

カラー可逆記録用のコレステリック液晶材料

守山 雅也・玉置 信之*・松田 宏雄

コレステリック液晶は螺旋の分子配列（螺旋ピッチ）に応じた特定の光を選択反射する。分子配列は電場、温度、添加物等の刺激に応じて変化するため、偏光板やカラーフィルター等を必要としないシンプルなカラー表示素子になりうる。コレステリック液晶をリライタブルカードやペーパー等の静的なカラー情報記録に用いる場合、液晶を電場駆動するよりも感熱・感光性を利用するほうが、媒体の単純化、薄膜化、軽量化には有利である。また、流動性を有する液晶状態で情報表示・保存を行うディスプレイ等に対し、リライタブルカード等は実際に表示部分に直接触れる機会が多いため、流動性のない固体状態で情報を保存するほうが適していると考えられる。高分子液晶の中には、液晶配列を維持したガラス固体を形成するものがあるが、分子配列速度が遅く、熱や光等の刺激に対する応答やガラス化にも時間がかかることが多い。また、配列速度の速い低分子液晶は、刺激に対する応答は速いが、室温で安定なガラス固体を形成することは難しい。

近年筆者らは低分子液晶のように液晶相で迅速に分子が配列し、高分子液晶のように室温で安定な液晶配列を保持したガラス固体を形成するコレステリック液晶化合物を見いだした¹⁾。本稿では、このコレステリック材料を用いた熱および光モードでの書き換え可能なカラー記録について紹介する。

1. 中分子コレステリック液晶¹⁻³⁾

分子量が約 1000 のジコレステリルエステル（化合物 1、図 1）は 87~115°C のコレステリック液晶相で可視域の光を選択反射し、その反射色は温度によって迅速に変化する（低温側が赤、高温側が青）。液晶相で反射色を呈している状態から急冷却することで、液晶配列を維持したまま、いかにすれば反射色を保持したままガラス固化する。ガラス転移点は約 80°C で、色は室温で安定に保存される。この液晶化合物が液晶相で速い配列速度を示し、室温で安定なガラス固体を形成する特徴を兼ね備えていることの要因の

ひとつに適度な分子量の大きさが挙げられ、われわれはこの液晶を「中分子液晶」と呼んでいる。色を固定化した中分子液晶のガラス固体を 120°C 以上に加熱し、等方相にすることで固定された色は消失する。しかし、再度液晶温度にした後に急冷することで色は再び固定されるので、反射色の呈色→固定→消去を繰り返すことが可能である。

2. 熱モード記録^{1,4)}

図 2(a) は 2 枚のガラス基板間に挟んだ化合物 1 が青の反射色を示す液晶温度で、部分的に冷却ヘッドで温度を下げて異なる反射色（緑）を呈するようにして作成したイメージである。書き込み後の急冷却でイメージは固定されている。また、赤外線レーザーを用いて、ガラス固体フィルムを部分的に加熱して液晶相にし、背景と異なった色の情報を記録させることも可能である。さらに、図 2(b) のように化合物 1 を 2 枚の高分子フィルム間に挟み、サーマルヘッドプリンターを用いて熱的に情報を記録することもでき、ヘッドや環境の温度を制御することで、1 枚のフィルム上に異なった色の文字情報を記録できる。もちろん、一度保存された情報は等方相まで加熱することで消去され、再度新たな情報を記録することが可能である。

3. 光モード記録⁵⁾

コレステリック液晶の反射色（らせんピッチ）は含有される化合物（不純物）の種類や量で変化するため、液晶にアゾベンゼンのようなフォトクロミック化合物を少量添加し、液晶相で光反応を起こさせると含有物の種類が変化し、光照射部と未照射部の反射色を変えることができる⁶⁾。図 3 は化合物 1 に 4,4'-di-*n*-dodecylazobenzene（化合物 2）を 2 wt% 添加し、光モードで画像情報を記録したものである。液晶相での光照射によって化合物 2 のトランス-シス光異性化が進行し、その変化量に伴ってピッチは短くなる（反射色は青側にシフトする）。よって照射する光量を調整することで光異性化の進行度と、それを反映する反射色を制御できる。そして熱モードと同様に液晶相からの急冷却で書き込んだ情報が固定される。図 3(a) は、全体を赤色にした後に光記録を行った文字情報であ

物質工学工業技術研究所（〒305-8565 つくば市東 1-1）

*E-mail: tamaoki@nimc.go.jp



図1 中分子コレステリック液晶化合物1の構造。

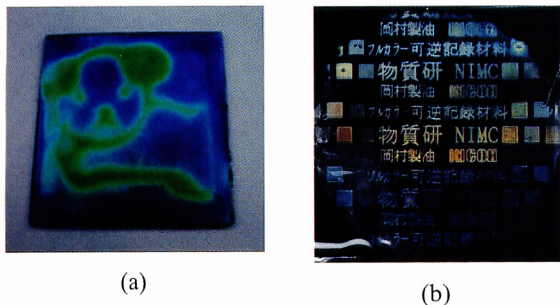


図2 熱モード記録。(a) 背景が青色で緑色の犬のイメージを冷却ヘッドで作成したもの。(b) 高分子フィルム(下が黒, 上が無色透明)間に挟んだ記録媒体に, サーマルヘッドプリンターを用いて文字情報を記録したもの。緑, 赤, 青の3色で文字が書かれている((株)リコー, 岡村製油(株)との共同研究により試作)。

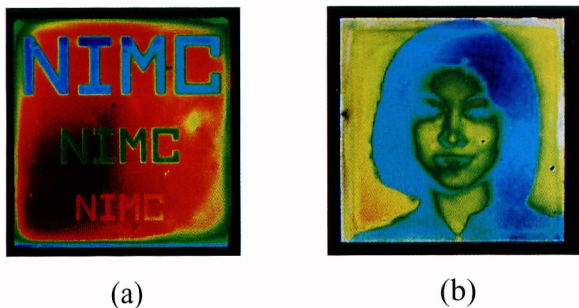


図3 光モード記録。(a) 赤色の背景に上段から青, 緑, オレンジ色の文字を記録したもの。(b) 黄色の背景に女性の顔を記録したもの。

る。上段の文字から順に 100, 25, 10%の割合で光が透過するフィルターを介して光照射を行っているため, その照射光量に応じた青, 緑, オレンジの3色の文字を同一画面上に同時に記録できた。図4に図3(a)の各部分の反射スペクトルを示す。図3(b)は90°Cで全体を黄色にした後にフォトマスクを介して光照射を行い, 女性の顔のイメージを記録したもので, 画像の濃淡もよく再現されている。

光書き込み後ガラス固体中に固定された情報(反射色)は, 液晶状態とは異なり化合物2の光・熱異性化の影響を受けず, 安定に保存される。つまり, 液晶状態での異性化は周りの液晶配列に影響を及ぼし反射色を変化させること

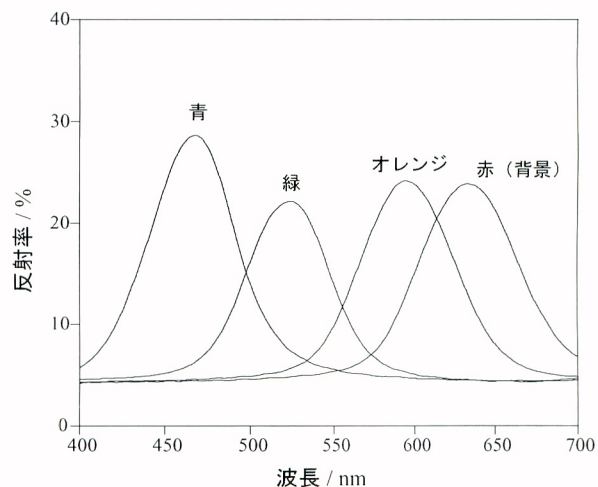


図4 図3(a)で示したサンプルの各部分の反射スペクトル。

で情報の伝達・増幅表示を行うことができるが, ガラス固体中では異性化は起こるものの, 分子配列が強く固定されているため反射色の変化は起こらない。これは情報の安定な保存という観点からは重要なことである。

一方, 保存された情報でも加熱して等方相にすることで消去され, さらに感光・情報伝達の役目を担っている化合物2のシス-トランス熱異性化(戻り反応)も急速に進行し, すべてが記録前の初期状態に戻ることになる。よって, 繰り返し情報を記録できる。また, 熱モードでは熱の拡散による解像力の低下が問題になるが, 光モード記録では150 μ mの厚さの基板を通して光照射を行っても25 μ m程度の分解能は達成されており, 薄い基板を用いればさらなる分解能の向上も期待できる。

文 献

- 1) N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki and H. Matsuda: Adv. Mater., **9** (1997) 1102-1104.
- 2) N. Tamaoki, G. Kruk and H. Matsuda: J. Mater. Chem., **9** (1999) 2381-2384.
- 3) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda and Y. Kida: Liq. Cryst., **26** (1999) 1687-1693.
- 4) N. Tamaoki, T. Terai and H. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 6113-6114.
- 5) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama and H. Matsuda: Adv. Mater., **12** (2000) 94-97.
- 6) E. Sackmann: J. Am. Chem. Soc., **93** (1971) 7088-7090.

(2000年8月10日受理)