

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 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550166

研究課題名（和文） 光誘起電界による分子配向変化を原理とするホログラム記録材料

研究課題名（英文） Development of Holographic Memory Materials Based on Change in Molecular Alignment Caused by Photoinduced Electric Field

研究代表者

佐々木 健夫（SASAKI TAKEO）

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：80261501

研究成果の概要（和文）：ホログラム像の記録保持が可能な新しいフォトリフラクティブ材料の開発を行った。光導電性色素と電荷補足剤，D- π -A色素を含む透明材料中で光を干渉させると，干渉縞の明部と暗部との間に電界が発生する。この電界によってD- π -A色素の分子配向変化が生じて材料の屈折率が変化する現象がフォトリフラクティブ効果であるが，その屈折率変化は光照射を止めると消失してしまう。本研究では形状を工夫したD- π -A色素を用いることで，この分子配向変化を固定化し，フォトリフラクティブ効果によるホログラムを記録する新しい材料を開発した。

研究成果の概要（英文）：The photorefractive effect of methacrylate polymers possessing nitrobenzyliden aniline chromophores in the side-chain was investigated. The photorefractive property was evaluated by four wave mixing experiment. A hologram image formed by photorefractive effect in the polymer film retained after the beam irradiation was ceased. The recorded image was stable for more than 6 month.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：ホログラム、フォトリフラクティブ効果、高分子、記録材料

1. 研究開始当初の背景

フォトリフラクティブ効果は，ホログラムを形成する現象である。干渉縞と形成されるホログラムの縞模様がずれるという大きな特徴を持っている。この特徴を利用すれば，様々な光制御デバイスが構築できるが，形成されたホログラムを記録保持することが困

難であった。

2. 研究の目的

レーザー光の干渉によって生じる電界(内部電界)を分子配向変化に変換して記録する，新しい書き換え可能なホログラム記録材料の開発を行う。光導電性色素と電荷補足剤，D-

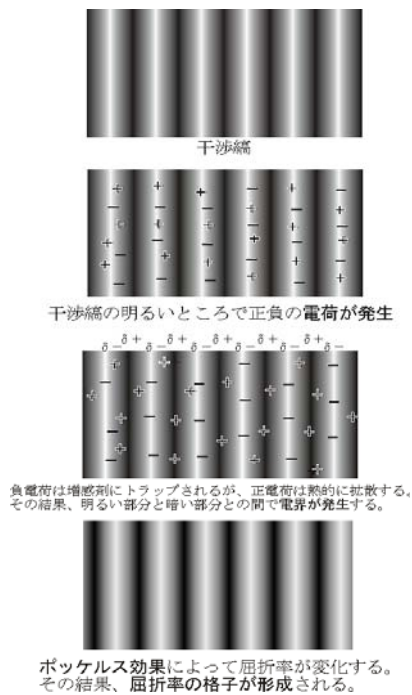


図1 フォトリフラクティブ効果

π -A 色素（電子供与基- π 電子系-電子吸引基という構造の、双極子モーメントの大きな色素）を含む透明材料中で光を干渉させると、干渉縞の明部と暗部との間に電界が発生する。この電界によって D- π -A 色素の分子配向変化が生じて材料の屈折率が変化する現象がフォトリフラクティブ効果である（図1）が、その屈折率変化は光照射を止めると消失してしまう。本研究では形状を工夫した D- π -A 色素を用いることで、この分子配向変化を固定化し、フォトリフラクティブ効果によるホログラムを記録する新しい材料を開発する。フォトクロミック色素や光化学反応を用いる一般のホログラム材料と異なり、ほとんど吸収を持たない透明材料にすることができるため、材料内部に3次元情報を書き込むことが可能である。

3. 研究の方法

フォトリフラクティブ効果の測定は、2光波結合法と4光波混合法によって行った。2光波結合法に用いる装置を図2に示す。フォトリフラクティブ効果では、干渉縞の明部で光導電性化合物が光を吸収し、正負の電荷が発生する。多くの有機物質中では、負電荷に比べて正電荷の方が移動度が大きいので、正電荷は明部から拡散する。その結果、干渉縞の明部は負に帯電し、暗部は正に帯電する。このため、明部と暗部との間に空間電界（内部電界）が生じる。この内部電界によって、分子運動状態に変動が起こる。したがって、分子運動状態が擾動を受けるのは、干渉縞の明部と暗部の間の部分であり、運動状態の違い

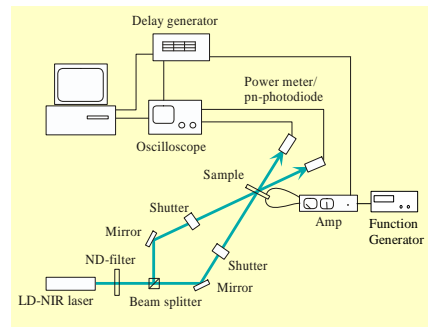


図2 二光波結合実験装置

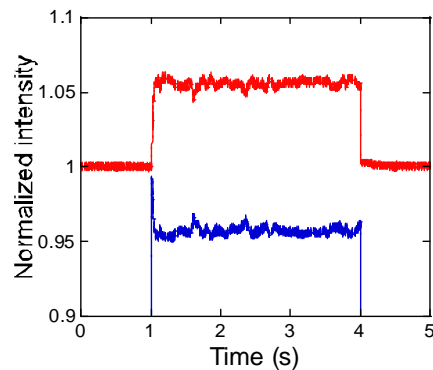


図3 二光波混合の典型例

による格子縞の位相は干渉縞の位相からずれている。このように、干渉条件から位相がずれた格子縞中を光が伝播する場合、干渉している2つの光の間にエネルギー的な結合が生じる。そして、片方の光の透過強度が増大すると同時にもう一方の光の透過強度が減少する（図3）。これを2光波結合と呼ぶ。2光波結合実験では、試料中で2本のレーザー光を干渉させ、それぞれの透過強度を測定する。透過光強度に対称的な変化が現れれば、試料中に干渉縞から位相がずれた屈折率格子が形成されたことになり、フォトリフラクティブ効果発現の証拠となる。図3に、2光波結合の典型例を示す。透過光強度の対称的な変化が明瞭に確認できる。この透過光強度の変化量から利得定数を計算し、この値でフォトリフラクティブ効果の大小を評価する。さらに図7に示す4光波混合実験系でフォトリフラクティブ効果によって形成された屈折率格子の寿命や回折効率を測定した。平成22年度

(1) 干渉縞が記録されるメカニズムの解明
平成22年時点で分かっていることは、側鎖に D- π -A 色素を有する高分子において、D- π -A 色素と主鎖とを繋ぐ部分を変えることによって、記録保持特性が現れる、という事実だけであった。D- π -A 色素の構造や主鎖との結合様式、スペーサー部位の長さ、分子量、ガラス転移温度などを検討することによって、記録保持のメカニズムを検討した。

(2) より優れた特性を示す材料の探索

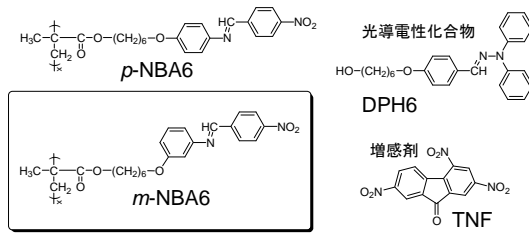


図4 フォトリフラクティブ高分子

D- π -A 色素を有する高分子に光導電性色素を混合してフォトリフラクティブ材料としている。本研究の高分子は m-NBA6 のように、色素部分の側方 (m 位) が高分子に結合していることが特徴である。

記録保持特性はあきらかに分子構造によって異なる。高分子の分子量を変えてガラス転移温度を調整しても、記録保持性の無いものは試料調整段階で工夫しても記録できるようにはならない。D- π -A 色素の構造が重要であると予想される。さらに高分子主鎖の構造も大きな影響を与えるであろう。ポリアクリル系高分子を中心に合成を行った (図 4)。

平成 23 年度以降

(3) 高分子フォトリフラクティブ記録材料の設計指針の確立

フォトリフラクティブ記録材料の特性に及ぼす材料的な要因は多岐にわたる。我々が行った検討項目は、以下の 2 つが挙げられる。

① 各種 D- π -A 色素をもつ高分子のフォトリフラクティブ特性の違い

これまでにフォトリフラクティブ高分子の報告は数多くあるが、使用されている高分子はそれほど多くない。この分野の研究に携わっている者の多くが物理学や光デバイスの研究者であるため、材料を分子レベルから設計して自由に合成できないためであろう。さまざまな分子構造の高分子を用いた検討は、まだまだこれからである。これまでに記録保持機能をもつフォトリフラクティブ高分子の報告はほとんどない (実用に耐えるものは皆無と言っていい) が、申請者らが見出した高分子の構造が突破口になると思われる。

② 光導電性化合物による違い

D- π -A 色素を有する高分子に混合する光導電性化合物による違いを調べる。これらがフォトリフラクティブ効果に及ぼす影響は、光導電特性だけではなく、高分子との相溶性や、混合によってマテリアルの物性そのものが変化するので、その影響を調べる必要がある。また、光導電性高分子を用いた場合や、高分子自身が光導電性である場合についても検討を行った。

4. 研究成果

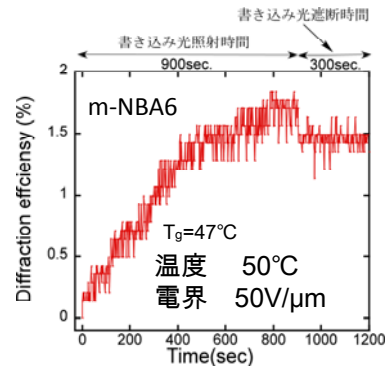


図5 フォトリフラクティブ効果によるホログラムの保存

2本の書き込み光を試料中で干渉させてホログラムを形成し、そこにプローブ光を入射して、その回折光強度を測定した。書き込み光を遮断しても、プローブ光の回折が保たれている。

ホログラム像が記録されるフォトリフラクティブ高分子の開発に成功した。数 V/ μ m の電界印加が必要という欠点があるが、電界の印加レーザー光の干渉によって生じる電界 (内部電界) を分子配向変化に変換して記録することができた (図 5)。光導電性色素と電荷補足剤、D- π -A 色素 (電子供与基- π 電子系-電子吸引基という構造の、双極子モーメントの大きな色素) を含む透明材料中で光を干渉させると、干渉縞の明部と暗部との間に電界が発生する。この電界によって D- π -A 色素の分子配向変化が生じて材料の屈折率が変化する現象がフォトリフラクティブ効果であるが、その屈折率変化は光照射を止めると消失してしまう。本研究では形状を工夫した D- π -A 色素 (図 4, m-NBA6) を用いることで、この分子配向変化を固定化し、フォトリフラクティブ効果によるホログラムを記録する新しい材料を開発した。フォトクロミック色素や光化学反応を用いる一般のホログラム材料と異なり、ほとんど吸収を

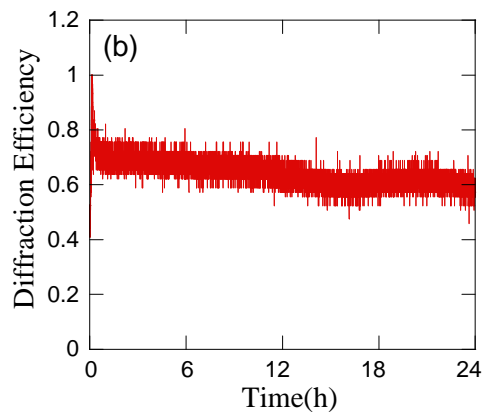


図6 回折光強度の時間変化

持たない透明材料にすることができるため、材料内部に3次元情報を書き込むことが可能である。D- π -A色素の構造は同一でも、置換基の位置が異なるだけで光記録特性が消失することから、このホログラム記録はフォトクロミズムによるものではない。

本研究で見出したフォトリフラクティブ高分子は、書き込まれたホログラム像を長時間保持することができた(図6)。そのホログラム像は、フィルム全体への光照射(書き込み波長)または温度の上昇によって消去が可能である。100 μm のフィルムに対して数千ボルトという高い電界印加が必要という点が大きな欠点ではあるが、書き込まれたホログラム像を長時間保持できるフォトリフラクティブ材料は、有機系では珍しい。

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6件)

① Real-time dynamic hologram in photorefractive ferroelectric liquid crystal with two-beam coupling gain coefficient of over 800 cm^{-1} and response time of 8 ms

T. Sasaki, M. Ikegami, T. Abe, D. Miyazaki, S. Kajikawa and Y. Naka
Appl. Phys. Lett., 査読有, 102, 063306-063309 (2013).

② Formation of Hologram in Photorefractive Ferroelectric Liquid Crystals

T. Sasaki, M. Ikegami and Y. Naka
J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 25, 681-684 (2012).

③ Photoinduced Depolymerization in Poly(olefin sulfone) Films Composed of Volatile Monomers Doped with a Photobase Generator

T. Sasaki, T. Kondo, M. Noro, K. Saida, H. Yaguchi and Y. Naka
.J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読有, 50, 1462-1468 (2012).

④ Photorefractive Effect of Photoconductive Liquid Crystalline Mixtures Composed of Photoconductive Chiral Compounds and Liquid Crystal

T. Sasaki, D. Miyazaki, K. Akaike, M. Ikegami and Y. Naka
J. Mater. Chem., 査読有, 21, 8678-8686 (2011).

⑤ Influence of Photoconductivity on the Photorefractive Effect of Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures

A. Katsuragi, E. Inoue and T. Sasaki
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, 548, 107-119 (2011).

⑥ Influence of the Physical Properties of Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures on the Photorefractive Effect

A. Katsuragi, T. Abe, H. Endo and T. Sasaki
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, 533, 27-41 (2010).

[学会発表] (計23件)

① Real-time Dynamic Hologram Formation in Photorefractive Ferroelectric Liquid Crystals

T. Sasaki
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2012, Brisbane, Australia).
October 22-25, 2012

②ホログラム記録特性を有するフォトリフラクティブポリマー材料の検討

入稻福 歩, 佐々木 健夫
第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012年9月19日-21日

③相分離を抑制した高安定性フォトリフラクティブ材料の開発

古明地 勇哉, 佐々木 健夫
第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012年9月19日-21日

④動的ホログラム形成のためのフォトリフラクティブ高分子材料の開発

英 久美子, 佐々木 健夫
第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012年9月19日-21日

⑤記録特性を持つフォトリフラクティブ高分子の検討

荻原 智之, 佐々木 健夫
第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012年9月19日-21日

⑥光分解性ポリオレフィンスルホンを主成分とする光解体性接着剤

野上 奈々, 佐々木 健夫
第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012年9月19日-21日

⑦有機膨潤ゲルを用いた高速応答性ホログラム材料の創生

宇津 涼太, 佐々木 健夫

第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2012 年 9 月 19 日-21 日

⑧光導電性キラルドーパントを含む強誘電性液晶によるリアルタイムホログラム
池上真史, 佐々木健夫, 中裕美子
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑨オリゴチオフェンキラルドーパントを用いた強誘電性液晶のフォトリフラクティブ特性
佐藤敬, 中裕美子, 佐々木健夫
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑩厚いセル中の強誘電性液晶における強誘電性とフォトリフラクティブ特性
浜名直哉, 中裕美子, 佐々木健夫
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑪強誘電性液晶のモーションモードフォトリフラクティブ効果に及ぼすイオン伝導の影響
赤池光明, 中裕美子, 佐々木健夫
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑫側方置換基が及ぼすコレステリック液晶の電界誘起相転移への影響
仲秋なつき, 中裕美子, 佐々木健夫
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑬強誘電性液晶を使用したフォトリフラクティブ効果における光導電性キラルドーパントの構造の影響
梶川 哲, 中裕美子, 佐々木健夫
日本液晶学会討論会 (千葉大学) 2012 年 9 月 5 日-7 日

⑭Real-time formation of dynamic hologram in photorefractive ferroelectric liquid crystals
T. Sasaki
SPIE International Symposium Optical Science and Technology (San Diego)
August 12, 2012

⑮ Formation of Hologram in Photorefractive Ferroelectric Liquid Crystals
T. Sasaki
International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST, Chiba University), June 26, 2012

⑯強誘電性液晶を用いたフォトリフラクティブ効果における光導電性キラルドーパントの構造の影響
梶川 哲, 佐々木 健夫
第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 29 日-31 日

⑰強誘電性液晶のモーションモードフォトリフラクティブ効果に及ぼす導電機構の影響
赤池 光明, 佐々木 健夫
第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 29 日-31 日

⑱フェニルピリミジン系強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果に及ぼす膜厚の影響
浜名 直哉, 佐々木 健夫
第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 29 日-31 日

⑲強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果に及ぼすクアトロチオフェンキラルドーパントの構造の影響
佐藤 敬, 佐々木 健夫
第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 29 日-31 日

⑳Photorefractive Effect in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures
T. Sasaki, M. Ikegami and Y. Naka
1st International Conference on Advanced Photonic Polymers 2011
December 1-2, 2011 (Yokohama)

㉑Photorefractive effect of ferroelectric liquid crystal mixtures
T. Sasaki and Y. Naka
THE 15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCED DISPLAY MATERIALS & DEVICES (Kumamoto, Japan)
June 30, 2011

㉒Photorefractive effect of ferroelectric liquid crystals
T. Sasaki
Pacifichem Area 9 Materials and Nanotechnology #142*Fundamentals and Applications of Nanomaterials for Electronics and Photonics
December 16, 2010 (Honolulu, Hawaii)

㉓Photorefractive Effect in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures
T. Sasaki
11th Chitose International Forum on

Photonics Science and Technology (CIF' 11,
Chitose, Japan)
October 14-15, 2010

〔図書〕 (計 3 件)

① Photorefractive Effect in Ferroelectric
Liquid Crystals

Takeo Sasaki

Advances in Ferroelectrics (T. Jevtic
(Ed.) INTECH), Chapter 22, 499-532
(2012).

② Photorefractive Ferroelectric Liquid
Crystals

Takeo Sasaki

Ferroelectrics / Physical Effects (M.
Lallart (Ed.) INTECH), Chapter 21,
487-506 (2011).

③ 「フォトリフレクティブ効果と液晶フォト
リフレクティブ材料の開発」

佐々木健夫

最新フォトニクスポリマー材料と応用技術
(小池康博, 平坂雅男 監修, CMC 出版), 第
5 章, 151-157 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木健夫 (SASAKI TAKEO)

研究者番号 : 80261501

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし