

コレステリック液晶の情報材料への応用

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門
秋山 陽久, 玉置 信之

はじめに

構造色は、物質における光の波長程度の微細構造が光と波長選択的に相互作用することから生じる色である。自然界においてはクジャクやモルフォ蝶の羽、シャボン玉、虹などさまざまな物質、場面で見ることができる。一方で、今ではディスプレイになくてはならない液晶も構造色を示すもの(コレステリック液晶)を含んでいる。最初に発見された液晶性物質は構造色を示すコレステリック液晶であった。ただし、今のディスプレイでは、その構造色は利用されていない。

コレステリック液晶の構造色はさまざまな特長を有する。その中で材料として最も重要であるものの1つは、色の可変性(制御性)であろう。液晶は液体と結晶の間に現れる相で、液体のような流動性と結晶のような分子配列の規則性を有している。分子配列の規則性から生まれるナノメートルスケールの周期構造は、その流動性故に外部刺激によって容易に制御できる。すなわち、温度、電圧、不純物の構造、不純物の濃度等によって構造色を変化させることができる。したがって、コレステリック液晶は光を波長選択的にスイッチすることが可能な材料であるといえる。

コレステリック液晶の構造色を外部刺激によって自由に制御することを目指した研究は古くから存在するが、近年、光によって非接触で制御する技術が大きく発展した。本稿では、光反応のコレステリック液晶の構造色への影響に関する研究を概説するとともに、われわれが見いだした新しい機構によって光で構造色を制御する方法を紹介し、その応用について解説する。

1. コレステリック液晶の分子配列と構造色

液晶は液体と結晶との中間相で、分子内に棒状や円盤状といった異方性を有する剛直な部分とアルキル鎖のような柔軟な部分を有する化合物に見られる。それらの化合物では一定の温度範囲や濃度範囲で液晶相が現れ、分子は自発的に一定の規則をもって配列する。その配列の仕方によって液体にはないさまざまな光学的な異方性が見られる。棒状の分子が長軸の方向をそろえて配列されれば長軸と直交する方向から来る光に対して大きな複屈折性が見られる。また、棒状分子にキラル構造がある場合、棒状分子は完全に平行に並ぶより若干の角度をつけて並ぶ(ねじれる)方がエネルギー的に安定となる。その場合、全体では分子配列はらせんを描く(図1)。キラル分子からなる液晶では、1分子の不斉構造だけでなく、主にそのキラルな超分子構造故に、通過する右円偏光と左円偏光に対する屈折率が大きく異なり、大きな旋光性が観察される。分子配列におけるらせんの周期が光の波長と同程度、すなわち、 $\lambda=np$ (ここで λ は光の波長、 n は液晶の平均の屈折率、 p はらせん周期)を満たすとき、一方の円偏光は選択的に反射される。らせんが右巻きの際は右円偏光が、左巻きでは左円偏光が反射される。

2. ねじり力とコレステリックらせんピッチ

コレステリック液晶はキラルな化合物のみからなる場合と、キラルではない液晶性をもつ化合物にキラルな化合物を混ぜ合わせた混合物からなる場合がある。混合系ではねじれの周期とキラル化合物の濃度は、低濃度領域

あきやま はるひさ, たまおき のぶゆき

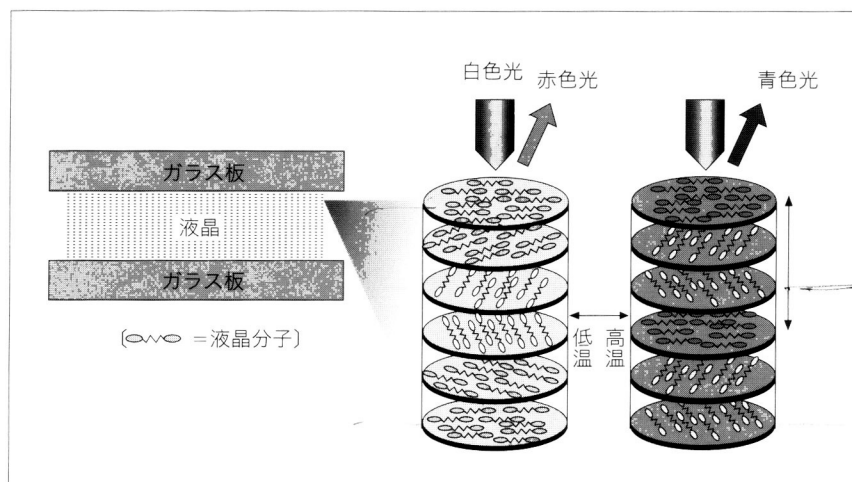


図1 コレステリック液晶相中の分子配列と波長選択的反射

においては反比例の関係にある。つまりキラル化合物をたくさん入れるとねじれが強くなる（周期が短くなる）。その変化の度合いは、キラル添加剤と液晶の種類の組み合わせで決まり helical twisting power もしくは単に twisting power（ねじり力）と呼ばれている。このことは温度や濃度や組み合わせを変えることでコレステリック液晶のピッチを制御できることを意味している。先に述べたように、コレステリック液晶の配向のねじれの起源がキラル化合物であるので、キラル化合物の濃度に依存してピッチが変化するという現象を理解することは容易である。一方でキラルな分子をすでに含んでいるコレステリック液晶にキラルではない化合物を少量添加した場合にもピッチの変化が起きる事がある。この場合、系中に含まれるキラルな分子の濃度変化はわずかにもかかわらず、ピッチの変化が起こることになる。この現象の理解はより難しい。例としてキラルでないオリゴフェニル化合物（平らなベンゼン環が連結された化合物）を液晶に添加すると 0.2mol % 以下でもピッチの短縮が観察される¹⁾。その説明として媒体のねじれで、キラルでないオリゴフェニル部位の連結部分が特定の方向へねじれることでピッチシフトをもたらすのではないかと考えられた。またバナナ型液晶は、バナナの形のように折れ曲がった構造をもった分子から構成されていて、この化合物をコレステリック液晶に添加した場合もピッチを変化させることが報告されている²⁾。その分子そのものはキラルではないにもかかわらずその化合物単独の液晶相でもねじれ構造を有していることが知られている。Sackmann はコレステリック液晶に光反応性のアゾベンゼン

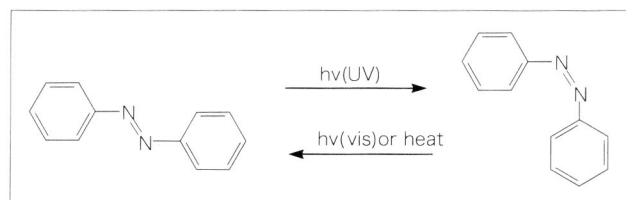


図2 アゾベンゼンの光異性化。左がE（トランス）体、右がZ（シス）体

を混入した系について報告している³⁾。アゾベンゼンはキラルではない化合物であり、光でシス-トランス異性化を起こすが（図2）が、シス体とトランス体ではコレステリック液晶のピッチの変化量が異なっていた。これにより光照射によりコレステリック液晶のピッチが制御できることを示した。しかしそのピッチ変化の範囲は可視光全域をカバーするほど大きくはなかった。いずれにせよ、キラルでない化合物の少量の添加でピッチ変化がおこるメカニズムに関しては明らかになってはいない。

3. 光応答性の添加剤によるピッチ変化

先の例にあるように光異性化する添加剤を使うと光で可逆的にピッチシフトをもたらすことが可能である。この最大の利点は光の走査もしくはマスク越しの照射によりカラー画像を可逆的に書き込める点にある。アゾベンゼン系⁴⁾やそれ以外の異性化分子⁵⁾や光反応する金属錯体⁶⁾などさまざまな添加剤が知られている。そのなかにはキラルな光応答性添加剤のねじり力を光反応で可逆的に変化させるものと、Sackmann 型のキラルでない添加剤の効果によるもの両方が含まれている。いずれの場合も光応答性添加剤の量が増えると光の吸収そのものが

大きくなり、光が照射面側にしか届かなくなり、裏側には達しなくなる。また仮に裏面に達したとしても大きな照射光量が必要になってしまう。これらを防ぐためには少量の光応答性の添加剤で、反射色の変化が可視光域全体（400nm～710nm）をカバーする必要がある。つまり、少量の添加で大きくピッチシフトさせることが必要である。キラル添加剤では、ビナフチル系（ナフタレン環2つがつながったもので分子そのものにねじれがある）添加剤で大きなねじり力をもっているものが報告されている⁷⁾。ではキラルではない添加剤ではどのような構造の添加剤がよいのか。我々のグループでは10年前からガラス化するコレステリック液晶の研究を行っている。この化合物1は2つのコレステロールを直線状ユニットで繋いだ構造をもっており（図3）、少量のキラルではない光応答性添加剤を加えると、やはり大きな反射バンドの長波長シフトが起こることが分かっている⁸⁾。ただしそのためには添加剤の分子長が重要で、最適な長さがあった^{8b)}。分子長依存性は数種の異なる構造をもつ添加剤（光応答性のないものも含む）でも同様に見られ^{8c)}、大きなピッチシフトを示した添加剤の最大に伸びきった状態の分子長は、いずれも33～36.5Åであった。液晶/添加剤の混合物のコレステリック相におけるX構造解析をおこなったところ、コレステリック相中にねじれをもたない平行配列した層構造をもつ微小ドメインが存在するがわかった。このような微小ドメインの存在はコレステリック相から別の液晶相（スメクチック相）に転移する過程で観察されることがすでに知られており、動的にゆらいでいると考えられている⁹⁾。今回の場合はX線により見積もられたその層間隔は28Åであったが、この値は用いたコレステリック液晶1の分子長の約半分である。したがって、観察されたのはスメクチックA相の微小ドメインで、分子が垂直に半分ずれて層を成して並んでいる状態をとっていることが示唆された（図4に模式図を示す）。もしこの層構造を示す微小ドメインが増えていけば、徐々

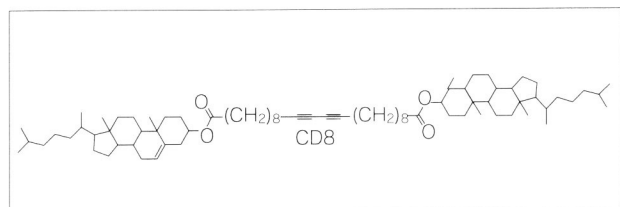


図3 ガラス化するコレステリック液晶1

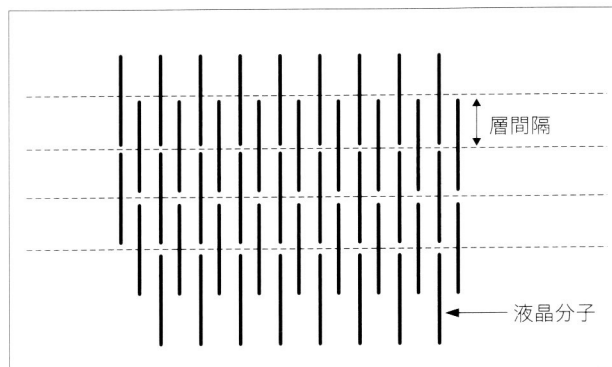


図4 スメクチックA相の模式図（入れ子構造）

にコレステリック液晶のねじれが解消されていき、最終的にはねじれないスメクチックA相に転移するはずである（ただし、液晶1はスメクチック相を示さない）。微小ドメインが安定化される添加剤であれば温度変化なしに大きなピッチの伸長が起こると考えられる。今回観測された母体のコレステリック液晶相中に現れる微小ドメインの層間隔28Åに対して、もっとも効果的な添加剤の分子長が33～36.5Åであった。添加剤の末端はいずれもアルキル鎖であるので、熱的な運動など考えるとよい一致を示している。これにより層構造が安定化されピッチの伸長が起こったと考えられる。これは従来から言われていたキラル化合物の濃度変化ではなく、コレステリック相中の層構造を安定化させることによる新しいコレステリック液晶の反射色制御法である。

4. 安定なカラー記録・表示

コレステリック液晶は流動的であり、長期の表示・記録を行う場合はこれを固定化しなければならない。化合物1は、115～87°Cの冷却過程でコレステリック液晶相を示し、徐冷した場合は結晶化するが急冷した場合はガラス化する。ガラス転移温度は約80°Cである。したがって液晶状態で書込を行い、急冷することで書き込んだ情報をガラス固体状態に固定化できる。熱モードで書込を行うこともできるが、より高解像度で書込を行うならば光書込が有利である。光書込では光応答性の添加剤を加えて行うが、添加剤はしばしばガラス転移温度を引き下げってしまう。これを防ぐためには2種類の添加剤が効果的であった。1つはアズベンゼン部位とコレステロールを繋いだもの^{8d)}でもう1つはオリゴマー構造をもつもの^{8e)}である。これらを用いた場合70°C付近まで加熱

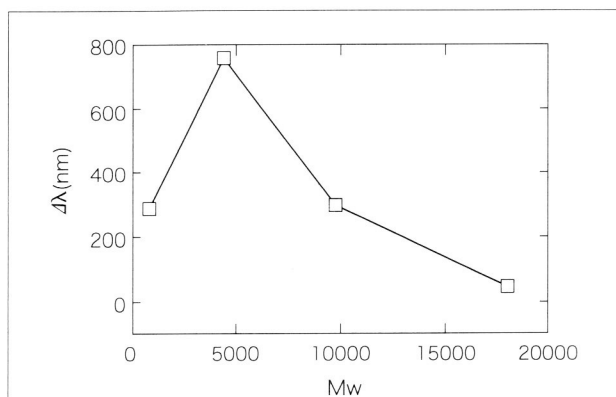


図5 コレステリック液晶1に4 wt%のオリゴマー型添加剤を加えたときの反射色のシフト量(Δλ)と添加剤の分子量(Mw)の関係

しても書込像が消えることはなかった。オリゴマー型添加剤は顕著な分子量依存性を示す。この化合物は側鎖型高分子構造をとっていて、光応答性部位を主鎖で繋いでいる。モノマーも含め4種類の異なる分子量(重合度)の添加剤について同じ添加量(重量濃度)で比較した場合、6~8ユニットの側鎖をもっているもの(分子量5000)がもっとも大きな反射色のシフトをもたらした(図5)。この効果は先程の機構から考えると理解できる。オリゴマー型の添加剤は分子分散した状態でも、6~8ユニットの側鎖が主鎖に強制的につながれており平行配列をとりやすい。それによってスメチック微小ドメインを安定化させる効果が大きいので、ピッチの伸長が起きやすいということである。実際にこのオリゴマー型の添加剤は、単独でもスメチックA液晶相を示した。

5. レーザー発振

コレステリック液晶を使った新しい応用としてレーザー発振がある¹⁰⁾。レーザー発振について簡単に説明する。物質が発光する場合は、電子が発光物質固有の高いエネルギー状態に引き上げられ、そこから安定な低いエネルギー状態に失活するときに光としてエネルギーを放出する。この場合はそれぞれがバラバラに失活するので発光した光の状態にもばらつきがある。一方ミラーなどで光を閉じ込めておき、高エネルギー状態を多くすると、自然に失活するのではなくそこに閉じこめられた光に促されて失活して発光がおこる。このとき発光する光は元の光の完全なコピーになる。つまり波長や位相などもコピーされる。ミラーから一部光が漏れるようにしておけばレーザー光が得られる。コレステリック液晶は外部か

らの光は反射するが、内部からの光は閉じ込める。コレステリック液晶中に発光物質を混入しておけば内部からの発光がおこるので、ミラーのかわりに光を閉じ込めることが出来る。強く発光物質を励起すれば、レーザー発振が起こる。さらに、その波長はコレステリック液晶のピッチに依存するのでピッチを制御することでレーザーの発振波長を制御することが出来る。我々の液晶1でもレーザー発振することが確認されている¹¹⁾。従来のコレステリック液晶を用いるレーザー発振とくらべ、低分子コレステリック液晶の流動性の問題や、高分子コレステリック液晶の分子配列における問題点がなく、ガラス化によって分子配列が固定され、らせん周期が温度等の環境の変化に対して安定であるものが得られるという特徴を有している。用いられるコレステリック液晶は絶縁性なので、励起は光で行われている。もし導電性のコレステリック液晶を用いることができれば電氣的に励起ができる。このような観点から新たなコレステリック液晶相を示すオリゴチオフェン誘導体が開発されている。実際に半導体として特性を示し、通常の有機アモルファス半導体と同程度から一桁高い $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すことがわかっている。またこの材料においてコレステリック相による円偏光発光を確認している¹²⁾。

6. まとめ

コレステリック液晶のねじれ構造の起源は分子のもつキラリティにある。しかし、ここでは新しい機構に基づくキラリティのない分子によるねじれ構造の制御について報告した。この周期的なねじれ構造が光の反射や閉じ込めを起こすことから新しい光学的な材料への応用が期待されており、今後も注目される分野である。

参考文献

- 1) M. M. Labes, W. Shang: J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p. 2773 (1991)
- 2) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe: J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, p. 3354 (2002)
- 3) E. Sackmann: J. Am. Chem. Soc., Vol. 93, p. 7088 (1971)
- 4) a) C. Ruslim, K. Ichimura: J. Phys. Chem. B, Vol. 104, p. 6529 (2000)
b) H.-K. Lee, K. Doi, H. Hirada, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda: J. Phys. Chem. B, Vol. 104, p. 7023.

- (2000)
- c) S. Kurihara, S. Nomiyama, T. Nonaka: *Chem. Mater.* Vol. 12, p. 9. (2000)
- d) Q. Li, L. Green, N. Venkataraman, I. Shiyonovskaya, A. Khan, A. Urbas, J. W. Doane: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, p. 1208 (2007)
- e) S. Pieraccini, S. Masiero, G. P. Spada, G. Gottarelli: *Chem. Commun.*, p. 598 (2003)
- f) V. Shibaev, A. Borovsky; N. Boiko, J. Photochem. Photobio. A Chem., Vol. 155, p. 3, (2003)
- 5) a) R. A. van Delden, M. B. van Gelder, N. P. M. Huck, B. L. Feringa: *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, p. 319 (2003)
- b) T. Sagisaka, Y. Yokoyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 73, p. 191 (2000)
- c) Y. Yokoyama: *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, Vol. 166, p. 9 (2004)
- d) T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie: *Chem. Mater.* Vol. 12, p. 869 (2000)
- e) R. P. Lemieux, G. B. Schuster: *J. Org. Chem.*, Vol. 58, p. 100 (1993)
- 6) 以下の総説5章を参照 (ただし可逆性は保証されない) : H. Sato, A. Yamagishi: *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Review*, Vol. 8, p. 67 (2007)
- 7) これらは以下の総説のなかで比較されている。R. Eelkema, B. L. Feringa: *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 4, p. 3729 (2006)
- 8) a) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda: *Adv. Mater.*, Vol. 12, p. 94 (2000)
- b) M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, N. Tamaoki: *J. Mater. Chem.*, Vol. 11, p. 1003 (2001)
- c) M. Kidowaki, M. Moriyama, M. Wada, N. Tamaoki: *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 12054 (2003).
- d) N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, M. Kidowaki: *Chem. Mater.* Vol. 15, p. 719 (2003)
- e) H. Akiyama, V. A. Mallia, N. Tamaoki: *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 16, p. 477 (2006)
- 9) D. Demus, J. Goodby: *Hand of Liquid Crystal 1*. Ed. Wiley-VCH, Vol. 1, p. 650 (1998)
- 10) 多くの報文がある。初期のものをいくつか挙げる。
- a) V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, A. Z. Genack: *Opt. Lett.* Vol. 23, p. 1707 (1998)
- b) H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Muñoz, P. Palfy-Muhoray, B. Taheri: *Adv. Mater.* Vol. 13, p. 1069 (2001).
- c) S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, S. Mashiko: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, p. 16 (2003).
- 11) 玉置信之, 古海誓一, 目義雄: 特許出願 2006-164063
- 12) a) M. Funahashi, N. Tamaoki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press*
- b) 舟橋正浩, 玉置信之特開: 2007-217443 (P2007-217443A)