
フォトクロミック化合物を用いたフルカラーリライタブル表示メディア

Photon-Mode Full-Color Rewritable Image Media Using Photochromic Compounds

平野 成伸* 高橋 裕幸* 川島 伊久衛*
Shigenobu Hirano Hiroyuki Takahashi Ikue Kawashima

要 旨

フォトクロミック化合物を用いた光書き換え型のフルカラーリライタブル表示メディアとして、3原色（イエロー、マゼンタ、シアン）を各々発色する3種類のフォトクロミック系フルギド化合物を開発し、白色基板上に混合塗布することで表示メディアを作製した。この表示メディアに3波長（ブルー、グリーン、レッド）の可視光を照射することによって画像形成を試みた結果、広い色相範囲に渡る色表示、80%以上の高い白反射率、45以上の高いコントラスト比を兼ね揃えた鮮やかな画像が表示できた。この表示メディアはオフィス照明下（700lx）で少なくとも1時間以上画像を保持し、また、少なくとも100回以上の画像書き換えが可能であることを確認した。

ABSTRACT

Photon-mode full-color rewritable image media is developed. Three kinds of photochromic fulgide compounds (yellow, magenta and cyan materials) are mixed and coated on a white polyethylene terephthalate film. On irradiation with three (blue, green, and red) visible light beams, wide hue extent, high white reflectance over 80 %, and high contrast ratio over 45 are attained. A full-color image keeps their colors over an hour under the standard office brightness (700 lx). The photochemical coloration-decoloration cycles can be repeated over 100 times without substantial fatigues.

* 研究開発本部 中央研究所
Research and Development Center, Research and Development Group

1. 背景と目的

パーソナルコンピュータの普及、ネットワークの整備などオフィス環境の変化に伴い、紙の使用方法も変わってきている。それまで紙文書はファイリングなどして保存する機会が多かったのであるが、近年はディスプレイ上の電子文書をより見やすく閲覧したい時、あるいは会議や外出時に一時的に使用される機会が多くなっている。こうしたことから紙の多くは一時的に使用された後にゴミとして廃棄されている。紙ゴミのリサイクルシステムも普及してきているが、輸送やリサイクルプロセスなど経済的・社会的負担は大きい。

この問題に対する抜本的解決策として、何回も書きかえられる紙「リライタブルペーパー」の開発が進められている。最近ロイコ染料を用いた白黒タイプのリライタブルペーパーが開発されて¹⁾注目を集めたが、近年のカラー印刷環境の充実を背景としてフルカラー表示が可能なリライタブルペーパーの開発も切望される。しかしながら、フルカラーリライタブル表示を実現するには既存技術の延長上では困難であり、新規な材料および画像形成方法の研究・開発が必要である。本研究では、フルカラーリライタブル表示が可能な材料として、フォトクロミック化合物に着目し、その材料・処方・画像形成方法について検討した。

2. 実験

2-1 フォトクロミック化合物

フォトクロミック化合物とは、光を吸収すると分子内で可逆的な異性化反応が起こり、その構造変化に伴い吸収帯が変化する性質をもった化合物である。多くのフォトクロミック化合物は無色透明であり、紫外光を照射すると発色する。さらに、発色状態での吸収帯に対応する可視光を照射すると再び無色透明に消色する。従って、紫外光と可視光による可逆的な色の発消色ができる。

フォトクロミック化合物の発色状態における色相は、化合物の分子構造によって様々である。従って、3原色（イエロー、マゼンタ、シアン）を各々発色する3種類のフォトクロミック化合物を組み合わせればフルカラーリライタブル表示が可能となる。

2-2 フルギド化合物の開発

フォトクロミック化合物の1つにフルギド化合物がある。フルギド化合物はFig.1の例に示すようにビスメチレン無水コハク酸誘導体であり、光照射によって開環体（消色状態）と閉環体（発色状態）に構造変化する。

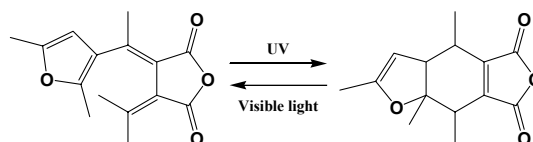


Fig.1 Photochromic fulgide compound

フルギド化合物は芳香環部位の構造を換えることで発色状態の吸収帯が大きく異なる特徴をもっており、幅広い色相範囲で色を得ることが期待できる。我々はフルギド化合物の芳香環部位の構造を検討し、イエロー、マゼンタ、シアンにそれぞれ発色する3種類の化合物を得た。

イエロー発色化合物としては、2-[1-[5-methyl-2-(4-pyridyl)-4-oxazolyl] ethylidene]-3-isopropylidene-succinic acid anhydride（以下PyOFと記す）を新規に開発した²⁾。そのポリスチレン膜中における吸収スペクトルは460nm付近で極大吸収を示し、従来の材料³⁾よりも良好なイエローの色相を示した。マゼンタ発色材料としては2-[1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)ethylidene]-3-isopropylidene succinic acid anhydride⁴⁾（以下TFと記す）を用いた。また、シアン発色材料としては2-[1-(1-phenyl-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl) ethylidene]-3-isopropylidenesuccinic acid anhydride⁵⁾（以下PPFと記す）を用いた。PPFは630nm付近に吸収をもち良好なシアンの色相を示したのであるが、一方で耐久性に乏しく、発消色を数回行っただけで分解する欠点があった。しかしながら検討を重ねた結果、表面をPVA(polyvinylalcohol)膜で保護することで繰り返し耐久性が大幅に改善され、リライタブルペーパーとして十分適用できることがわかった。

これら3種類のフルギド化合物のポリスチレン膜中における発色状態および消色状態の吸収スペクトルをそれぞれFig.2およびFig.3に示す。

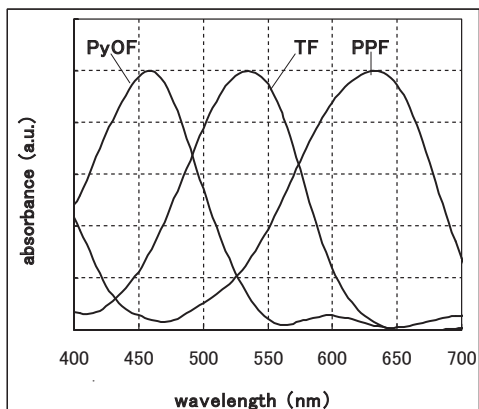


Fig.2 Colored absorption spectra

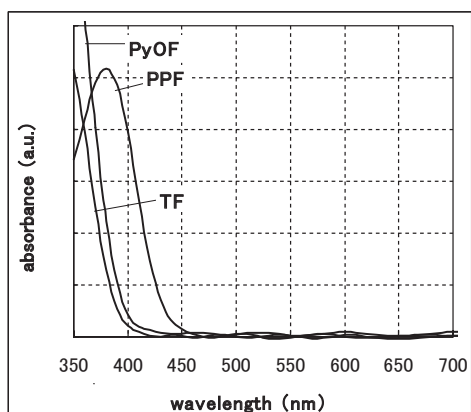


Fig.3 Decolored absorption spectra

2-3 サンプル作製

PyOF, TF, およびPPFを同重量ずつ混合し, 4倍重量のポリスチレンとともにトルエンに溶解させて塗布液を調製し, スピンコート法により白色PETフィルム上に $2\mu\text{m}$ の表示層を形成した. さらにその上に, スピンコート法により $2\mu\text{m}$ のPVA膜を形成した (Fig.4) .

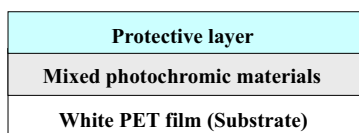


Fig.4 Structure of full-color rewritable media

2-4 表示原理

フルカラー表示をおこなうためには, 混合した3種類のフルギド化合物に対して3波長の光でそれぞれ個別に画像形成すればよい. しかし, 消色状態においては3種類ともほとんど同じ吸収帯をもっており, 例えば異なる3波長の紫外光を使ってそれぞれを選択的に発色させることは難しい. そこで我々は, “選択消色” による画像形成をおこなった. 表示原理をFig.5に示す.

サンプル全面に波長365nm程度の紫外光を照射すると, 表示層中のフルギド化合物が3種類とも発色して黒色に変化する. この状態のサンプルに, 特定の波長域の可視光すなわち青, 緑, 赤の光を照射すると, その波長域に強い吸収成分を持つフルギド化合物 (青の光に対してはイエロー発色材料, 緑の光に対してはマゼンタ発色材料, 赤の光に対してはシアン発色材料) が選択的に消色されて, 結果として表示層はそれぞれ青, 緑, 赤に変化する. また青, 緑, 赤の光をすべて照射すると表示層中のフルギド化合物が3種とも消色して表示層は無色となる. さらに照射する可視光: 青, 緑, 赤の組み合わせ (同時照射でも順次照射でも同様) により任意の色を表示することができる. また, 光の強度や照射時間を制御することで階調表現が可能であり, フルカラー表示が可能となる.

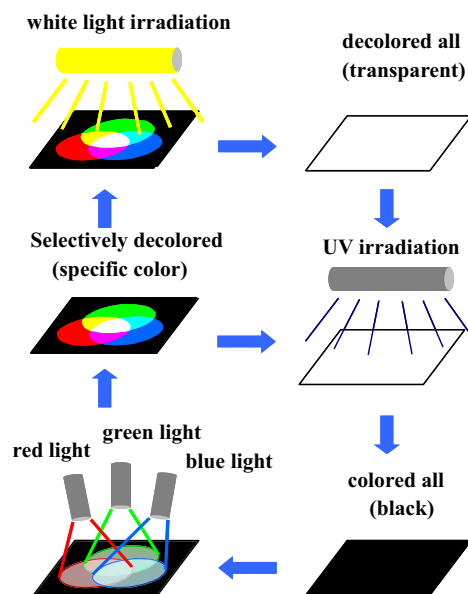


Fig.5 Principle of full-color imaging

3. 結果と考察

3-1 表示特性

2-3で作製したサンプル全面に紫外光を照射した後、各色の可視光を部分的に照射し、表示層中のPyOF、TF、およびPPFを選択的に消色した。得られた表示色の例をFig.6に示す。本実験において、紫外光源としては市販のブラックライト（三共電気、ES-27BLB、主波長365nm）を用いた。また、可視光源としては500Wのキセノンランプ（ウシオ電機、UI-502Q）を用い、主波長420nm、540nm、676nmのバンドパスフィルター（半値幅10nm）を介して青、緑、赤の光をそれぞれ取り出した。



Fig.6 The sample was initialized to black color state by irradiating UV light. Then, respective position was irradiated by the lights with wavelength with 420nm+540nm+676nm(W), 676nm(R), 540nm+676nm(Y), 420nm+676nm (M), 420nm(B), 420nm+540nm(C) and 540nm(G).

紫外光と3色の可視光を組み合わせるにより、ホワイト、ブラック、レッド、イエロー、マゼンタ、ブルー、シアン、グリーンの基本色を全て表示することができた。

この表示サンプルの色彩値（CIELAB表色系）を分光測色計（MINOLTA、CM3730d）を用いて測定した結果（Fig.7）、広い色相範囲にわたって表示が可能であることが確認された。この結果においてはa*の正領域が若干損なわれているが、マゼンタ発色材料としてのTFの吸収帯が420nm付近にも存在するため、青色光を照射した時に少し消色したためである。さらに広い色相範囲を得るためには、3種類のフルギド化合物の色相を最適化すること、フルギド化合物同士の吸収帯の重なりをできるだけ少なくして各化合物をより選択的に消色することが重要となる。

サンプルの白色部分と黒色部分の反射率をBaSO₄標準白色板をリファレンスに用いて30° 照射/0° 受光でそれぞれ測定した。この結果、白反射率は81.5%、黒反射率は1.78%であり、80%以上の白反射率と45以上のコントラスト比が得ら

れた。この白反射率とコントラスト比は、現在使われている紙文書とほぼ同等であり、紙の代替としての条件を十分に満たしていると言える。

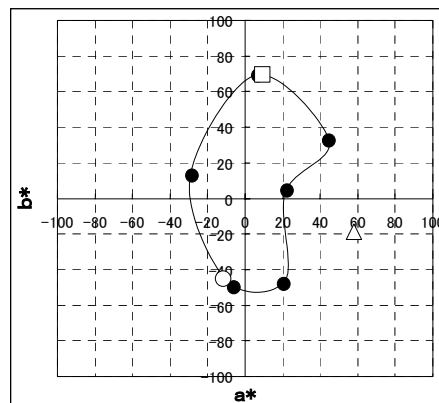


Fig.7 Color extent measured in the CIELAB spectrometer. Solid circles indicate the measured values. Open square indicates the hue extent of PyOF. Open triangle indicates the hue extent of TF. Open circle indicates the hue extent of PPF.

フォトクロミック化合物は可視光を照射することで消色反応を起こすことから、オフィスの蛍光灯下においても徐々に消色する。本サンプルの発色の保持時間について検討したところ、標準的なオフィスの照明環境（700lx）のもとで少なくとも1時間以上、顕著な退色を示すようなことはなかった。この結果から電子文書を一時的に閲覧するためのリライトابلーパーとして必要な保持時間を確保できたと考える。なお、暗所下に保存すると半永久的に消色しない。

3-2 発色/消色繰り返し耐久性

サンプルに対して紫外光照射による発色処理と、白色光照射による消色処理を交互に行ない、発色/消色の繰り返しによる耐久性を評価した。この結果、100回の繰り返しで目立った劣化は見られなかった。PVA保護層の効果が大きく、保護層のない場合⁶⁾より繰り返し耐久性が飛躍的に向上した。

3-3 フルカラー画像形成

フォトマスクとしてカラーポジフィルムを用いてフルカラー画像を形成した。まずサンプルに紫外光を照射して黒色にし、フォトマスクを密着させ、光源として蛍光管を用い、青（425nm）、緑（555nm）、赤（658nm）の成分の光を照射した。形成した画像をFig.8(A)に示す。次にその画像に再

び紫外光照射した後、別のフォトマスクを密着させ、同様に青、緑、赤の成分の光を照射して画像を書き換えた。その画像をFi8(B)に示す。同じサンプル基板で全く異なるフルカラー画像の書き換えができることが確認できた。

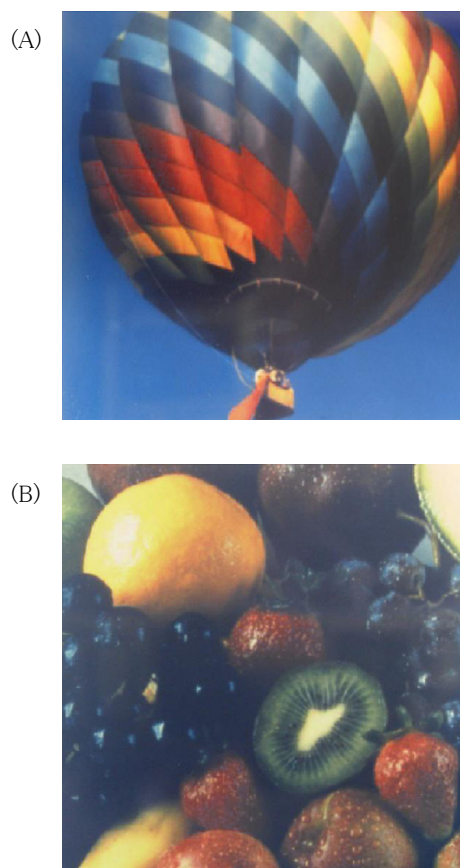


Fig.8 Examples of full-color rewritable images. The first image (A) was rewritten to the second image (B).

4. まとめ

フォトクロミック化合物を用いた光書き換え型のフルカラーライタブル表示メディアを検討した。

3原色を発色する3種類のフルギド化合物を用いて表示メディアを作製し、種々の光照射条件によって画像形成を試みた結果、広い色相範囲に渡る鮮やかな画像が表示できた。この画像は少なくとも室内蛍光灯下に少なくとも1時間以上おいてもほとんど退色することなく、また、少なくとも100回以上の書き換えが可能であることを確認した。

5. 今後の展開

さらなる画質の向上のため、色相が最適化されたフォトクロミック化合物の開発を進める。また、3色のレーザーを走査するレーザースキャン技術などを用いた画像形成方法について検討する。

謝辞

フォトクロミック化合物の開発にあたって、静岡大学工学部物質工学科 松島良華教授に御指導、御協力を頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- 1) H. Hattori, K. Tsutsui : Asia Display / IDW'01 15 (2001).
- 2) R. Matsushima, H. Morikane, Y. Kohno : Chem. Lett 32, 302 (2003).
- 3) H. Suzuki et al. : Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 3968 (1989).
- 4) A. P. Glaze et al. : J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 957 (1985).
- 5) A. Kaneko et al. : Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 3569 (1988).
- 6) R. Matsushima, T. Hayashi, M. Nishiyama : Mol. Cryst. Lig. Cryst. 344, 241 (2000).