polymer films for volume holographic storage," in International Symposium on Optical Memory 2003, Technical Digest, pp.186-187 (2003).

27. **J. Minabe**, T. Maruyama, K. Kawano, S. Yasuda, K. Hayashi, and Y. Ogasawara, "Azo polymers containing two types of main chain units for thick holographic media", 2003 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Abstracts p.276 (2003).

28. S. Yasuda, K. Kawano, **J. Minabe**, T. Maruyama, K. Hayashi, and Y. Ogasawara, "Design of holographic recording conditions with optical densities of thick azopolymer films", 2003 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Abstracts p.803 (2003).

29. H. Yoshizawa, **J. Minabe**, and K. Kawano, "The crystalline effect on holographic recording stability of azopolymers", in Practical Holography XIX: Materials and Applications, Tung H. Jeong; Hans I. Bjelkhagen, Editors, Proc. SPIE **5742**, pp.242-249 (2005).

30. K. Kawano, **J. Minabe**, and S. Yasuda, "Holographic storage by use of azobenzene-containing polymer films", in Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), Abstracts p.120 (2005). (Invited speech)

31. K. Haga, K. Kawano, K. Hayashi, H. Yoshizawa, **J. Minabe**, Y. Ogasawara, and S. Yasuda, "Secure card with optically recordable hologram", in The 18th Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Advance Program WD2 p. 42 (2005).

32. K. Kawano, K. Haga, **J. Minabe**, S. Yasuda, M. Furuki, Y. Ogasawara, K. Hayashi, and H. Yoshizawa, "Band-pass filtering in holographic data storage", in The 18th Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society, Advance Program WD3 p. 44 (2005).

33. 林 和廣, 羽賀 浩一, 河野 克典, 吉沢 久江, **三鍋 治郎**, 小笠原 康裕, 安田 晋,"光記録ホログラムカードを実現するための構造と要求品質", 第 53 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.1049 (2006).

34. 吉沢 久江, 三鍋 治郎, 小笠原 康裕, 河野 克典, ” 偏光定着記録媒体の設計”, 第 53 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p.1348 (2006).
35. H. Yoshizawa, J. Minabe, Y. Ogasawara, and K. Kawano, “Application of mesogens to new write-once media for polarizartion holograms”, International Workshop on Bridging Nanoscale Forces and Interfacial Phenomena to the Macroscopic World (SFAC2006), Cancun, Mexico, May, Abstracts p.97 (2006).
36. 安田 晋, 小笠原 康裕, 三鍋 治郎, 河野 克典, 古木 真, 林 和廣, 羽賀 浩一, 吉沢 久江, ” 同軸ホログラフィックメモリーにおけるノイズ低減方法”, 第 67 回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集, p.1065 (2006).
37. S. Yasuda, Y. Ogasawara, J. Minabe, K. Kawano, M. Furuki, K. Hayashi, K. Haga, and H. Yoshizawa, "Optical noise reduction for coaxial holographic data storage," in International Symposium on Optical Memory 2006, Technical Digest, pp.38-39 (2006).
38. H. Yoshizawa, J. Minabe, Y. Ogasawara, K. Hayashi, S. Yasuda, K. Haga, and K. Kawano, "Azopolymer/liquid crystal complex for polarization holograms," in International Symposium on Optical Memory 2006, Technical Digest, pp.124-125 (2006).
39. Y. Ogasawara, K. Kawano, K. Haga, J. Minabe, S. Yasuda, M. Furuki, K. Hayashi, and H. Yoshizawa, "High-pass filtering in coaxial holographic data storage," in International Symposium on Optical Memory 2006, Technical Digest, pp.200-201 (2006).
40. 吉沢 久江, 三鍋 治郎, 小笠原 康裕, 河野 克典, “アゾベンゼンポリマー／液晶複合体の偏光ホログラム記録への応用” 日本化学会第 87 回春季年会, 1B6-34 (2007). (依頼講演)

41. **J. Minabe**, Y. Ogasawara, S. Yasuda, K. Kawano, K. Hayashi, H. Yoshizawa, K. Haga, and M. Furuki, "Multilayer holographic storage with coaxial optical systems," in International Symposium on Optical Memory 2007, Technical Digest, pp.262-263 (2007).

総説・書籍

1. 河野 克典, 三鍋 治郎, 丸山 達哉, 安田 晋, “アゾ系色素材料を用いたホログラフィックメモリー”, O plus E **25**, pp.415-419 (2003).
2. 三鍋 治郎, 河野 克典, “偏光感応性ポリマーの開発とホログラフィックメモリーへの応用”, ホログラム最新技術～感光材料の開発から実製品への応用まで～(ISBN 4-901677-64-0), 第7章 第4節, pp. 245-260, 情報機構 (2006).