

# フルカラーを可逆的に固定する液晶

—リライタブルペーパーへの応用が期待される新しいコレステリック液晶—

物質工学工業技術研究所  
玉置信之

## 1 はじめに

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、書き換え可能なイメージング材料が開発され、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。これらの用途に用いる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は理想的であるが、これまで電源など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存在しなかった。

これまでに様々な光を制御する物質が見いだされている。一般に「光の制御」という作業は能動的な制御と受動的な制御に分けることができる。能動的な制御と言うのは、その場その場で制御する光の種類（偏光や波長）や制御の方法（反射、屈折等の方向、量等）を変えるものであり、受動的な制御は常に一定の作用をするものである。色素の吸収や発光、ミラーの反射等は受動的な制御に分類できる。一方で、光や熱の作用で色変化を起こすホトクロミズムやサーモクロミズム、電場の作用で屈折率変化を示す液晶や非線形光学効果は、能動的な光の制御ということになる。我々は、ここで光の能動的な制御と受動的な制御の両方の機能を有している物質について紹介したい。特に新しいタイプのコレステリック液晶、すなわち比較的分子量の大きなジコレステリルエステル

に関する私どもの最近の研究成果を中心に解説をさせていただきます。この液晶は室温で安定な干渉色を示す固体フィルムを与える。この固体フィルムの室温での干渉色は、熱履歴によって様々に変化する。さらに単一化合物からなるフィルムであるにもかかわらず、部分的に異なる干渉色を固定することも可能である。固定されたあらゆる色は室温では完全に安定であるが、130℃以上に加熱することで消え、その後別の色を固定することが可能である。このような性質は書き換え可能なフルカラー記録を可能にするとして関心が持たれている。

## 2 コレステリック液晶の色

コレステリック液晶性化合物は液晶状態で干渉色を示す。この色は図1に示すようならせん状の周期構造を有する分子配列による反射光に基づくものである。らせん周期=Pの分子配列を有している場合、らせん軸に平行に

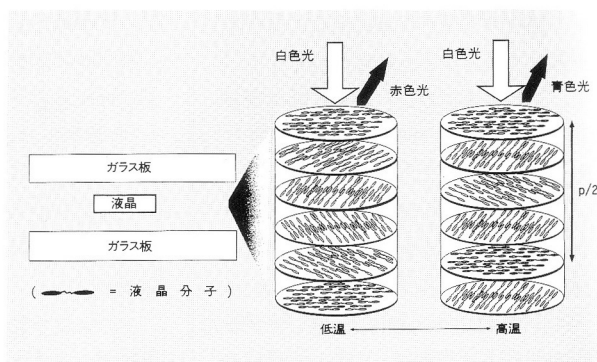


図1 コレステリック液晶相の分子配列と光学特性

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 $\Delta\lambda = P\Delta n$ （ $\Delta n$ =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。ただ、コレステリック液晶による反射はらせん構造に由来しているために単純な回折格子と比べてより複雑で、左巻きコレステリック液晶では波長条件を満足する光が右円偏光と左円偏光に分割され前者のみが反射され、後者はそのまま透過する。右巻きコレステリック液晶ではその逆である。入射される光が入射角 $\theta$ を有している場合には $P\cos\theta = \lambda/n$ のBraggの反射条件を満足する波長の光が選択的に反射される。従って、角度をつけて観察するとより短波長の色が観察される。

### 3 高分子コレステリック液晶による干渉色の固定

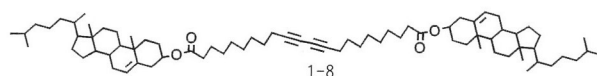
通常のコレステリック液晶状態は流動性があるため、干渉色は温度、電場、圧力等の外部環境の変化やガス状不純物の混入により変化する。このコレステリック液晶の干渉色が、玉虫の色のように変化しない固体状態として固定される現象は高分子コレステリック液晶で初めて見いだされた。高分子量化や架橋構造をもたせることで流動性が失われると同時に分子運動の自由度が制限され、らせん状の分子配列が固定される。高分子を用いてコレステリック液晶の分子配列が固定された例を分類すると(1)リオトロピック液晶性高分子の濃厚溶液をキャスト、乾燥する<sup>2,3</sup>、(2)ガラス転移温度が液晶温度範囲内にあるコレステリック液晶性高分子を合成し、等方相から徐冷する<sup>4,5,6</sup>、(3)コレステリック液晶状態で光重合する、方法に大別される<sup>7,8,9</sup>。(1)の方法では任意の色を固定したり部分的に異なる色を固定することは困難であるが、(2)の方法によれば平面上に任意の色を固定することが可能である。ただし、高分子を用いているためにらせん構造が平衡状態に達するまで数時間を要するため部分的に異なる色を固定することは困難である。(3)の方法は九州大学の筒井によって初めて実現された<sup>7</sup>。すなわち、光重合開始剤を含むポリブチルグルタメートとトリエチレングリコールジメタクリレート（リオトロピック液晶）をガラス板間に挟み（この状態で選択反射を示す）、温度を変えて光重合を行なうと温度によって異なる色が固定さ

れた。光重合後の膜は架橋構造を有するために温度を変化させても色は変化しない。また、フォトマスクを通して光重合した後に、温度を変えて全体を光照射することで複数の色からなるイメージを固定することも可能である。その後、リオトロピック液晶を用いる類似の方法やコレステリック液晶性の（メタ）アクリレートモノマーを光重合する方法等が報告された<sup>8,9</sup>。

## 4 コレステリック液晶性中分子

低分子コレステリック液晶に関しては、フタル酸モノコレステリルエステルが27°C付近でコレステリック液晶の干渉色である青色を保ったままガラス状態に固化することを、1971年に大阪大学のTsujiらが初めて報告した<sup>10</sup>。最近では、比較的分子量の大きなコレステリック液晶とネマチック液晶の混合物で、ガラス転移温度が室温以上に存在し安定にコレステリック液晶色を固定できるものが見いだされている<sup>11</sup>。これらの研究が対象とした化合物（または組成物）は、ガラス転移温度がコレステリック液晶の温度範囲内にあるため、徐冷した場合においてもガラス転移直前の一定の干渉色が固定され、その後の温度変化では結晶相は現れない。

我々は、二つのコレステリル基を有する比較的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ガラス板間に挟まれた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いだした。



合成した化合物1-8は再結晶後、白色粉末として得られ87-115°C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°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（図2, 3）。また、119°C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

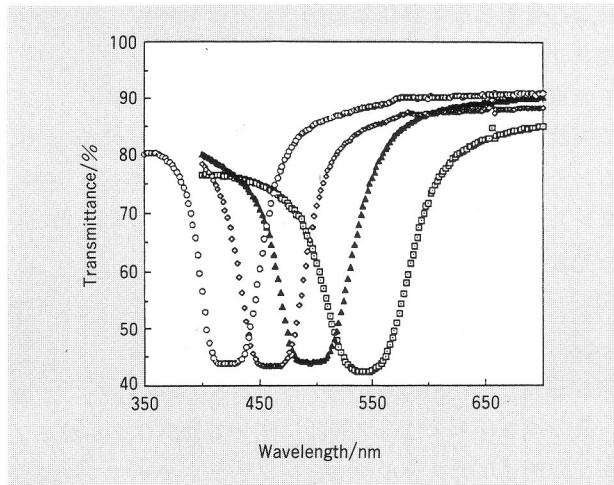


図2 急冷開始温度を変化させたときの得られる有色固体フィルム透過スペクトル。急冷開始温度は、○：115℃；◇：105℃；▲：100℃；□：95℃。透過スペクトル中の一定波長域での透過率の減少はフィルムの吸収に基づくのではなく反射によるものである。これは反射スペクトルの測定で確認した

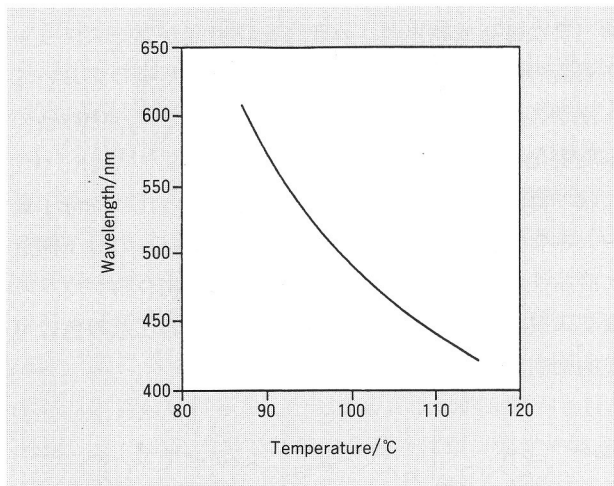


図3 急冷開始温度と固体膜における透過スペクトルのピーク波長の関係。温度はホットステージ(メトラー社製 FP-80とFP-82)により制御と測定を行なった

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

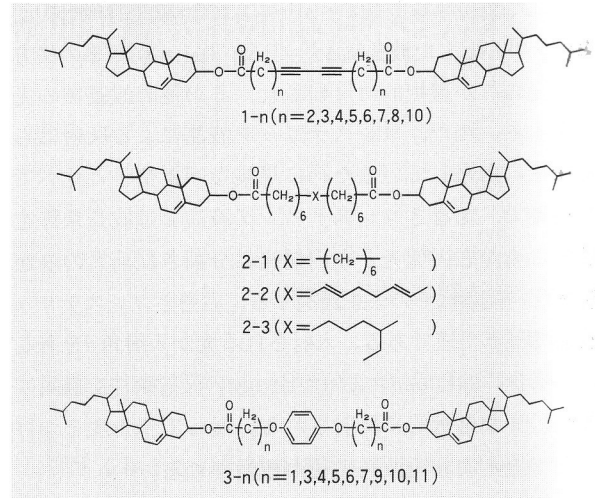


図4 種々のジコレステリルエステルの化学構造

ラス転移温度は約80℃であること、本化合物が結晶状態で二種類の多形を示すこと、またガラス状態からの昇温過程で結晶へ転移する際に、多形結晶の量比が固定されたガラス状態の色によって変化することを見出している。

この化合物は、ガラス転移温度が結晶状態の温度範囲にあるにも関わらず、液晶状態から急冷して得たガラス状態が安定で、ガラス転移温度が非常に高いことに特徴を有する。液晶性化合物の分子構造とガラス状態の安定性およびガラス化の安易さの相関を調べるために、コレステリル部の数、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<sup>12,13)</sup>、(1)安定性へのメチレン鎖の偶奇効果が見られること、(2)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、(3)本研究のような比較的温和な冷却過程でガラス状態を得るためには1000程度以上の分子量(中分子性)があること等がわかってきている(図4)。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。

## 5 コレステリック液晶性中分子による熱記録

本特性を利用するとサーマルヘッド(冷却ヘッド)を

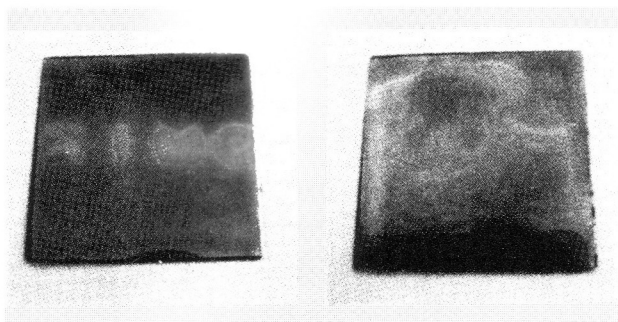


図5 コレステリック固体に記録されたアルファベットの文字と犬の画像の写真(実際の試料の画像部と背景の色はそれぞれ緑と青)

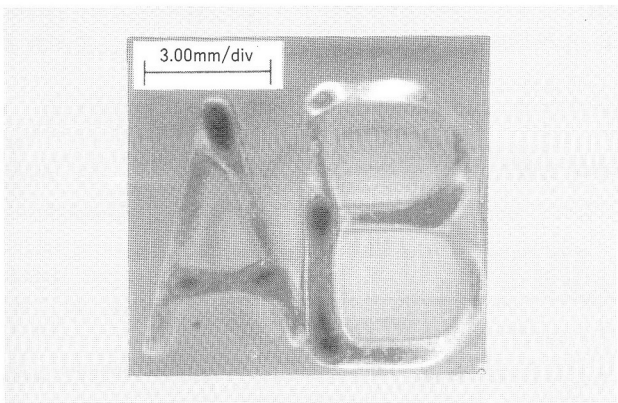


図6 コレステリック固体膜上に記録されたアルファベットの文字の写真.写真は反射モードの光学顕微鏡を用いて室温で撮影.ガラス板のサイズおよび厚さは18×18mmおよび0.13mm.コレステリック固体膜の厚さは10–20 $\mu$ m.2枚のガラス板間に挟まれた青色に固定されたコレステリック固体膜にCO<sub>2</sub>レーザーを画像状に照射して加熱した.加熱された部分は赤色に固定された

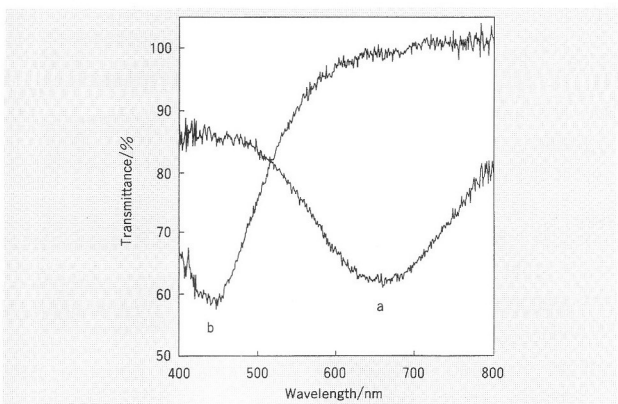
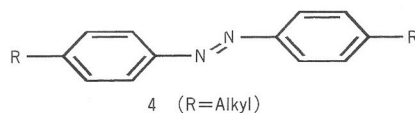


図7 図6におけるコレステリック固体の赤い画像部(a)と青い背景部(b)の透過スペクトル

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。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(図5)<sup>1,14)</sup>。得られたイメージは119℃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。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500–1000 $\mu$ m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(図6, 7)<sup>15)</sup>。

## 6 コレステリック液晶性中分子による光記録

より低出力の光源による高精細な画像記録を目指す場合にはフォトンモードでの光記録が望ましい。1-8にアゾベンゼン誘導体4を1または2 wt%添加した混合物を2枚のガラス板間で溶融後液晶温度に保ち、厚さ約10 $\mu$ mの薄膜を作成した。その試料に紫外線を照射したところ4が部分的にtrans体からcis体へと変化し、それに伴ってコレステリック反射バンドが連続的に短波長シフトした。その状態から0℃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(図8)。固化後は、4の光または熱的な異性化反応に対してコレステリック反射バンドは全く影響を受けなかった(図9)。



さらに、130°Cまで昇温することで4の構造と液晶の分子配列が初期化された<sup>16)</sup>。すでに、Sackmannはアゾベンゼンと低分子コレステリック液晶の混合物を用いて、コレステリック反射バンドの光可逆的なコントロールについて報告しているが<sup>17)</sup>、今回、中分子液晶を用いることで可逆性を残したまま光情報を一時的に固定することが可能となった。

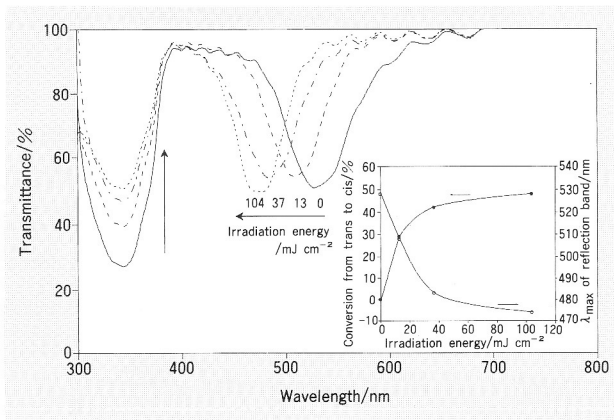


図8 1-8と4の混合物(99:1重量比)を液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜(厚さ10μm)の透過スペクトル。4種類の固体膜は、90°Cで366nm光を異なる光量照射した後、氷水に浸漬して得た。照射光量に対して4のtrans体からcis体への異性化の割合と反射バンドのピーク波長をプロットした図を右下に示した

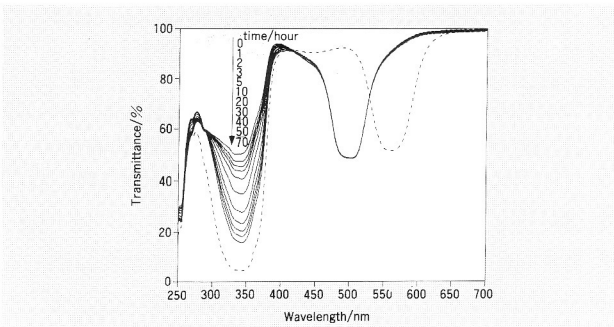


図9 紫外線照射なしで液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜の透過スペクトルと紫外線照射後に液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜の透過スペクトルの室温保存下での変化。固体膜はいずれも1-8と4の混合物を用いて88°Cから急冷して作成

## 7 おわりに

今回は、コレステリック中分子から得られる安定なガラス状態、およびそれを利用した新しい画像記録について紹介した。本材料は、現在ロイコ色素/長鎖アルキル顕色剤タイプや高分子/長鎖カルボン酸分散タイプで実現されている単色型のリライト記録をフルカラー化でき、リライトカード、リライトラベル、ICカード表面の可視表示、さらにはリライトペーパーへの応用が考えられている。中分子液晶という分野は未だ研究例が少なく、言葉さえまだ認知されていない状態である。今後、基礎、応用の両面で研究が進み、中分子ならではの性質が数多く明らかになることを期待したい。

## 参考文献

- 1) N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, 9 (14), 1102 (1997).
- 2) E. T. Samulski, A. V. Tobolsky, *Nature*, 216, 997 (1967).
- 3) T. Tachibana, E. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (8), 2583 (1973).
- 4) H. Finkelmann, J. Koldehoff, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (12) 935 (1978).
- 5) S.-L. Tseng, G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules*, 15, 1262 (1982).
- 6) J. Watanabe, T. Nagase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 164, 135 (1988).
- 7) T. Tsutsui, T. Tanaka, *Polymer*, 21, 1351 (1980).
- 8) P. J. Shannon, *Macromolecules*, 17, 1873 (1984).
- 9) M. Muller, R. Zentel, H. Keller, *Adv. Mater.*, 9 (2), 159 (1997).
- 10) K. Tsuji, M. Sorai, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1452 (1971).
- 11) H. Shi, S. H. Chen, *Liq. Crystals*, 19 (6), 849 (1995).
- 12) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, 9 (10), 2381 (1999).
- 13) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida, *Liq. Cryst.*, 26 (11), 1687 (1999).
- 14) 記録された実際のカラーイメージについては、文献1もしくはNature, 391, 745 (1998)を参照のこと。
- 15) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda, *J. J. Appl. Phys.*, 37 (11), 6113 (1998).
- 16) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, 12 (2), 94 (2000).
- 17) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7088 (1971).

■Liquid crystals reversibly fixing full-color information—Realization of re-writable paper using a new type of cholesteric liquid crystals—

■Nobuyuki Tamaoki

■Senior Scientist, National Institute of Materials and Chemical Research, Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry



タマオキ ノブユキ

所属：通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所 高分子化学部

連絡先：〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

Tel.0298 (54) 6312 Fax.0298 (54) 6232

E-mail : tamaoki@nimc.go.jp

経歴：1992年 千葉大学大学院自然科学研究科 数理物質科学専攻 博士課程修了。同年 工業技術院 繊維高分子材料研究所入所。1993年 組織改編に伴う研究所の名称変更により工業技術院 物質工学工業技術研究所。1994年 同主任研究官。この間、1995～1996年 米国スクリプス研究所で客員研究員。フォトクロミック化合物、液晶性物質、非線形光学材料等の光機能性物質の合成、物性測定および新構造高分子の合成に従事。

光情報満載のオプトロニクスホームページです

<http://www.optronics.co.jp/>

オプトロニクスホームページでは

光のライブラリー

月刊オプトロニクスもご覧いただけます（ただし公開記事はご執筆者の同意が得られたものに限ります。月号単位で毎月更新）。この他書籍割引キャンペーンや刊行書籍のご案内などの情報が盛りだくさん

オプトロニクス掲示板

光関連企業のホットな情報

光関連製品案内

月刊オプトロニクスをはじめ光製品総合データブックなどの資料請求が簡単にできます。しかもプレゼント付！

光のイベント&Meeting

光関連の学会、シンポジウム、セミナー、展示会などの情報

光のプロダクト情報

バイヤーズガイドオンライン

Others

外国メーカー/国内販売代理店、掲載誌PHOTONICS SPECTRAの紹介

光のインターネット・リンク

内外の光関連機関へのリンク集

など、光関連の最新情報を発信しています。

※「オプトロニクス掲示板」では光関連企業のホットな情報（社名変更、事務所移転、新製品ニュースなど）を募集しています。詳しくは上記アドレスまで。