

巨大屈折率変化型高分子液晶を基盤とする 超薄型高性能ホログラム材料の創製

Creation of High-Performance Thin Holograms based on Polymer Liquid Crystals with Giant Change in Refractive Index

池田 富樹 (IKEDA TOMIKI)
東京工業大学・資源化学研究所・教授



研究の概要

高複屈折液晶高分子の大きな屈折率変化を利用するアプローチにより、記録書き換え可能・高速応答・高回折効率・高光感度を実現する新規高性能ホログラム材料の開発を行った。さらに、架橋を施した架橋液晶高分子においては、分子形状変化を巨視的な運動へ増幅できることを明らかとした。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ホログラム・高分子・液晶・屈折率・アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

次世代情報社会実現の鍵を握るのは、小型軽量高性能デバイスの創製であり、ひいてはそれらを可能とする新材料の創出である。既に情報通信の高速化、通信デバイスの小型軽量化など数多くの取り組みがなされているが、なかでも小型かつ安価な大容量情報記録材料の開発が急務である。近年、次世代の情報記録である青色光記録の容量を原理的に遙かに上回る方式として、光の干渉を用いた立体画像情報記録（ホログラム）が次々世代記録方式として大きな注目を集めている。しかしながら、記録の書き換えができない・応答が遅い・画像明度が足りない・光感度が低い・薄膜化ができないなど克服すべき課題はあまりにも多く、新規高性能ホログラム材料の開発が強く望まれている。原理的には、屈折率変化が十分に大きければ薄膜においても明るいホログラムが可能であるが、その取り組みは十分になされていないのが現状である。

2. 研究の目的

以上の背景に基づき本研究では、光で巨大な屈折率変化を誘起できる高分子液晶材料を新たに創出し基材に用いることにより、高性能ホログラムの創製を提案した。具体的には、可逆かつ高速応答を示す光応答部位と屈折率変化および画像明度に関わる液晶形成部位を直接結合した光応答性液晶を開発した。巨大な屈折率変化を光誘起できれば、記録書き換え・高速応答・高感度・明画像をすべて満足する薄型ホログラムが実現する。

3. 研究の方法

本研究課題の遂行においては、6名の分担者とともに研究組織を結成し、高性能ホログラムの創製を目指して新規液晶高分子の多面的な材料創製を行うとともに、複屈折、屈折率変化および透明性などホログラム材料としての基礎的性能評価を検討した。さらに、液晶高分子の新たな応用として見いだした架橋液晶高分子の光運動についても検討を行った。

4. 研究の主な成果

(1)高複屈折液晶高分子の開発

巨大な屈折率変化の誘起には高複屈折材料の開発が欠かせない。可逆的な光応答を示すアゾベンゼンと屈折率変化に関わる液晶形成部位であるトランを直接結合したアゾトラン骨格を側鎖に有する液晶高分子を合成し、複屈折および光応答性について検討した。アゾトラン液晶高分子は極めて広い温度範囲で液晶相を示し、一軸配向フィルムが高い複屈折(0.4)を示すことがわかった。このフィルムに、光強度 3 mW/cm^2 の微弱な干渉光を照射することにより回折効率 20% のホログラムを作製できることが明らかとなった。さらに高い複屈折の実現を目指して、より長いメソゲンコアを有する5環アゾトラン液晶高分子の合成を検討した。得られた5環アゾトラン液晶高分子も極めて広い温度範囲で安定なネマチック液晶相を示し、一軸配向フィルムは液晶としては世界最高の複屈折(0.76)を示すことが明らかとなった。さらに、光照射を行うことにより、0.65もの大きな複屈折変化を誘起できることがわかった。

[4. 研究の主な成果 (続き)]

(2) ナノ構造制御ブロックコポリマーの合成

ナノ構造を制御可能なブロックコポリマーは、高性能ホログラム材料として高い潜在能力を秘めている。光応答部位であるアゾベンゼンブロック、液晶形成部位であるメソゲンブロック、および透明部位のブロックからなる種々の新規ブロックコポリマーの合成を行い、その光応答性について検討した。基板に配向処理を施したブロックコポリマー薄膜では、透明部位がシリンダーとなり欠陥のないナノ規則構造を自発形成することが明らかとなった。また、偏光照射を行うことによりシリンダーの配向を自在に制御できることがわかった。さらに、ホログラム性能においては、ブロックコポリマーにおいてはランダムコポリマーと比較して高い屈折率変調を誘起できることがわかった。一流誌の表紙に多数採択され、大きな反響を得た。

(3) 機能分離型コポリマーの多重ホログラム記録

情報を高密度記録できる多重ホログラムにおいては、光散乱の抑制と吸光度の制御が極めて重要である。そこで、光応答部位であるアゾベンゼン部位、屈折率変化を増幅する液晶形成部位および散乱を抑制する透明部位の各機能部位を独立して分子設計し、優れた性能を有する機能分離型コポリマーを合成し、多重ホログラム記録を検討した。二本の書き込み光を入射しホログラムを記録した後、読み出し光の回折光強度を測定したところ、回折効率 100 %、応答時間 920 ms、光書き換えを達成できた。異なる角度で書き込み光を入射することにより、同一部分に 55 角度多重ホログラム(当時世界最高値)を記録できることが明らかとなった。

光運動材料の開発

フォトクロミック分子であるアゾベンゼンの光異性化反応と液晶の協同現象を組み合わせることにより、巨視的な分子配向変化を光で誘起できる。アゾベンゼンが架橋部位に配置された自己支持型の架橋フォトクロミック高分子フィルムを作製し、紫外光を照射したところフィルムが光照射に伴い屈曲することを見いだした。可視光を照射すると、架橋高分子フィルムは元の状態に戻り、屈伸運動を繰り返し誘起できることがわかった。この光運動現象は、液晶の分子配向と高分子主鎖間架橋により誘起さ

れる分子レベルから巨視的な運動への変換であり、フォトクロミック分子の構造、結合位置、相構造に大きく依存することがわかった。ポリオレフィンフィルムへ積層することにより、光プラスチックモーターやロボットアームなど多様な運動モードへ展開できることが明らかとなった。発表論文は海外メディアおよび国内マスコミにて報道され、世界的な注目を集めた。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

複屈折および複屈折変化について世界最高値を達成するとともに、ホログラム性能においても高多重度、高速応答、高回折効率など、従来の性能を凌駕する成果を得られ、2007年 *Langmuir* の最も引用された論文 7 位にランクインした。架橋液晶高分子の光運動である世界初光プラスチックモーターの開発については極めて大きな反響があり、世界・日本のマスメディアで広く報道された。液晶高分子研究の新たな潮流として注目されている。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

Photomobile Polymer Materials-Variou
Three-Dimensional Movements (Cover page)
M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, **J. Mamiya**, **M. Kinoshita**, **A. Shishido**, Y. Yu, C. J. Barrett and **T. Ikeda**
J. Mater. Chem., **19**, 60-62 (2009).

Photomobile Polymer Materials - Towards
Light-Driven Plastic Motors
M. Yamada, M. Kondo, **J. Mamiya**, Y. Yu, **M. Kinoshita**, C. J. Barrett and **T. Ikeda**
Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 4986-4988 (2008).

Formation of Bragg Gratings with Large Angular
Multiplicity by Means of Photoinduced Reorientation
of Azobenzene Copolymers (Cover page)
A. Saishoji, D. Sato, **A. Shishido** and **T. Ikeda**
Langmuir, **23**, 320-326 (2007).

Azotolane Liquid-Crystalline Polymers: Huge
Change in Birefringence by Photoinduced Alignment
Change
K. Okano, O. Tsutsumi, **A. Shishido** and **T. Ikeda**
J. Am. Chem. Soc., **128**, 15368-15369 (2006).

Photoinduced Alignment of Nanocylinders by
Supramolecular Cooperative Motions
H. Yu, T. Iyoda and **T. Ikeda**
J. Am. Chem. Soc., **128**, 11010-11011 (2006).

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/polymer/>