

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420313

研究課題名(和文) ポリマー壁によるブルー相液晶の三次元分子配向制御とフレキシブルLCDへの応用展開

研究課題名(英文) Structural Control of Polymer Wall Spacers for High Quality Flexible Blue-Phase Liquid Crystal Displays

研究代表者

石鍋 隆宏 (Ishinabe, Takahiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30361132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フレキシブル液晶ディスプレイの高画質化に向けて、高分子壁による接合スペーサー構造を有したブルー相液晶デバイスを提案し、紫外線のパターン露光による高分子壁、および高分子ネットワークの構造制御について検討を行った。この結果、低照度露光による緩慢な相分離を引き起こすことで、紫外線の露光部分に高分子を析出させると共に、画素領域における分子ネットワークの濃度を制御し、ブルー相液晶の配向安定化と駆動電圧の低減が可能であることを明らかにした。これらの成果により、湾曲中における液晶セルの厚さの変動を軽減し、フレキシブル液晶ディスプレイの高コントラスト化と広視野角化が実現できることを示した。

研究成果の概要(英文)：To achieve the high quality flexible liquid crystal displays (LCDs) with wide viewing angle range and high contrast ratio, we have proposed a flexible blue phase LC device sustained by the polymer walls structure inside of the LC cell. We clarified that the polymer walls structure was successfully fabricated in the flexible blue phase LC cell using plastic substrates by the UV irradiation through a photo mask and low intensity of UV light is effective to realize a rigid wall structure and low driving voltage. In addition, we clarified that the polymer walls structure can suppress the alignment defects appeared in the bending state by reducing the spacer movement caused by the pressure from bended substrates. We successfully achieved the flexible blue phase LC device with high contrast ratio and wide viewing angle range.

研究分野：工学

キーワード：液晶ディスプレイ フレキシブルディスプレイ コレステリックブルー層 ポリマー壁 配向安定化  
接合スペーサー プラスチック基板

## 1. 研究開始当初の背景

次世代のエレクトロニクスは高度な画像による情報交換を中心として、大きく発展すると考えられている。この中でヒューマンインターフェースとしてのディスプレイは極めて重要な役割を担っている。特に、薄い・軽い・曲がるなどの特質を備えたフレキシブルディスプレイは、あらゆる生活環境にディスプレイを潜ませることで、いつでもどこでも的確に情報を提供するユビキタス情報化社会を進展させ、今後のライフスタイルを変革していく可能性を有しており、その実現に向けた基盤技術の確立が強く期待されている。

近年、フレキシブルディスプレイに用いる表示素子として、構造が簡単な有機 EL が注目され、国内外において実用化に向けた研究が進められている。しかし、プラスチック基板を用いた有機 EL は基板のガスバリア性能の制限により寿命が短く、また駆動素子の構成が複雑で高精細化や、大画面化が困難という問題を有していた。これらの問題を解決する方法として、表示素子に液晶を用いる方法が挙げられる。液晶ディスプレイは有機 EL では実現が困難な長寿命、高精細、大画面表示が可能であり、更に周囲光を利用して表示を行う反射型とすることで電力をほとんど消費しない超省電力のフレキシブルフルカラー電子ペーパーが実現できる。

フレキシブル液晶ディスプレイの実現の課題として、(1)柔軟な2枚の基板を接合して液晶の厚みを一定に保持する接合スペーサーの開発、(2)基板の変形に対してコントラスト比が変化しない液晶モードの開発が挙げられるが、このために必要な基盤技術は未だ十分に構築されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究ではこれまでに、液晶モードにコレステリックブルー相液晶を用い、紫外線のパターン露光による液晶性モノマーの光重合相分離により液晶内にポリマー壁構造を形成することで、上下プラスチック基板の接合スペーサーを作製すると共に、ブルー相液晶の実用化に必須となる三次元分子配向を広い温度範囲において安定化する手法を考案した。これにより基板の変形に対してコントラスト比が変化しない高品位フレキシブル液晶ディスプレイの実現が可能となると考えられる。

このようなフレキシブル液晶ディスプレイの実現は、ブルー相液晶の材料としての基礎を明確化するという学術的意義だけでなく、フレキシブルディスプレイ技術の基盤構築による新たなアプリケーションの創出に大きく貢献できると考えられる。そこで本研究では、ブルー相液晶内へのポリマー壁構造の形成とその分子配向の制御、およびブルー相液晶の三次元分子配向の安定化について検討を行い、広視野角、高コントラスト比を

有するフレキシブル液晶ディスプレイを実現することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では液晶材料の精密な温度制御装置と紫外線のパターン露光装置とを組み合わせたシステムを構築し、液晶性モノマーの重合を精密にかつ効果的に評価する体制を整える。ポリマーの分子配向と分散形態の制御、および分子構造と物性の関係の検討を通じて、ポリマー壁形成によるブルー相液晶の配向安定化技術とフレキシブル基板用接合スペーサー技術を確立し、フレキシブル液晶ディスプレイの基盤技術を構築することを目的として以下のことを行う。

(1) ブルー相液晶安定化に向けた材料、重合条件の探索

0.01度の精度を有する現有の温度制御装置と紫外光のパターン露光装置とを組み合わせたシステムを構築し、ブルー相液晶の材料、および重合条件の探索を行う。

(2) ブルー相液晶内へのポリマー壁の形成とブルー相液晶の安定化

加熱した液晶/モノマー混合液をガラスセル内に封入し、格子状フォトマスクを介して紫外光をパターン露光する。溶液中を運動するモノマーは露光部に到達し、重合・凝集して壁構造を形成する。パターン露光の後、フォトマスクを外して紫外光を全面照射することにより、混合液に残ったモノマーを用いて液晶配向の安定化を行う。レーザー顕微鏡および電子顕微鏡(SEM)を用いたポリマー構造の解析を行い、ポリマー壁形成の最適条件を導出する。次に、ポリマー壁からの高分子ネットワークの析出量を精密に制御することでブルー相液晶の配向安定化を行う。偏光顕微鏡を用いた電気光学特性の評価を通じて、ポリマー壁の形成と配向安定化に必要なポリマー濃度、重合条件を導出する。

(3) プラスチック基板へのポリマー壁(接合スペーサー)の形成

基板面内の光学異方性(位相差)が少ないシクロオレフィンポリマーを基板材料として用い、ポリマー壁の形成を行う。

(4) フレキシブル液晶セルの試作と光学特性の評価

フレキシブル液晶セルを試作、湾曲時における光学特性の評価を行う。

## 4. 研究成果

(1) ブルー相液晶安定化に向けた材料、重合条件の探索

液晶材料として RDP-A1105BPA(DIC社)、モノマー材料として二官能の液晶性モノマーである化合物 A(DIC社)を用い、楕円形状の Indium Tin Oxide (ITO) 透明電極(電極幅 10 $\mu$ m, 電極間隙 10 $\mu$ m)がパターンニングされたガラス基板を用いて液晶セルを作製し、液晶・液晶性モノマー・重合開始剤の混合液を、室温下で毛細管現象を用いて導入

した。ここで、重合開始剤の濃度を 1 wt%とし、セル厚は 10  $\mu\text{m}$  とした。温度制御装置 (mk1000, TS103W, Instec 社) を用いて液晶セルを加熱し、温度に対する相状態の変化について偏光顕微鏡を用いて評価した。この結果、作製した混合液は図 1 に示すように 69°C 以上で等方相、69°C から 65°C の範囲でブルー相、65°C 以下でコレステリック相を示すことを確認した。以上のことから、ブルー相中にポリマー壁構造を形成するためには、紫外線照射時の温度を 68°C とすれば良いことを明らかにした。

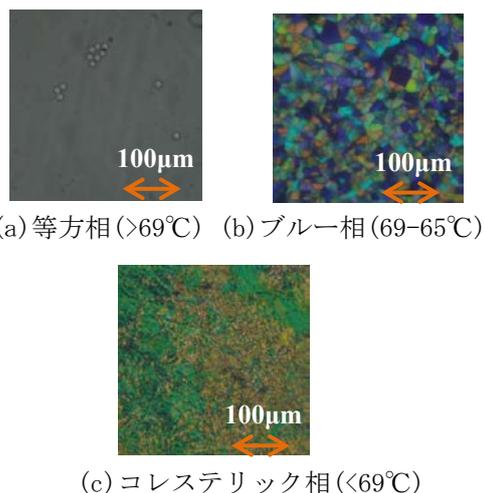


図 1 紫外線重合前における液晶・液晶性モノマー混合液の相状態の変化

## (2) ブルー相液晶内へのポリマー壁の形成とブルー相液晶の安定化

ブルー相を示す温度 (68°C) で、平行露光型紫外線照射装置 (JATEC (株)) を用いて、フォトマスク越しに紫外線のパターン露光 (中心波長 365nm) を行った。パターン露光においては、スリット幅 10  $\mu\text{m}$ 、ピッチが 210  $\mu\text{m}$  の直交格子状の光学マスクを用いた。

### ① 紫外線のパターン露光が高分子壁の析出形態に与える影響

高分子壁構造をブルー相液晶中に形成し、かつ画素領域においてブルー相液晶の配向を安定化させるためには、紫外線のパターン露光において、露光部分に析出する高分子と画素領域の高分子ネットワークの密度の制御が必要である。そこで、パターン露光による高分子壁の形成がマスク領域のブルー相液晶の配向安定化に与える影響について検討するため、紫外線の全面露光とパターン露光を施したサンプルを作製し、画素領域における液晶配向について比較を行った。ここで、モノマー濃度を 7wt% とし、露光強度 40  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、露光時間 20 分という条件下で全面露光、およびパターン露光を行った。露光後の液晶セルを室温 (25  $^{\circ}\text{C}$ ) まで冷却した後、偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で配向状態を観察した。観察結果を図 2 に示す。図 2(a) より、全面露光を行った場合、液晶セル

の全面でブルー相液晶の配向が安定化されていることが観察できる。一方、図 2(b) に示すように、パターン露光を行った場合、直交格子状の壁構造が形成されたことが確認できる。しかし、同図のマスク領域において、高分子壁の近傍ではブルー相が発現しているが、マスク領域の中央部では液晶配向がコレステリック相に相転移していることが分かる。これは、モノマーが壁の形成に消費され、マスク領域の高分子ネットワークの量が減少したためと考えられる。以上のことから、パターン露光による高分子壁の形成と画素領域におけるブルー相液晶の配向の安定化を達成するためには、高分子壁におけるモノマーの消費を考慮し、モノマー濃度を最適化させる必要があることがわかった。

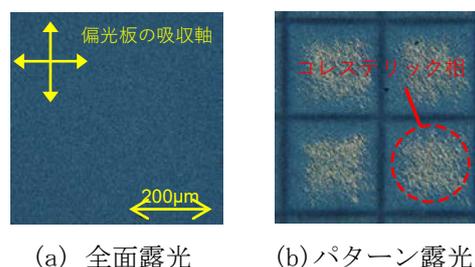


図 2 全面露光およびパターン露光を行った後の液晶セルの偏光顕微鏡写真

### ② モノマー濃度がブルー相液晶の配向安定化に与える影響

モノマー濃度が画素部分におけるブルー相液晶の配向安定化に与える影響を調べるため、モノマー濃度を 10wt%、15wt%、20wt%、25wt% と変化させてパターン露光を行い、液晶デバイスの作製を行った。液晶セルを室温まで冷却した後、偏光顕微鏡で配向状態の観察を行った結果、いずれの濃度においても画素部分におけるブルー相の配向が安定化されており、このことから、モノマーの濃度を 10wt% 以上とすれば良いことがわかった。これは、モノマー濃度の増加によって画素領域の高分子ネットワーク密度が増加したためであると考えられる。

次に、作製した液晶セルに電圧を印加し、液晶の電気光学特性、および高分子壁の状態について評価を行った。図 3 に、各モノマー濃度におけるブルー相液晶デバイスの電圧-透過率特性を示す。

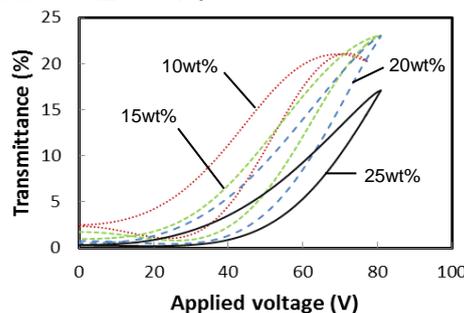


図 3 モノマー濃度に対する電圧-透過率特性の変化

図3より、モノマー濃度の増加に伴い、透過率が最大となる電圧が増加していることがわかる。これは、モノマー濃度の増加に伴い、画素領域に析出した高分子ネットワークの濃度が増加し、高分子ネットワークから束縛を受ける液晶分子が増加したためであると考えられる。また、電圧印加時、および電圧除去時における液晶セルの配向状態の観察結果より、電圧の印加により画素領域において複屈折が誘起され、透過率が変化しているが、いずれのモノマー濃度においても高分子壁の領域において、光変調が生じていることが確認された。この現象は、特にモノマー濃度が低い場合に顕著であり、これは高分子壁が液晶を内包し、高分子壁の領域において高分子が液晶と完全に分離していないためと考えられる。高分子壁の領域における光変調は、モノマー濃度の増加に伴い抑制される傾向にあることから、モノマー濃度を増加させることで壁領域における高分子を高密度化し、強固な高分子壁が形成できることが分かった。また、電圧除去後における液晶セルの配向状態より、モノマー濃度が低い場合、画素領域において電圧除去後の液晶配向がコレステリック相に変化していることが確認された。これは、モノマー濃度が低い場合、高電圧の印加によってブルー相の格子構造が変化し、電圧除去後にコレステリック相へと相転移したためと考えられる。

以上のことから、マスク露光によるブルー相液晶の配向安定化、および高分子壁の形成を実現するためには、壁領域における高分子と液晶の分離と印加電圧に対する配向安定性を考慮することが必要であり、今回使用した液晶材料においては、モノマー濃度を 20 wt%以上とすることで画素領域におけるブルー相液晶の配向安定化が可能であることを明らかにした。

### ③ 紫外線照度が高分子の析出状態に与える影響

前節の実験において、モノマー濃度によらず電圧印加時に高分子壁の領域で光変調が生じていることを示した。これは、高分子壁の領域において高分子と液晶との分離が不十分であり、高分子壁が液晶を内包しているためと考えられる。そこで、紫外線照度を変化させ、高分子の析出状態に与える影響について検討を行った。紫外線照度を変化させることで、高分子鎖の生成速度が変化し、高分子が液晶中から析出する時間が変化することから、壁領域への高分子の集約を制御できると考えられる。

紫外線照度を 4 mW/cm<sup>2</sup> および 40 mW/cm<sup>2</sup> としてパターン露光を行い、液晶デバイスの作製を行った。モノマー濃度は 25 wt%とし、積算光量は 48 J/cm<sup>2</sup> である。紫外線露光後の液晶セルの観察結果を図4に示す。電圧無印加の状態では、紫外線照度の影響は小さく、画素領域においてブルー相液晶の配向が安

定化されていることがわかる。一方、電圧印加時において、紫外線照度が低い場合、高分子壁は太く成長し、壁領域における光変調が完全に抑制されていることがわかる。これは、低照度で露光することによって高分子の析出速度が抑制され、高分子と液晶との分離が促進されたためであると考えられる。

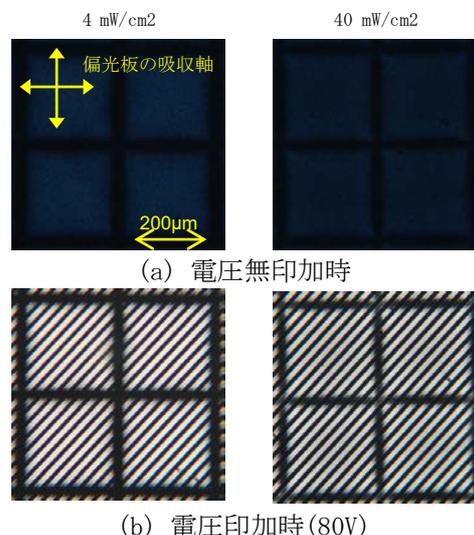


図4 紫外線照度を変化させて作製した液晶デバイスの配向状態

また、紫外線照度を変化させて作製した液晶デバイスの電圧-透過率特性を図5に示す。図5から、紫外線照度が低い場合、透過率が最大となる電圧が低くなることがわかる。これは、低照度で露光することで壁領域に析出する高分子の量が増加し、画素領域における高分子ネットワークの密度が低下したためと考えられる。以上のことから、高密度な高分子壁を形成するためには低照度での紫外線露光が望ましく、モノマー濃度 25 wt%、紫外線照度 4 mW/cm<sup>2</sup>、露光時間 200 分とすることで画素領域におけるブルー相液晶の配向安定化、高密度な高分子壁の形成を実現し、湾曲時におけるフレキシブル液晶ディスプレイの高画質化が可能であることを明らかにした。

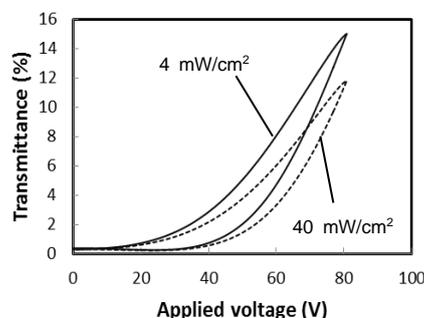


図5 紫外線照度に対する電圧-透過率特性の変化

### (3) プラスチック基板へのポリマー壁（接合スペーサー）の形成

プラスチック基板としてシクロオレフィ

ンポリマーを用い、液晶セルを作製後、UVのパターン露光によりプラスチック基板上にポリマー壁構造を作製した。SEMによる作製したポリマー壁構造の観察結果を図6に示す。紫外線の露光部分に高分子が析出し、壁構造が形成されていることが確認できる。壁の高さは、液晶セルのスペーサー径とほぼ等しく、光学マスクを用いた紫外線のパターン露光により、ブルー相液晶中にポリマー壁構造が形成できることを確認した。

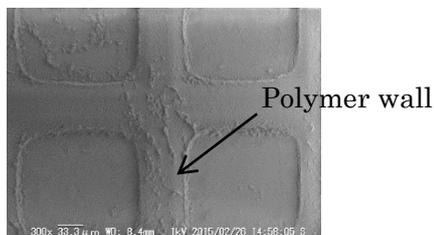


図6 ブルー相液晶中に形成したポリマー壁構造

#### (4) フレキシブル液晶セルの試作と光学特性の評価

フレキシブル液晶セルを作製し、湾曲時におけるブルー相液晶の配向状態について評価を行った。湾曲時の曲率半径を20mmとし、10回湾曲させた後の配向状態を偏光顕微鏡で観察した。湾曲試験前および後の配向状態の観察結果を図7に示す。比較として、ポリマー壁構造を有さないブルー相液晶セルの結果を合わせて示す。

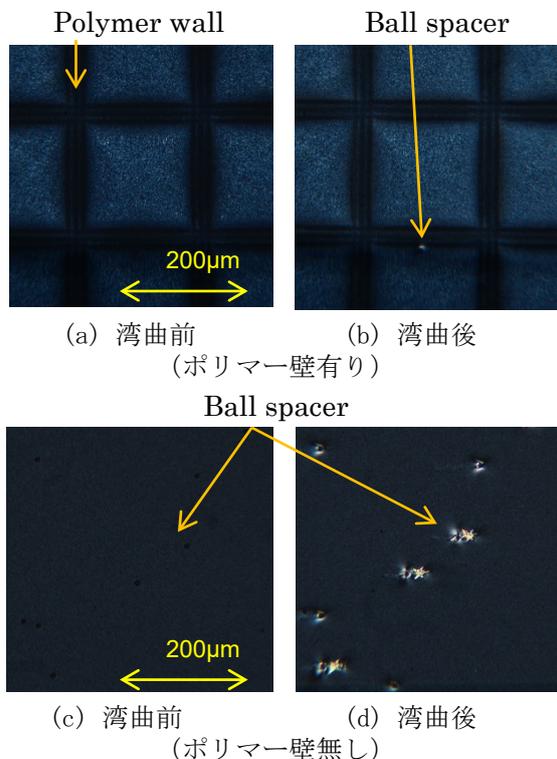


図7 湾曲による配向状態の変化

湾曲試験の結果、ポリマー壁構造が無い場合、配向欠陥が生じていることが分かる。これは湾曲によるプラスチック基板の変形に

より、スペーサーが移動し、コレステリック相になったためと考えられる。一方、ポリマー壁構造を形成した場合、湾曲試験後においてもブルー相の配向に欠陥が生じておらず、ポリマー壁構造を形成することで、湾曲時におけるセル厚の変化、およびスペーサーの移動を抑制し、湾曲時において良好な光学特性が実現できることを確認した。図8に試作したフレキシブルブルー相液晶デバイスの写真を示す。湾曲による光学特性の変化は極めて少なく、本研究におけるブルー相液晶デバイスは、フレキシブル液晶ディスプレイの表示方式として極めて有望であることを確認した。

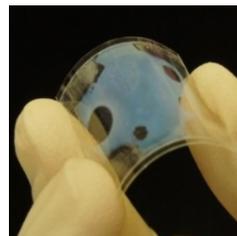


図8 ポリマー壁構造を有したフレキシブルブルー相液晶デバイス

#### (5) 結論

本研究では、高品位なフレキシブル液晶ディスプレイの実現に向けて、高分子壁スペーサー構造を有したブルー相液晶デバイスを提案し、モノマー濃度と紫外線照度が高分子壁の形成とブルー相液晶の配向安定化の実現に与える影響について検討した。

この結果、パターン露光の場合、従来の全面露光と比較して、モノマーが高分子壁の形成に使われることで画素領域の高分子ネットワーク密度が減少することから、全面露光と比べてモノマーの濃度を増加させる必要があることを明らかにした。また、モノマー濃度の増加に伴い析出する高分子の量が増加し、高分子壁の高密度化および画素領域における高分子ネットワークの高密度化が促進されること、紫外線照度を低くすることで、液晶と高分子の相分離を促進し、高分子壁の高密度化と画素領域における駆動電圧の低減が可能であることを明らかにした。

以上の結果より、フレキシブルブルー相液晶デバイスを作製し、ポリマー壁構造が湾曲時におけるプラスチック基板の変形を抑え、ブルー相液晶の配向状態と光学特性を安定化できることを明らかにした。

本研究の成果により、高密度な高分子壁を形成し、湾曲時におけるブルー相液晶の配向安定化を実現することが可能となった。このことは、世界で初めて高コントラストな画像表示と広い視野角を有する柔軟な液晶ディスプレイが実現できることを示したものであり、高画質で信頼性の高いフレキシブルディスプレイの実現が期待できる。本方式を用いたフレキシブルディスプレイの設計・試作が今後の課題である。

## 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1件)

1. Hideki SAKAI, Takahiro ISHINABE, Hideo FUJIKAKE: Flexible Polymer-Wall-Stabilized Blue-Phase Liquid Crystal Cell Using Plastic Substrates, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, 査読有, Vol.E98-C, No.11, 2015, pp.1043-1046, DOI: 10.1587/transele.E98.C.1043

[学会発表] (計10件)

1. H. Sakai, T. Ishinabe, H. Fujikake: Driving Voltage Reduction of Flexible Blue Phase Liquid Crystal Devices Containing Polymer Walls, International Display Workshops, 2015年12月9日、大津プリンスホテル (滋賀県・大津市) .

2. Hideo Fujikake, Hideki Sakai, Akihito Sato, Eri Uchida, Daisuke Sasaki, Yuusuke Obonai, Yoshitomo Isomae and Takahiro Ishinabe: Advanced Polymer and LC Technologies for High Quality Flexible Displays, International Display Workshops, 2015年12月9日、大津プリンスホテル (滋賀県・大津市) .

3. 石鍋隆宏、藤掛英夫: やわらかい液晶ディスプレイをめざして、電子情報通信学会ソサイエティ大会、2015年9月10日、東北大学 (宮城県・仙台市) .

4. 坂井秀基、石鍋隆宏、藤掛英夫: フレキシブルブルー相液晶デバイスにおける電気光学特性のモノマー濃度依存性、日本液晶学会討論会、2015年9月7日、東京工業大学 (神奈川県・横浜市) .

5. H. Fujikake and T. Ishinabe: Device and material technologies for advanced flexible liquid crystal displays, SPIE Optics + Photonics, 2015年8月9日、San Diego Convention Center (San Diego (USA)).

6. T. Ishinabe, H. Sakai and H. Fujikake: High-Contrast Flexible Blue-Phase LCD with Polymer Walls, SID International Symposium, 2015年5月31日、San Jose Convention Center (San Jose (USA)).

7. H. Sakai, T. Ishinabe, H. Fujikake: Fabrication and Evaluation of Flexible Blue Phase LC Devices with Polymer Walls, International Display Workshops, 2014年12月3日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市) .

8. 坂井秀基、石鍋隆宏、藤掛英夫: ポリマー壁を用いたフレキシブルブルー相液晶デバイスの作製と評価、日本液晶学会討論

会、2014年9月8日、くにびきメッセ (島根県・松江市) .

9. 坂井秀基、石鍋隆宏、藤掛英夫: プラスチック基板をポリマー壁で保持したブルー相液晶デバイス、映像情報メディア学会年次大会、2014年8月31日、大阪大学 (大阪府・吹田市) .

10. 坂井秀基、石鍋隆宏、藤掛英夫: コレステリックブルー相液晶中へのポリマー壁の形成、第61回応用物理学会春期学術講演会、2014年3月19日、青山学院大学 (神奈川県・相模原市) .

[その他]

ホームページ等

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻藤掛研究室ホームページ

<http://www.ecei.tohoku.ac.jp/fujikake/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石鍋 隆宏 (ISHINABE TAKAHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30361132

### (2) 研究分担者

藤掛 英夫 (FUJIKAKE HIDEO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20643331

### (3) 連携研究者

なし