

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究（C）（一般）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550171

研究課題名（和文） 新しい原理に基づく高性能書き換え可能ホログラムの開発を志向した材料の探索研究

研究課題名（英文） Materials Research for Developing Novel Type of High Performance Rewritable Hologram

研究代表者

中野 英之（NAKANO HIDEYUKI）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00222167

研究成果の概要（和文）：新しい原理に基づく高性能書き換え可能ホログラムの開発を志向して、光誘起表面レリーフ回折格子（SRG）形成用の候補となる新規アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料の設計・合成を行うとともに、これまでに開発してきた材料も含め、SRG 形成をはじめとする光誘起物質移動に関する研究を行い、光誘起物質移動に関する重要な知見を得るとともに、材料開発指針を得た。

研究成果の概要（英文）：In order to develop novel materials for utilizing novel type of high performance rewritable hologram, several new photochromic amorphous molecular materials have been designed and synthesized, and phenomena regarding the photoinduced mass transport including photoinduced surface relief grating formation have been investigated using photochromic amorphous molecular materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：フォトメカニカル効果・光誘起物質移動・フォトクロミックアモルファス分子材料・アゾベンゼン・光異性化・偏光・量子ドット・ホログラム

## 1. 研究開始当初の背景

情報化社会の急速な発展に伴って、大量のデータの記録・保存、高速記録・読み出し、高速データ転送などの要請がますます高まってきている。データの大容量記録・高速読み出し用の媒体として、最近、ホログラムが脚光を浴びており、優れた材料の開発およびシステムの構築の両観点から活発な研究がなされ、新しい高速大容量データ記録・読み出しシステムとして一部実用化されつつある。

これまでのホログラム記録用の材料としては、いわゆるフォトポリマー（光重合性高分子）が用いられてきているが、これらは一度データを書き込むと、追記や書き換えが出来ない、いわゆるライトワンスの材料となっている。しかし、今後書き換えや追記ができるシステムへの要請が高まると予想され、これまでのフォトポリマーを用いるシステムでは、これらの要請に応えることは難しいと考えられる。

書き換え可能材料の候補として、フォト

クロミック材料が有力であると期待される。そのなかで最近、アゾベンゼン系フォトクロミック高分子のアモルファス薄膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子 (SRG) 形成 (干渉露光によって、干渉縞の明部から暗部に向かって物質移動が誘起され、干渉縞に対応する凹凸のレリーフ回折格子が出来る現象) が注目されている。

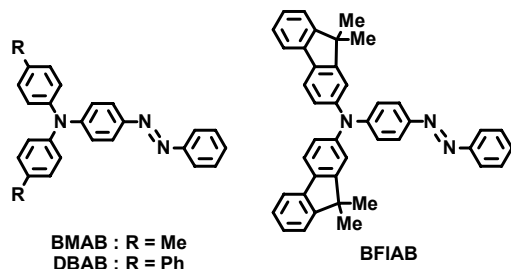
申請者は、アモルファス形成能を有する低分子系フォトクロミック材料 (フォトクロミックアモルファス分子材料) およびフォトクロミック単結晶を用いる光誘起 SRG 形成に関する研究を行っている。この現象の詳細なメカニズムはまだ明らかにされていないが、照射によってアゾベンゼン部位が trans-体から cis-体に異性化することによって膜が可塑性され、さらに trans-cis 異性化反応の繰り返しによって物質移動が誘起されて SRG が形成すると考えられている。形成された SRG はガラス転移温度以上への加熱、あるいは、光の全面露光によって消去できる。この現象を用いれば、光によってある程度大きな回折効率を有するレリーフ回折格子を形成できるだけでなく、形成された回折格子を全面露光や加熱によって消去することが出来るため、書き換え可能なホログラムへの応用が期待される。

本研究では、上で述べた光誘起物質移動現象を基礎として、新しい原理に基づく書き換え可能ホログラム用材料の開発を志向した研究を行った。

## 2. 研究の目的

### (1) 新規フォトクロミックアモルファス分子材料の創製と光誘起 SRG 形成

これまでに、一連のアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料 BMAB, DBAB, BFIAB など設計・合成し、これらが容易にアモルファスガラスを形成することを示すとともに、アモルファス膜中でフォトクロミック挙動を示すこと、およびこれらが光誘起 SRG 形成用材料の候補となることを示してきた。



本研究では、さらに新たな光誘起 SRG 形成用フォトクロミックアモルファス分子材料の創製を目指した。

### (2) フォトクロミック分子ファイバーの光屈曲

アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料は、光誘起 SRG 形成のみならず、さまざまなフォトメカニカル効果を示すことが期待される。ここでは、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料のマイクロファイバーを作製し、その光屈曲挙動が可能であるかどうかを検証し、今後の材料転換への知見を得ることを目指した。

### (3) フォトクロミックアモルファス分子材料と光に対して不活性な物質の混合系を用いる光誘起物質移動

光誘起 SRG 形成のメカニズムの解明を目指すとともに、フォトクロミック材料以外の材料の光誘起物質移動が可能であることを明らかにすることを旨とした。

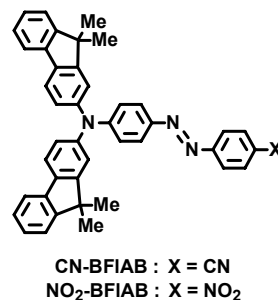
### (4) 光誘起物質移動の直接観察

これまでの光誘起物質移動現象は、照射前後の試料の形状から議論されてきており、物質が移動しているところを直接観察した例はなかった。ここでは、光誘起物質移動現象のメカニズムの解明を目指すとともに、照射に伴って物質を長距離移動させることを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 新規フォトクロミックアモルファス分子材料の創製と光誘起 SRG 形成

新しいフォトクロミックアモルファス分子材料として、CN-BFIAB および NO<sub>2</sub>-BFIAB を設計・合成し、これらのガラス形成能、フォトクロミック特性などを明らかにするとともに、これらのアモルファス薄膜を用いる光誘起 SRG 形成を、ガラス転移温度やアモルファス中における反応特性と関連させて検討した。



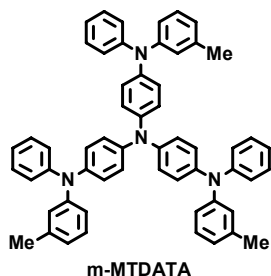
### (2) フォトクロミック分子ファイバーの光屈曲

BFIAB などのフォトクロミックアモルファス分子材料を用いたファイバーの作製方法を検討するとともに、得られたファイバーに 488 nm のレーザー光を偏光方向を調

整して照射したときの屈曲挙動を顕微鏡下で観察した。

### (3) フォトクロミックアモルファス分子材料と光に対して不活性な物質の混合系を用いる光誘起物質移動

フォトクロミックアモルファス分子材料 BMAB と光に不応答しないアモルファス分子材料 m-MTDATA の混合系を取り上げ、混合系のガラス転移温度を確認するとともに、これらの混合膜の光誘起 SRG 形成を検討した。



### (4) 光誘起物質移動の直接観察

物質移動の様子が直接観察できるよう、アモルファス膜に CdSe 量子ドットを少量分散し、蛍光顕微鏡で CdSe 量子ドットの発光位置をモニターすることとし、かつ、光照射方法を検討することによって、直接観察を目指した。さらに、アモルファス材料のガラス破片に直接光を照射してガラス破片を動かすことをめざした。

## 4. 研究成果

### (1) 新規フォトクロミックアモルファス分子材料の創製と光誘起 SRG 形成

新規フォトクロミックアモルファス分子材料 CN-BFIAB および NO<sub>2</sub>-BFIAB を設計・合成し、これらが比較的高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub>: それぞれ 116 °C および 117 °C) を有することを明らかにするとともに、これらがそれ自身のアモルファス膜中で光異性化反応に基づくフォトクロミズムを示すことを明らかにした。また、これらのアモルファス膜に 488 nm のレーザー光の干渉露光を行うことにより、SRG が形成されること

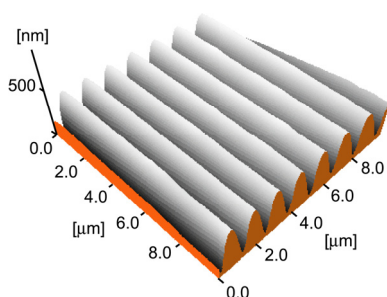


図1. CN-BFIAB アモルファス膜上に形成された SRG の AFM 像

を示した (図1)。これらは、BFIAB に比べて異性化反応に必要な自由体積が大きいいため、アモルファス膜中の反応性が BFIAB よりも小さいにもかかわらず、BFIAB と同程度の SRG が形成されることが示された。以上の結果は、T<sub>g</sub> が高いほど SRG 形成に有利であることを示唆している。

### (2) フォトクロミック分子ファイバーの光屈曲

BFIAB を加熱融解させたのち、適当な温度まで冷却したところでピンセットで引き上げることにより、マイクロファイバーを作製できることを見出した。このフォトクロミック分子ファイバーに、488 nm のレーザー光を照射すると屈曲挙動を示したが、その際、ファイバーの軸に平行な偏光を照射した場合には光源から遠ざかる方向に、ファイバーの軸に垂直な偏光を照射した場合には光源に近づく方向に屈曲することを見出し (図2)、ファイバーの屈曲方向を、光源の位置や波長を変えずに偏光方向を変えるだけで制御できることを見出した。さらにこの現象が、レーザー光照射部でおこる光誘起物質移動に基づくことを示唆する結果を得た。なお、本研究のこの成果は、Royal Society of Chemistry の Highlights in Chemical Science に紹介された。

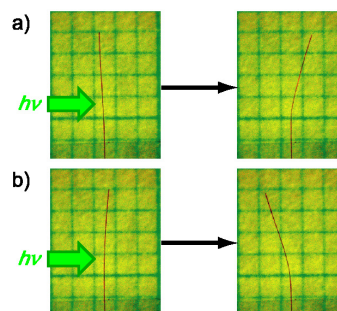


図2. BFIAB ファイバーの光屈曲. a) ファイバーに平行な偏光を照射した場合. b) ファイバーに垂直な偏光を照射した場合.

### (3) フォトクロミックアモルファス分子材料と光に対して不活性な物質の混合系を用いる光誘起物質移動

28 °C にガラス転移温度を有するフォトクロミックアモルファス分子材料 BMAB と光に不応答しないアモルファス分子材料である m-MTDATA の混合膜を用いて光誘起 SRG 形成の検討を行った。その結果、BMAB 単独膜に比べて SRG 形成能が大幅に向上することを明らかにした。この SRG は BMAB のガラス転移温度よりも十分高い 55 °C でアニールしても消滅しないことから、光に不応答しない m-MTDATA 分子が BMAB とともに移動したことが示唆される。なお、本論文は

Chem. Lett. の Editor's Choice に選ばれた。

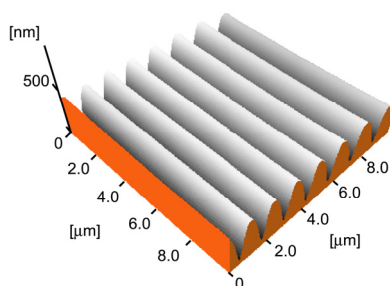


図3. BMAB-m-MTDATA 混合アモルファス膜上に形成されたSRGのAFM像

#### (4) 光誘起物質移動の直接観察

CdSe 量子ドットをごく少量分散した DBAB や BFIAB のアモルファスにレーザー光の一光波をさまざまな条件で照射し、量子ドットの位置の変化を観察した。その結果、アモルファス膜に対し p-偏光を傾けて照射すると、膜表面で物質移動（流動）が誘起され、量子ドットが移動していく様子が観測された。さらに、透明ガラス基板上の DBAB や BFIAB のアモルファスガラスの破片に、ガラス基板を通して下方から斜めに p-偏光を照射すると、ガラスの破片がガラス基板上を動いていく様子も観測された（図4）。本結果は、SRG 形成をはじめとするさまざまな光誘起物質移動現象のメカニズムを解明するにあたって重要な知見を与え、今後の材料開発にあたって重要な情報を与えると考えられる。

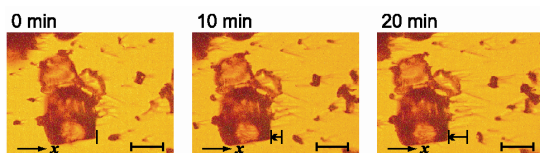


図4. BFIAB のガラス破片に底面から斜めに p-偏光のレーザー光を照射した場合のガラス破片の移動の様子。スケールバーは 50 μm

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

1. Photoinduced mass flow of photochromic molecular glasses, H. Nakano and M. Suzuki, *J. Mater. Chem.*, **22** (9), 3702-3704 (2012). (査読あり) DOI: 10.1039/C2JM16517A
2. Mechanochromic luminescence of 4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde, K. Mizuguchi, H. Kageyama, and H. Nakano, *Mater. Lett.*, **65** (17-18), 2658-2661 (2011). (査読あり) DOI: 10.1016/j.matlet.2011.05.068
3. Photoinduced Surface Relief Grating

Formation Using Mixed Amorphous Films of Molecular Materials: 4-[4'-Stearoyloxy-biphenyl-4-yl(biphenyl-4-yl)-amino]azobenzene - 4,4',4"-Tris[3-methylphenyl(phenyl)-amino]triphenylamine System, H. Nakano and M. Ysoshitake, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **24** (5), 527-529 (2011). (査読あり) DOI: 10.2494/photopolymer.24.527

4. Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using a Mixed Film of 4-[Bis(4-methylphenyl)amino]azobenzene and 4,4',4"-Tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine, H. Nakano, *Chem. Lett.*, **40** (5), 473-475 (2011). (査読あり) DOI: 10.1246/cl.2011.473
5. Photoinduced vitrification near the surfaces of single crystals of azobenzene-based molecular materials with glass-forming ability, H. Nakano, S. Seki, and H. Kageyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (28), 7772-7774 (2010). (査読あり) DOI: 10.1039/b926570h
6. Photoinduced Surface Relief Grating Formation for a Single Crystal of 4-Aminoazobenzene, H. Nakano, *Int. J. Mol. Sci.*, **11** (4), 1311-1320 (2010). (査読あり) DOI: 10.3390/ijms11041311
7. Direction control of photomechanical bending of a photochromic molecular fiber, H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, **20** (10), 2071-2074 (2010). (査読あり) DOI: 10.1039/b924718a
8. Synthesis and photoinduced surface relief grating formation of novel photo-responsive amorphous molecular materials, 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]-4'-cyanoazobenzene and 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]-4'-nitroazobenzene, H. Nakano, T. Takahashi, T. Tanino, and Y. Shirota, *Dyes Pigm.*, **84** (1), 102-107 (2009). (査読あり) DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.07.002

[学会発表](計 43 件)

1. 水口敬・景山弘・中野英之, "ジアリールアミノベンズアルデヒドのメカノフルオロクロミズム", 日本化学会第 92 春季年会 (March 25-28, 2012).
2. 榎原未来・栗田基輝・中野英之, "分子性オルガノゲル中における 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene のフォトクロミック挙動", 化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会 (January 31-February 1, 2012).
3. 鈴木もと子・中野英之, "アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料 - 量子ドット複合材料を用いる光誘起物質移動", 化学系学協会北海道支部 2012

- 年冬季研究発表会 (January 31-February 1, 2012).
- 水口敬・景山弘・中野英之, "ジアリールアミノベンズアルデヒドのメカノフルオロクロミズム", 化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会 (January 31-February 1, 2012).
  - 鈴木雄太・水口敬・中野英之, "さまざまな高分子膜中における 4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde の発光挙動", 第 46 回 (2011 年度) 高分子討論会北海道支部研究発表会 (January 31, 2012).
  - 市川涼児・中野英之, "アモルファス分子材料 - 四級アンモニウム塩複合膜の相分離挙動", 第 46 回 (2011 年度) 高分子討論会北海道支部研究発表会 (January 31, 2012).
  - 中野英之, "アゾベンゼン系分子材料を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成" 第 46 回 (2011 年度) 高分子討論会北海道支部研究発表会 (January 31, 2012).
  - 榎原未来・栗田基輝・中野英之, "分子性オルガノゲル中における 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene のフォトクロミック挙動", 第 38 回有機典型元素化学討論会 (December 7-9, 2011).
  - 鈴木もと子・中野英之, "アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料 - 量子ドット複合材料を用いる光誘起物質移動", 第 38 回有機典型元素化学討論会 (December 7-9, 2011).
  - 水口敬・景山弘・中野英之, "ジアリールアミノベンズアルデヒドのメカノフルオロクロミズム", 第 38 回有機典型元素化学討論会 (December 7-9, 2011).
  - 中野英之・吉竹理, "二成分混合分子性アモルファス膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成", 第 38 回有機典型元素化学討論会 (December 7-9, 2011).
  - J. Nishide, K. Fukazawa, H. Hinokida, H. Nakano, H. Sasaba, and Y. Kawabe, "Organic Photorefractive Media Operating without External Electric Field", 1st International Conference on Advanced Photonic Polymers (ICAPP 2011) (December 1-2, 2011).
  - J. Nishide, K. Fukazawa, H. Hinokida, H. Nakano, and Y. Kawabe, "Organic Photorefractive Materials Operable without External Electric Field", The 12th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (October 13-14, 2011).
  - H. Nakano, "Photoinduced Mass Transport Using Azobenzene-based Molecular Materials", The 5th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (September 26-29, 2011).
  - 栗田基輝・榎原未来・中野英之, "分子性オルガノゲル中における 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene のフォトクロミック挙動", 2011 年光化学討論会 (September 6-8, 2011).
  - 水口敬・景山弘・中野英之, "4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde のメカノフルオロクロミズム", 2011 年光化学討論会 (September 6-8, 2011).
  - 中野英之・吉竹理, "二成分混合分子性アモルファス膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成", 2011 年光化学討論会 (September 6-8, 2011).
  - 栗田基輝・中野英之, "12-hydroxystearic acid - toluene ゲル中における 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene のフォトクロミック挙動", 日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会 (July 23, 2011).
  - 中野英之・吉竹理, "二成分混合分子性アモルファス膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成", 日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会 (July 23, 2011).
  - 水口敬・景山弘・中野英之, "4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde のメカノフルオロクロミズム", 日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会 (July 23, 2011).
  - H. Nakano and M. Yoshitake, "Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using Mixed Amorphous Films of Molecular Materials", The 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology (June 21-24, 2011).
  - 中野英之, "二成分混合分子性アモルファス膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成", 第 60 回高分子学会年次大会 (May 27-29, 2011).
  - 水口敬・生沼要・景山弘・中野英之, "さまざまな環境下における 4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde の発光挙動", 日本化学会第 91 春季年会 (March 27-30, 2011).
  - 中野英之, "二成分混合分子性アモルファス膜を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成", 日本化学会第 91 春季年会 (March 27-30, 2011).
  - 栗田基輝・八木祐太・吉竹理・中野英之, "12-ヒドロキシステアリン酸-トルエンゲル中におけるアゾベンゼン誘導体のフォトクロミック挙動", 日本化学会第 91 春季年会 (March 27-30, 2011).
  - 水口敬・生沼要・中野英之, "さまざまな環境下における 4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde の発光挙動", 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会 (February 1-2, 2011).
  - 栗田基輝・八木祐太・吉竹理・中野英之,



- "ステアリン酸系オルガノゲル中におけるアゾベンゼン誘導体のフォトクロミック挙動", 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会 (February 1-2, 2011).
28. 中野英之, "アゾベンゼン系分子材料が示すフォトメカニカル効果", 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会 (February 1-2, 2011).
29. 中野英之, "アゾベンゼン系分子ファイバーのフォトメカニカル挙動", 第 46 回応用物理学会北海道支部 / 第 7 回日本光学会北海道地区 合同学術講演会 (January 7-8, 2011).
30. 水口敬・生沼 要・中野英之, "さまざまな環境下における 4-[bis(4-methylphenyl)-amino]benzaldehyde の発光挙動", 第 37 回有機典型元素化学討論会 (November 25-27, 2010).
31. 栗田基輝・八木祐太・吉竹理・中野英之, "ステアリン酸系オルガノゲル中におけるアゾベンゼン誘導体のフォトクロミック挙動", 第 37 回有機典型元素化学討論会 (November 25-27, 2010).
32. 中野英之, "アゾベンゼン系分子ファイバーの光屈曲挙動", 第 37 回有機典型元素化学討論会 (November 25-27, 2010).
33. H. Nakano, "Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using Azobenzene-based Molecular Materials", 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism - Innovations in Photochromism (October 21-22, 2010, Yokohama, Japan).
34. H. Nakano, "Photomechanical Behaviors of a Photochromic Molecular Fiber", The 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010) (October 17-21, 2010, Yokohama, Japan).
35. 中野英之, "フォトクロミック分子ファイバーの光屈曲挙動", 第 59 回高分子討論会 (September 15-17, 2010).
36. 中野英之, "フォトクロミック分子ファイバーの光屈曲挙動", 2010 年光化学討論会 (September 8-10, 2010).
37. 中野英之, "アゾベンゼン系分子材料を用いる光誘起物質移動", 日本化学会第 4 回関東支部大会 (August 30-31, 2010).
38. 中野英之・関修平・景山弘, "4-[Bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene 誘導体単結晶表面における光誘起ガラス化", 日本化学会第 90 春季年会 (March 26-29, 2010).
39. H. Nakano, "Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using Azobenzene-based Molecular Materials", 11th Pacific Polymer Conference (December 6-10, 2009).
40. 中野英之, "アゾベンゼン系アモルファス分子材料の単結晶を用いる光誘起表面レ

- ーフ回折格子形成", 第 28 回固体・表面光化学討論会 (November 21-22, 2009).
41. 中野英之, "新規フォトクロミックアモルファス分子材料を用いる光誘起表面レーフ回折格子形成", 第 58 回高分子討論会 (September 16-18, 2009).
42. 中野英之, "アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料の単結晶を用いる光誘起表面レーフ回折格子形成", 第 58 回高分子討論会 (September 16-18, 2009).
43. H. Nakano, "Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using Azobenzene-based Photochromic Amorphous Molecular Materials", The 26th International Conference of Photopolymer Science and Technology (June 30-July 3, 2009).

〔図書〕(計 1 件)

1. "フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料" (入江正浩、関隆広 監修), シーエムシー (2011) [分担執筆], 中野英之 (14. アゾベンゼン系分子材料で観測される光誘起物質移動 (p.319-329)).

〔その他〕

ホームページ等

[http://www3.muroran-it.ac.jp/nakano\\_lab/](http://www3.muroran-it.ac.jp/nakano_lab/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中野 英之 (NAKANO HIDEYUKI)  
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：00222167

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし