

「コレステリック液晶のガラス状態と書き換えカラー記録への応用」

玉置 信之

(産業技術総合研究所 物質プロセス研究部門)

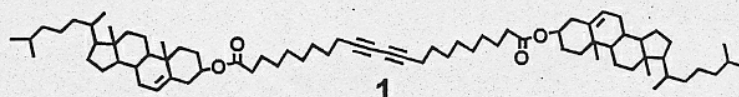
1. はじめに

コレステリック液晶が示す干渉色は液晶の発見以来多くの人々を魅了し、その結果、その分子配列や色の温度、電場、不純物依存性等が詳細に研究された。また、その特性を利用したディスプレイやセンサーが提案されている。一方で、液晶分子の高分子量化により干渉色が固定される現象も古くから研究されている。液晶構造を固定し、その特異的で大きな光学特性(旋光性や光の選択反射)を記録材料や受動光学素子(光学位相板や光学フィルター)へ活用しようという応用が考えられている。われわれは、分子量が1000程度以上のコレステリック液晶の分子構造と液晶性を研究する中で、コレステリック液晶の干渉色が固体状態で任意の色に可逆的かつ安定に固定される化合物を見いだした^{1,2)}。本化合物は低分子と高分子の間にある分子量を反映して液晶状態での高い流動性とガラス状固体での分子配列の高い安定性を兼ね備えている。この新たに見いだされたコレステリック液晶の特性を利用することで今まで実現しなかった書き換え可能フルカラー記録が可能になる。

2. コレステリック液晶色の固定

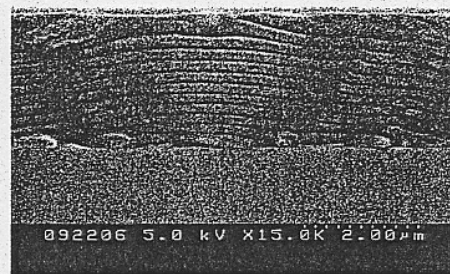
コレステリック液晶は、分子の自発的ならせん状の配列のためらせん周期に依存した波長の光を選択的に反射する(干渉色)。通常のコレステリック液晶状態は流動性があるため、干渉色は温度、電場、圧力等の外部環境の変化やガス状不純物の混入により変化する。このコレステリック液晶の干渉色が、固体状態として固定される現象は主に高分子コレステリック液晶で見いだされている。高分子量化や架橋構造により流動性が失われると同時に分子運動の自由度が制限され、らせん状の分子配列が固定される。

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Tsujiらが初めて報告した。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。



われわれは、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。化合物1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。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とで別の干渉色を固定することも可能であった。同様の干渉色を有する固体膜は、室温下、1の溶液からのスピコートによっても得られた³⁾。粉末X線構造解析、反射スペクトル、旋光分散の測定、断面のSEM像(図)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。さらにガラス状態からの昇温過程での熱分析の結果より、ガラス転移温度は約80°Cであるこ

とがわかっている。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。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、(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等がわかってきている。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^{4,5,6)}。



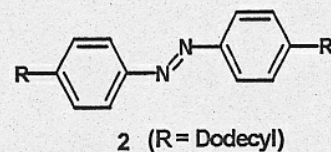
図

3. 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。前者の方法では、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熔融し、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°C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、冷却ヘッドを用いる方法では背景より深色のイメージが記録できた²⁾。得られたイメージは119°C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、点や線や500-1000 μm幅のアルファベットの文字を書き込むことに成功している⁷⁾。

4. コレステリック液晶性中分子による光記録

1にアゾベンゼン誘導体2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、厚さ約10 μmの薄膜を作成した。その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、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°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。固化後は、2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。さらに、130°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⁸⁾。また、アゾベンゼンの効果はアルキル鎖長に大きく依存した⁹⁾。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制御について報告しているが、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。



5. 引用文献

- 1) N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **13**(15), 1121 (2001) (Review article).
- 2) N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **9** (14), 1102 (1997).
- 3) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **39**(3), 429 (2000).
- 4) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, **9**(10), 2381 (1999).
- 5) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida, *Liq. Cryst.*, **26**(11), 1687 (1999).
- 6) N. Tamaoki, H. Matsuda, A. Takahashi, *Liq. Cryst.*, in press.
- 7) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda, *J. J. Appl. Phys.*, **37**(11), 6113 (1998).
- 8) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **12**(2), 94 (2000).
- 9) M. Moriyama, N. Tamaoki, S. Song, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, **11**(4), 1003 (2001).