リライタブルシークレットペーパー

岸村 顕広

情報化社会においては、情報をいかにわかりやすく提示するかが重要であることは疑いようもない。それでは、目につきにくかったり、見えなかったりする情報には価値がないだろうか。答えは「ノー」である。最近たびたび話題となる個人情報や機密情報は必要なとき以外は人目に触れさせたくない情報である。より高度な情報社会では情報の提示を自由に操ることが求められている。

筆者らはこのような機密情報の管理に役立つ技術として、『リライタブルシークレットペーパー』を開発した(図1(a))¹⁾。この紙には、感熱紙用プリンターを使えば簡単に情報を書き込むことができるが紫外光を当てて紙を発光させた状態にしない限り情報を読み出すことができない。また、書き込まれた情報は紙を数分間50℃で加温することで消去でき、初期状態に戻せ、ここに別の秘密情報を再び書き込むことが可能となる。

実際にはこの紙は、ポリエチレンテレフタレートシートをピラゾール dendroliマー銅錯体(図1(b))を分散させたフィルムでコーティングしたものであり、熱に応答しているのはこの dendroliマー(の集合体)である。ここで起きる現象は『自己組織化』という観点から解釈できる。まず、初期状態では、 dendroliマー銅錯体がディスコチック液晶に近い形で整然とカラム状に自己組織化した結果、強い発光(リン光)機能を獲得する(図1b)。組織化の駆動力はおもに金属間相互作用であり、この相互作用は生成と同時に発光機能(おもにリン光)を生じるものとして知られている。次にプリンターで加熱すると熔融状態となり初期構造に乱れが生じ、発光色が変化すると同時にその強度が格段に弱くなる。そのまま室温に冷却することで乱れの状態が保存され、発光も弱いままとなり、書き込み状態となる。その結果生じた発光のコントラストで記録がなされている。一方、50℃でアニーリングすると、乱れた状態から初期のカラム状構造が自発的に修復され、初期の発光を取り戻す。つまり、熱処理の過程を変えることで速度論的に優先する集合状態(書き込み)と熱力学的に安定な集合状態(初期状態)をつくり分けることができるのである。

また、この方式による記録の寿命は、速度論的集合体の安定性、すなわちアルキル鎖の結晶性の強さにかかっている。実際、炭素数が18と大きい場合には十分な結晶性が発揮され1年以上記録が保持される。一方、より小さい12以下の場合、室温下1日程度で自発的に初期化されてしまう。この性質は dendroliマーに長鎖アルキル鎖を導入した

(a)

(b)

図1 dendroliマーの自己組織化を利用したリライタブル燐光ペーパー

(a) シークレットペーパーへの書き込みと初期化(写真は発光状態). (b) ピラゾール dendroliマー銅錯体の自己組織化と発光機能の獲得.

ソフトマテリアルならではのものであり、従来の“ハードな”結晶や固体粉末材料では実現できない“ソフトな”超分子集合体の特性を活かしている点で意義深い。そこでは、構造と機能を戦略的に連動させた新しいタイプの材料開発が成功している。

ところでこの研究は、急冷および徐冷で得られる固体がそれぞれ異なる発光色を示すという、実験中の偶然のできごとに端を発しているが、最終的に ERATO 相田ナノ空間プロジェクトの強力なサポートもありシークレットペーパーとしての出口を見つけるに至った。その過程で、同種の金属間相互作用の形成と切断をトリガーとして、光の3原色をスイッチ可能な発光性有機ゲルシステム²⁾なども発見している。一方、ソフトマテリアルならではの加工性の高さもこれらの素材の魅力である。今後、情報管理のみならず、一風変わった発光素材として装飾などへの応用も期待できるだろう。気がつけば“見えない”かたちで読者の皆様の前にお目見えしているかもしれない。

文 献

- 1) A. Kishimura, T. Yamashita, K. Yamaguchi, T. Aida: *Nat. Mater.*, 4, 546 (2005)
- 2) A. Kishimura, T. Yamashita, T. Aida: *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 179 (2005)

KISHIMURA, Akihiro 東京大学ナノバイオ・インテグレーション研究拠点 / 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻・特任助手, 博士(工学), 専門は超分子化学, 有機材料科学, 高分子科学.
Thermally Rewritable Phosphorescent Paper