

液晶フォトニクスの新展開

金澤 昭彦・池田 富樹*

近未来に出現する高度情報化社会では、場所・時間を問わずリアルタイムでストレスなく必要な情報を選択、記録・表示でき、かつ双方向情報伝送に基づく各種サービス(超高速光情報検索など)を享受できなければならない。特に情報量の多い画像データ処理では、従来技術に代わる新しい記録・表示システムが必要不可欠になるだろう。実際、日本では昨年末から衛星デジタル放送が開始され、これに同期してデジタル多用途ディスク「DVD」の開発や規格統一が進められている。高密度記録化のために、DVDではトラックの間隔をCDの半分程度に狭めて、より長いトラックをつくり、ピットもより細かく形成させている。データ読み取りにも、CD読み取り用レーザーよりも波長が短く、細かな読み取りにすぐれた(焦点を小さくできる)赤色レーザーが使用されている。一方、近い将来には地上波のデジタル化が予定されており、今後ますます高密度記録・高速アクセスへの要望が高まることは必至である。しかしながら、従来原理に基づくデバイスの工夫や既存の記録媒体の改良では限界があることは容易に想像がつく。一方、表示に関しては、情報端末のモバイル化が進む中、より小型、軽量、高解像度、高輝度なデバイスが求められている。フラットパネルディスプレイの代表的存在として、液晶デバイスが急激な成長を遂げてきたことは周知のとおりである。

液晶は液体のような流動性と結晶のような光学的異方性を同時に示す高機能材料である。他の材料ではみられない液晶の特徴は、外場によって分子配列を自在に制御でき、かつその変化に伴って非常に大きな屈折率変化(0.1以上)を誘起できることである。また、液晶は自己組織能を

有し、温度を変えることによってさまざまな相構造を示す。目的とする相構造を選択した後、急冷や重合といった操作を施すことによって、秩序構造を保持した材料(液晶薄膜)を容易に調製することができる。これらの特徴は、液晶を従来の表示デバイスのみならず、記録材料や通信・計測などの他分野への利用展開を可能にすると期待できる。

これまでに筆者らは、液晶を基材とする「光-光制御」可能なフォトニクス材料の創製を目指し、単一分子に高分子物性、液晶性、光応答性を付与した光応答性高分子液晶の分子設計指針を提案し、側鎖にアゾベンゼン部位を有する一連の高分子フォトクロミック液晶を開発してきた。アゾベンゼンのトランス-シス光異性化を引き起こすことによって、液晶相(分子が配向した光学的異方性を示す状態)から等方相(光学的異方性を示さないランダムな状態)への相転移(光相転移)を高速(数百ナノ秒)に誘起できることを示した(図1)。液晶の高速応答は、高速書き込み(高速アクセス)可能な液晶記録デバイスや光通信関連液晶デバイスの実現を可能にすることが期待できる。実際、光相転移現象を利用して、光スイッチング(光強度変調)や画像情報の光記録・表示が可能であることを報告した。詳しくは、最近の総説を参照されたい^{1,2)}。本論では、フォトクロミック液晶の記録・表示材料および光変調材料への応用を指向した、筆者らの最近の研究成果について報告する。また、われわれは最近、液晶光配向制御に関する研究をフォトクロミック液晶系を利用しない非光化学プロセス系に展開している。そこで、新しい記録・表示方式の提案および液晶デバイス用新素材開発に関するトピックスについても紹介する。

東京工業大学資源化学研究所(〒226-8503 横浜市緑区長津田4259)

*E-mail: tikeda@res.titech.ac.jp

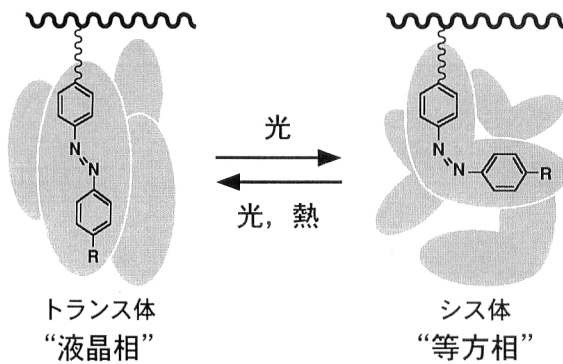
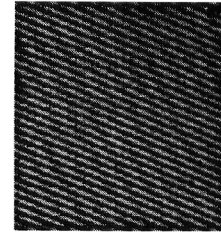
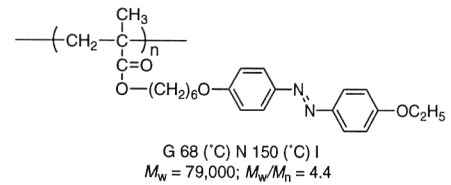


図1 アゾベンゼンの光異性化に基づく相構造変化（光相転移）の概念図。



1. フォトクロミック液晶を基盤とする光変調材料

1.1 高分子アゾベンゼン液晶を用いた光相転移型ホログラム記録³⁾

最近、記録密度の飛躍的な向上を目指して、DVDの次世代の記録媒体としてホログラムが注目されている。ホログラムは光の干渉によって形成される回折格子中に光信号の強度情報と位相情報を同時に合わせもつため、2次元および3次元（立体）画像情報の高密度多重記録・再生が可能である。ホログラム記録は、デジタル電気信号を記録再生する高密度光メモリーとして、光ディスク開発に先駆けて1970年代初め大規模な研究が行われた。しかし、ホログラフィー用の適切な感光材料が開発できなかったことや、周辺技術の未熟さから衰退していったという経緯がある。レーザー技術や材料開発の進歩、高度情報化を目指した社会的情勢に後押しされ、近年ホログラム記録に関する研究が活発になってきた。

ホログラム記録を行うためには、材料の屈折率を局部的かつ周期的に変化させ回折格子を形成させる必要がある。現在までに材料中に干渉縞の明暗に対応した周期的な屈折率変化を高分解能・高感度・高コントラストで誘起することによって高密度ホログラムが達成されている。材料としては銀塩乳化剤、フォトポリマー、無機結晶が用いられているが、情報の書き換えができず光情報処理用のアクティブ素子への応用は不可能であった。書き換え型ホログラム材料に関してはこれまでにさまざまな物質群が開発されたが、応答速度、回折効率、感度などにおいて要求を満たしておらず、特に立体画像をリアルタイムで記録・再生・消去できる動的ホログラフィー（3Dアニメーション）材料としての利用は困難であった。そこで筆者らは、高分子アゾベンゼン液晶がもつ、高速光応答性・高屈折率変調度・ガラス転移点・製膜性などの特性を活用し、高速にホログラムが書き込み（周期的な屈折率変調を誘起でき）、書き

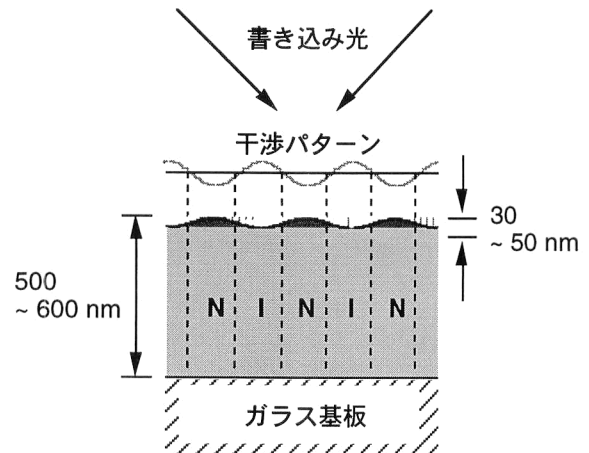
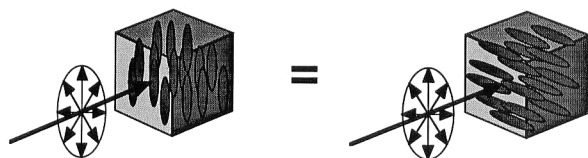


図2 高分子アゾベンゼン液晶フィルムに形成された回折格子の偏光顕微鏡写真と模式図（Gはガラス状態、Nはネマチック相、Iは等方相、 M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量を表す）。

換え（屈折率分布の消去・再形成）ができ、かつ現象などの後処理を必要としない高密度ホログラム記録材料および動的ホログラフィー材料を開発することを目標とした。

高分子アゾベンゼン液晶フィルムに二光束のコヒーレント光を照射し、干渉縞の明部でのみ液晶相から等方相への相転移を起こさせ、周期的な屈折率変化を高速に誘起することができれば、高密度ホログラム記録を実現することができる。実際、高分子アゾベンゼン液晶のポリマーフィルム（500 nm厚）を調製し、これにガラス転移点（ T_g ）以下の室温で Ar^+ レーザーの488 nmの干渉光を照射した結果、周期的な相構造変化（屈折率変化）が起こり、図2に示すように回折格子が形成できることを確認した⁴⁾。図中の格子間隔は $1 \mu\text{m}$ （1,000本/mm）であり、これは商用光ディスク（CDで 6.4 MB/cm^2 、DVDで 47 MB/cm^2 ）を上回る $\sim 50 \text{ MB/cm}^2$ 以上の記録密度に相当する。記録された回折格子の複屈折および表面形状を調べた結果、誘起された屈折率変化は表面レリーフ構造にはほとんど影響

面内配向制御



面外配向制御

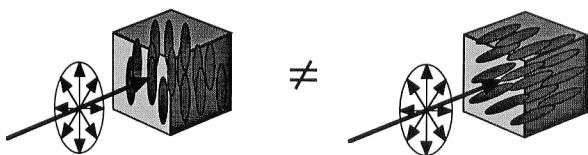


図6 非偏光に対する分子配向と屈折率の関係。

屈折率変化より、偏光配向制御に基づく液晶相 (n_e)-液晶相 (n_o) 間の屈折率変化のほうが理論的に大きいことがわかる。書き込み光の干渉縞の明部で液晶の配向変化を誘起することができれば、高い回折効率を得ることができ、記録画像をより明るく再生することが可能となる。現在までに、このような偏光誘起配向変化によるホログラム形成について、原理現象の妥当性を確認した。

一方、従来の液晶の偏光配向制御は2次元平面上で行われていたが、このような面内配向制御ではなく、面外配向制御(3次元配向制御)が可能となれば、光配向制御型ホログラム記録の利用形態の自由度が大きくなることが期待できる。図6に、非偏光を記録情報の読み出し光に用いた場合の分子配向と屈折率との関係を模式的に示す。面内配向制御では液晶ディレクターによらず屈折率は同じ値を示すが、面外配向制御では分子配向変化を屈折率変化として認識することが可能となる。これは、例えば非偏光であることが多い白色光を用いた記録画像の再生、といった手法に好都合である。そこで、非偏光照射によって、光の入射方向に沿ってアゾベンゼン分子を高い効率で再配置することができる高分子アゾベンゼン液晶を開発した(図7)^{18,19)}。図7のコノスコープ像は、非偏光の入射角を変えることによって、アゾベンゼン分子の配向を3次的に自在にマニピュレートできることを示している。今後、体積型記録やホログラム記録へ展開する予定である。

1.3 高分子マトリックス微小空間における液晶配向規制を利用した光記録²⁰⁾

筆者らのグループでは、これまでに散乱状態-透明状態を可逆的に光変換することができる光駆動型(高分子/液晶)複合膜を開発した²¹⁻²³⁾。アクリレート系高分子マトリックス中にアゾベンゼン液晶を含むシアノビフェニル系液晶を分散した複合膜は、相分離構造に基づき強い散乱状

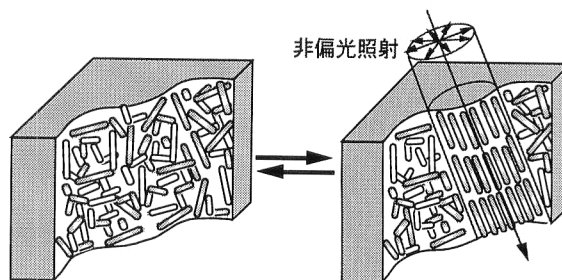
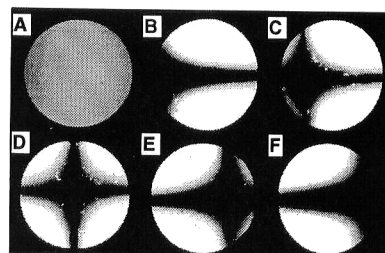
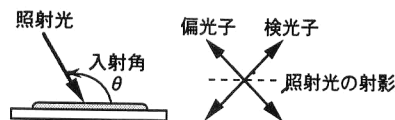
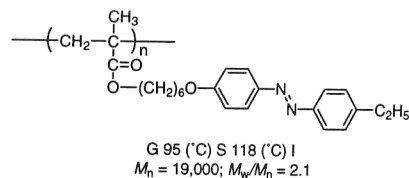


図7 高分子アゾベンゼン液晶による分子配向の3次元光制御: Aは照射前、B~Fはそれぞれ30°, 60°, 90°, 120°, 150°の入射角で非偏光照射した後のコノスコープ像(Gはガラス状態、Sはスメクチック相、Iは等方相、 M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量を表す)。

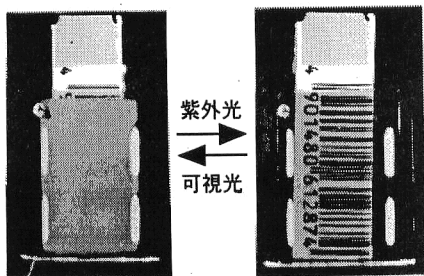
態を示す(図8参照)。この状態で紫外光を照射すると、アゾベンゼンのトランス-シス光異性化に基づき液晶ドメインの液晶相-等方相相転移が誘起され、複合膜は透明状態へと変化する。また、透明サンプルに可視光を照射すれば、アゾベンゼンのシス-トランス逆異性化に伴い、再び散乱状態に戻ることが可能である。

最近、高分子/液晶複合膜の光応答性に及ぼす高分子マトリックス構造の影響に関する検討を通して、紫外光照射によって誘起される光透過状態が、可視光照射にもかかわらず安定に保持される特異的な現象を見いだした²³⁾。この現象を利用して画像記録を行った結果、光散乱モードによる高コントラストの光記録を実現することができた(図8)。このメモリー効果は、高分子マトリックスの微小空間による液晶の配向規制に基づくと考えている。

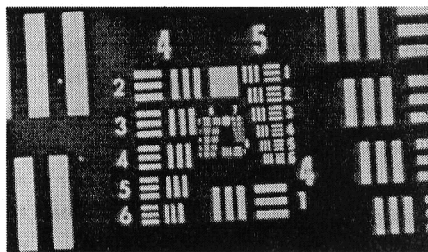
1.4 アゾベンゼン液晶の偏光・波長変調材料への展開

上述した光応答性液晶材料による記録・表示は、いずれの系においても光強度変調に基づく光-光制御を基盤とし

複合膜の光制御



ネガ型フォトマスク



定着画像

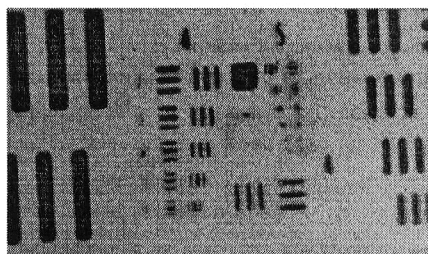


図8 光駆動型（高分子/液晶）複合膜の光誘起状態変化と散乱モードを利用した光記録。

ていた。情報媒体として光を用いる最大の利点は、強度ばかりでなく、偏光、波長、位相などの多くの性質を利用できることにある。このような視点に立ち、偏光および波長変調を目的とした液晶分子システムについて紹介する。

まず、ツイステッドネマチックモードのアゾベンゼン液晶を利用して、透過光の偏波面光制御を検討した結果を示す。対向する2枚の基板の配向処理（ラビング）方向が異なるツイステッドネマチックセルにアゾベンゼン液晶を封入した後、2枚の偏光板の間に設置した。このセルにポンプ光照射を行いアゾベンゼンのトランス-シス異性化を誘起すると、プローブ光の透過光量をスイッチングできることが明らかとなった。シミュレーションの結果、光照射によって液晶分子のねじれ構造が部分的に消滅することが示唆された（図9）。アゾベンゼンは吸光係数が大きいいため光異性化はセル表面近傍で起こることから、セルの表面近傍でのみネマチック相-等方相相転移が誘起されると考えられる。等方相部分では屈折率異方性が消失するので、偏

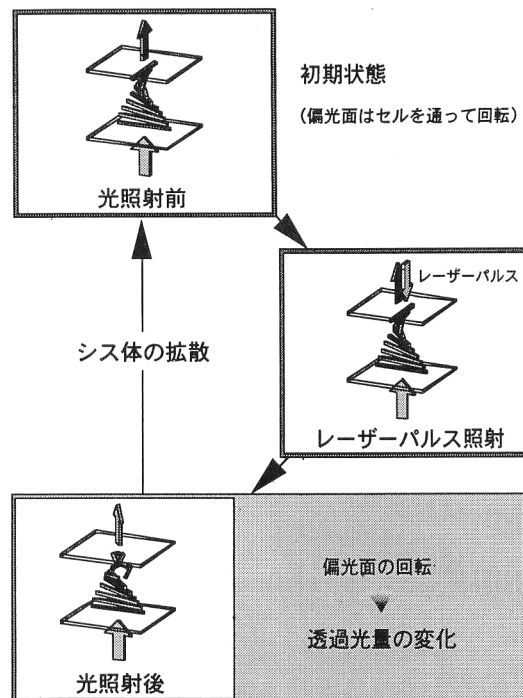


図9 アゾベンゼン液晶のツイステッドネマチックモードによる偏光面の光制御。

波面の回転は起こらない。したがって、光照射によって偏波面の全体の回転角が変化し、その結果透過光量が変化すると推測できる。すなわち、ツイステッドネマチックモードを利用することにより、透過光の偏波面を光で容易に制御できることになる。

次に、コレステリック液晶の選択反射を利用した波長変換に関する研究例を示す。光応答性コレステリック液晶の選択反射を利用して光強度変調のみならず波長変調も可能であることが明らかとなった²⁴⁾。これは、コレステリック液晶中にドーブしたアゾベンゼン液晶の光異性化に基づきらせんピッチが変化し、その結果選択反射波長がシフトすることに起因する。ではなぜ、シス-アゾベンゼンの生成に伴ってらせんピッチが変化するのか。光誘起選択反射変化について系統的に検討した結果、シス-アゾベンゼンの生成量、らせんピッチ、コレステリック相-等方相相転移温度に相関関係があることがわかった。つまり、シス-アゾベンゼンが生成することによって系全体の相転移温度が変化し、これに伴ってらせんピッチが変わり選択反射波長がシフトするようである。また、諸条件を最適化することによって、近赤外から全可視領域にいたる広い波長範囲で反射光の波長を光刺激によって自在に選択できることがわかった。これは、透過光および反射光の波長（カラー）を自在に光制御できることを意味する。現在では、赤・緑・青に対応する三原色の選択反射制御も達成でき、フルカラ

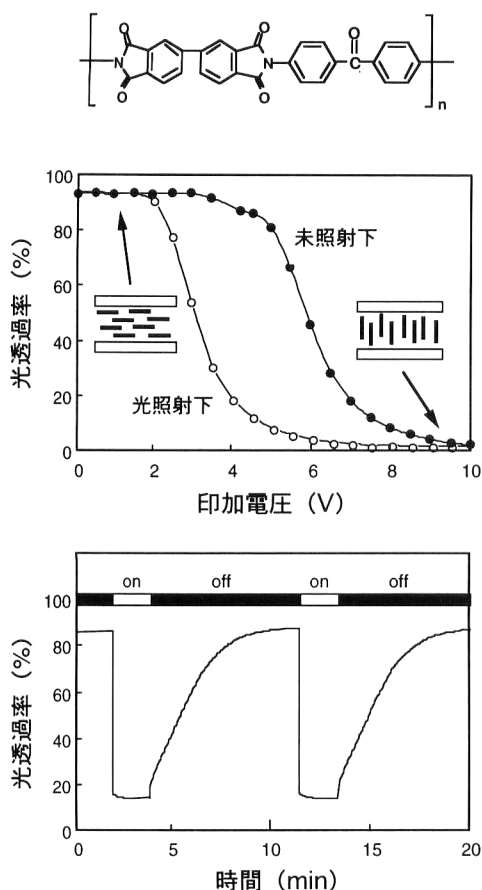


図10 光応答性ポリイミド配向膜を有するネマチック液晶(5CB)セルにおいて観察された $T-V$ 曲線と透過光の光スイッチング挙動。

一表示素子への応用も期待することができる。

2. 光化学プロセスを用いない液晶光配向制御

2.1 光応答性ポリイミド配向膜による液晶の光フレデリクス転移

現在、液晶駆動は液晶分子の誘電異方性にに基づく電界応答を利用した配向制御が主流である。液晶に閾値以上の電界を印加すると、液晶分子の誘電異方性に基いて配向変化(フレデリクス転移)が誘起される。広く普及している液晶パネルは、この原理に基づいて表示を行っている。一方、液晶の光学的性質はその配向状態と密接な関係があり、液晶の配向は基板界面の影響を強く受けることが知られている²⁵⁾。照射により基板表面の性質を変えることができれば、フレデリクス転移挙動を光制御できる可能性がある。

そこでわれわれは、光応答性配向膜を用い²⁶⁻²⁹⁾、配向膜表面によって液晶の光配向変化が誘起できるか検討した。光応答性配向膜としては図10に示すベンゾフェノン構造を有するポリイミドを、液晶には典型的なネマチック

液晶である5CB(4-pentyl-4'-cyanobiphenyl)を使用した。配向膜で被覆し、配向処理を施したセルギャップが5 μm の液晶セル中に5CBを封入することによって測定用のサンプルを調製した。直交した2枚の偏光板の間に液晶セルを置き、照射(366 nm)によるプローブ光(633 nm)の透過光量変化を測定することにより液晶の配向変化挙動を評価した。まず、透過光量(T)と印加電圧(V)の関係を、照射下と未照射下において調べた。得られた $T-V$ 曲線を図10に示す。配向変化が誘起される閾電圧は照射下と未照射下とはいちじるしく異なり、照射下では閾電圧が低下した。次に、未照射下においてホモニアス配向が保持されている4.5 Vにバイアス電圧を設定し、照射による透過光量変化を調べた(図10)。照射するとただちに透過光量は減少し、ホモニアス配向からホメオトロピック配向へと変化することが明らかとなった^{30,31)}。観察された液晶光配向制御のメカニズムに関しては、バイアス電圧を印加した状態で照射を行い液晶配向変化を誘起するので、照射により配向膜表面で励起電荷移動相互作用など、なんらかの電荷の関与するプロセスが起こっていると現段階では予想している。

2.2 新規 π 共役液晶による光フレデリクス転移

近年、電界の代わりに光の電場を利用した光フレデリクス転移に関する研究が行われており、液晶中に有機色素(アントラキノン誘導体)を微量ドープすることにより光フレデリクス転移の閾値が大幅に減少することが見いだされた³²⁾。アントラキノン誘導体は光異性化部位をもたないことから、配向変化の駆動力は光化学反応でなく、物理的な相互作用に起因するものと考えられる。そこで筆者らは、材料化学的な視点から新しい液晶光配向制御法の確立を目指して、新規 π 共役液晶を合成し、その光フレデリクス転移挙動について評価した³³⁾。

測定用サンプルは、室温でネマチック相を示すシアノビフェニル系液晶(5CB)中に合成した π 共役色素であるチオフェン液晶(TR5)をドープし、これをホメオトロピック配向(垂直配向)処理した液晶セル(120 μm)に封入することによって調製した(図11)。液晶の配向変化効率は、集光したアルゴンイオンレーザーの488 nmのガウシアンビームをサンプルに入射させ、光誘起配向変化(光誘起屈折率変化)に基づく自己位相変調効果によって生じる干渉縞の数を指標として評価した。TR5を0.05 wt%含むドープ系および非ドープ系において、ビーム強度が4 W/cm²の場合では、5CB単独では干渉パターンがみられず、配向変化が誘起されないことがわかった。一方、ドープ系では自己位相変調効果に基づく干渉パターン

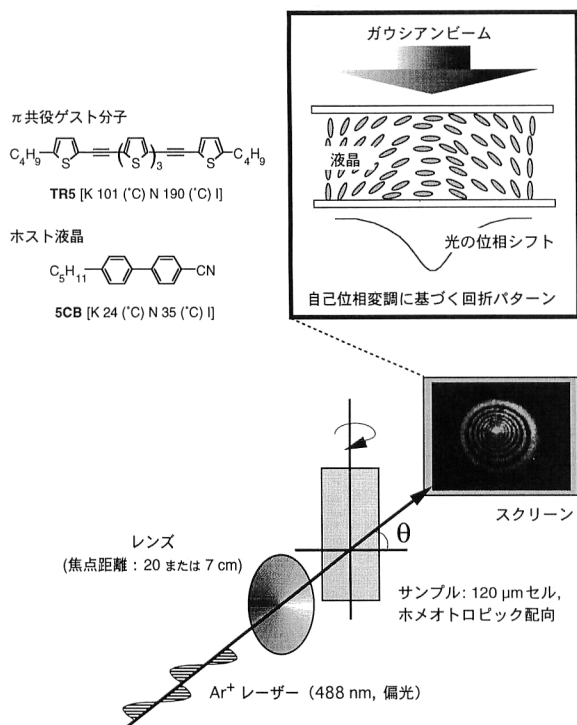


図11 開発した π 共役液晶（チオフェン液晶）の分子構造と光フレデリクス転移（Kは結晶、Nはネマチック相、Iは等方相を表す）。

が明瞭に観察された。この結果は、色素をドーブした液晶において、色素の吸収領域の光に対して光配向変化効率が大幅に増大することを示唆している。次に、ドーブ系と非ドーブ系における光配向変化挙動に及ぼす励起光の強度の影響を比較検討した結果、ドーブ系は非ドーブ系と比較して約2桁高い配向変化効率を示すことが明らかとなった。これは、光励起分子の生成に伴って液晶配向が高い効率で変化することを示している。また、液晶の光配向変化の動的挙動について検討した結果、観察された配向変化挙動は、光励起分子の無輻射失活で発生する熱による配向の乱れによるものではなく、液晶分子の異方的な配向変化に由来することがわかった。TR5は異性化部位をもたないので、観察された配向変化挙動は色素分子と光電場の相互作用（選択励起）に基づく現象であることは明らかである。本研究で観察された現象は、有機色素による液晶光配向制御の新たな可能性を示唆するものである。

3. 液晶を利用した分極可変型電子・光機能性材料

有機材料をエレクトロニクスあるいはオプトエレクトロニクスに応用する場合、永久電気分極（自発分極、 P_s ）をいかに発生させ、どのように制御するかが重要な課題となる。これが達成できれば、センサーやメモリーといった種々の高性能・高機能デバイスをつくることことができる。本

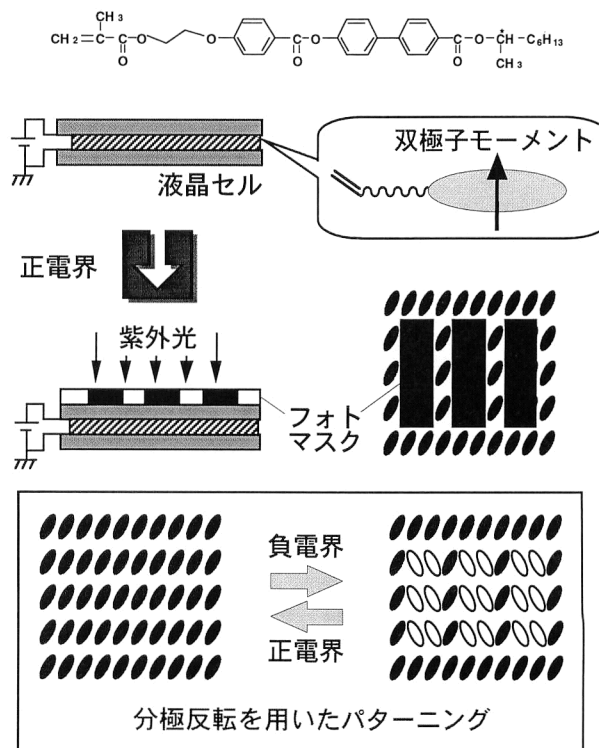


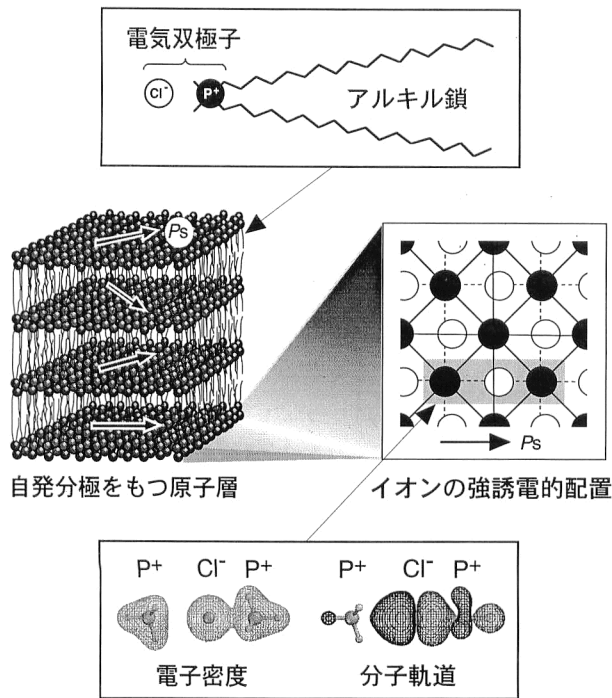
図12 強誘電性液晶モノマーの光重合を利用した分極構造のパターニングおよび制御。

章では、液晶の特徴を生かしたユニークな分極可変型電子・光機能性材料に関する研究を紹介する。

3.1 強誘電性液晶モノマーのその場光重合による分極構造のパターニング

強誘電性液晶は分子長軸と垂直方向に双極子を有し、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の薄いセル中に封入すると、表面安定化状態と呼ばれる双極子が同一方向へ揃った状態をとる性質がある。双極子が同一方向へ揃うことによって、巨視的にも P_s が発生する。表面安定化状態では、セルの法線方向に対して上向きと下向きの2つの分極方向が安定に生じ、それに対応する2つの液晶分子の配向状態が存在する。2つの異なる配向状態は、印加する電界の極性を反転することにより可逆的に変わり（分極反転）、外部電界を取り去っても安定に存在する（メモリー効果）。筆者らはこの強誘電性液晶の特徴に注目し、強誘電性液晶モノマーのその場光重合による強誘電相の固定化を試み、高分子電子・光機能性材料への展開を図っている³⁴⁻³⁶。

図12に示す強誘電性液晶モノマーを液晶セル中に封入し、正電界を印加してそれぞれの分子の双極子モーメントを一方向に揃える（ P_s の発生）。ここで、フォトマスクをかぶせて光照射を行い、露光部でのみ重合を引き起こす。重合した後、正電界、負電界を交互に印加すると、露光部は初期配向が固定化されているため電界応答を示さない



P-Cl結合形成にP原子の空の3d軌道が寄与

図13 ホスホニウム液晶によって形成される超分子極性薄膜。

が、非露光部では分極反転が誘起され、分極構造のパターニングおよび制御を実現することができた。もちろん、分極反転に伴って液晶配向も変化するので、この屈折率異方性を利用して光記録も行うことができる。

3.2 イオン性液晶から形成される極性多層薄膜

これまでに筆者らは、イオン対とアルキル鎖だけから成る、構造的にきわめて単純な両親媒性物質がすぐれた液晶性を発現することを見いだした³⁷⁻³⁹。この新しいイオン性液晶は層状の液晶相を示し、巨視的にみればイオン層とアルキル層が規則的にスタッキングした集積型構造を示す(図13)。各イオン層は、アルキル層によって遮断された原子レベルの2次元空間をもっている。この特異的な空間において、電気双極子であるイオン対を規則的に配列させることができれば、永久電気分極をもつ2次元イオン層から成る自己組織集積体を構築することが可能となる。

最近、このような発想に基づいてイオン性液晶の超格子構造化(多層薄膜化)を試み、光第二高調波発生(SHG)測定から正電荷を帯びたリン原子と対イオンである塩素原子から成るホスホニウム塩が、マルチラメラ組織体の各イオン層内で非中心対称性の2次元超格子構造体(P_s を有する原子層)を自発形成することを見いだした(図13)^{39,40}。チタン酸バリウムのような一般的な無機系強誘電性結晶と同様に、2次元原子層面内で正負イオンの自発変位(強誘電的配置)が起こり、非中心対称構造が

誘起される。その結果、各イオン層において P_s が発生する。興味深いのは、各イオン層の P_s が異方的に配列することにより、薄膜全体にも永久電気分極が発生している点である。理論計算によって、 P_s の発生はP原子の特異的な電子構造に由来することがわかった。P原子の空の3d軌道が弱いP-Cl共有結合の形成に寄与できるため、このような極性構造が発現するようである。ホスホニウム液晶は多層膜自己形成能と双極子イオンに基づく機能発現という有機的特徴と無機的性質を合わせもつ物質であるため、新しい機能薄膜として液晶デバイスを含む光・電子デバイス(エネルギー変換素子)への応用展開が期待できる。

以上、液晶フォトンクスに関する最近のトピックスを主に材料化学的な視点から列挙した。用いた物質、手法をはじめ観察された現象など多岐にわたるため、理解の混乱を招いたかもしれない。しかしながら、液晶を基盤とする「光刺激で光を制御」可能なフォトンクス材料あるいは「光と電界刺激で光を制御」するオプトエレクトロニクス材料の多様性、有用性、可能性について、本稿が一考する機会になれば幸いである。液晶デバイスのさらなる進化に期待したい。

文 献

- 1) 池田富樹：“液晶フォトンクス”，液晶，2 (1998) 257-275.
- 2) T. Ikeda and A. Kanazawa: “Photochemical modulation of alignment in liquid crystals,” Bull. Chem. Soc. Jpn., **73** (2000) 1715-1733.
- 3) 山本貴広, 池田富樹：“フォトクロミックホログラフィー”，高分子加工，48 (1999) 2-9.
- 4) T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: “Phase-type gratings formed by photochemical phase transition of polymer azobenzene liquid crystals: Enhancement of diffraction efficiency by spatial modulation of molecular alignment,” J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 9873-9878.
- 5) T. Yamamoto, S. Yoneyama, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: “Holographic grating formed by photochemical phase transition of polymer azobenzene liquid crystal,” Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **559** (1999) 153-158.
- 6) T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: “Holographic gratings and holographic image storage by photochemical phase transition of polymer azobenzene liquid-crystal films,” J. Mater. Chem., **10** (2000) 337-342.
- 7) M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: “Dynamic grating using photochemical phase transition of polymer liquid crystals containing azobenzene derivatives,” Adv. Mater., **11** (1999) 675-677.
- 8) M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: “Photochemically-induced dynamic grating by

- means of side-chain polymer liquid crystals," *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2764-2769.
- 9) M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, E. Akiyama and Y. Takamura: "Real-time holographic grating by means of photoresponsive polymer liquid crystals with flexible siloxane spacer in the side chain," *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 2765-2772.
 - 10) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 1. Effect of light intensity on alignment behavior," *Macromolecules*, **31** (1998) 349-354.
 - 11) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 2. Effect of spacer length of azobenzene unit on alignment behavior," *Macromolecules*, **31** (1998) 1104-1108.
 - 12) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 3. Effect of structure of photochromic moieties on alignment behavior," *Macromolecules*, **31** (1998) 4457-4463.
 - 13) Y. Wu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 4. Dynamic study of the alignment process," *Polymer*, **40** (1999) 4787-4793.
 - 14) Y. Wu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and Y. Nagase: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 5. Effect of the azo contents on alignment behavior and enhanced response," *Macromolecules*, **32** (1999) 3951-3956.
 - 15) T. Ikeda and Y. Wu: "Photoinduced alignment behavior of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain," *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 2131-2136.
 - 16) Y. Wu, J. Mamiya, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 7. On irradiation of He-Ne laser beam," *Liq. Cryst.*, **27** (2000) 749-753.
 - 17) T. Ikeda, O. Tsutsumi and Y. Wu: "Optical switching and image storage by means of photochromic liquid crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371** (2000) 1-13.
 - 18) Y. Wu, Q. Zhang and T. Ikeda: "Three-dimensional manipulation of azo polymer liquid crystal by unpolarized light," *Adv. Mater.*, **11** (1999) 300-302.
 - 19) Y. Wu, J. Mamiya, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and Q. Zhang: "Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 6. Biaxiality and three-dimensional reorientation," *Macromolecules*, **32** (1999) 8829-8835.
 - 20) H.-K. Lee, K. Doi, A. Kanazawa and T. Ikeda: "Photochemical modulation of polymer/liquid crystal composite systems containing azobenzene liquid crystals," *高分子加工*, **49** (2000) 83-91.
 - 21) H.-K. Lee, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa and B. Lee: "All-optically controllable polymer/liquid-crystal composite films containing azobenzene liquid crystal," *Chem. Mater.*, **10** (1998) 1402-1407.
 - 22) H.-K. Lee, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa and B. Lee: "Reversible optical control of transmittance in polymer/liquid crystal composite films by photoinduced phase transition," *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 5927-5934.
 - 23) H.-K. Lee, K. Doi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa and B. Lee: "Light-scattering-mode optical switching and image storage in polymer/liquid crystal composite films by means of photochemical phase transition," *Polymer*, **41** (2000) 1757-1763.
 - 24) H.-K. Lee, K. Doi, H. Harada, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photochemical modulation of color and transmittance in chiral nematic liquid crystal containing an azobenzene as a photosensitive chromophore," *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 7023-7028.
 - 25) 長谷川雅樹: "光配向一生産プロセスの観点からみた配向処理一", *液晶*, **3** (1999) 3-16.
 - 26) Y. Wang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki and Y. Takeuchi: "Homogeneous alignment of nematic liquid crystal induced by polyimide exposed to linearly polarized light," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 545-547.
 - 27) Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki and Y. Takeuchi: "Generation of nematic liquid crystal alignment with polyimides exposed to linearly polarized light of long wavelength," *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 181-188.
 - 28) Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki and Y. Takeuchi: "Alignment of a nematic liquid crystal induced by anisotropic photooxidation of photosensitive polyimide films," *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 4573-4578.
 - 29) Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki and Y. Takeuchi: "Thermal stability of alignment of a nematic liquid crystal induced by polyimides exposed to linearly polarized light," *Liq. Cryst.*, in press.
 - 30) G.-H. Kim, S. Enomoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and L.-S. Park: "Optical switching of nematic liquid crystal by means of photoresponsive polyimides as an alignment layer," *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 3458-3460.
 - 31) G.-H. Kim, S. Enomoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and L.-S. Park: "Application of photosensitive polyimides as alignment layer to optical switching devices of nematic liquid crystal," *Liq. Cryst.*, in press.
 - 32) I. Janossy and A. D. Lloyd: "Low-power optical orientation in dyed nematics," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **203** (1991) 77-84.
 - 33) H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono and T. Ikeda: "A thiophene liquid crystal as a novel π -conjugated dye for photo-manipulation of molecular alignment," *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1336-1339.
 - 34) S. Ogiri, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, I. Nishiyama and J. W. Goodby: "In-situ photopolymerization behavior of a chiral liquid-crystalline monomer showing a ferroelectric phase," *Macromolecules*, **31** (1998) 1728-1734.
 - 35) S. Ogiri, H. Nakamura, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and I. Nishiyama: "In situ photopolymerization behavior of chiral liquid-crystalline monomers and image storage using ferroelectric properties," *Macromolecules*, **32** (1999) 4806-4813.
 - 36) S. Ogiri, H. Nakamura, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda: "Photopolymerization behavior of ferroelectric liquid-crystalline monomers," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **11** (1998) 193-198.

- 37) A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Ikeda and Y. Nagase: "Novel thermotropic liquid crystals without a rigid core formed by amphiphiles having phosphonium ions," *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7670-7675.
- 38) A. Kanazawa and T. Ikeda: "Multifunctional tetracoordinate phosphorus species with high self-organizing ability," *Coord. Chem. Rev.*, **198** (2000) 117-131.
- 39) A. Kanazawa, T. Ikeda and Y. Nagase: "A novel class of ionic metallomesogens without organic ligands: Thermotropic liquid-crystalline behavior of tetrachlorometalate salts and distinct polymorphic transition in smectic phases," *Chem. Mater.*, **12** (2000) 3776-3782.
- 40) A. Kanazawa, T. Ikeda and J. Abe: "Polar thin films produced by phosphonium liquid crystals: Two-dimensional self-assembled ionic layers with spontaneous polarization," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 612-615.
- 41) A. Kanazawa, T. Ikeda and J. Abe: "Supramolecular polar thin films built by surfactant liquid crystals: Polarization-tunable multilayer self-assemblies with inplane ferroelectric ordering of ion-based dipoles," *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

(2000年10月25日受理)