

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620170

研究課題名(和文)フレキシブルエレクトロニクスに資する表面歪みゼロフィルムの創製

研究課題名(英文)Fabrication of surface-strain-free film toward flexible electronics

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：生体に優しいフレキシブルなデバイスの実現を目指して、フィルムの湾曲に伴う表面の膨張に対応できる伸縮可能な導電性材料やセンサーの開発が活発である。しかしながら多くの場合数パーセントの膨張歪みで破断してしまう。本研究では、高伸縮可能な物質デバイスを作るのではなく、これまで見過ごされて来たフィルム基板の湾曲に伴う膨張収縮に着目した。湾曲しても表面が膨張しない歪みゼロフィルムを設計・創成する事により、幅広い高性能物質をフレキシブルエレクトロニクスへ適用可能となる。本研究では、湾曲に伴う歪みを定量的に高精度計測する手法および装置の開発を行い、積層フィルムでは表面歪みを大きく減少できる事が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In recent years, flexible materials and devices have drawn much attention. However, deformation behavior of soft materials, which compose those devices, remains unexplored. Mechanical analysis of deformed soft materials is of great importance in the development of flexible devices. We introduce a surface labeled grating method that can be applied to various materials to investigate the surface deformation of flexible films. In this study, a polydimethylsiloxane (PDMS)-based film, which is flexible, colorless, and optically transparent, was employed to confirm availability of the surface labeled grating method to surface strain analysis of common films. Surface strain was controlled by materials design, and in a bilayer film with different hardnesses the surface strain was greatly reduced.

研究分野：高分子材料

キーワード：フレキシブル ウェアラブル 光 高分子 フィルム

1. 研究開始当初の背景

生体に優しいフレキシブルデバイスが次世代エレクトロニクスを中心として活発に研究されている。例えば東大染谷らは、湾曲するフィルム上に電気回路やセンサーなど精緻な部材を構築し、生体の内外に適合できるデバイスを提案している(Nat. Mater.2009)。これらの研究の鍵は、フィルムの湾曲に伴う表面の膨張と収縮に対応できる伸縮可能かつ高性能な導電性材料やセンサーの開発である(総説 Adv. Mater.2010)。フィルムを丸めた写真が多数の論文で掲載され、小さく丸め曲率半径が小さくなるほどフィルム表層の膨張が増大することから、高伸縮デバイスであることを示している。しかしながら、現状では多くの場合わずか数%の膨張歪みでデバイスが破断してしまう。解決には二つのアプローチがあろう。(i)より高伸縮のデバイスを作るか、あるいは(ii)湾曲に伴う表面歪みがゼロのフィルム基板を作るかである。本研究では、(ii)のアプローチ、すなわちフレキシブルデバイスに資する表面膨張歪みゼロのフィルム創製を目的とする。

申請者はこれまで光で曲がる様々な架橋液晶高分子フィルムを作製し、その光応答挙動を検討してきた(J. Mater. Chem. 2010, ACS Macro Lett. 2012 など)。最近では強誘電性架橋液晶高分子フィルムにおいて、非線形光学効果の高効率光スイッチに成功している(Adv. Mater. 2012, 表紙採択)。この光応答挙動を調べる過程で、湾曲するフィルムの表面膨張解析技術を開発した(2011 特許出願)。光で曲がるフィルムの表面歪みを解析したところ、通常の機械的湾曲とは異なり、フィルムの両側で収縮が起こることが明らかとなった。この結果は、フィルムの湾曲には通常の膨張・収縮以外にも収縮・収縮モードなど見過ごされてきた特異的かつ多彩な変形が起こり得ることを示唆している。フィルム変形の表面歪みを測定解析するとともに、歪みゼロのフィルムを設計創製できれば、フレキシブルエレクトロニクスの技術開発に大きく貢献するとの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、3項目(i)既存のフレキシブル基板の歪み測定法確立、(ii)歪みゼロ基板の設計と作製、(iii)作製した基板の歪み計測について検討を行い、湾曲に伴う表面膨張がゼロの透明フレキシブルフィルムを作製することとした。

3. 研究の方法

本研究課題は3項目に焦点を絞り遂行した。平成25年度は(i)既存のフレキシブル基板の歪み測定法を中心に検討する。様々なフレキシブル基板を作製し歪みを測定するため、表面グレーティングを有する極めて柔軟なラベルを作製しフレキシブル基板に貼り付けることにより、対象とするフレキシブル

基板の歪み測定を確立した。平成26年度には、(ii)歪みゼロフィルムを設計し作製するとともに、(iii)作製した基板の歪み計測を実際に行った。

4. 研究成果

本研究では湾曲フィルムの表面ひずみを簡便かつ定量的に測定できる表面ラベルグレーティング法を開発した。表面に深さ250nmの凹凸構造を有するシリコン基板にスペーサーを介してガラス基板を載せガラスセルを作製した(図1)。シリコンゴム(PDMS)の前駆体をこのセルに注入した後、加熱して無色透明かつ柔軟なPDMSフィルムを得た。このフィルムを既存のフレキシブル基板に貼付けたのち光学系に設置して、プローブレーザー光を入射すると回折光がスクリーンに現れた。湾曲に伴うこの回折角度変化からフレキシブル基板表面状の格子周期変化すなわち歪みを評価できる。ここで、湾曲前の格子周期と元のシリコン基板の周期が良く一致する事を確かめ、歪み解析の制度について確認した。PDMSフィルムの膜厚と格子周期を変えてフィルムの湾曲に伴う表面ひずみを定量できた(図2)。

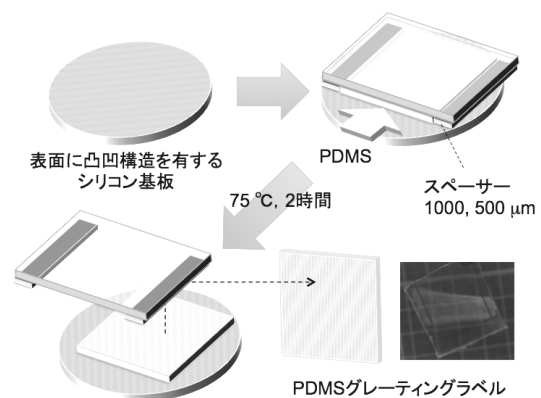


図1. グレーティングラベルの作成過程。

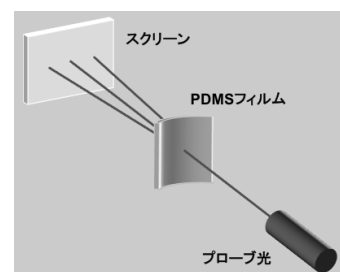


図2. 歪みの計測法。グレーティングが片側表面にラベルされたフィルムからの回折角を調べ、表面歪みを評価する。

次に、ポリシロキサン骨格を有する架橋液晶高分子フィルムの作製と表面ラベルグレーティングの形成について検討した。合成したモノマーおよび架橋剤を用いたツーステップ法により膜厚300μmの一軸配向した架

橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムを作製した。得られた一軸配向フィルムは、熱および光による可逆的な変形を示した。また、フォトマスクを利用してフィルム表面にのみ表面ラベルグレーティングを形成し、偏光顕微鏡観察により観察した。これらの実験より、フィルム表面にのみ周期構造体を形成していることが明らかとなった。

このフィルムを用いて、表面ラベルグレーティング法を利用することによりフィルムの機械的応力印加や紫外光照射による屈曲挙動について検討した。表面ラベルグレーティングを形成したフィルムにプローブ光を入射し、発生した回折光を観察することで、屈曲におけるフィルム表面の膨張・収縮を局所的に定量解析した。これらの実験より、紫外光照射に伴うフィルム表面の収縮・膨張について定量解析できることが明らかとなった。さらに、フィルムの局所的な変形の差異についても評価することに成功した。機械的応力印加によるフィルムの変形は、硬い材料の力学と同様に内面の収縮、外面の膨張を伴う通常の変形モードであった。一方、紫外光照射によるフィルムの屈曲では両面が収縮する特異的な挙動が明らかとなった (図 3)。

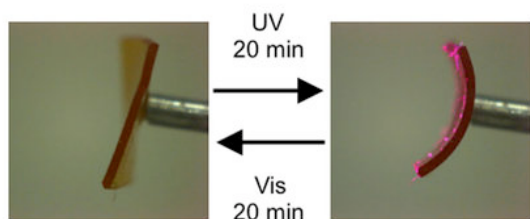


図 3. 架橋液晶高分子フィルムの光照射による湾曲挙動。(上)紫外光照射により湾曲し可視光照射により初期状態に戻る。(下)表面の膨張収縮を表面ラベルグレーティング法により定量解析したところ、外面は膨張せず、内面外面ともに収縮する事が明らかとなった。Sci. Rep. 4, 5377 (2014).

一般的なフィルムの湾曲では必ず外面が膨張してしまうため、フレキシブルエレクトロニクス応用では破壊や疲労の原因となる。湾曲により表面が膨張しないフィルムの作

製に世界で初めて成功するとともに、柔軟な物質の湾曲挙動がこれまで前提とされて来た硬い物質の力学では説明できない事を実験的に明らかにした。この成果は、Scientific Reports 誌にて発表し、国内外で高い評価を得た。日経産業新聞および科学新聞にて、柔軟なフィルムの新たな表面ひずみ解析手法として研究紹介された。

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. Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain
T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, J. Takeya
Nat. Commun., **7**, 11156(1-7) (2016). 査読有 [doi:10.1038/ncomms11156](https://doi.org/10.1038/ncomms11156)
日刊工業新聞にて紹介

2. 表面ラベルグレーティング法による高分子フィルムの歪み解析
宍戸 厚
応用物理, **84**, 338-341 (2015). 査読無

3. 光分子配向法とフィルムの力学解析
宍戸 厚
液晶, **19**, 15-22 (2015). 査読無
表紙採択

4. Simple Method for Fabrication of Azobenzene-Containing Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Films with Bilayer Structure
R. Tatsumi, J. Mamiya, M. Kinoshita, and A. Shishido
Sci. Adv. Mater. **6**, 1432-1437 (2014). 査読有

5. Facile strain analysis of largely bending films by a surface-labelled grating method
N. Akamatsu, W. Tashiro, K. Saito, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, J. Takeya, S. Fujikawa, A. Priimagi and A. Shishido
Sci. Rep. **4**, 5377/1-5377/6 (2014). 査読有 [DOI: 10.1038/srep05377](https://doi.org/10.1038/srep05377)
日経産業新聞, 科学新聞にて紹介

6. 機能性フィルムの表面歪み解析
赤松 範久・宍戸 厚
ポリファイル, 大成社, 7月号, 16-19 (2014). 査読無

[学会発表] (計 5 件)

1. 周期構造体を利用した PDMS フィルムの湾曲挙動解析
小池 泰徳・赤松 範久・藤川 茂紀・宍戸 厚
第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京 (タワーホール船堀), P7-125, 2015 年 10 月 15 日, 10:00-12:00
優秀ポスター発表賞受賞

2. 表面ラベルグレーティング法による PDMS フィルムの曲げ変形解析
小池 泰徳・赤松 範久・藤川 茂紀・宍戸 厚
第 63 回高分子討論会, 長崎 (長崎大学), 3Pc043, 2014 年 9 月 26 日, 13:20-14:00
優秀ポスター賞受賞

3. 表面グレーティングを利用したフィルム基板の湾曲歪み解析
赤松 範久・田代 亘・間宮 純一・木下 基・藤川 茂紀・竹谷 純一・宍戸 厚
日本化学会第 94 春季年会, 愛知 (名古屋大学), 2E6-32, 2014 年 3 月 28 日, 14:10-14:30
学生講演賞受賞

4. 表面ラベルグレーティング法による積層 PDMS フィルムの表面歪み価
田代 亘・赤松 範久・間宮 純一・木下 基・藤川 茂紀・宍戸 厚
第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京 (タワーホール船堀), P7-78, 2013 年 10 月 23 日, 12:45-14:45
優秀ポスター発表賞受賞

5. フレキシブルエレクトロニクスを指向したフィルム基板の定量歪み解析
赤松 範久・間宮 純一・木下 基・藤川 茂紀・竹谷 純一・宍戸 厚
第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京 (タワーホール船堀), P7-61, 2013 年 10 月 23 日, 12:45-14:45
優秀ポスター発表賞受賞

〔図書〕 (計 2 件)

1. 湾曲したフィルムの簡便な表面ひずみ計測法と定量解析
赤松 範久・小池 泰徳・藤川 茂紀・宍戸 厚
ウェアラブルデバイスの小型、薄型化と伸縮、柔軟性の向上技術, 技術情報協会, 217-224 (2015).

2. 光応答性架橋液晶高分子の力学解析
赤松 範久・宍戸 厚
ゲルテクノロジーハンドブック, エヌ・ティー・エス, 49-54 (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :

権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等
東京工業大学宍戸研究室
<http://www.polymer.res.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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