

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15154

研究課題名（和文）ヘテロ接合化した液晶ゲル膜の構築と革新的フレキシブル調光素子への応用展開

研究課題名（英文）Fabrication of heterojunction structure using liquid crystal gel films for innovative and flexible light dimming device

研究代表者

柴田 陽生 (Shibata, Yosei)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70771880

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：プライバシー保護や冷暖房設備の省エネ化を可能とするスマートガラスの構築に向け、窓用の調光デバイスの利便性・汎用性を向上するため、光制御機能や寿命、構造変形度における高機能化が求められる。本研究では、光学異方性を有する液晶材料と構造修復性を持つ物理ゲル材料による調光機能を検討し、液晶ゲルのヘテロ接合化には、温度制御によるゲル構造の制御および極薄の中間層挿入が重要な因子となることを明らかにした。さらに、ゲル材料の伸縮性を活かすため、伸縮性基板で素子化した液晶セル構造を支持基板上から剥離する方法で作製することに成功した。以上の成果から、柔軟な調光素子に向けた液晶ゲルヘテロ接合形成の設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、液晶方式による高分子分散型調光デバイスにおいて、構造回復性と伸縮性の付加、液晶ゲルの構造制御法を新たに検討し、伸縮を可能とするような液晶デバイス形成技術と異なる液晶ゲル層を接合するための作製指針を確立した。

本研究で得られた液晶ゲル膜のヘテロ接合化に関する指針や知見は、液晶光学とソフトマターを融合する学術分野において重要な基盤となるものであり、大面積・寿命フリー・伸縮性・光状態の多モードな切り替えを可能とすることから、より高機能かつ省エネルギーなスマートガラス技術だけでなく、将来的なストレッチャブルエレクトロニクス発展にも貢献することができる。

研究成果の概要（英文）：Currently, light dimming glass on the window is expected for heat-flow control in the room and protection of privacy in meeting room. To improve the general versatility of conventional light dimming technology, long life time and highly-functional light dimming devices have been required.

In this study, we investigated on light dimming devices composed of liquid crystal material having optical anisotropy and self-organized dendrimer (physical gel) having characteristics of structural recovery. For stacked liquid crystal gel like heterojunction structure, we found that temperature control process during formation of liquid crystal gel and attachment of ultra-thin intermediate layer. Besides, we have established a way of stretchable liquid crystal cell using debonding method. For these results, we obtained a guideline of design of ultra-flexible heterojunction light dimming devices using liquid crystal gel.

研究分野：有機材料デバイス

キーワード：分子配向制御 ネマチック液晶 ゲル 二色性色素 ヘテロ接合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

既存のガラス窓に調光機能を付与するための電気光学フィルムの研究開発が国内外で活発化している。本技術は「スマートウィンドウ」と呼ばれており、住宅・オフィス等に広く普及している布カーテンやブラインドに代わる新たなデバイスと位置づけられ、外光の透過率を電氣的に制御するものである。このような調光機能を持つ窓は、のぞき見防止用のガラス設計や室内に差し込む日差しを調節する熱流入制御に役立ち、室内の冷暖房設備の負荷を和らげて省エネルギー化に貢献する。その候補として主に、液晶と高分子の複合膜を利用する液晶方式と電気化学反応を利用するエレクトロクロミック方式の 2 つが検討されてきた。後者は既に航空機の窓ガラスとしての応用が始まっているが、切り替えの応答速度は前者の液晶方式が圧倒的に優れるため、本研究では液晶方式に焦点を当てる。

液晶/高分子複合膜は外部電界によって液晶の配向を変化させると、高分子との屈折率差によって入射光を散乱(減光)する状態と、透過(透明)状態の切り替えが電圧の印加によって切り替えが可能である。研究開始当初の段階では、高分子構造の最適化に成功している企業が、この原理を用いた調光フィルムを商用化し始めており、主にオフィス向けの窓材用途へ広がりつつある。しかし湾曲や圧縮といった機械的応力により、高分子構造の破壊に伴う液晶の流動が生じると、光学特性が著しく劣化する問題がある。本現象が起これば、従来の液晶高分子複合膜は不可逆反応である共有結合で形成した高分子を使用することから復元は不可能である。また、多くの液晶方式では散乱/透明もしくは着色/透明の切り替えとなるために、高い透明度や遮光性や冷暖房の節電効果等、布カーテンのように多目的性を求める住宅建材用途には適合が難しいと考えられる。従って、液晶/高分子複合膜による調光素子には長寿命化や光制御モードの高機能化を達成する必要がある。

### 2. 研究の目的

前節 1. で述べたように、液晶方式による調光素子の応用領域を拡張してゆくためには、偏光特性に優れた偏光板を溶液プロセスで実現することが課題となっている。本研究では、構造回復性と伸長耐性を持つ自己組織化 dendrimer を導入した液晶/高分子複合膜を用い、液晶方式による調光素子の新たな光機能性の創出と伸長可能となる液晶素子作製技術の確立を目指す。液晶ゲル膜は流動性のある液晶を固体化する技術でもあり、電気光学特性および伸長性については先行して我々が明らかにしている。これらの知見を利用しながら、未開拓である液晶ゲルデバイスの積層化について検討するとともに、液晶ゲルの伸長性を活用するストレッチャブル液晶素子の形成に対する基本技術の確立することを目的とした。従来までに検討されている光重合性高分子(不可逆反応である共有結合性)と液晶の複合膜液晶性に対して、本研究は多機能性を帯びる調光デバイスおよびストレッチャブルな液晶素子の先駆的研究となって、有機デバイスの応用分野を新たに開拓するものである。

### 3. 研究の方法

前節 2. で述べた本研究の目的を達成するため、本研究期間内において以下の 3 点について重点的に取り組んだ。

#### (1) ヘテロ接合化を可能とする液晶ゲル形成条件の明確化

液晶ゲル中における液晶分子の配向制御を検討し、図 1 に示すような 3 状態の光制御状態の電氣的スイッチングを可能とするデバイスの設計の自由度を明らかにする。特に液晶ゲルは、一

旦ゾル状態まで加熱後に徐冷によってゲル状態に至るため、温度制御の効果を明らかにする。

## (2) 液晶ゲル膜の接合における中間層の検討

上記(1)で得られた結果を踏まえ、実際に色素ドーブ型液晶ゲルと色素ドーブなしの液晶ゲル膜を接合させ、電気光学特性の観察等から接合界面における液晶の挙動を明らかにし、中間層の必要性について明確にする。

## (3) 伸長性を有する液晶セル構築方法の確立

液晶ゲルの伸長性を活用したストレッチャブルな液晶素子を構築するため、素子構築における課題を抽出し、これを解決する基本技術について検討する。

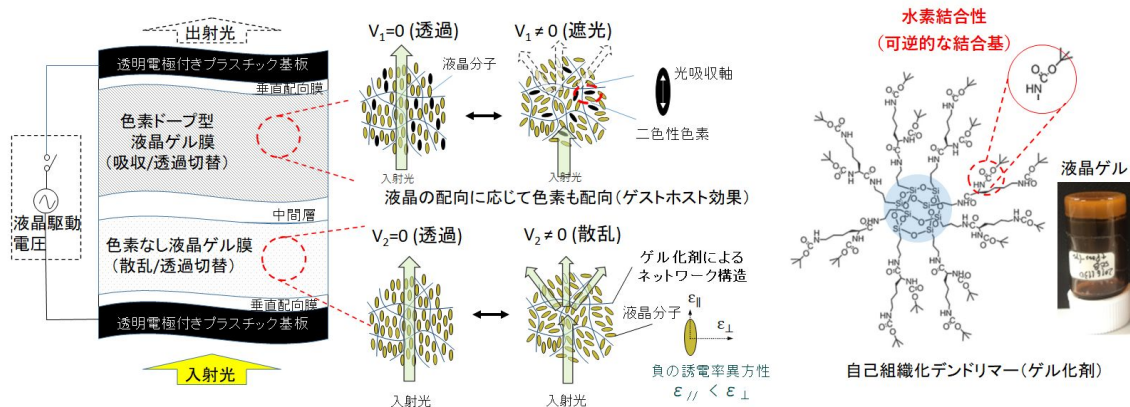


図 1: 液晶ゲル膜およびヘテロ接合させたフレキシブル調光素子の概念図

## 4. 研究成果

### (1) 液晶ゲル膜の構造制御に関する検討

本研究では、液晶材料にはネマチック液晶 E7 を、ゲル化剤となる自己組織化デンドリマーは図 1 に示す POSS-Lys を用いた。着色状態を得るために添加した二色性色素には、Sudan Black B を用い、0.5wt%の添加量とした。POSS-Lys でネマチック液晶をゲル化する場合、一旦ゾル状態で POSS-Lys を液晶中に溶解させ、室温に戻すことでゲル化に至る。ゾル状態にある POSS-Lys 分子が水素結合性の官能基を介して、温度低下と共にカラム構造を作り、やがてカラム構造がネットワーク構造へと発展することが知られている。本形成過程で液晶分子は、等方相からネマチック相への相転移を伴うことから、POSS-Lys の凝集促進温度を等方相またはネマチック相とすることで、液晶ゲルの構造に違いが生じると考えた。そこで図 2(a)に示すように、ゾル状態からゲル状態へ移行する際の温度制御を行う際、液晶 E7 が等方相を示す温度(100 )で保持した条件と、ネマチック相を示す温度(50 )で保持した条件を検討し、印加電圧に対するヘイズ(光散乱度)特性を調べた。図 2(b)にその結果を示す。等方相保持の条件では、電圧無印加時の光散乱度が 30%と低い。これは液晶分子の並びが揃ったドメインがほとんどない状態でゲルが形成されたために、液晶ゲル中のドメインサイズが微小化し、散乱度が低下したものと考えられる。更に電圧を印加すると、約 50%程度に散乱度は増加するが、その後は電圧印加と共に液晶と色素分子が垂直配向によって屈折率差が低減すると共に光散乱度が低下する。この電圧印加途中で散乱度が極大となる現象は、液晶ゲル部よりも配向規制が及びにくい液晶単体が低電圧で駆動するために、散乱が一時的に強まったものと考えている。これは液晶単体とゲル部の分離構造の存在が示唆される結果であるため、液晶ゲルの接合化においては、ネマチック相でゲル化を促進する条件を採用した。以上より、ネマチック相におけるゲル化促進が最も良好な電圧-ヘイズ特性を示すことを明らかにした。

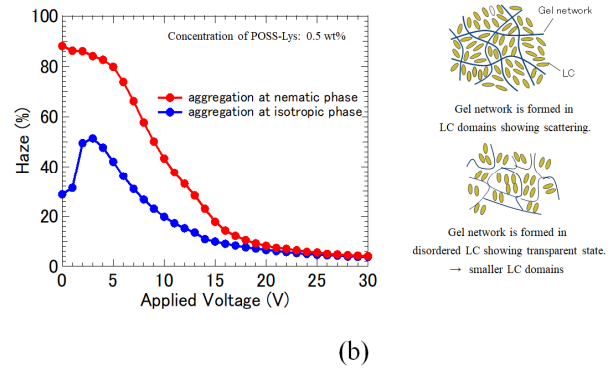
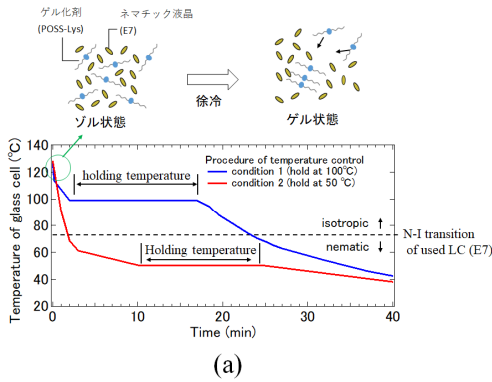


図 2(a) 液晶ゲル形成過程における温度制御レート (b) 液晶ゲル膜の電圧-光散乱特性および形成した液晶ゲル構造に関する考察

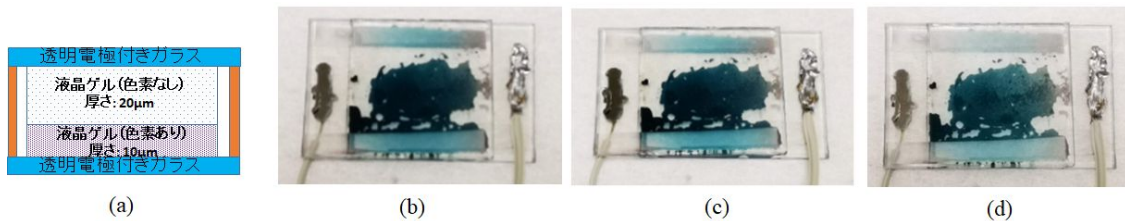


図 3(a) 液晶ゲルヘテロ接合素子の構造 (b) 電圧無印加 (c) 印加電圧 30 V<sub>rms</sub> (d) 100 V<sub>rms</sub>

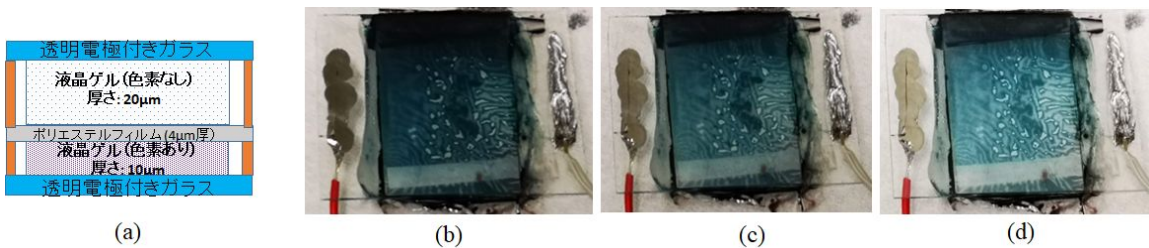


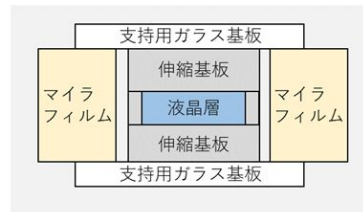
図 4(a) 中間層を導入したヘテロ接合素子の構造 (b) 電圧無印加 (c) 印加電圧 30V<sub>rms</sub> (d) 200 V<sub>rms</sub>

## ( 2 ) 液晶ゲル膜のヘテロ接合化に関する検討

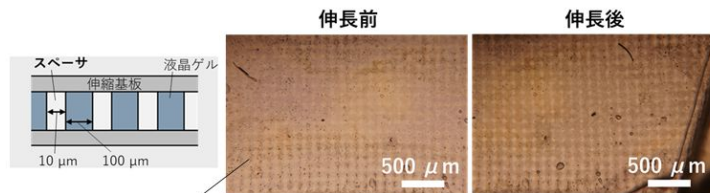
4. ( 1 ) 節で検討した液晶ゲル化条件を基に、液晶セルの片側基板 ( 離型剤としてフッ素樹脂 CTL-809A ( 旭硝子社製 ) を基板に塗布した ) を剥離する形で液晶ゲルをそれぞれ作成し、貼り合わせる形でヘテロ接合素子の作製を行った。液晶ゲル中における液晶分子の配向制御は、POSS-Lys から作用する配向規制力が非常に強く、均一な制御が困難であった。このため、散乱性の液晶ゲルを 2 層接合し、着色・散乱・透過の 3 状態制御を試みた。単純に液晶ゲル膜を接合した場合、着色と透過の 2 状態のスイッチングとなった ( 図 3(b, c, d) )。これは、接合したゲル膜間で濃度差によって色素分子が層間移動したためであると考えている。そこで、図 4(a) に示すように、層間を隔離する透明なフィルムを中間層として挿入し、検討を行ったところ、電圧に応じてわずかではあるが、3 状態のスイッチング性が得られた。明確な 3 状態の切り替えができなかった理由としては、液晶分子の初期配向制御が大きいと考えられる。今後の方針として、液晶分子の初期配向制御の観点から、液晶性を示すようなゲル化剤の開発が必要である。また、中間層の導入によって、駆動電圧が非常に高電圧化している。このため、できる限り極薄かつ高透明な材質の層を導入することや、液晶ゲルの構造保持性を高めるゲル化剤といった材料開発の要素が大きいと考えている。

### (3) 伸長動作を可能とする液晶セル構造の開発

液晶ゲルのユニークな特長の1つに、ストレッチャブルエレクトロニクスに適合できるような伸長耐性がある。この伸長耐性を活かすためには、これまで未開発であった伸長を可能とする液晶素子の開発が重要となる。そこで図 5(a)のような素子構造を構築し、最後に支持用ガラス基板を剥離する手法で液晶セルを構築した。伸縮基板には Polydimethylsiloxane (PDMS) を用いた。作製したセルの伸長耐性を評価した結果を図 5(b)(c) に示す。ここでのスペーサは基板間の接着効果があり、伸びを考慮した弾性定数から、柱状とすることが妥当であると考えた。液晶ゲルを充填し、構造変化の前後で外観が変化しなかったことから、伸長耐性のある素子開発に成功した。

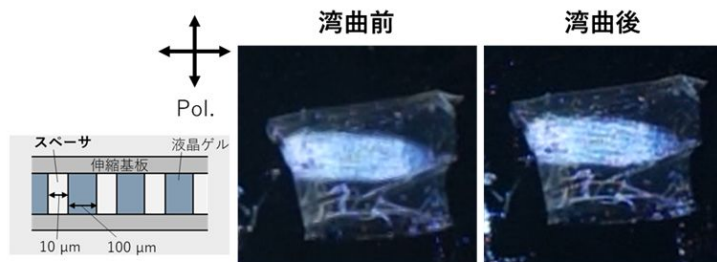


(a)



ドット状の柱状高分子スペーサ

(b)



(c)

図 5(a)伸長性液晶セル化 (b) 液晶ゲル封入セルの伸長前後の観察写真 (c) 湾曲前後の観察写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 柴田陽生
2. 発表標題 液晶と機能性有機材料の複合によるフレキシブル液晶デバイスの形成技術
3. 学会等名 2021年 日本液晶学会討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosei Shibata, Ryoma Sato, Ryosuke Saito, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake
2. 発表標題 Liquid Crystal Gel using Self-Assembly Dendrimer for Lifetime-Free Stretchable Display
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosei Shibata, Ryoma Saito, Ryosuke Saito, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake
2. 発表標題 Self-Recovery Mechanical/Optical Characteristics of Gel-State Liquid Crystal Mixtures for Stretchable Displays
3. 学会等名 The 28th International Display Workshops (IDW'21)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryoma Sato, Yosei Shibata, Takahiro Ishinabe, Hideo Fujikake
2. 発表標題 液晶ゲルを用いた伸縮性液晶素子用の接着性柱状スペーサ
3. 学会等名 2022年 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 関谷毅	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 228
3. 書名 ストレッチャブルエレクトロニクスの技術動向（12章を分担執筆）	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石鍋 隆宏  (Ishinabe Takahiro)  (30361132)	東北大学・工学研究科・准教授   (11301)	
研究協力者	藤掛 英夫  (Fujikake Hideo)  (20643331)	東北大学・工学研究科・教授   (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------