

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（S）
研究期間：2004～2008
課題番号：16105004
研究課題名（和文） 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
研究課題名（英文） Creation of High-Performance Thin Holograms based on Polymer
Liquid Crystals with Giant Change in Refractive Index
研究代表者
池田 富樹（IKEDA TOMIKI）
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号：40143656

研究成果の概要：

高複屈折液晶高分子の大きな屈折率変化を利用することにより、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にした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	24,800,000	7,440,000	32,240,000
2005年度	18,000,000	5,400,000	23,400,000
2006年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2007年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
総計	81,100,000	24,330,000	105,430,000

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：ホログラム，高分子，液晶，アゾベンゼン，屈折率

1. 研究開始当初の背景

次世代社会の概念において、いつでもどこでも多量の情報を高速に取り扱うことができる“ユビキタス”が、最も重要なキーワードとして認知されつつある。ここでユビキタス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、光によって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、従来ではなし得なかった超薄型高性能ホログラムの創製を提案する。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する。結合の相乗効果により巨大屈折率変化が引き起こされ、薄膜においても十分な高性能ホログラムが得られる。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超薄型ホログラムが実現する。本材料は原理的に安価小型化が可能であり、ユビキタス社会の進歩に大きく貢献する。

3. 研究の方法

本研究課題の遂行においては、6に示す研究組織を結成し、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。研究代表者池田のもと、屈折率変化型材料および次世代ホログラム構築への材料開発に取り組んだ。さらに、液晶高分子の新たな応用として見いだした光運動についても検討を行った。

4. 研究成果

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(図1上)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3mW/cm²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(図1下)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高複屈折(0.76)を示すことが明

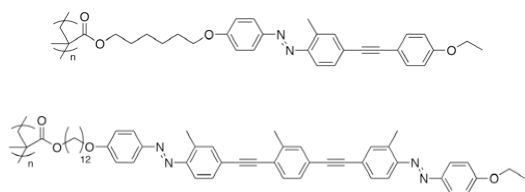


図1 高複屈折液晶高分子

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。

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、ブロックコポリマーで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。

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920ms、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(図2)。

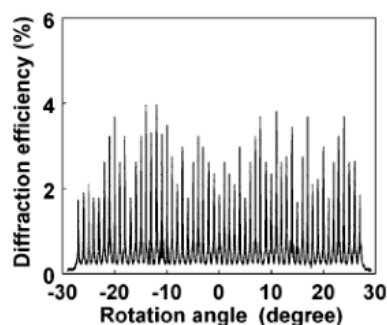


図2 ホログラムの角度多重記録

光架橋液晶高分子の合成

側鎖にトラン基と桂皮酸基を有する光架

橋性液晶高分子を合成し、その光配向挙動を調べるとともに複屈折の光制御および固定化について検討を行った。従来のビフェニル基を含む系と同様に光配向が可能であり、複屈折を0.24から0.27まで向上できることがわかった。さらに、複数のトラン基を結合させた光架橋性メソゲンならびに水素結合を利用した光架橋性メソゲンを有する液晶高分子を検討した結果、熱的に安定な光記録に加えて高い複屈折(0.35)を誘起できることが明らかとなった。

フレキシブル透明基板の開発

環状オレフィンとオレフィンとの共重合体 (Cyclic Olefin Copolymer, COC) は高透明性、低複屈折、高耐熱性、および低吸湿性を兼ね備えた光学材料として期待されている。新規なチタン錯体からなる触媒系によりノルボルネンと1-アルケンの共重合を検討した結果、従来の触媒では困難であったさまざまなCOCを高活性で合成できることを見いだした。また、光学物性を調べたところ、厚膜において90%以上の高い可視光透過率を示し、フレキシブル基板として好適であることが明らかになった。さらに、共重合における溶媒効果をヘプタン、トルエン、クロロベンゼンを用いて検討した結果、溶媒の誘電率が増加するにつれ重合活性は著しく増大したが、いずれの溶媒中でもランダム共重合がリビング的に進行し、本触媒系がシクロオレフィン系共重合体の精密合成に極めて有用であることが明らかになった。

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。柔軟な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(図3)。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。

以上、液晶高分子の複屈折および複屈折変

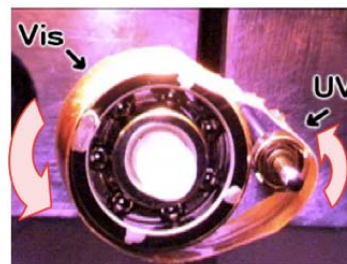


図3 光プラスチックモーター

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。

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122件) 全て査読有り

① 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).

② Photocontrolled Translational Motion of a Microscale Solid Object on Azobenzene-Doped Liquid-Crystalline Films
A. Kausar, H. Nagano, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara
Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 2144-2147 (2009).

③ 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).

④ Is Chemical Crosslinking Necessary for the Photoinduced Bending of Polymer Films?
J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda
J. Mater. Chem., **18**, 63-65 (2008).

⑤ Subwavelength Modulation of Surface Relief and Refractive Index in Pre-Irradiated Liquid-Crystalline Polymer Films
H. Yu, A. Shishido and T. Ikeda
Appl. Phys. Lett., **92**, 103117/1-103117/3 (2008).

⑥ Well-Defined Liquid-Crystalline Diblock Copolymers with an Azobenzene Moiety:

Synthesis, Photoinduced Alignment and their Holographic Properties

H. Yu, Y. Naka, A. Shishido and T. Ikeda
Macromolecules, **41**, 7959-7966 (2008).

⑦ Thermally Enhanced Photoinduced Reorientation in Photo-Cross-Linkable Liquid Crystalline

Polymers Comprised of Cinnamate and Tolane Mesogenic Groups

N. Kawatsuki, A. Yamashita, Y. Fujii, C. Kitamura and A. Yoneda
Macromolecules, **41**, 9722-9726 (2008).

⑧ Photoinduced Cooperative Reorientation in Photoreactive Hydrogen-Bonded Copolymer Films and LC Alignment Using the Resultant Films

N. Kawatsuki, T. Kawanishi and E. Uchida
Macromolecules, **41**, 4642-4650 (2008).

⑨ Random Copolymerization of Norbornene with Higher 1-Alkene with

ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Catalyst

T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda
Macromolecules, **41**, 8292-8294 (2008).

⑩ Photomechanical Effects of Ferroelectric Liquid-Crystalline Elastomers Containing Azobenzene Chromophores

Y. Yu, T. Maeda, J. Mamiya and T. Ikeda
Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 881-883 (2007).

⑪ Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers (Review article)

T. Ikeda, J. Mamiya and Y. Yu
Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 506-528 (2007).

⑫ 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).

⑬ Bragg-type Polarization Gratings Formed in Thick Polymer Films Containing Azobenzene and Tolane Moieties

M. Ishiguro, D. Sato, A. Shishido and T. Ikeda
Langmuir, **23**, 332-338 (2007).

⑭ Direct Fabrication of Microlens Arrays with Polarization Selectivity

M. Yaegashi, M. Kinoshita, A. Shishido and T. Ikeda
Adv. Mater., **19**, 801-804 (2007).

⑮ Stable Macroscopic Nanocylinder Arrays in an Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer with Successive Hydrogen Bonds (Cover page)

H. Yu, A. Shishido, J. Li, K. Kamata, T. Iyoda and

T. Ikeda

J. Mater. Chem., **17**, 3485-3488 (2007).

⑯ Photoinduced Nanoscale Cooperative Motion in a Novel Well-Defined Triblock Copolymer

H. Yu, S. Asaoka, A. Shishido, T. Iyoda and T. Ikeda

Small, **3**, 768-771 (2007).

⑰ Photo-Mechanical Effects in Azobenzene-Containing Soft Materials (Inner Cover page)

C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager and T. Ikeda
Soft Matter, **3**, 1249-1261 (2007).

⑱ Novel Wormlike Nanostructure Self-Assembled in a Well-Defined Liquid-Crystalline Diblock Copolymer with Azobenzene Moieties (Cover page; Most accessed article in 04/2007)

H. Yu, A. Shishido, T. Iyoda and T. Ikeda
Macromol. Rapid Commun., **28**, 927-931 (2007).

⑲ Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer for Optical Switching of Grating Waveguide Couplers with a Flat Surface

C.-U. Bang, A. Shishido and T. Ikeda
Macromol. Rapid Commun., **28**, 1040-1044 (2007).

⑳ 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).

(21) Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions

H. Yu, T. Iyoda and T. Ikeda
J. Am. Chem. Soc., **128**, 11010-11011 (2006).

(22) How Does the Initial Alignment of Mesogens Affect the Photoinduced Bending Behavior of the Azobenzene Liquid-Crystalline Elastomers?

M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda
Angew. Chem. Int. Ed., **45**, 1378-1382 (2006).

(23) Photochemical Phase Transition Behavior of Highly Birefringent Azo-Tolane Liquid-Crystalline Polymer Films: Effects of the Position of the Tolane Group and the Donor-Acceptor Substituent in the Mesogen

K. Okano, A. Shishido and T. Ikeda
Macromolecules, **39**, 145-152 (2006).

(24) An Azotolane Liquid-Crystalline Polymer Exhibiting Extremely Large Birefringence and Its Photoresponsive Behavior

K. Okano, A. Shishido and T. Ikeda
Adv. Mater., **18**, 523-527 (2006).

(25) Macro- and Micro- Soft Actuators Based on

Liquid-Crystalline Elastomers (Highlight article)
Y. Yu and T. Ikeda
Angew. Chem. Int. Ed., **45**, 5416-5418 (2006).

(26) Macroscopic Parallel Nanocylinder Array Fabrication Using a Simple Rubbing Technique (Inner Cover page)
H. Yu, J. Li, T. Ikeda and T. Iyoda
Adv. Mater., **18**, 2213-2215 (2006).

(27) Enhancement of Surface-Relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer by Nano-Scaled Phase Separation
H. F. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, K. Kamata, M. Komura and T. Iyoda
Adv. Mater., **17**, 2184-2188 (2005).

(28) Effect of Ester Moieties in Dye Structures on Photoinduced Reorientation of Dye-Doped Liquid Crystals
M. Yaegashi, A. Shishido, T. Shiono and T. Ikeda
Chem. Mater., **17**, 4304-4309 (2005).

(29) Highly Birefringent Liquid-Crystalline Polymers for Photonic Applications: Synthesis of Liquid-Crystalline Polymers with Side-Chain Azo-Tolane Mesogens and Their Holographic Properties.
K. Okano, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Shiono and T. Ikeda
J. Mater. Chem., **15**, 3395-3401 (2005).

(30) Novel Amphiphilic Diblock and Triblock Liquid-Crystalline Copolymers with Well-Defined Structures Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization (Cover page)
H. Yu, A. Shishido, T. Ikeda and T. Iyoda
Macromol. Rapid Commun., **26**, 1594-1598 (2005).

(31) Effect of Cross-Linking Density on Photoinduced Bending Behavior of Oriented Liquid-Crystalline Network Films Containing Azobenzene
Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono and T. Ikeda
Chem. Mater., **16**, 1637-1643 (2004).

[学会発表] (計 368 件)

① 光で動く高分子
池田 富樹
2008 年 (平成 20 年) 春季第 55 回応用物理学関係連合講演会「液晶応用の新展開」招待講演, 日本大学舟橋キャンパス, 3 月 29 日, 2008.

② 光運動高分子材料の設計と機能
池田 富樹
第 57 回高分子年次大会招待講演, パシフィコ横浜アネックスホール, 5 月 28 日, 2008.

③ Photomobile Polymer Materials -Towards Light-Driven Plastic Motors-
Tomiki Ikeda, Munenori Yamada, Mizuho Kondo, Jun-ichi Mamiya, Motoi Kinoshita, Yanlei Yu
Plenary talk at 12th International Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, NH Hotel Puebla, Puebla, Mexico, October 1-5, 2007.

④ Photoresponsive Behavior of Photochromic Liquid-Crystalline Polymers
Tomiki Ikeda
Plenary talk at 21st International Liquid Crystal Conference (ILCC06), Colorado, USA, July 2-7, 2006.

⑤ Direction-Controllable Bending of Liquid-Crystalline Elastomer Films
Tomiki Ikeda
Invited talk at Gordon Research Conference on Elastomers, Networks and Gels
Conference Chair: Gregory B. MacKenna (Texas Tech); Vice Chair: H. Henning Winter (UMASS).
Colby-Sawyer College, New London, New Hampshire, July 17-22, 2005.

⑥ Direction-Controllable Photodeformation of Liquid-Crystalline Network Films
Tomiki Ikeda, Taketo Maeda, Mizuho Kondo, Jun-ichi Mamiya, Motoi Kinoshita, Yanlei Yu
Plenary talk at the 11th International Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals (OLC 2005), Marriott Suites Clearwater Beach on Sand Key, Florida, USA, October 2-7, 2005.

[図書] (計 26 件)

① 光アクチュエータ材料としての架橋液晶高分子
山田 宗紀, 池田 富樹
プラスチックス, **59**, 91-93 (2008).

② フォトクロミック液晶高分子を利用した書き換え型ブラッグホログラム
宍戸 厚, 池田 富樹
市村國宏監修「光機能性高分子材料の新たな潮流—最新技術とその展望—」, シーエムシー出版, 279-291 (2008).

③ 光応答性液晶
池田 富樹
液晶, **11**, 207-214 (2007).

④ 光運動材料の設計と機能
山田 宗紀, 池田 富樹
機能材料, **27**, 13-18 (2007).

⑤ 偏光制御による光駆動高分子 (Cover page)
近藤 瑞穂, 池田 富樹

O plus E, **29**, 11-17 (2007).

⑥ナノ自己組織化フォトクロミック液晶高分子の高性能ブラッグホログラム

宍戸 厚, 池田 富樹

国武豊喜監修「自己組織化マテリアル」, フロンティア出版, 第5章 第4節, 251-255 (2007).

⑦液晶を操る光化学

川本 益揮, 池田 富樹

光化学協会編「光化学の驚異」第5章, 講談社ブルーバックス, 120-144 (2006).

⑧光-力変換機能を有する架橋液晶高分子

間宮 純一

高分子, **55**, 604 (2006).

ナノインテリジェント(液晶)材料

⑨池田 富樹

日本化学会編第5版実験化学講座28「ナノテクノロジーの化学」3 デバイス・応用「新機能ナノ材料」, 丸善, 357-377 (2005).

⑩高分子液晶

木下 基, 池田 富樹

国武豊喜監修「ナノマテリアルハンドブック」, N T S, 第8章第3節, 609-615 (2005).

⑪ナノインテリジェント(液晶)材料

池田 富樹

日本化学会編第5版実験化学講座28「ナノテクノロジーの化学」3 デバイス・応用「新機能ナノ材料」, 丸善, 357-377 (2005)

⑫高分子アゾベンゼン液晶のフォトニクス-ホログラムと光アクチュエータへの応用

宍戸 厚, 池田 富樹

吉野勝美監修「ナノ・I T時代の分子機能材料と素子開発」, N T S, 第1編第6章第2節, 513-519 (2004).

⑬協同現象を利用した高分子光機能材料

池田 富樹

高分子, **53**, 276-282 (2004).

⑭高分子アゾベンゼン液晶フィルムのブラッグ型高回折効率ホログラム

宍戸 厚, 池田 富樹

機能材料, **24**, 5-9 (2004).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

出願番号: 特許出願2007-58593

出願日: 2007年3月8日

発明者: 池田 富樹, 山田 宗紀

発明の名称: 光駆動型アクチュエータ, 及び動力伝達システム

国内外の別: 国内

出願番号: 特許出願2006-311412

出願日: 2006年11月17日

発明者: 池田 富樹, 近藤 瑞穂, 山田 宗紀

発明の名称: 光誘起回転方法, 光駆動型回転子, 動力伝達システム, 及び動力伝達装置

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 富樹 (IKEDA TOMIKI)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号: 40143656

(2) 研究分担者

宍戸 厚 (SHISHIDO ATSUSHI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号: 40334536

木下 基 (KINOSHITA MOTOI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 40361761

間宮 純一 (MAMIYA JUN-ICHI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 80401511

塩野 毅 (SHIONO TAKESHI)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10170846

栗原 清二 (KURIHARA SEIJI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 50225265

川月 喜弘 (KAWATSUKI NOBUHIRO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60271201

(3) 連携研究者

なし