

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630143

研究課題名(和文) ゴム状液晶ディスプレイの構造・材料に関する基盤研究

研究課題名(英文) Basic Research on Structures and Materials of Rubber-Like Liquid Crystal Displays

研究代表者

藤掛 英夫 (FUJIKAKE, HIDEO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20643331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：今後の情報化社会では、あらゆる生活環境において情報提示を可能とするゴム状の超柔軟ディスプレイが求められる。本研究では高コントラスト表示が可能な基板レス液晶デバイスとその作製技術を構築するため、配向させたモノマーと液晶の混合液に紫外線のパターン露光を行った。その結果、分子配向を維持した状態で液晶と高分子が分離した複合膜を形成できた。高分子中にねじれ配向の液晶滴を形成できたため、電圧印加により液晶滴の光変調効果が確認できた。高分子硬化時の溶液温度、紫外線強度、露光マスクなどを変えることで液晶形態を制御できた。さらに高分子を硬質化して表面に補強膜を設けた自立複合膜は、基板から剥離することができた。

研究成果の概要(英文)：In future information-based society, a rubber-like super-flexible display is expected for providing various information in all living environment. To realize a substrate-free super-flexible liquid crystal display with high-contrast image and its fabrication process, we irradiated a molecular-aligned solution of liquid crystal and monomer in substrate gap with patterned ultra-violet light. As a result, a phase-separated composite film of liquid crystal and polymer was formed, where molecular alignment was not changed. In this composite film, liquid crystal droplets were formed in polymer with twisted alignment, and light modulation effect was confirmed under applied voltage. We could control liquid crystal droplet morphology, by changing ultra-violet intensity, solution temperature and optical mask pattern in curing polymer. The self-standing composite film, which was formed with more-rigid polymer and thin surface-reinforcing films, could be exfoliated from glass substrates.

研究分野：画像電子工学

キーワード：フレキシブルディスプレイ 液晶ディスプレイ 液晶・高分子複合膜 光重合相分離 分子配向制御

1. 研究開始当初の背景

情報化社会を進展させる次世代技術として、薄くて自由に曲げられるフレキシブルディスプレイが待望されている。あらゆる生活環境において必要な情報を適宜提供する上では、人体も含めて多様な構造体の実装できるゴム状の超柔軟ディスプレイが有用である。ディスプレイをフレキシブル化するため、昨今、有機ELが注目されるが、プラスチック基板を用いた大画面化・高精細化技術は実現されていない。また、プラスチック基板やガスバリア膜で酸素や水蒸気を完全に遮断できないため、有機半導体や電極材料が劣化して寿命が制限されるなど、残された技術課題も少なくない。

一方、電流を注入せずエネルギー励起状態を伴わない液晶のディスプレイは、寿命の問題が生じず、また大画面・高精細化技術は既に確立されている。しかし、光変調を担う液状の液晶層を、2枚のプラスチック基板で挟んで厚みを一定に保つ必要があり、曲げ時の基板間隔の拡張・圧縮に伴う表示乱れを抑制しなければならない(図1)。また、従来のフレキシブル液晶ディスプレイは、液晶層の10倍以上の厚みを有するプラスチック基板を2枚使用するため、柔軟化には限界があり、曲がるだけでなく伸びることが求められるウェアラブルやラッピングなど革新的な用途への応用が困難である。

そこで筆者は、情報化社会を先導する次世代表示技術をいち早く提案・構築するため、自立複合膜によりプラスチック基板を必要としない液晶デバイスの構造・材料の研究に着手した。

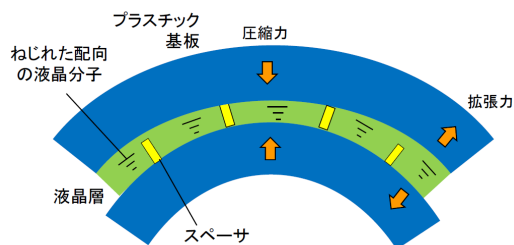


図1 従来のフレキシブル液晶ディスプレイの曲げ変形

2. 研究の目的

本研究では、超柔軟構造を有するフレキシブル液晶ディスプレイを実現するため、極薄の自立性複合膜を試作して、基板を必要としないデバイス構造とその作製技術を構築することを目標とした。本研究で提案するデバイス構造(図2)では、液晶滴が固体の高分子で包含されるため、2枚のプラスチック基板で挟んで保護する必要がなく、基板がないため高度な柔軟性が得られる。また、従来のフレキシブル液晶ディスプレイと異なり、湾曲時に液晶層の厚み変動がなく、優れた湾曲耐性が得られる。

上記の液晶・高分子複合膜において、十分

な光変調効果を得るためには、高分子中に膜厚に達するサイズの液晶滴を形成・固定する必要がある。さらには、高いコントラストの表示を実現するには、液晶と高分子の分子配向を同一にする必要がある。高分子を配向させることができれば、その表面に接する液晶分子の配向も、高分子表面の配向規制力により安定化される。このような分子配向性の複合膜を、偏光フィルムで挟めば、容易に黒表示が得られて、高いコントラストの表示が可能になる。

また、この複合膜が自立膜となれば、複合膜を挟むように透明電極や偏光フィルムを塗布することにより、光変調機能を有する液晶デバイスを構成できると思われる。

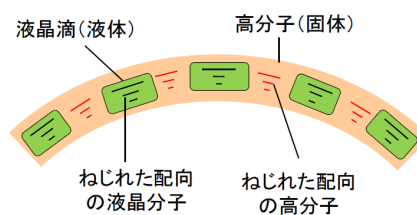


図2 基板で挟む必要がない液晶・高分子複合膜

3. 研究の方法

本研究では、代表的な液晶動作モードのあるねじれネマチック液晶デバイスの分子配向(90°ねじれ)を複合膜に適用する。また、複合膜の試作では、高分子の原料となる光硬化性モノマーと低分子のネマチック液晶を混合して、双方の分子が配向した状態で、紫外光のパターン露光により、局所的に液晶と高分子を分離して、画素に相当する液晶滴を内包した複合膜を形成する(図3)。

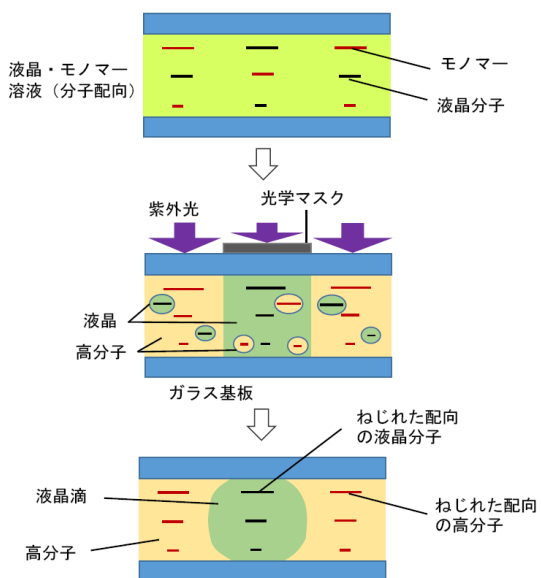


図3 分子配向性の液晶・高分子複合膜の形成原理

本実験で用いるモノマーとして、高い溶解性と分子配向性が得られるように、液晶に似た分子骨格を有するとともに、重合反応の度合いが小さく、柔軟化も期待できる単官能モノマーを使用した。モノマーの配合比は、液晶が高分子で囲まれた複合膜となるように高濃度に設定した。

具体的な複合膜の作製手順は、以下の通りである。液晶 (TD-1013LA、JNC 社) とモノマー (DIC-C、DIC 社) の溶液 (モノマー濃度: 50wt%) を、透明電極 (ITO) と摩擦処理した高分子配向膜 (AL-1254、JSR 社) を設けた 2 枚のガラス基板 (基板の厚みは 0.2mm と 0.7mm) により、一定の厚み (10 μm) で挟みこむ。この時、上下基板の配向膜の配向規制力は直交しているため、溶液中の液晶およびモノマーの分子は、厚み方向に沿って連続的に 90° ねじれる。なお混合液の厚みは、事前に溶液内に分散するスペーサ粒子の直径により定められる。

次に、ガラス基板で挟まれた分子配向溶液に、直交格子状の光学マスクを介して紫外光のパターン露光を行う。モノマーは格子状の露光部に到達した時、重合反応によりモノマー成分が高分子化する。この時、高分子リッチの溶液部分から低分子の液晶が排出されて、分離した液晶は凝集する。その一方で、液晶リッチな溶液部分からも液状の高分子が析出して凝集する。最終的には高分子は硬化して、高分子に囲まれた液晶滴が形成されると考えられる。

なお、これまでに配向状態の液晶滴や液状高分子の析出・凝集を的確に制御した報告例はなく、本研究では液晶と高分子の分離形態およびそれらの分子配向を同時に制御することを目指す。

また紫外光のパターン露光を行う際に、直交格子状の光学マスクを用いることで、非露光部への液晶析出を促進できるため、光変調機能を担う液晶滴を、画素のように規則正しく配置できると思われる。

4. 研究成果

(1) 複合膜の形成と観察

複合膜の形成条件としては、モノマー成分の重合反応を左右する紫外光の照射強度と、溶液粘度を制御する溶液温度を変化させた。この溶液粘度は、液晶の凝集効果を左右する重要なパラメータとなる。また紫外光露光のため、格子ピッチ 120 μm 、格子線幅 20 μm の直交格子 (遮光部は正方形) の光学マスクを用いた。

基板に挟んで形成した複合膜を、直交偏光板の偏光顕微鏡で観察した。その結果、分離した液晶・高分子ともに明状態となり、平行光板の下では暗状態となった。これにより明確な 90° の旋光効果が認められ、液晶と高分子の分子配向が 90° ねじれながら、相分離していることが確認された。

次に、分離形態が複屈折により認識しやす

いように、直交偏光板を 45° 回転して複合膜を観察した。

紫外光強度が弱い場合 (3mW/cm²) の形態観察の結果を図 4 に示す。溶液温度が低く粘度が高い場合、析出した微小な液晶小滴がそのまま高分子中に固定された。液晶小滴が小さすぎて、液晶だけでねじれ配向が完結していないと、深い光変調動作が期待できない。そこで溶液温度を増加させて、粘度を低下させた。その結果、析出した液晶の凝集が促進され、液晶滴のサイズが増加して、ディスプレイの画素に適した液晶滴 (数十 μm 径) が得られた。

これらの実験より、格子状のパターン露光を行えば、実用的なサイズの液晶滴を、的確な位置に規則的・正しく配置・固定できることが分かった。

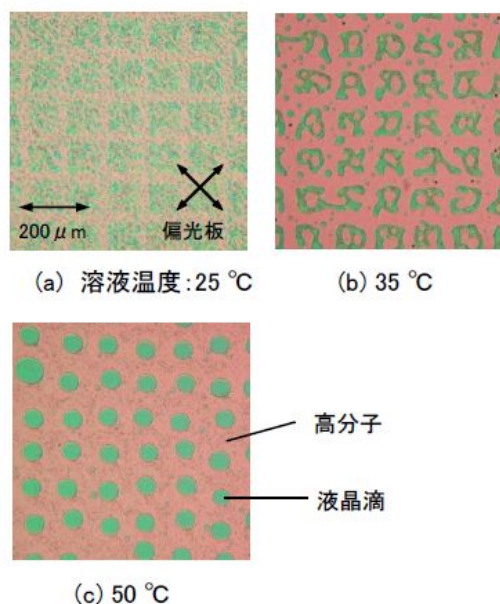


図 4 液晶滴を含む複合膜の顕微鏡観察

(2) 液晶滴の電気光学効果

分子がねじれて配向した高分子の中に、液状の液晶滴を形成できた。この複合膜に電圧を印加すれば、低分子の液晶のみ駆動されて、ねじれ配向が解けて直立すると思われる。その一方、高分子は長い分子が絡み合っているため、電圧を印加しても動かないと予想される。

そこで複合膜を挟む 2 枚の基板の透明電極に、交流電圧を印加することにより、液晶滴の光変調特性を評価した。複合膜を挟む 2 枚の偏光板の偏光透過軸は、直交方向とした。複合膜に電圧を印加した時の観察結果を図 5 に示す。同図では、液晶滴の部分のみで透過光が変調されている。液晶滴内の線状の分子配向欠陥は、液晶分子の立ち上がり方向が異なることで生じるものと考えられる。今後、基板に用いる配向膜のプレチルト角を制御することにより、配向欠陥を解消できると予想される。

また、配向欠陥が生じない液晶滴の一部に

において光強度の変化を測定した結果、ねじれネマチック液晶デバイスに特有の光変調特性が確認できた(図6)。同図における従来のデバイスは、高分子を分散していないねじれネマチック液晶デバイスの特性である(液晶材料と液晶層の厚みは同一)。電圧印加時に液晶滴の黒レベルは従来のデバイスに比べて高いため、液晶滴の上下すなわち基板の接触部に、高分子の薄い層が形成されている可能性がある。

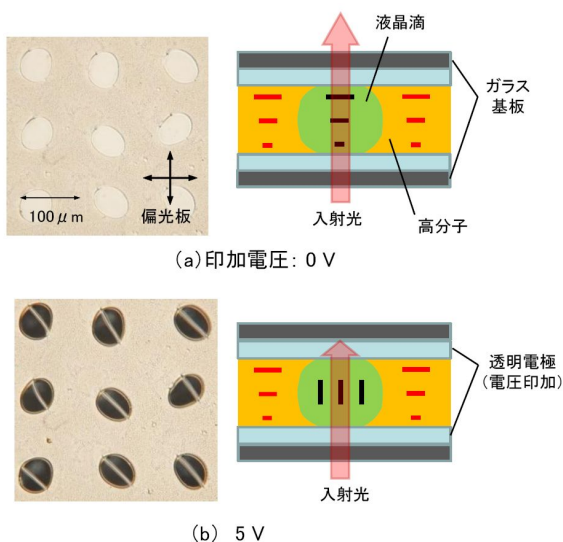


図5 電圧印加時の複合膜の顕微鏡観察(左)と分子配向モデル(右)

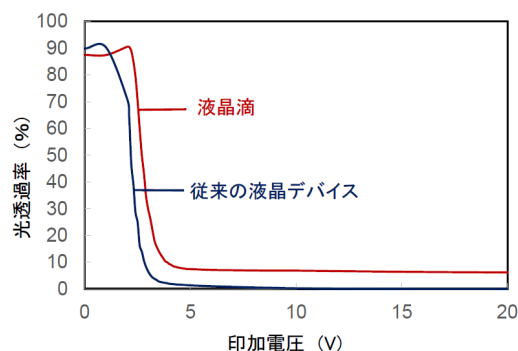


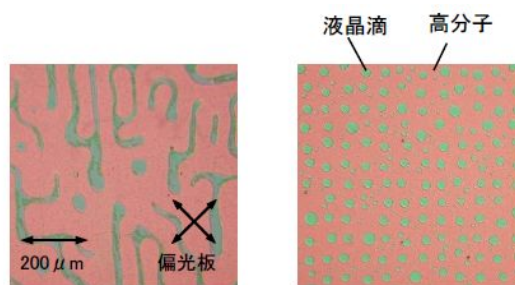
図6 ねじれ配向の液晶滴の光変調特性

(3) 液晶滴の形態制御

紫外光強度が強い場合、液晶滴が凝集する前に高分子の硬化が進むため、液晶小滴を微細化できることが分かった。今回、高精細表示を可能とする微細な画素が得られるように、より緻密な格子を有する露光マスク(格子ピッチ $60\mu\text{m}$ 、格子線幅 $10\mu\text{m}$)を用いて、液晶滴を決められた部位に凝集させる試みを行った。その結果、温度を下げて凝集を抑制しながら、紫外光を強くして析出を促すことで、微小な液晶滴を規則的に配置できることが分かった(図7)。

また、ストライプ状の開口を有する露光マスク(ピッチ $100\mu\text{m}$ 、線幅 $50\mu\text{m}$)を用いることで、ストライプ状の液晶形態も形成でき

た(図8)。このような細長い形態の液晶滴は、フルカラー表示のためのカラーサブ画素(長方形)の形成に有用である。



(a) 紫外光強度: $3\text{mW}/\text{cm}^2$, (b) $100\text{mW}/\text{cm}^2$, 40°C
溶液温度: 50°C

図7 微細化した液晶滴を含む複合膜の顕微鏡観察

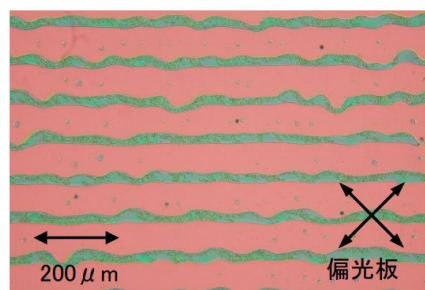


図8 液晶形態をストライプ化した複合膜の顕微鏡観察

(4) 高分子の硬質化

本研究では、分子構造の異なる複数のモノマーを複合膜形成に導入して使用したが、 $50\text{wt}\%$ に及ぶ高濃度のモノマーを液晶に混合しても相溶する、紫外光照射により液晶と高分子が相分離する、分離した液晶は硬化せず電圧印加により駆動される、などの条件を満たしたモノマーは、上記のモノマーのみであった。

このモノマーを使用した場合、高分子は液晶成分を少なからず含有したジェル状態となり、さらに重合反応を促進できれば、ゴム状態への進展も期待できる。そこで紫外光の露光面積の比率を高めて、高分子化を促したが、ジェル状態に変化はなかった。

ジェル状態の高分子は機械的強度が不十分なため、ガラス基板から複合膜を剥離すると複合構造が破壊される。そのため、単官能のモノマーに多官能のモノマーを添加して、複合膜を形成した。その結果、高分子化が進んで複合膜が硬質化した。しかし、今度は液晶の凝集が進まなくなり、極めて微小な液晶小滴が高分子中に分散された。

そのため今後、液晶の凝集効果と高分子の硬質化を両立しうるモノマー材料と複合膜形成過程を探索する必要がある。

(5) 表面補強膜の導入

単一の高分子材料では剥離が困難であったため、他の高分子膜も用いて積層化により剥離を試みた。ここでは、複合膜の基板剥離を可能にするため、別の高分子薄膜を付加することで、複合膜表面を保護・補強することを試みた。

具体的な作製手順は以下の通りである。ポリイミド薄膜(厚み 10 μm)を塗布・焼成した2枚の基板の間に、側鎖の分子結合部が短くやや硬質の単官能モノマー(UCL-001、DIC社)を用いた液晶溶液を挟み、紫外光のパターン露光で硬化させた。その結果、格子形状の高分子を含んだ複合膜が形成された。この場合、モノマー濃度が20%と低く、液晶が高分子で包含されないが、液晶は上下にポリイミドの補強膜があるため漏れ出さない。また、基板とポリイミドの接着力が弱いため、この複合膜はポリイミド薄膜ごと基板から剥離することができた。

これにより、ねじれ配向を維持した薄い自立複合膜(厚み 30 μm)を形成できた。今後、さらに表面補強膜を薄くして、補強膜の外側に電極を塗布する必要がある。

(6) 本研究の総括と今後の発展性

本研究では、基板レスディスプレイの実現に向けて、高分子と液晶の凝集効果を活用して、配向高分子中で液晶滴の配向・形態・配置を的確に制御できることを明らかにした。また、高分子の硬化と補強膜の導入により基板剥離が可能であることを示した。これらの知見は、基板レスの液晶ディスプレイを実現する上で有益な知見となる。

なお、本研究で得られた液晶デバイス作製技術は、ディスプレイなどの表示分野に限らず、様々な微小光学デバイスへの応用が可能である。例えば、電圧制御型の微小レンズアレイや光導波路などへの応用も期待される。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

Daisuke Sasaki, Takahiro Ishinabe,
Hideo Fujikake
Morphological Control of the Liquid
Crystal Droplets in Molecular-Aligned
Polymer for Substrate-Free LCDs
Proc. International Display Workshops,
LCTp5-9L, pp. 155-156
2015年12月7日、大津プリンスホテル(滋
賀県大津市)

佐々木大介、石鍋隆宏、藤掛英夫
配向高分子中に析出する液晶滴の凝集形
態制御
日本液晶学会討論会, PA40

2015年9月7日、東京工業大学(神奈川県
横浜市)

佐々木大介、石鍋隆宏、藤掛英夫
基板レス液晶ディスプレイの実現に向け
た液晶・高分子配向複合膜の相分離制御
応用物理学会春季学術講演会、11p-D4-16
2015年3月11日、東海大学(神奈川県平
塚市)

〔図書〕(計 0 件)

〔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

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
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
- (2) 研究分担者
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
- (3) 連携研究者
なし