

コレステリック液晶のサーモクロミズムと フォトクロミズムを利用する記録表示

玉 置 信 之

1. はじめに

今、新しい表示媒体が求められている。コンピュータやネットワーク、通信技術が発達し、いつでもどこでも最新の情報を手に入れることができるようになった。しかし、最も重要な人とのインターフェースである表示媒体は、未だに人や自然に優しいとはいえない。液晶ディスプレイが薄くなったとはいえ、まだ丸めて持ち運ぶことはできないし、バックライトのためのバッテリーは重く、電源を切ったら表示は消えてしまう。電車の中の広告の多くは依然として紙が使われ、それを取り替えるたびに多くの紙資源と労力が費やされている。このような問題を解決するために今求められている表示媒体とは、紙のように薄く、軽く、表示のための消費電力が必要なく（または少なく）、ネットワークを介して自由に表示内容を変化でき、できればカラー表示が可能であるといった要求を満足するものであろう。その用途は、携帯テレビや電子ブックだけではなく、様々な広告や掲示板やカードの表示からオフィスで用いる紙の代わりなど無限の可能性がある。

材料科学の立場から考えると表示技術とは、光の強度を波長別に制御する物質を提供することである。液晶ディスプレイでは、光の強度は液晶分子の配向の電場によるスイッチング特性によって、波長選択性すなわち色情報はカラーフィルターによって達成している。一方で、刺激によって色が変化するクロミック材料は、単一材料で光の強度を波長別に制御できるためにカラーを表示するための材料としては非常に重要である。

クロミック材料は、一般に刺激の種類によってフォトクロミズムやサーモクロミズムなどに分類される。一方で発色原理からも「吸収による色」か「構造色」かの分類も可能である。構造色は、可視光の波長程度の物質の構造が光と波長選択的に物理的な相互作用（干渉、屈折、回折、散乱）を起こして生じる色である。従って、物質

の構造を変化させてやれば構造色を変化させる（クロミズム）ことが可能になる。

本稿では、我々が進めている構造色を熱や光の刺激によって自由に変化させ、望みの色で固定できる液晶材料について解説する。また、それらの材料を用いた記録表示媒体としての特性についても示したい。

2. 液晶の構造色とは

液晶は、流動性と分子配向の秩序の両者を有する物質の状態、またはそのような状態を示す物質を意味する。その分子配向の仕方によってネマティック、キラルネマティック（コレステリック）、スメクティックなどに分類される。その中で、コレステリック液晶は分子中もしくは添加物に不斉を有し、分子配列がらせん構造を示す（図1）。分子配列のらせん周期が p であるとき、 $\lambda = np$ (n は液晶の平均の屈折率) を満足する波長を中心とする一方の円偏光を選択的に反射する。もう一方の円偏光はそのまま透過する。この現象は、各液晶分子平面から反射される光のうち、波長 λ の一方の円偏光成分が位相が合って強めあうと説明できる。もし λ が可視光の波長の範囲であれば、コレステリック液晶は反射色を示す。円偏光選択的な構造色である。コレステリック液晶の構造色は、分子間の相互作用の微妙なバランスによって決まるらせん周期に依存する。実際には、液晶分子の構造、キラル添加剤の構造と濃度、温度などの外部刺激によっ

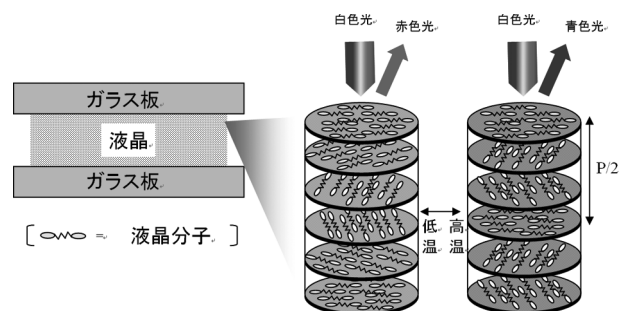


図1 コレステリック液晶相中の分子配列と波長選択的反射

て変化することが知られている。逆に言えば、様々な刺激によって構造色を変化させることが可能である。

3. ダイマー型コレステリック液晶の構造色の一時的固定

われわれは、図2中のコレステロールを二つ含む液晶

性化合物の一つ（化合物1）が様々な構造色を一時的に固定しうることを見いだした¹⁻³。通常の低分子コレステリック液晶においても温度変化によって構造色を変化させることは可能であったが、それらの色を望みの色に固定することは困難であった。また、一方で高分子量化の方法で構造色を固定する技術は存在していたが、一度

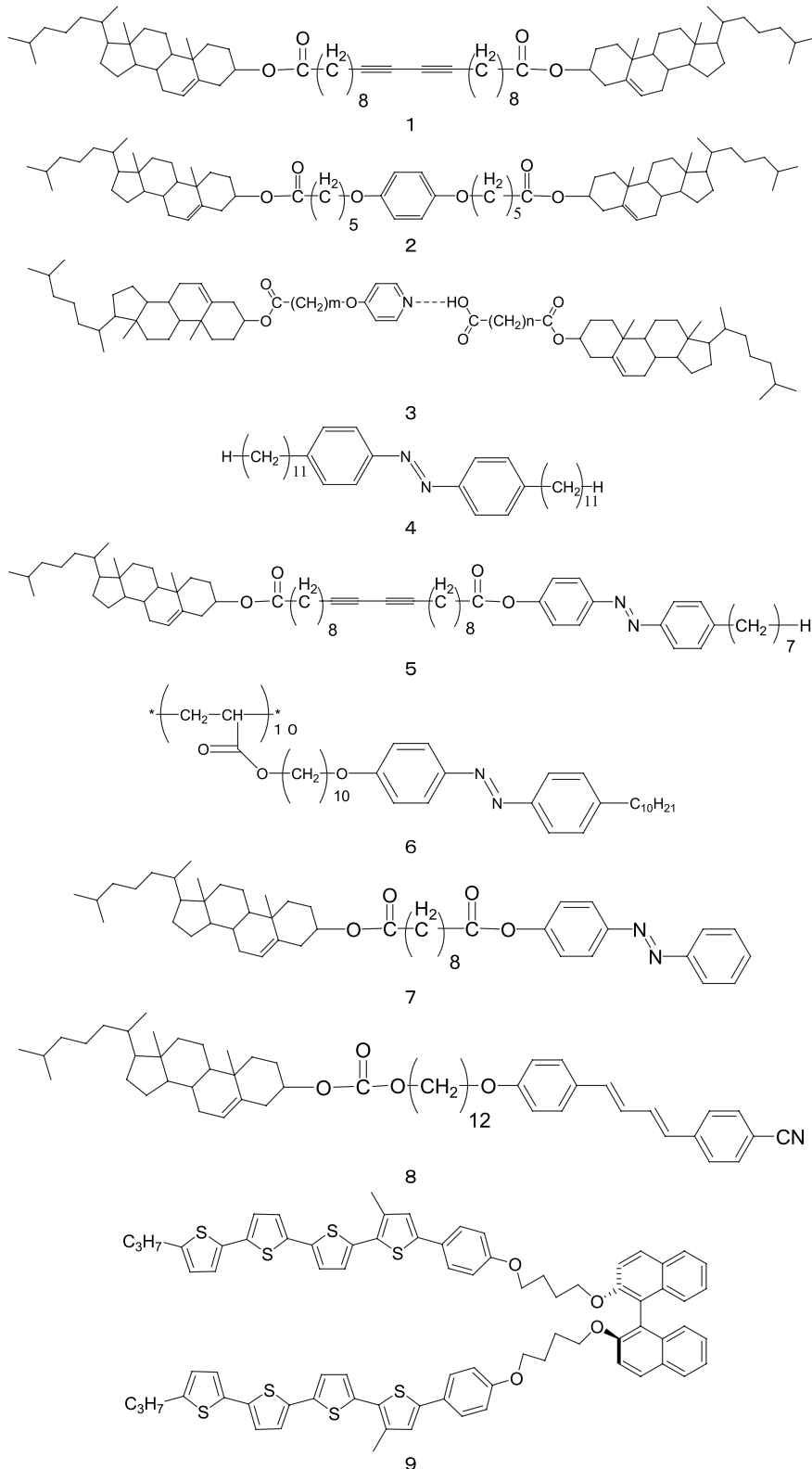


図2 安定なガラスを形成するコレステリック液晶および光応答性化合物

固定した構造色を変化させることは困難であるか、長い時間を要した。すなわち、**1**では、従来の低分子または高分子コレステリック液晶では困難な「迅速な構造色変化」と「様々な構造色の安定した保持（多状態安定性）」の両立を実現したのである。具体的な色変化の様子は以下の通りである。

合成した**1**は再結晶後、白色粉末として得られ87–115℃の温度範囲でコレステリック相を示した。この温度範囲から0℃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コレステリック相温度範囲内で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、固定された色は室温で安定であった。また、等方相から比較的速い速度で冷却すると、冷却速度の違いによっても異なる色が固定された。例えば、15–30K/S、70–100K/S、155–300K/Sで冷却した場合、それぞれ赤、緑、青色が固定されたガラス状態が得られた。120℃以上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可能であった。粉末X線構造解析、反射スペクトル、旋光分散の測定等の結果から、干渉色を示す固体物質はコレステリック液晶状態でのらせん状分子配列を保っていることが判明した。さらに熱分析の結果より、色が固定されたガラス状態のガラス転移温度は約80℃であることがわかった⁴⁾。

この化合物は、液晶状態から急冷することで様々な構造色をガラス状態として固定でき、ガラス転移温度が高いことを特徴とする。液晶性化合物の分子構造とガラス状態の安定性の相関を調べるために、メソゲン部（棒状剛直部）の数、メチレン鎖長および中央の連結部分の構造を変化させてガラス状態の熱物性を調べた結果、(1)メソゲン部を2つ有するいわゆるダイマー型構造が安定性に寄与していること⁵⁾、(2)安定性へのメチレン鎖の偶奇効果が見られること^{4,6)}、(3)ジアセチレン構造以外のユニットを連結部に用いることも可能であること^{7,8)}等がわかっている（化合物**2**、**3**）。また、ガラス状態と結晶状態の赤外吸収スペクトルを比較した結果、ガラス状態の安定化には、エステル部の分子間双極子–双極子相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。

4. コレステリック液晶による熱記録

上記の化合物**1**の熱特性を利用するとサーマルヘッド（冷却ヘッド）を用いる方法やレーザーで加熱する方法により、平面上にカラーのパターン形成も可能である³⁾。サーマルヘッド（冷却ヘッド）を用いる方法では、まず二枚の薄いガラス板間に挟んだサンプルを加熱して溶融

し、その後、全体をコレステリック液晶温度範囲内の希望する色を示す温度に保つ。そこでパターン状のサーマルヘッドもしくは冷却ヘッドをガラス板上に乗せ、直ちにサンプルを0℃に急冷した。サーマルヘッドを用いる方法では背景より浅色のイメージが（たとえば赤い背景の上に青いイメージ）、冷却ヘッドを用いる方法では背景より深色のイメージ（たとえば青い背景の上に緑のイメージ）が記録できた。得られたイメージは120℃以上に加熱することで消去され、その後別のイメージが記録でき、このサイクルは何度でも繰り返された。レーザーを用いる場合にはより狭い領域を加熱することが可能になり、自然冷却によってでさえ周囲への速い熱の拡散で急冷操作と同じ効果が期待できる。これまで炭酸ガスレーザーを用いることで熱吸収層なしに直接、点や線を記録している⁹⁾。現在までのところレーザーパワーを変化させることで色を調節することは実現していないが、すでに青い背景に500–1000μm幅の赤い線でアルファベットの文字を書き込むことに成功している。また、一旦等方相まで昇温し、そこからの冷却速度の違いで異なる色を固定できる。

記録表示材料を構成する際には、基板としてガラス以外に高分子フィルムを使うこともできる。記録層は液晶と高分子を溶かした溶液を塗布して作成できる（**図3**）。得られたフィルム状記録表示材料に対してはサーマルヘッドプリンターで記録を行うことが可能であった。ヘッドに対する印可電圧を制御することで表示する色調を選択することが可能であった。

5. コレステリック液晶の光記録特性

より高解像度でかつ非接触での色再現のためにフォトンモードでの情報記録を検討した。その結果、**1**に光応答性化合物であるアゾベンゼン誘導体**4**を数%添加した薄膜で、フォトンモードによる記録が可能であることを明らかにした^{10–12)}。コレステリック温度で紫外線照射を行うとアゾベンゼン誘導体がトランス体からシス体へと光異性化反応を起こし、それに伴ってコレステリック



図3 熱モードで赤、緑、青の構造色を固定したフィルム状記録表示材料

反射波長が短波長シフトした (図 4)。また、コレステリック温度から 0℃まで急冷却することで光によって変化した構造色を固定することができた。紫外線照射するときの温度と紫外線照射時間を調整することで固定できる構造色は、赤、緑、青など、可視域のあらゆる色から選択することが可能であった。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、25 ミクロン以下の細かい部分を解像することができた。一旦記録した情報は 120℃ 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。325nm 光を発振する He-Cd レーザーの出力と位置をコンピュータからの画像ファイルに基づいて変調器と X-Y ガルバノスキャナーで制御して走査露光することで、電子情報として与えられたフルカラー画像をそのまま液晶材料に記録することが可能であった。

上記の通り、ガラス状態として構造色を固定する 1 に光応答性のアゾベンゼン誘導体を添加することで、フォトンモードで構造色を制御することができる。しかし、単純なジアルキルアゾベンゼンを添加するとガラス状態の熱安定性が低下した。すなわち、構造色を固定した後に室温で試料を保存すると 1 日後には、結晶化して構造色が消えてしまう。この問題点を解決するためには、光応答性化合物の構造の一部にホスト液晶の部分構造であるコレステロールを導入する (化合物 5)¹³⁾ か、光応答性化合物をオリゴマー構造とする (化合物 6)^{14, 15)} ことが効果的であった (図 5)。これらの方法により、光応答性を保ちつつ 70℃ 程度まで構造色が変わらない材料が得られている。

光応答性を持たせるためには、光応答性部位を液晶分子内の組み込むことも可能である。アゾベンゼン^{16~18)} またはジフェニルブタジエン¹⁹⁾ を導入したコレステロール誘導体を合成し (化合物 7, 8), その構造色の熱応答

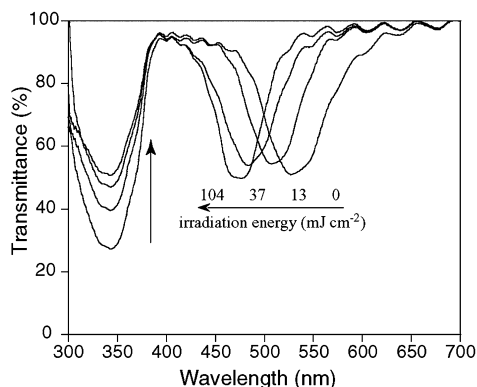


図 4 化合物 1 に化合物 4 を 4 重量%添加した薄膜における紫外線照射前後の透過スペクトル変化。紫外域のバンドはアゾベンゼンのトランス帯の吸収。可視域はコレステリック反射バンド。紫外線照射時の温度 89℃

性と光応答性を調べた。その結果、温度や光照射量を変化させることで単一種類の分子からなる液晶で可視域から近赤外域に及ぶ波長域で構造色を制御し、固定することができた。

6. 構造色制御の機構

コレステリック液晶の構造色はらせん状分子配列のらせん周期によって決定されることは前で述べた。このらせん周期は含まれる分子のキラリティーによって発現されており、分子固有のねじり力で決まる。しかし、本系では不斉構造を持たないアゾベンゼン誘導体の添加とその光異性化反応によってらせん周期が大きく変化した。X 線構造解析の結果、コレステリック相の中にコレステリック分子がねじりを持たずに平行に配列したスメクティック構造の微小ドメインが存在することが明らかとなった^{20, 21)}。温度変化やアキラル添加剤の混入および光異性化反応によってこのスメクティックドメインの大きさまたは量が可逆的に変化することが明らかとなった (図 6)。すなわち、ねじりのないドメインを制御することで平均的なねじりの大きさを制御したことになる。らせん構造由来の構造色の新しい制御の方法として興味を持たれる。



図 5 化合物 5 を添加した化合物 1 の薄膜を記録表示材料として、走査露光装置を用いて記録した安定なカラーイメージ

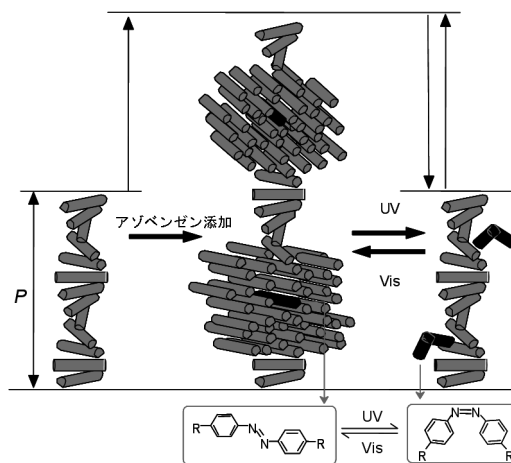


図 6 アゾベンゼンの添加および光異性化反応に伴うホスト液晶のらせん周期変化の機構

7. 新しい展開

低分子のコレステリック液晶を液晶状態でらせん状に配列し、ガラス化して分子配列を固定する技術は、記録・表示材料としてばかりでなく新しい光学材料に展開できる可能性を有している。われわれは、液晶のメソゲンとして発光性のオリゴチオフェンを有するダイマー型コレステリック液晶（化合物 **9**）を合成した²²⁾。**9**は、**1**と同様に室温でコレステリック相を保持できることに加えて、可視光領域に選択反射バンドを有するため、室温で干渉色を示す。この性質のため、蛍光スペクトルと選択反射バンドが重なっている波長の紫外光で励起すると円偏光蛍光が観測できた。円偏光二色性パラメータは最大で1.4に達した（図7）。また、**1**に蛍光性色素を添加して光励起によるレーザー発振にも成功した²³⁾。コレステリック構造による光の反射のためミラーレスでレーザーを構成でき、また、発振波長は**1**のコレステリックピッチを調整することでチューナブルであった（図8）。

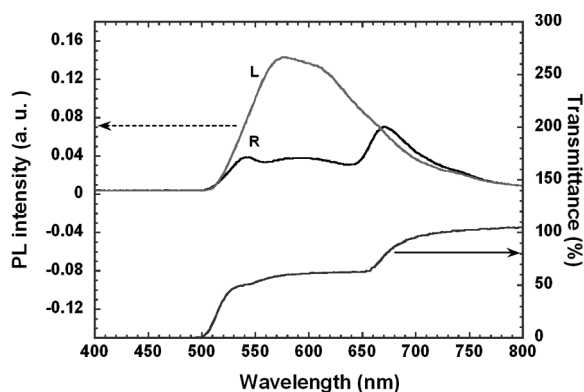


図7 化合物8の薄膜の円偏光蛍光スペクトル。上から左円偏光の円偏光二色性パラメータ、右円偏光の円偏光二色性パラメータ、および全光の透過率

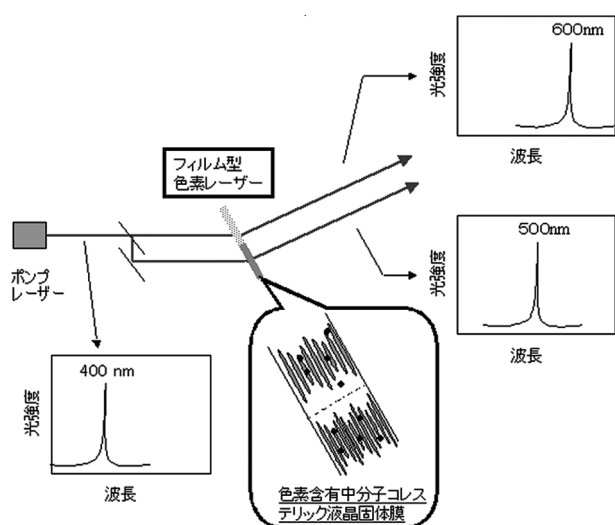


図8 蛍光色素含有コレステリック固体薄膜によるチューナブル色素レーザーの概念図

8. 終わりに

構造色を用いることで、単一層であらゆる色を表現できる可能性が示された。これにより、カラーフィルターを用いない極薄のカラー表示メディアが実現できる。また、材料のガラス化を利用すれば変化させた色の状態をエネルギーの投入なしに保持できる。本系のこのような特長が次世代の表示材料として利用されることを期待する。

参考文献

- 1) N. Tamaoki, Adv. Mater., 2001, 13, 1135.
- 2) V. A. Mallia and N. Tamaoki, Chem. Soc. Rev., 2004, 33, 76.
- 3) N. Tamaoki, A. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, Adv. Mater., 1997, 9, 1102.
- 4) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, J. Mater. Chem., 1999, 9, 2381.
- 5) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida, Liq. Cryst., 1999, 26, 1687.
- 6) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, 39, 509.
- 7) N. Tamaoki, H. Matsuda, A. Takahashi, Liq. Cryst., 2001, 28, 1823.
- 8) A. Takahashi, V. A. Mallia, N. Tamaoki, J. Mater. Chem., 2003, 13, 1582.
- 9) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37, 6113.
- 10) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, Adv. Mater., 2000, 12, 94.
- 11) M. Moriyama, N. Tamaoki, S. Song, H. Matsuda, J. Mater. Chem., 2001, 11, 1003.
- 12) M. Moriyama, N. Tamaoki, Chem. Lett., 2001, 1142.
- 13) N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, M. Kidowaki, Chem. Mater., 2003, 15, 719.
- 14) H. Akiyama, N. Tamaoki, 高分子論文集, 2003, 60, 575.
- 15) H. Akiyama, V. A. Mallia, N. Tamaoki, Adv. Funct. Mater., 2006, 16, 477.
- 16) V. A. Mallia, N. Tamaoki, J. Mater. Chem., 2003, 13, 219.
- 17) V. A. Mallia, N. Tamaoki, Chem. Mater. 2003, 15, 3238.
- 18) V. A. Mallia, N. Tamaoki, Chem. Commun., 2004, 2538.
- 19) S. Abraham, V. A. Ajay, K. V. Ratheesh, N. Tamaoki, S. Das, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 7692.
- 20) M. Kidowaki, M. Moriyama, M. Wada, N. Tamaoki, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 12054.
- 21) R. Davis, V. A. Mallia, S. Das, N. Tamaoki, Adv. Funct. Mater., 2004, 14, 743.

- 22) M. Funahashi, N. Tamaoki, manuscript in preparation.
- 23) 玉置信之, 古海誓一, 目義雄, 「レーザー発振用組成物とレーザー発振デバイス並びにその製造方法」, 特許出願 2006-164063

玉置 信之 TAMAOKI, Nobuyuki
独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 分子
スマートシステムグループ
〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
