

リライタブル記録材料

高橋 敦*・玉置信之**

1. はじめに

われわれの生活環境が目まぐるしく変化する中で、環境に対する意識がとて高くなってきており、環境に優しい材料やシステムに対する社会的なニーズが大きくなってきている。リライタブル記録材料は、表示・非表示を繰り返し行うことができる表示材料として、これからの時代に適合した材料だということができるであろう。

リライタブル記録材料とは、エネルギー（熱、光、電界など）を与えて可視化情報を記録した後に、エネルギーを加え続けなくてもその情報を保持することができ、再びエネルギーを加えると記録が消去され、情報の記録、保持、消去の繰り返しが可能なるものである¹⁾。このような特徴を兼ね備えていることから、記録媒体の再利用が可能となり、省エネルギーの観点からも大いに利用されていくと思われる。

情報化社会の発展と共に、情報の表示手段のひとつとして、ディスプレイと紙の両方のメリットを併せもったようなデジタルペーパーの実現に大きな期待が寄せられている。また、その実現のために多くの表示技術が研究されている²⁾。リライタブル記録材料については、そういった用途に向けての開発も進められている。

すでに実用化されている用途としては、各種カード上の表示材料がある。この材料には、書き換え不可能な材料も使われているが、ポイントカード等へはリライタブル記録材料が使われ、視認性の良さからロイコ系の染料を使用したタイプが多くなってきている³⁾。

本稿では、リライタブル記録材料について、材料の観点から、高分子/低分子系、ロイコ染料系と液晶系の三つの系について概説し、最後にわれわれが研究している中分子液晶（分子量 1000 程度の液晶性化合物）について紹介する。

2. 高分子/低分子系^{4)~6)}

この系は透明白濁タイプといわれているもので、熱による相変化による透過率の変化を利用して記録をおこなっている。サーマルリライタブル記録材料としては、最初に実用化されたものである。記録と消去は、加熱温度を制御して可逆的な2つの状態の間の転移を利用して行う。この系の特徴は、記録、消去が冷却速度にはあまり依存していないことと記録保存性が良好なことである。

この系の材料は、高分子樹脂母材に有機低分子化合物を分散させた構成をしており、高分子の母材としては塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、低分子材料としてはベヘン酸を用いた例などが報告されている⁵⁾。白濁表示にするときは高温処理、透明表示にするときは低温処理を行う。白濁して見えるのは、高温にさらされたベヘン酸が融解した後に冷却される課程で、母材高分子のガラス転移温度以下で結晶化し、母材と結晶の間に空隙ができて光が乱反射するためである。空隙ができるのは、ベヘン酸が結晶化するときの体積収縮に、母材である樹脂が追従



〔氏名〕 たかはし あつし
〔現職〕 共同印刷株式会社 技術本部
研究開発センター
基礎研究開発グループ
〔趣味〕 旅行、ドライブ
〔経歴〕 平成元年3月 埼玉大学大学院工学
研究科応用化学専攻 修了
同年4月 共同印刷株式会社 入社



〔氏名〕 たまおき のぶゆき
〔現職〕 物質工学工業技術研究所
機能分子化学グループ
グループリーダー
〔趣味〕 野球観戦、自転車旅行
〔経歴〕 昭和57年千葉大学工学部卒
同年 東洋紡績(株)総合研究所入所
平成4年千葉大学大学院自然科学研究
科博士課程修了
同年 通産省工技院繊維高分子材料
研究所入所
平成5年組織改編に伴う研究所の
名称変更により物質工学工業技術研
究所 平成12年より現職
この間、平成7~8年米国スクリ
プス研究所博士研究員

平成13.2.1 受理

Rewritable Recording Materials

Atsushi TAKAHASHI and Nobuyuki TAMAOKI

* 共同印刷株式会社 技術本部 研究開発センター
基礎研究開発グループ

東京都文京区小石川4-14-12 (〒112-8501)

** 物質工学工業技術研究所 分子工学部 機能分子化学グループ
茨城県つくば市東1-1 (〒305-8565)

できないためである。透明表示となる低温処理では、完全に融解せずに残ったベヘン酸の結晶が核となって、ガラス転移温度以上で結晶化が進むために、母材の樹脂とベヘン酸の間には空隙ができずに収縮するので透明状態となる。

この材料は、すでに各種ポイントカードや、会員証などに利用されている。

3. ロイコ染料系

ロイコ染料を使ったリライタブル記録材料は、ロイコ染料のラクトン環の開閉にともなう発色・消色を利用している。ロイコ染料は図-1に示すように酸雰囲気ではラクトン環の開裂により発色し、アルカリ雰囲気ではラクトン環が閉じて消色する。このような化学変化を利用するタイプは、高分子/低分子系のような物理変化を利用したものにくらべると耐久性、安定性などで劣点はあるが、黒色、青色などの色を選択できるという特徴をもっている。

ロイコ染料系の例としては、長鎖アルキル顕減色剤との組み合わせがある¹⁾。記録と消去は、冷却速度の制御によっておこなわれている。この2成分を高温で溶融して得られる発色状態から急冷することで、常温でも発色が保たれた状態が得られる。一方、高温の発色状態から徐冷すると、消色した状態が得られる。ここで用いられている顕減色剤は、図-2のような化合物である。この顕減色剤の特徴は、炭素数8以上の長鎖アルキル基を有していることで、そのアルキル基の凝集力が発消色のカギとなっている。発色状態は、溶融した発色状態から急冷することで得られるが、これは、急冷操作によってホスホン酸がフルオラン化合物との結合を切らずに凝集し、ラメラ構造を形成して安定化している状態である。発色状態から昇温すると消色するが、これはラメラ構造が崩れてホスホン酸が単独で結晶化をおこなうためである。消色状態は、溶融した発色状態から徐冷することで作られる。徐冷するとラメラ構造が形成されず、ホスホン酸が単独で結晶化をおこなうため、フルオラン化合物の周

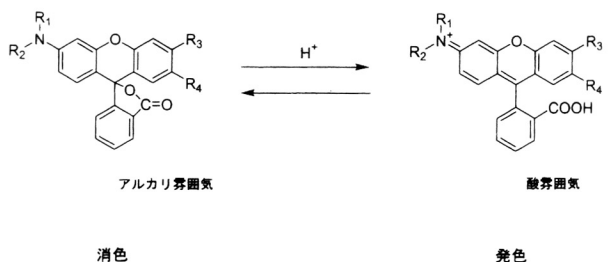


図-1 ロイコ染料の発色・消色状態

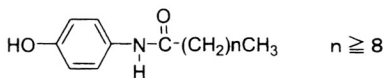
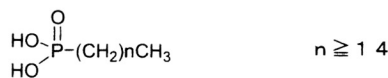


図-2 顕減色剤

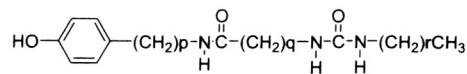
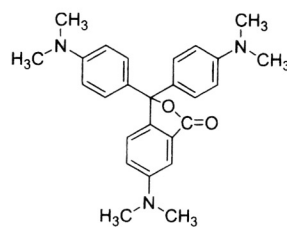
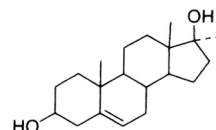


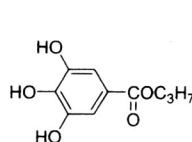
図-3 改良された顕減色剤



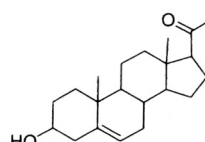
CVL



methylandrostenediol



PG



pregnenolone

図-4 3成分系の構成材料

りは酸雰囲気ではなくラクトン環が閉じるので消色状態となる。

このラメラ構造は、規則的な分子集合構造をつくって安定しているの、発色状態の保存性には有効であるが、消色速度に対しては不利になっている。また、顕色剤の酸性度が強くロイコ染料と強い結合をつくることも消色には不利であった。そこで、発色状態の熱安定性と高速な消去を両立させるために、顕減色剤の長鎖アルキル基をもつフェノール化合物に対して、顕減色剤同士の分子間凝集力を高める工夫がなされている⁷⁾。分子間の凝集力を高めるために、長鎖部分にアミド基または尿素基のような水素結合性の会合基を複数配置し、それらをメチレン鎖でつないだフェノール化合物がつくられている(図-3)。これらは、早い消色速度をもち、しかも熱安定性のよいものであった。

別の例としては、ロイコ染料と顕色剤と可逆剤の3成分から構成されているものがある^{8,9)}。この材料を融点以上の温度にすると無色の消色状態になり、そこから急冷すると消色状態を固定化できる。一方、消色状態を融点以下の温度で適当な時間保持した後に冷却すると発色状態を固定化できる。具体的な成分としては図-4に示したのものがある。色素としてクリスタルバイオレットラクトン (CVL)、顕色剤として没食子酸プロピル (PG)、可逆剤にはプレグネロンとメチルアンドロステジオールが用いられている。ここでいう可逆剤とは、消色状態の固定化(保存)機能と、加熱時の染料と顕色剤との会合促進機能をもった材料のことである。

ロイコ染料、顕色剤、高分子(ポリ-ε-カプロラクトン)、長鎖アミドの4成分で構成されるモデルも報告されている¹⁰⁾。着色状態は、全成分が溶融している状態から急冷操作で得られ

る。融点よりも低い温度で処理すると消色状態が得られる。この現象は、顕色剤の拡散を制御する役割をしているポリマーが存在するときだけに見られるものである。

いままでのロイコ系の材料では、単色による表示しかできなかったが、2色表示が可能な方法も開発されている¹¹⁾。この系は、性質の違う2種類の顕色剤を使った2層構造になっており、加える熱エネルギーの差で、青または赤の表示に成功している。

4. 液晶系

リライタブル記録材料として液晶を利用している材料には、①高分子分散液晶と2色性色素の組み合わせ、②高分子液晶と非メソゲン成分を共重合したもの、③コレステリック液晶を利用したもの、の3種類がある。一つ目は、メモリー性を持つスメクチックA相(SmA)をとる高分子分散液晶と2色性色素の組み合わせである¹²⁾。この材料の記録原理は、液晶の配向変化という物理変化を利用している。樹脂中に液晶ドロップレットが分散している状態となっており、その液晶に2色性色素が溶解している。液晶の配向を変化させると、色素の配向も変化して着色と無色の状態をつくり出すことができる(図-5)。ここで用いられているスメクチックA液晶は、外部からエネルギーが加えられなければ配向状態が変わらないので、エネルギーを加え続けなくても、表示、非表示のそれぞれの状態を保持することが可能である。配向の切り替えには、着色状態にするときは熱エネルギーを使い、着色状態の消去には電界を利用している。

二つ目は、高分子液晶に非メソゲン成分を共重合した材料を使って、透明白濁タイプのリライタブル記録材料としたものである^{13,14)}。液晶相では、メソゲンの集合体からなる光学異方性のあるドメインが集まり、界面の屈折率の差などが生じることによって光の散乱が起これ、白濁する。液晶相から冷却すると、白濁が保持される。一方、それより高温の等方相では、高分子液晶は透明である。この等方相からガラス転移点以下に急冷すると透明なガラス状態になる。このように、液晶相、等方相からの冷却により、白濁、透明の切り替えができることを利用して、記録をしている。この材料をフィルム基板上にコーティングしたメディアは、数百回以上繰り返して書き替えることが可能である¹⁴⁾。

三つ目のコレステリック液晶は、液晶物質のらせんピッチに由来した選択反射色を示すので、カラー化が可能であり、電界によって変化させた配向状態を無電源で保持することができる。そうしたコレステリック液晶を用いて、有機感光体による

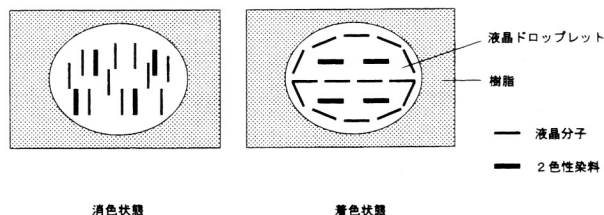


図-5 高分子分散液晶と2色性染料の発色・消色状態

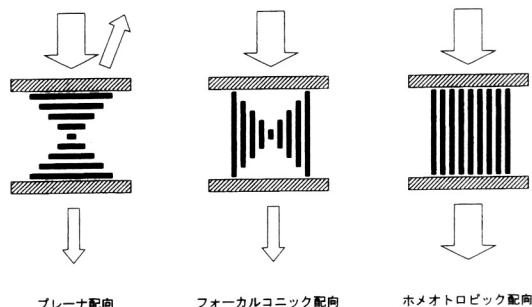


図-6 コレステリック液晶の配向

光書き込みを行う電子ペーパーがつくられている¹⁵⁾。コレステリック液晶は、基板等の基材の間に挟んだときは、基材面と平衡状態で配向するプレーナ配向となり、このときにらせんピッチに由来した反射光を示す(図-6)。この状態に弱い電界を加えらるとらせんの向きが変わってフォーカルコンニク配向となり、光を透過する状態となる。さらに強い電荷を加えるとホメオトロピック配向となって、さらに透明度が増す。この状態から電界を解除するとプレーナ配向となる。このように電界を制御することで、表示の切り替えが可能である。

5. 中分子液晶

われわれは、近年、比較的分子量が大きな(分子量1000程度以上)単一分子量の液晶性化合物の中に、低分子液晶と高分子液晶に見られる両方の特徴を示すコレステリック液晶を見いだした。これらは、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)であり、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基板に挟まれた薄膜固体状態で、任意の反射色を温度に対して可逆的に固定化できることを発見した。これらの化合物は、加熱すると液晶状態となってコレステリック液晶に特有の干涉色を示し、その色は温度変化や添加した物質の構造変化に対して、十分に早く応答して変化する。液晶状態から急冷して得られるガラス状固体は、らせん状の分子配列を保持したままであり、その固体状態は室温で十分に安定で、3年以上も干涉色に変化しない性質をもつものである。固定化したものは、融点以上に加熱することで液晶状態にもどり、繰り返し固定化が可能である。われわれは、この特徴をリライタブル記録材料へ応用できると考えている¹⁶⁾。

コレステリック液晶性化合物は、らせん状の周期構造をとり、その分子配列にもとづく干涉色を示すのが特徴である。そのらせん周期は、温度によってそのピッチが変動するので、それにもなって反射色が変化して見える。その変化を図-7に示す。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 は屈折率の異方性)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、単純な薄膜干渉とくらべてより複

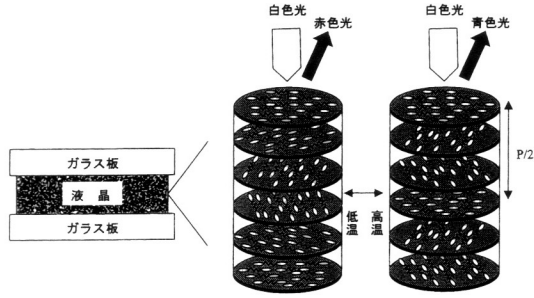


図-7 コレステリック液晶相と分子配列と光学特性

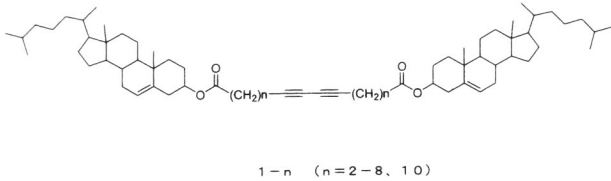


図-8 中分子コレステリック液晶の構造

雑である。波長条件を満足する光は右円偏光と左円偏光に分割され、光の進行方向に向かって光の電場ベクトルの回転と液晶分子の長軸方向が一致している場合に透過し、逆である場合には反射される。入射される光が入射角 θ 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。したがって、角度を付けて観察すると、より短波長の色が観察される。

化合物 (1-8) (図-8) は、再結晶後に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¹⁾。この温度範囲から急冷すると、コレステリック干渉色を示す状態が固定化され、得られた固体膜は室温で安定であった。固体膜の透過スペクトルを図-9 に示す。1 は 115°C、2 は 95°C、3 は

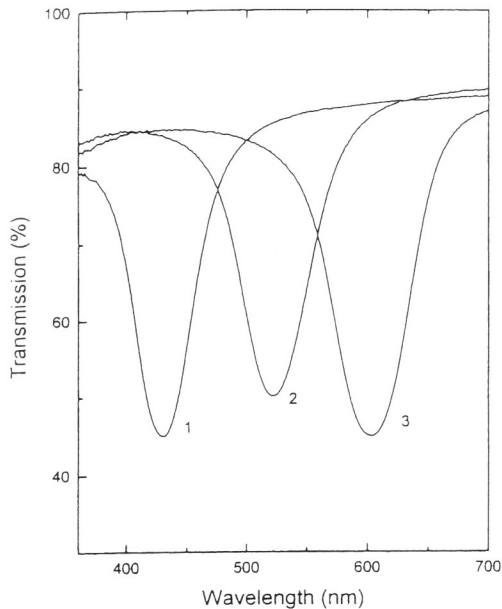


図-9 化合物 1-8 の急冷して得た固体膜の透過スペクトル (1: 青, 2: 緑, 3: 赤)

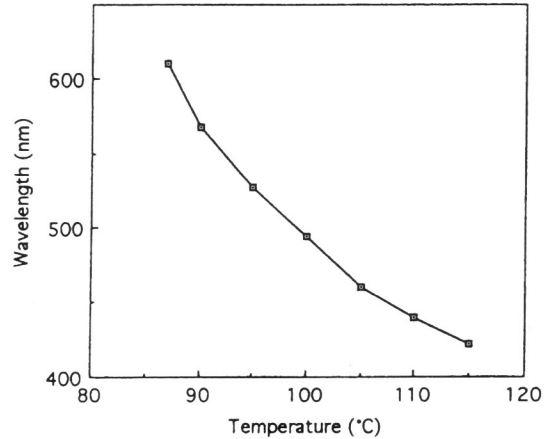


図-10 急冷開始温度と固体膜のピーク波長の関係

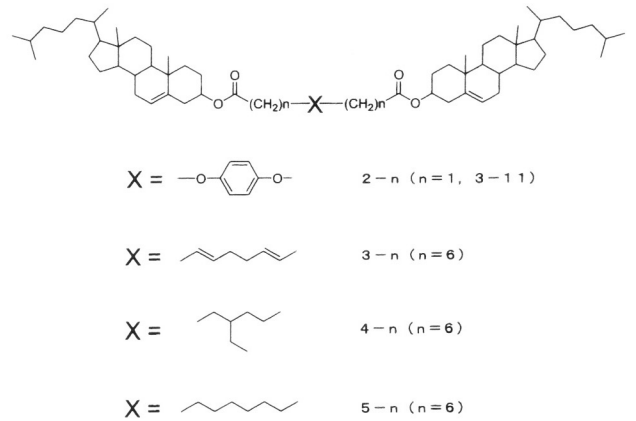
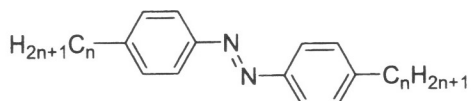


図-11 中央の連結基の構造を変化させた化合物

87°Cから急冷操作をおこなったものである。このように冷却開始温度によって固定化する色を変えることが可能であり、その変化は青から赤へ連続的に変化させることができる。冷却開始温度と固体膜のピーク波長の関係を図-10 に示す。固定化したものを 119°C以上に加熱すると干渉色は消え、異なる温度から再び急冷すると、別の反射色に固定することが可能であった。粉末 X 線構造解析、反射スペクトル、旋光分散の測定などの結果から、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持していることが判明した。熱分析の結果からは、色が固定化されたガラス状態のガラス転移温度は約 80°Cであること、ガラス状態からの昇温過程で結晶へ転移する際に、固定した色によって吸熱ピークに変化が起きていることを見いだした。すなわち、固定化されたガラス状態では異なった多形結晶が存在し、その量比が色によって変わることがわかった。

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かかわらず、液晶状態から急冷して得たガラス状態が安定であり、ガラス転移温度が非常に高いことに特徴がある。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しらべるために、コレステリル部の数、メチレン鎖長および中央の連結基の構造を変化させた化合物を合成した (図-11)。ガラス状態の



$$n = 4 - 16$$

図-12 ジアルキルアゾベンゼンの構造

熱物性を調べた結果、安定性に対するメチレン鎖の偶奇効果が見られること、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などがわかってきた。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はたしていることが示唆された^{17,18)}。

化合物 1 は昇温過程では液晶相をとらないモノトロピック性を示したが、連結部をフェニレンジオキッドに変えた 2 は、昇温過程でも液晶相をとるエナンチオトロピック性を示した¹⁹⁾。したがって、2 の反射色を固定化したものを再加熱して液晶状態とする場合は、等方相まで昇温する必要がない。また、液晶温度範囲を 1 とくらべると、2 はより高温域で液晶相が出現するのがわかった。

中分子コレステリック液晶の熱特性を利用すると、サーマル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が可能である。サーマルヘッドを用いる方法では、まず薄いガラス板の間に挟んだ 1-8 を加熱して溶融させ、その後、温度を調節して任意の反射色の状態にする。そこに、別の温度に設定したパターン状のサーマルもしくは冷却ヘッドをガラス板上に乗せることで、温度差によって色の違

う部分を形成し、直ちに 0°C へ急冷した。サーマルヘッドを用いると背景より浅いイメージ（たとえば、赤い背景の上に青いイメージ）が、冷却ヘッドを用いると、背景より深色のイメージ（たとえば、青い背景に緑のイメージ）が記録できた^{16,20)}。得られたイメージは、119°C 以上に加熱すると消去され、その後、別のイメージが記録できた。このサイクルは、何度も繰り返しが可能であった。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、自然冷却でも周囲の早い熱の拡散で、急冷操作と同じ効果が期待できる。これまで二酸化炭素レーザーを用いることで、熱吸収層がなしでも、点や線の記録ができていた²¹⁾。

コレステリック液晶状態のらせんピッチを変化させる方法は、温度変化によるものだけでなく、添加物の光反応によっても可能である。われわれは、光反応により可逆的な構造変化を示すジアルキルアゾベンゼンを添加することによる、ピッチの制御を試みた²²⁾。

アゾベンゼン誘導体は、光照射により cis-trans 異性化反応をおこす。このジアルキルアゾベンゼン（図-12）は、1-8 に良好な相容性を持ち、かつ液晶が等方相を示す温度である 120°C 以上で十分に早い熱異性化速度を示す。1-8 に 1~2 wt % のアゾベンゼンを添加した混合物を石英板に挟み、120°C 以上に昇温してから 90°C へ冷却して、コレステリック反射色を示す厚さ約 10 μm の薄膜を得た。この液晶温度で 366 nm の紫外線を照射した。紫外線照射中、薄膜の色は赤から緑を經由して、青へと変化した。照射直後に試料を急冷すると、急冷直前の色を保持した固体膜が得られた。固定化される色は、紫外線の照射エネルギーに依存して変化した。図-13 に照射エネルギーを変化させてつくった固体膜の透過スペクトルを示す。可

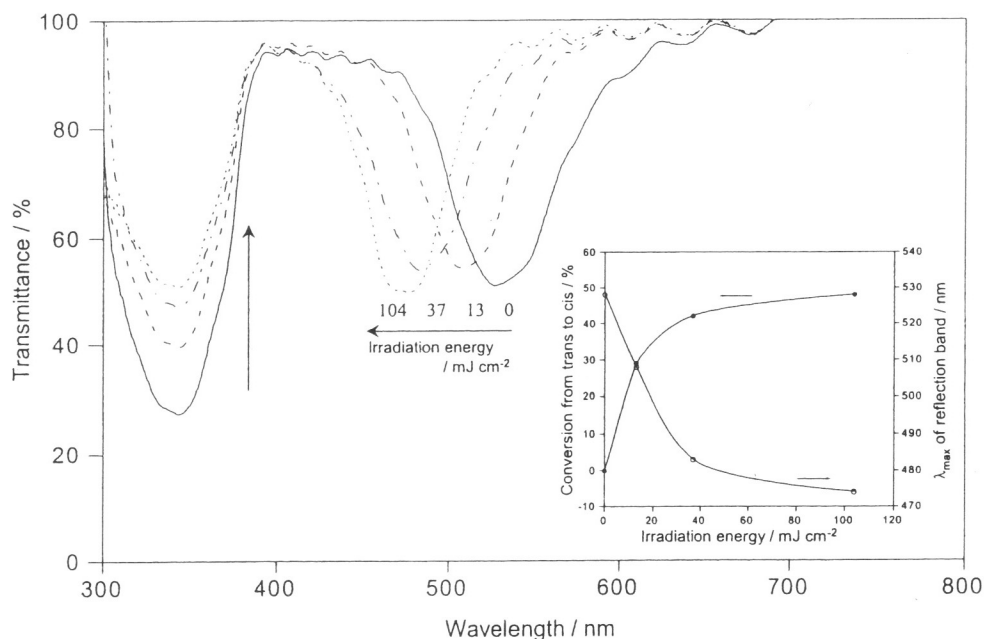


図-13 1-8 とアゾベンゼン混合体の固体膜の透過スペクトル。アゾベンゼンの異性化の割合と反射バンドのピーク波長をプロットした図を右下に示す。

視域領域において透過率50%のバンドが、分子のらせん状配列にもとづく反射バンドである。紫外域に見られるもう一つのバンドは、添加したtransアゾベンゼンの吸収バンドである。図-13の右下は、344nmにおける吸光度から見積もったアゾベンゼンのcis体比と反射バンドのピーク波長を照射エネルギーに対してプロットしたものである。得られた固体膜の反射バンドのピーク波長は、アゾベンゼンのcis体の割合が増大するにつれて短波長にシフトしている。さらに、アゾベンゼンの添加量、アルキル基の長さを変えることは、波長がシフトすることに対して大きな影響を与えることがわかった²³⁾。

アゾベンゼンを添加した混合物の固体膜を室温に保ち、透過スペクトルを観察したところ、固定化してから約70時間経過すると、アゾベンゼンがcis体からtrans体へ異性化していることがわかった。しかし、コレステリック構造に起因している500nm付近の反射バンドは、まったく変化していなかった。さらに、固体膜の色は室温においては、アゾベンゼン誘導体の異性化反応を誘起する紫外線(366nm)や可視光(>420nm)の照射に対しても、まったく影響を受けなかった。また、1wt%のアゾベンゼンを含む固体膜の反射色は、室温で少なくとも1年は安定であった。しかし、いったん120°C以上に加熱すると固定化したコレステリック構造は解け、繰り返し紫外線照射による反射バンドの制御と固定化が可能であった。

マスクを介して紫外線を照射して、その状態から急冷すると、パターン化された記録ができ、25 μ m程度の線幅が得られている。以上のことから、アゾベンゼンとの混合物の特性は、光モードでの可逆的なフルカラー画像記録を可能にすると考えている。

6. おわりに

リライタブル記録材料は、ポイントカードなどの表示材料としてわれわれの生活に浸透しつつあり、これから普及するといわれているICカードの表示用としても使われようとしている。また、電子ペーパーなどの新しいアプリケーションの開発も数多くおこなわれている。これからも新しい情報技術が開発されるに連れ、情報を可視化する新しい技術開発がさらに重要になってくるであろう。リライタブル記録材料に対する期待は、今

後さらに大きくなると思われる。

文 献

- 1) 堀田吉彦：電子写真学会誌, **35**[3], 148 (1996).
- 2) 面谷 信：日本画像学会誌, **28**[2], 115 (1999).
- 3) 中神 茂：印刷雑誌, **83**[12], 3 (2000).
- 4) 堀田吉彦：フォトポリマー懇話会, 1999, II-1.
- 5) Y. Hotta, T. Yamaoka, K. Morohoshi, T. Amano, K. Tsutsui: *Chem. Mater.* **7**, 1793 (1995).
- 6) 東 博史：工業材料, **48**[2], 61 (2000).
- 7) 鳥居昌史, 古屋浩美：Japan Hardcopy '99, p. 28 (1999).
- 8) K. Naito: *Appl. Phys. Lett.* **67**[2], 211 (1995).
- 9) 高山 暁, 西沢秀之, 内藤勝之：電子写真学会誌, **35**[3], 155 (1996).
- 10) 松井宏樹, 兵藤清岳, 田坂 茂, 稲垣訓宏：色材, **69**[3], 144 (1996).
- 11) 丸山 淳：2000年度印刷・情報記録・表示研究会講座予稿集, 高分子学会 (2001).
- 12) 齊藤 律：OPTRONICS, **4**, 137 (2000).
- 13) V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Platé, S. A. Ivanov, V. Yu. Vetrov, I. A. Yakovlev: *Polymer Commun.*, **24**, 364 (1983).
- 14) “高分子液晶材料およびリライタブル記録メディア”, 富士ゼロックス株式会社インターネットホームページ.
- 15) 有澤 宏, 小林英夫, 小清水 実, 柿沼武夫, 原田陽雄, 丸山耕司, 馬場和夫：Japan Hardcopy 2000, p. 89 (2000).
- 16) N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda: *Adv. Mater.*, **9**[14], 102 (1997).
- 17) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda: *J. Mater. Chem.*, **9**[10], 2381 (1999).
- 18) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida: *Liq. Cryst.*, **26**[11], 1687 (1999).
- 19) A. Takahashi, N. Tamaoki, H. Matsuda: submitted.
- 20) P. Palffy-Muhoray: *Nature*, **391**, 745 (1998).
- 21) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda: *J. J. Appl. Phys.*, **37**[11], 6113 (1998).
- 22) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda: *Adv. Mater.*, **12**[2], 94 (2000).
- 23) M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, N. Tamaoki: *J. Mater. Chem.*, **11**[4], 1003 (2001).