光応答性高分子液晶

池田 富樹

Tomiki Ikeda, 東京工業大学資源化学研究所

1. はじめに

現在、光はいろいろな分野で使われており、例えば光通信は完全に実用化され、次世代コンピュータとして「光コンピュータ」が考えられている。高度情報化社会である現代社会において、情報の果たす役割は大きく根幹産業の一つとなりつつある。膨大な量の情報が行き交うなか、その伝達・貯蔵媒体である記録材料の比重は極めて大きい。現在の記録媒体の主流は磁気記録材料で、その記録密度を上げる努力がなされてきたが、限界に近いと言わざるを得ない。光記録材料は磁気記録材料と比較して情報処理速度・容量の点で潜在的に優れているのは周知である。

高分子材料はさまざまな分野で広く使われ、今や高分子を抜きにした社会は想像できないほど普及している。しかし、既存の高分子材料は、使われ方としては受動的であり、安価で軽量かつ加工性に優れた構造材料としてのみ使われている。高分子材料の究極はやはり高分子自身が高度な機能を発現する材料であろうし、機能としては社会的要請が大きいものを選ぶべきである。高度情報化社会を考慮すれば、高速・大容量記録素子の開発は次世代科学技術の基盤として不可欠であろう。

本稿ではこのような背景のもと、高分子液晶の光機能性について、光記録材料を中心に概説する。高分子液晶はまさにその字のごとく、液晶性と高分子性を兼ね備えたものであり、液晶のもつ配向性、高分子に由来する諸性質〔例えば、ガラス転移点 (T_g)〕を同時に発現できる高分子であり、光と組み合わせることにより非常に特異的な機能を付与することができると期待されている。

2. 高分子液晶とフォトンクス

生体と光の関わりでも明らかなように、光は情報媒

体として非常に優れている。ちなみに、人間においては情報の実に 90% 以上を視覚を通して得ていることが明らかにされている。光には、エネルギー（波長すなわち色）、偏光性、同位相性などいろいろな性質があって、このような独立した性質を組み合わせることによって多重記録など他の手段では行い得ないことを達成することが可能となる。

光機能材料は、光と物質の相互作用を基礎にして考えねばならない。光と物質の相互作用には 2 つの側面がある。1 つは光で物質を変えろという作用で、物質（分子）が光子を吸収してそのエネルギーで反応する光化学反応は、この作用の中の典型的な例といえる。第 2 の作用は物質による光の性質の変化である。昔から知られている変化は、光学的異方性をもつ物質に光が入射した場合の偏光面の変化である。例えば、光（偏光）が結晶に入射すると、結晶光学軸と平行な方向の屈折率と垂直な方向の屈折率が異なるため複屈折性を生じ、直交ニコル下でも光は透過する。初期の光材料は、第 1 の作用のみで機能させることを意図したものが多いが、近年では第 2 の作用に注目した光材料が注目を浴びている。例えば、非線形光学材料であり、第 2 高調波発生（SHG）、第 3 高調波発生（THG）など、まさに光が物質と積極的に相互作用した結果、光の性質が変えられたものである。この光と物質の 2 つの相互作用をうまく組み込んだ光材料が高機能光材料と言えるだろう。さらに、最近の光関連技

池田富樹 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町 4259) 助手、工博

1973 年京大工学部高分子化学科卒、1978 年大学院博士課程修了。1978 年英国リバプール大博士研究員、1981 年東工大資源研技官、1986 年助手。専門は分子集合系（特に高分子）光化学。現在は高分子液晶の光機能性。＜趣味＞旅行、音楽（カラオケも含む）

図 1 高分子液晶を用いたヒートモード記録の原理¹⁾

術における長足の進歩は、レーザー技術の急速な進歩に負うところが大きい。アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザーなどのガスレーザー、YAG レーザーなどの固体レーザーの、操作性が良好で信頼性の高い機種が安価で入手できるようになり光関連技術は急速に発展した。レーザーの優れた点は、高出力、単色性、干渉性、指向性などであり、最近では小型軽量で消費電力の小さい半導体レーザーが広く用いられている。

高分子液晶と光の相互作用を考えた場合、第1、第2両方の作用が当然考えられる。クロモフォア（光吸収基）をもった高分子液晶では光の吸収に伴って第1の作用は起こる。フェニルベンゾエートなどのエステル系メソゲンやシアノビフェニル系メソゲンでは大部分が 300 nm 以下の短波長領域の光のみを吸収するが、ナフタレンなどの芳香環を分子中に導入することによって、吸収波長を長波長側にシフトさせることができる。高分子液晶ではより長波長側に吸収を有する光機能基を共重合によって導入することもできる。共重合体にすればメソゲン部は光を吸収せず、特定の光機能基のみを励起することが可能となる。もちろん、高分子液晶にクロモフォア分子を物理的に分散させてもそのクロモフォアのみを選択励起できるが、物理分散系と共重合系ではクロモフォアの分散状態が異なることに留意しなければならない。すなわち、分散系ではクロモフォアと高分子液晶分子の親和性によって相分離したりクロモフォア分子がある特定の部位のみに存在したりする可能性が高いが、共重合体においては分子分散に近い混合状態となる。高分子液晶中のクロモフォアの分散状態によって、光機能性が大きく影響を受けることは当然である。

3. 光機能性高分子液晶

高分子液晶の光機能性についての研究の歴史はまだ浅く、未だ実用化には至っていない。本節ではいろいろな研究例について述べる。

3-1. 光記録材料

光記録方式には、大別してヒートモード記録とフォトンモード記録の二つがある。ヒートモード記録では熱の拡散によって解像度は低下するが、明確な閾値をもつため読み出しに伴う記録の破壊は起こりにくい。すなわち、いったん閾値以上の出力のレーザー光を熱源として用いて相変換モードで書き込めば、閾値を越えない低出力レーザー光で何回読み出しても記録は損傷を被ることはなく、記録安定性は極めてよい。一方、フォトンモード記録には、優れた解像度と多重記録が原理的に可能であるという大きな利点がある。しかしながら、例えば、典型的なフォトンモード記録であるフォトクロミズムを利用した光記録では、書き込み光、読み出し光とも光化学反応を起こす波長の光を用いるため、繰り返し読み出しているうちに記録が破壊されるという大きな欠点がある。光化学反応には閾値が存在しないため、いかなる微弱光を用いても原理的には時間さえかければ光化学反応を起こし得るからである。閾値をもつフォトンモード記録が理想である。

3-1-1. ヒートモード光記録材料

前にも述べたようにレーザー技術の発展はその質、速度とも驚異的であるが、光記録材料の書き込み、読み出し光も当然レーザー光を使う方式が一般的である。小型で高出力のレーザーが利用できることから、レーザーを熱源として用いる記録方式が生まれた。ヒートモード方式は最初、ソ連の Shibaev らによって高分子液晶に応用された²⁾。彼らの原理を図1に示す。まず最初に電場によってシアノビフェニル系メソゲンを基板に垂直方向に配向させておき（ホメオトロピック配向という）レーザー光を照射すると、露光部はレーザー光の熱により温度が上昇して相転移温度（ T_c ）以上になり等方相（I相）になる。次にレーザー光を遮断すると、露光部の温度は急激に下がって液晶相になるが、照射前のようなホメオトロピック配向は取り得ず、いろいろな方向に配向したドメインがた

図 2 ホログラフィー記録に用いられた高分子液晶⁵⁾

くさん生成するので可視光を散乱する状態となり、透明な非露光部（ホメオトロピック配向）とのコントラストによって記録ができる。

Shibaev らの最初の報告では解像度は約 0.1 mm と低いものであったが、次いで英国の Coles らによって研究され解像度も向上した^{2),3)}。Coles らは感度を高めるために色素を高分子液晶中に分散させレーザー光の効果的な吸収を図った。

3-1-2. フォトンモード光記録材料

光化学反応を使うフォトンモード方式では原理的には光の波長程度の解像度は達成できるはずであり、記録密度の点でヒートモード方式より優れている。高分子液晶を用いたフォトンモード光記録は 1987 年ドイツの Eich と Wendorff によって最初に報告された^{4),5)}。彼らは図 2 の構造の高分子液晶を使い、アゾベンゼン分子のみを選択的に励起してトランス-シス光異性化を起こさせると、露光部のシスアゾベンゼンと非露光部のトランスアゾベンゼンでは屈折率が異なるため回折格子を生成し、それを使ってホログラフ記録ができることを示した。解像度は 0.3 μm にも達し、画像は室温で数週間も安定に保たれ、消去は加熱することによって簡単にできると報告している。

市村らはポリ-L-メチルグルタメートが形成するコレステリック液晶フィルムにスピロピランを混合し、光照射によってスピロピラン-メロシアニンの異性化を起こすと、大きな旋光度変化が観測できることを見いだした。旋光度変化は可逆的であるが繰り返し回数

とともに変化率が減少する。スピロピランの他にアゾベンゼン誘導体、フルギド誘導体をドーブしても同様な変化が観測され、不斉超分子構造に由来すると解釈されている。光記録材料の旋光度読み出しの可能性を示した最初の例であろう⁶⁾。

小野木らはアゾベンゼンを有するアモルファス高分子/低分子液晶混合物、あるいはアゾベンゼンを組み込んだポリシロキサン系の高分子液晶を用い、アゾベンゼン構造の光異性化による液晶形成能の制御を検討し、光記録に利用できることを報告している⁷⁾。

著者らも高分子液晶を使ったフォトンモード光記録の研究を行っているので最後にそれを紹介しよう。図 3 に示すフェニルベンゾエートやシアノビフェニルをメソゲンとして側鎖に有する高分子液晶はその構造において Eich, Wendorff のホログラム記録に用いた高分子液晶（図 2）と類似しているが、記録原理は全く異なり露光部の光相転移に基づいて記録する⁸⁾。すなわち、露光部の等方相、非露光部の液晶相のコントラストで記録できるわけである。光照射によってアゾベンゼンのトランス-シス異性化が起こると、露光部の T_c がシス体の蓄積とともに低下する。これは、トランス体は棒状の形状のため液晶相が安定化されるが、シス体では球状であるため「不純物」として働くことに起因すると考えられている。照射温度を T_c のわずかに下に保っておき、光照射を行うと T_c が低下し、照射温度より下がると等温的に相転移が誘起されることとなる。もちろん、シス-トランスの逆異性化を引き起こしてやれば、 T_c は再び上昇して、照射温度を越えれば液晶相が再び現われ、光応答分子が異性化反応を示す限り、完全に可逆的に液晶相-等方相の相転移を誘起できる。光相転移現象を使った光記録では、解像度も 2 μm 以下と高く、記録安定性も T_g 以下で保存すると非常に良好である。光相転移の効率、ホストの高分子液晶の構造および分子量に大きく依存し⁸⁾、かつ、ゲスト光応答分子の構造も光相転移に大きな影響を及ぼすことが明らかになった⁹⁾。また、電場応答においては高分子液晶は低分子液晶と比較して応答速度の点で遙かに劣っているといわれているが、光応答では作動原理が異なり熱力学支配過程となるため、条件さえうまく選んでやれば高分子液晶の応答時間も低分子液晶の場合とほとんど変わらない¹⁰⁾。

3-2. 非線形光学材料

高分子液晶をマトリックスとして、大きな 2 次の分極率 (β) をもつ 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン (DANS) をドーブした高分子液晶の SHG 特性が調べられ、ネマチック高分子液晶系ではアモルファスなポリメチルメタクリレート系よりも約 100 倍活性

図 3 相転移モードで光記録できる高分子液晶⁸⁾

が大きいことが見いだされた¹¹⁾。分子配向の効果であると考えられている。物理分散系の他に最近では分子分極率の大きい分子を側鎖に導入したモノマーを合成し、共重合によって高分子液晶系に組み込んだ系の SHG 特性が精力的に研究されている¹²⁾。将来の研究の発展の待たれる分野である。

4. おわりに

高分子液晶の機能性、主に光機能性について述べたが、高分子液晶を使った機能材料はますます注目を浴びることになろう。高分子材料は現在ほとんどが受動的な使い方しかされていないと前に述べたが、3 節で述べたように高分子液晶は構造材料ではなく機能発現の主体となっており、極めて能動的な使われ方をしている。機能性高分子材料の究極はやはり高分子自身が高度な機能を発現する材料であろうし、高分子液晶はその一つの高分子材料であると著者は考えている。

この分野の研究をはじめのきっかけをつくり、その展開において、終始有益な助言を賜りました故田附重夫教授（東工大資源研）の御冥福を祈り、心から感謝の意を表します。

カット写真＝図 3 の高分子液晶への光記録の例

高分子液晶フィルムにフォトマスクをかぶせ、光照射によって画像定着を行った（解像度 $< 2 \mu\text{m}$ ）

文 献

- 1) V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Plate, S.A. Ivanov, V.Y. Vetrov, I.A. Yakovlev: *Polym. Commun.*, **24**, 364 (1983)
- 2) H.J. Coles, R. Simon: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **102**, 43 (1984)
- 3) H.J. Coles, R. Simon: *Polymer*, **26**, 1801 (1985)
- 4) M. Eich, J.H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987)
- 5) M. Eich, J.H. Wendorff: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 467 (1987)
- 6) Y. Suzuki, K. Ozawa, A. Hosoki, K. Ichimura: *Polym. Bull.*, **17**, 285 (1987)
- 7) 小野木禎彦, 林 隆紀, 水嶋康之, 山本雅英: 日化, 815 (1990)
- 8) T. Ikeda, S. Horiuchi, D.B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke: *Chem. Lett.*, **1679** (1988); *Macromolecules*, **23**, 36 (1990); *ibid.*, **23**, 42 (1990); T. Ikeda, S. Kurihara, D.B. Karanjit, S. Tazuke: *ibid.*, **23**, 3938 (1990)
- 9) T. Ikeda, T. Miyamoto, S. Kurihara, M. Tsukada, S. Tazuke: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **182B**, 357 (1990); *ibid.*, **182B**, 373 (1990); *ibid.*, **188**, 207 (1990); *ibid.*, **188**, 223 (1990); *ibid.*, **188**, 235 (1990); *ibid.*, **188**, 235 (1990)
- 10) T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim: *J. Phys. Chem.*, **95**, 509 (1991); S. Kurihara, T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim, S. Tazuke: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1751 (1990)
- 11) G.R. Meredith, J.G. Van Dusen, D.J. Williams: *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982)
- 12) D.-R. Doi, M.A. Hubbard, J. Park, T.J. Marks: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, 93 (1990)