

フォトンモードでのフルカラー書き換え記録を 可能にする液晶材料

A liquid crystalline material applicable to full-color rewritable recording in a photon mode

物質プロセス研究部門
Institute for Materials & Chemical Process

概 要

光によって分子構造を変えるフォトクロミック化合物と分子配列によって干渉色を変える液晶分子とを組み合わせた新しい分子システムを設計した。このシステムではフォトクロミック化合物の光反応で誘起される液晶分子の再配列を液晶のガラス化という現象を利用して制御している。すなわち、室温におけるガラス状態では液晶の分子配列は安定に保たれ、高温での液晶状態では液晶分子は迅速に再配列して干渉色を変化させる。この光と温度に応答する新しい分子組織体はフォトンモードで働くフルカラー書き換え記録を可能とし、リライタブルペーパーやリライタブルカードなどへの応用が期待される。

Abstract

We designed a new molecular system by combining photochromic compounds that change molecular structure by the action of light and liquid crystals that show different iridescent colors depending on the molecular alignment. In this system, information transfer from photochromic compounds to liquid crystals is regulated utilizing the glass-forming property of the liquid crystals. Medium molecular-weight liquid crystals made it possible to attain both stable molecular order in the glassy state and fast molecular re-alignment in the liquid crystalline state. This new molecular assembly responding light and temperature enables us to record color information repeatedly in a photon mode and is expected to be applied to the rewritable paper and card.

1. 背景

コンピュータ用のプリンターやコピー機の発達のためにオフィスや家庭で大量の紙が消費され、大きな環境問題になっている。もし、書き換え可能な画像記録材料が開発され、それを書き換え可能な紙すなわちリライタブルペーパーへ応用できれば、紙はそのままリサイクルされ、大量の紙の消費が原因になっている森林破壊やゴミ問題が解決に向かうと考えられる。また、現在のように、ICカードや磁気カード等“情報の内容が目に見えない記録媒体”の情報密度が高まると、目に見える情報として内容を可逆的に記録・表示する簡単な媒体が必要となってくる。これらの用途を満たすリライタブル材料としては、白黒の情報のみならずフルカラーのイメージを再現できることが理想的だが、記録の保持に電源などのエ

ネルギーが必要なく自由に書き換えられるフルカラー記録材料はこれまで存在しなかった。

2. コレステリック液晶の干渉色

本研究で材料として用いているコレステリック液晶は液晶状態で干渉色を示す。この色は、ラセン状の周期構造を有する分子配列による光の反射に基づくものである(図1)。ラセン周期 $=P$ の分子配列を有している場合、ラセン軸に平行に入射された光のうち波長 $\lambda=nP$ (ここで n は液晶の平均屈折率)を中心とした波長幅 $\Delta\lambda=P\Delta n$ (Δn =屈折率の異方性)の光のみが選択的に反射され、その他の波長域の光は透過する。つまり、コレステリック液晶のラセン周期に応じて反射光の波長は変化する。従って、分子の描くラセン周期を何らかの方法で制御し、かつ可逆的に固定で

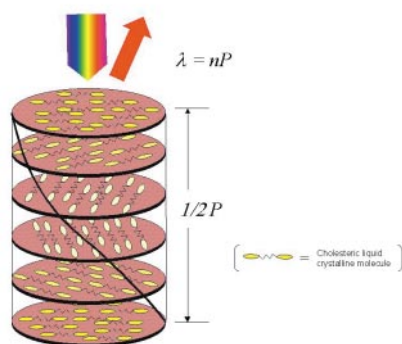


図1 コレステリック相中の分子配列。液晶分子が描くらせん軸に平行に入射された光の内、ブラッグの条件 $\lambda = nP$ を満足する波長の光が選択的に反射される。

きれば、単一分子もしくは単一組成物であらゆる色を呈するフルカラー書き換え記録に応用することが可能である。

3. 中分子コレステリック液晶

我々はすでに高温下での温度制御で干渉色を素早く変化させ、かつ急冷操作で任意の干渉色に固定できる中分子量程度(分子量が1000程度)のコレステリック液晶を見出し、熱モードの書き換え可能フルカラー記録材料への応用を提案している。二つのコレステリル基とジアセチレン部を有する比較的中分子量の大きな化合物(ただし、高分子ではない)の分子構造と液晶性の相関を調べている際に、一部の化合物が薄膜固体状態で可視域内の任意の色に可逆的に固定されることを見出したことがきっかけとなった¹⁻⁴⁾。合成した化合物1は再結晶後白色粉末として得られ、87から115°Cの温度範囲でコレステリック相を示す。この温度範囲から0°Cまで急冷すると、ガラス状に固化してコレステリック干渉色を示す状態が固定された。冷却を開始する温度を変化させることで固定される干渉色は連続的に青から赤まで変化し、その色は室温で安定であった。また、等方液体状態に加熱することで干渉色は消え、さらに別のコレステリック液晶温度から急冷することで別の干渉色を固定することもできた。

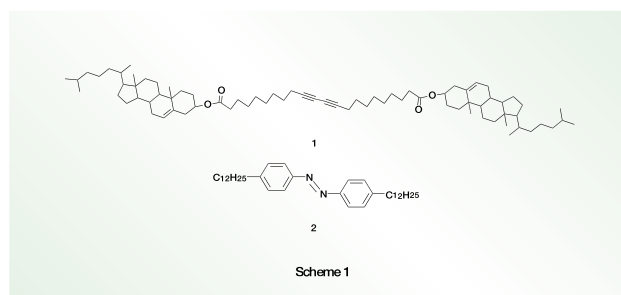
4. コレステリック液晶の干渉色の光制御

1970年代にSackmannは、溶解したアゾベンゼン等の光異性化反応により通常の低分子コレステリック液晶の干渉色が可逆的に制御されることを報告して

いる⁵⁾。アゾベンゼンは紫外線照射でtrans体からcis体へ、440nm付近の可視光でcis体からtrans体への異性化反応を起こす。trans-アゾベンゼンとcis-アゾベンゼンでは化学的性質が異なるため、コレステリックピッチに対する不純物としての効果に差異が生じる。この効果を利用すれば、紫外線照射量を変化させることでコレステリック干渉色を連続的に制御することが可能となった。

5. 中分子コレステリック液晶の干渉色の光制御と固定

我々は、中分子液晶を用いることで液晶の干渉色の光制御と一時的な固定が可能になるのではないかと考え、アゾベンゼン等のフォトクロミック化合物と上記の中分子量程度のコレステリック液晶との組み合わせについて検討した。その結果、フォトンモードの書き換え可能フルカラー記録材料が可能であること、一旦急冷操作で色固定した後は室温付近の温度変化や光照射によって色変化がないことを見出した^{6,7)}。以下に結果の概略を示す。1にアゾベンゼン誘導体2(下図参照)を1または2wt%添加した混合物を2枚のガラス板間で熔融後、液晶温度に保ち、厚さ



化合物1と2

約10 μm の薄膜を作成した。90°C付近の液晶温度に保たれた試料に紫外線を照射したところ2が部分的にtrans体からcis体へと変化した、それに伴って赤から緑を経て青へと変化した(図2a)。その状態から0°Cへ急冷したところコレステリック色を保ったまま固化した。液晶温度での紫外線照射量の増加に伴い、急冷後の固体膜では紫外域のピークが減少し可視域のピークは短波長シフトした(図3)。一方、一旦液晶が固化した状態では光反応で生成したcis-2が熱的にtrans-2に異性化するだけで、コレステリック反射バンドは全く影響を受けないことが判明した(図4)。同様に固定化後は2の光反応に対してもコレステリック液晶のラセンピッチは全く影響を受けなかつ

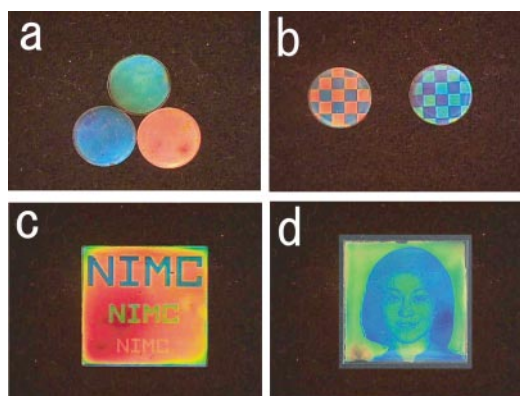


図2 フォトンモードで記録され色固定された試料。a: 紫外線の照射量を変えることで固定される色が赤、緑、青と連続的に変化する。b: 網状のマスクを介してパターンを記録した試料。左右の試料の背景色の違いは紫外線照射時の温度が異なるため。c: 透過率が部分的に異なるマスクを介して紫外線照射することで一度の照射で様々な色の文字を記録できる。d: ドットのサイズにより濃淡も再現可能。

た。すなわち、コレステリック液晶温度である90°C程度ではフォトクロミック化合物とコレステリック液晶間のコミュニケーションのゲートがオープンになり、急冷後の室温下ではそのゲートが閉じていることになる。さらに、熔融温度である120°Cまで昇温することで2の構造と液晶の分子配列が初期化された。

6. 中分子コレステリック液晶の記録特性

1と2の組み合わせからなる薄膜では照射する時の温度と紫外線量を制御することで、赤、緑、青等、可視域のあらゆる色を固定することが可能であった(図2 b)。また、様々なマスクを介して紫外線を照射し、その後急冷することで様々な色からなる文字や絵を記録することができた。その際、20ミクロン以下の細かい部分を解像することができた(図2 c,d)。一旦記録した情報は120°C以上に昇温することで消去でき、繰り返し情報を書き込むことが可能であった。

7. おわりに

本稿では、光による可逆的な構造変化を起こすアゾベンゼン誘導体と安定なガラス状態を形成する中分子コレステリック液晶を組み合わせた新しい分子システムを紹介した。本系では、中分子コレステリック液晶の液晶状態とガラス状態の特性をうまく利用することで、アゾベンゼン誘導体と液晶分子間の情報伝達を温度で制御する一種のゲート機能を生み

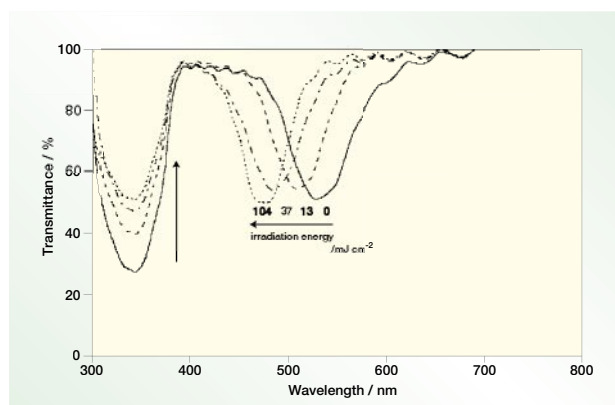


図3 紫外線照射量を変化させて作成した化合物1と2の混合物からなる固体薄膜の透過スペクトル。紫外部と可視部のバンドはそれぞれアゾベンゼン誘導体(trans)の吸収バンドとコレステリック構造の反射バンドに帰属できる。アゾベンゼン誘導体がtrans体からcis体に変化すると同時に反射バンドが短波長シフトしている。

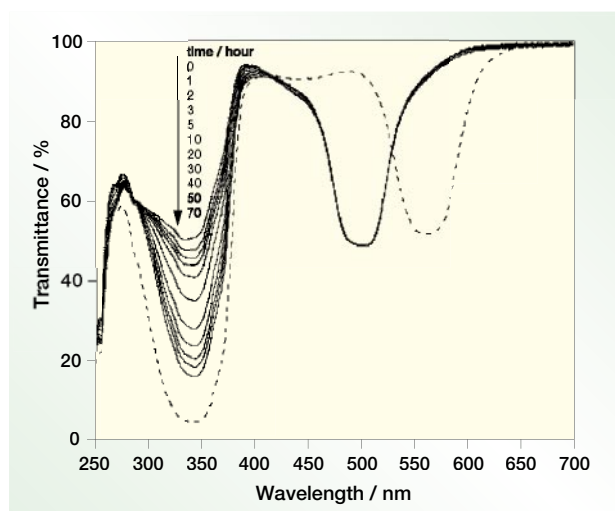


図4 化合物1と2の混合物からなる固体薄膜の透過スペクトルの室温下での経時変化。固体膜中でアゾベンゼン誘導体はcis体からtrans体へ熱的に変化して紫外域の吸収バンドが回復するが、可視域の反射バンドは全く変化しない。点線は、紫外線照射をせずに作成した固体膜の透過スペクトルを比較のために示した。

出している。このゲート機能により、アゾベンゼン誘導体が光反応を起こすような明るい室内で記録を安定に読み出すことが可能となり、フォトンモードでのフルカラー可逆記録が実現に近づいた。

興味深い光機能を示す有機分子は数多く知られているが、実際に役に立つ材料へと応用される例は少

ない。機能を役に立つ材料へと発展させるためには、生体内で行われているように分子と分子の間に働く作用をうまく利用して、機能を高度に制御することが必要になる。今後は、生体すら驚くような連携によって機能する人工分子システムの構築を目指したい。

<参考文献>

- 1) N. Tamaoki, A. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.* 1997, 9, 1102.
- 2) P. Palfy-Muhoray, *Nature*, 1998, 391, 745.
- 3) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2381.
- 4) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 509.
- 5) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 7088.
- 6) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 94.
- 7) M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1003.