② 大面積・フレキシブル表示膜の作製プロセスの開発

研究機関：

財団法人　福岡県産業・科学技術振興財団
福岡県工業技術センター
九州電力　株式会社
株式会社　正興電機製作所

②-1 緒論

「高分子／液晶」複合膜（以下、“複合膜”と略称する）は、スポンジ状の高分子ネットワークに液晶が充填された構造であり自己支持性を持つため、透明電極付きフィルム基板を用いての液晶表示素子化が可能で、またフィルム基板を使用することから表示素子の大型化が容易である。本研究では、複合膜を用いてフレキシブル・大面積の液晶表示素子や調光素子を実現するため、２枚のフィルム基板と複合膜材料を用いて液晶素子を作製するプロセス技術、およびそれに必要な装置開発を行った。

従来の液晶素子は、間隔を均一に保った２枚のガラス基板間に流動性の高い液晶材料を封入しているのが特徴である。表示の高輝度化、高精細度化が進展し現在ではパソコン端末やテレビ受像機として多用されている。しかし、ガラス基板の使用、液晶の流動性などの問題で、液晶表示素子としての大型化には限界があり、またフレキシブル性の付与は困難である。そこで本研究では、フレキシブル・大面積の液晶表示素子を実現すべく、複合膜とフィルム基板を用いた液晶素子の作製技術・装置を開発することにした。本研究に於ける目標は下記とした。

<u>本研究の最終目標</u>：　「大面積（200×1000mｍ以上）・フレキシブル液晶素子作製技術の開発とその試作」

フェーズⅠ、フェーズⅡにおいて、まず２枚の透明電極付きフィルムと複合膜を用いて、液晶素子を作製（複合膜素子を作製するという意味も含めて、これを“製膜”と略称する）するための、プロセス技術の確立、および製膜装置の試作開発を行う。その後のフェーズⅢにおいては、これら技術・装置の高精度化、高効率化を進め、複合膜液晶表示素子の製造量産技術を確立し、製品化を進める。

<u>1.フェーズⅠ</u>　「製膜プロセスの基礎検討」

フィルム基板を用いての製膜の基本プロセスとして、まず一方の基板に複合膜材料を塗布し、その塗膜上に他方の基板を貼り合わせるラミネート技術がある。ここでは、各種の塗膜技術およびラミネート技術について、製膜法として最適な手法の検討・探索を行う。

なお、ここで用いた複合膜はノーマルモード用材料であり、高分子成分のポリ（メチルメタアクリレート）と低分子液晶のシアノビフェニル型液晶の重量比１：４混合物をトルエン等の溶媒に溶解させた（溶媒蒸発型）である。

2.フェーズⅡ　「製膜プロセスの確立、製膜装置の試作開発、液晶素子の試作」

複合膜材料研究の進展により、そのノーマルモード用材料の形態が変化した。使用した複合膜材料は、高分子のモノマー／オリゴマーと液晶との混合溶液であり、モノマーを光重合させて高分子と液晶の複合膜を形成する（重合相分離型）である。これにより、液晶の電気光学特性は向上し、且つ製膜もより簡素にできる可能性が大きくなった。

新複合膜材料を用いた製膜技術として、未重合の複合膜溶液を用いた均一膜厚の溶液塗布技術、塗膜に紫外光を照射して均一な白濁（重合・相分離）を達成するための光照射技術の確立、さらにこれらを高精度・高効率に実施できる製膜装置の試作開発を行う。また、これらの技術の総まとめとして、大面積・フレキシブル液晶素子の試作を行う。

②-2　フェーズⅠの取り組み
溶媒蒸発方式による複合膜の製膜技術

②-2-1　緒言

（高分子／液晶）複合膜の表示機能発現には、スポンジ状の高分子ネットワークを形成し、空孔中に液晶が存在する、つまり高分子と液晶の相分離構造を実現することが必要で、この複合膜を２枚の基板で挟んだものが液晶表示素子となる。このような複合膜を利用した液晶素子の作製方法には、使用材料さらに作成方法・プロセスとして概略２種の方法がある。①高分子成分のポリ（メチルメタアクリレート）PMMAと低分子液晶のシアノビフェニル型液晶の重量比１：４混合物のクロロホルムまたはトルエン溶液を材料として用いる方法で「溶媒蒸発相分離型」である。この溶液を一方の基板に塗布し、溶媒の蒸発除去によって相分離構造を持つ複合膜を形成し、次に他の一枚の基板をラミネートして液晶素子とする方法。②モノマー、プレポリマーと低分子液晶との混合溶液を２枚の基板間にラミネートした後、紫外線を照射してモノマー・プレポリマーを重合させ、重合により相分離構造を作成して液晶素子とする方法（重合相分離型）である。本研究の開始当初は、①の溶媒相分離法が、液晶含有量を増加させることが可能で、液晶素子としての高コントラスト達成にはより有利とされており、フェーズⅠ研究ではまずこの方法による製膜技術の開発に着手した。

②-2-2　溶媒相分離法による製膜・液晶素子作製プロセス

液晶素子作製プロセスの概略として、図3-2-1に示す工程が必要である。それぞれの工程で多くの課題があり、特に、

（１）複合膜作成用溶液の基板への均一膜厚塗布技術・装置開発

（２）相分離構造の制御のための溶媒蒸発速度の制御技術と装置開発

（３）液晶素子形成のラミネート技術・装置開発

などが重要である。これらは液晶素子全面積での均一コントラスト、高コントラスト実現に不可欠の技術であり、（３）のラミネートでは特に「気泡」を混入させないことが必要となる。

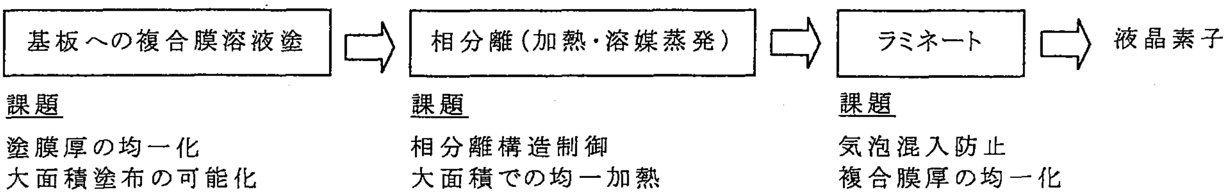


図 3-2-1 溶媒蒸発法による液晶素子作製プロセス（概略）

②-2-3　実験結果ならびに考察

②-2-3-1 複合膜用溶液塗布技術

複合膜を形成するための、複合膜の溶液を基板に塗布する方法として、ドクターブレード法やキャストコーター法など約２０種類の方法が知られている。液晶素子の基板には透明電極付きフィルム基板（ＩＴＯ付ＰＥＴフィルム）を使用するが、フィルム基板には撓みや凹凸が存在し、これらの影響が懸念される。そこで、まず２０種類の塗布方法について均一膜厚の塗膜形成が可能かどうか、予備検討を行った。大面積化の可能性、作成膜厚範囲、高分子・液晶溶液に対する適応性についての机上検討さらに予備塗膜実験の評価結果の代表例を表１に示す。予備実験とは、各方法で最適と推定される条件下で塗膜を作成し、塗膜膜厚の均一性について目視観察を行ったものである。その結果、３種の方法によって一応良好な塗膜が得られ、次にこれら３種について詳細検討を行うことにした。以下の検討に用いた複合膜溶液は重量比で、高分子（PMMA）：液晶（E-７）：溶媒（トルエン）＝１：４：２０の溶液である。

（１）ドクターブレード法

塗膜条件として、ライン速度は１～３m／min.、ブレード上メッシュを 50～200 本／inch の間の種々の条件を組み合わせて塗布実験を行った。詳細は省略するが、速度は１m／min.、メッシュは 200 本／inch に近い条件下で、目視ではかなり均一な膜厚で製膜できることが分かった。マイクロゲージでの測定では膜厚は約７～９μm の範囲であった。その概観写真を図 3-2-2 に示す。

（２）リバースロールコーター法

ライン速度を２～５m／min.、ロールとフィルム間隔を 150～400μm間の条件にて、種々の組み合わせ条件下で塗布実験を行った。しかし、いずれの条件下でも良好な膜厚の塗膜は得られなかった。本方法は小面積には適するが、50×100cm サイズでは均一化は困難と思われる。塗膜の代表例を図 3-2-3 に示す。塗膜は非常にムラが多く、他の条件をに変更しても同様の結果となり、この方法の検討は中止した。

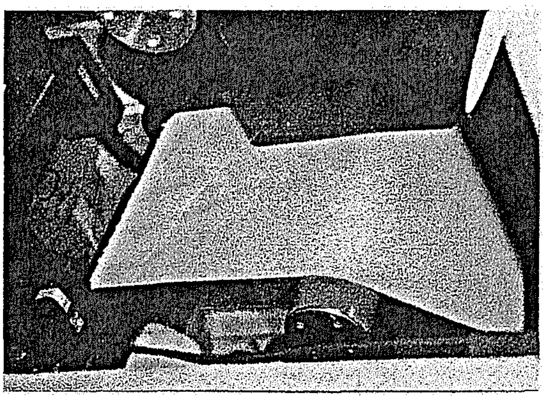


図 3-2-2 ドクターブレード法による塗膜結果

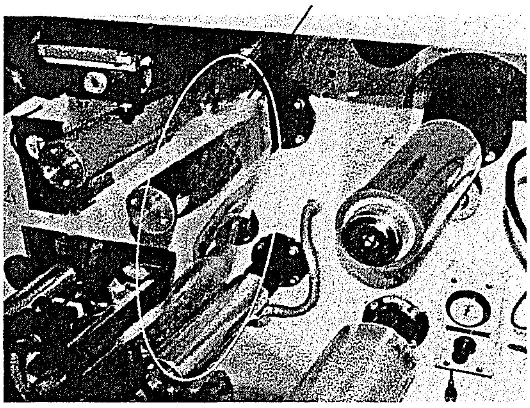


図 3-2-3 ロールコーターによる塗膜結果

（３）グラビアコーター法

ライン速度を１～６m／min.、グラビアロールメッシュを 25～100 本／inch の間で、種々条件を変えて塗布実験した。その結果、ライン速度３m／min.、メッシュ 80 本／inch 条件の時に、図 3-2-2 に示した塗膜と同等以上の均一性の複合膜が得られた。その膜厚および相分離後の高分子スポンジの空孔の状態を調べるため、膜断面の SEM 観察を行った。断面写真を図４に示す。スポンジ状空孔の状態はまだ不均一で後述する加熱溶媒蒸発条件の検討が必要だが、塗膜の膜厚はどの部分も 12～14μm とほぼ均一であった。

以上の結果、複合膜溶液の塗膜方法としては、（１）ドクターブレード法、（３）グラビアコーター法が適していると分かった。液晶素子作製プロセスの次の工程である、高分子と液晶の相分離つまり溶剤蒸発速度などの制御を考えると、溶剤として多様なものを使用可能なことが必要である。グラビアコーター法はそれが可能とのことであり、上記結果と合わせて、塗膜方法として以後（３）グラビアコーター法を選定することにした。

表 3-2-1. 複合膜用溶液塗布方法の予備評価

No.	方式	各方法での適用条件			机上検討での適用可否	予備実験結果(注)
		大面積化の可能性	適用可能な粘度(mPa･s)	形成可能な膜厚(μm)		
1	ドクターブレード法	△	—	10～20	△～○	△～○
2	バーコータ法	△	100 以下	10～20	×	×
3	正回転ロールコータ	△	100～4000	0.5～20	×	
4	リバースロールコータ	△	1～10 万	5～50	○	△～○
5	グラビアコータ	△	1～1 万	0.5～4	△	
6	ナイフコータ	△	1000～3 万	8～80	×	×
7	ブレードコータ	○	1000～5 万	20～30	×	
8	ロッドコータ	△	100 以下	20 以下	△	
9	エアドクターコータ	△	400 以下	5～20	△	
10	カーテンコータ	○	400～5 万	30～350	×	
11	ファウンテンコータ	○	1000～25 万	6～1600	×	
12	スクリーンコーティング	△	500～20 万	10～300	△～○	

(注) 予備実験結果：100×100mm 面積で塗膜を作成し膜厚の均一性を目視判定した。膜厚は未測定。

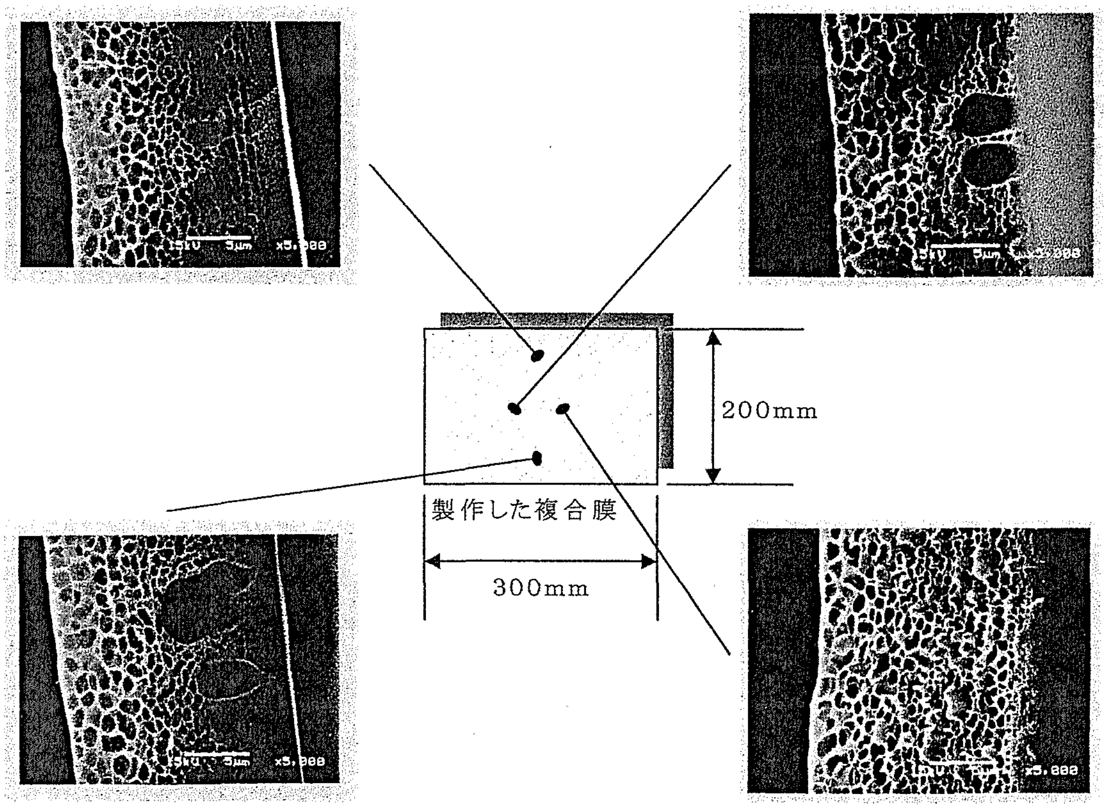


図 3-2-4　グラビアコーター法による複合膜の断面ＳＥＭ写真

（資料：溶媒蒸発相分離後）

②-2-3-2　複合膜乾燥技術

次のプロセスは、溶媒の蒸発・乾燥による液晶と高分子の相分離である。ここでの課題は、高分子と液晶の相分離により生じたスポンジ状空孔のサイズを一定の範囲の大きさに揃えることである。因みに、空孔サイズは数ミクロンオーダー近辺が望ましいとされ、このサイズは出来上がった複合膜の白濁度（電圧無印加時の不透明性）や、表示コントラストに影響を与える。膜全体として厚み方向と長さ（面）方向の両者で空孔サイズを一定範囲に制御することが必要と考えられる。

複合膜溶液の塗膜から溶剤が蒸発し、液晶と高分子との相分離が起こる過程は、次のようなメカニズムになると推定される。

（１）　溶液塗布直後は、液晶および高分子は溶媒に溶解しており全体は均一溶液である。

（２）　塗布終了後に塗膜表面層から溶媒蒸発は開始する。

（３）　塗膜の加熱により、表面層さらに膜内部から溶媒蒸発が活発化する。

（４）　蒸発による溶媒量の減少で、まず高分子の析出つまり相分離が開始し、

（５）　一定以上の溶媒が蒸発した段階で、液晶の析出も始まる。

（６）　上記の析出で高分子・液晶のそれぞれに核が生じて、それぞれ成長する。相分離構造の成長が起こる。

（７）　溶媒の蒸発終了により、液晶・高分子の相分離は終了し、両者のスポンジ構造は保持・固定化される。

以上のメカニズムを考慮すると、複合膜の溶媒蒸発・乾燥技術として、そのプロセス・装置には次の項目が要求される。

（１）　塗膜溶液の全面積および厚み方向に対して、均一に高速で所望の温度に加熱できること。

（２）　蒸発した溶媒分子を膜表面付近に滞留させない、あるいは滞留する場合、その局所的な量が全面積で、ある程度一定となること。

（３）　また、溶媒の蒸発速度を制御するため、高精度な温度プロファイルで加熱できること。温度プロファイルの制御は、相分離構造つまり高分子スポンジの空孔サイズおよびその均一性に影響するであろう。

但し、まだ加熱温度・時間をどのようなプロファイルで制御すれば、複合膜として必要な相分離構造を達成できるのかは明らかでない。ここでは、自由な温度条件に加熱制御できる可能性が高い方法で、且つ300×300ｍｍ程度の面積に対して均一な加熱方法を探索することにした。

フィルム基板に塗布した溶液からの溶媒蒸発のための加熱方法として、一般的には①熱風加熱法、②接触ヒーター（熱板）加熱法、③高周波加熱法、④赤外線／遠赤外線加熱法などが考えられる。これらの中で、塗膜溶液を全体的に特に膜厚方向を含め全体的

に加熱することを考えると、④の赤外／遠赤外線加熱が最良と思われる。

そこで、遠赤外線ヒーターを用いて、フィルムのみを加熱しその温度分布を調べた。ヒーターとして帝国ピストンリング社製の QUT-1B ヒーターを用い、図 3-2-5 に示す位置関係にセットし、図 3-2-6 に示す位置の温度変化を測定した。結果を表 2 に示す。フィルムを SUS 板上に設置した（表 3-2-2、左欄）ためか、温度上昇は遅く、また温度分布も周囲と中央部では 5 ℃以上となった。これは SUS による熱吸収／熱伝導が影響しているためと推定し、次にフィルムの周辺だけに SUS 枠を設置し、これによりフィルムを平面に固定して過熱する方法を試みた。フィルムの温度変化を表 3-2-2（右欄）に併記するが、60sec 以内に 20℃の温度上昇が可能となり、また。温度分布も完全ではないが、特定の点を除いて 2 ℃以下となることが分かった。ヒーター温度を変えれば 100℃の加熱も可能であり、加熱乾燥装置には④遠赤外線ヒーターを採用する事にした。

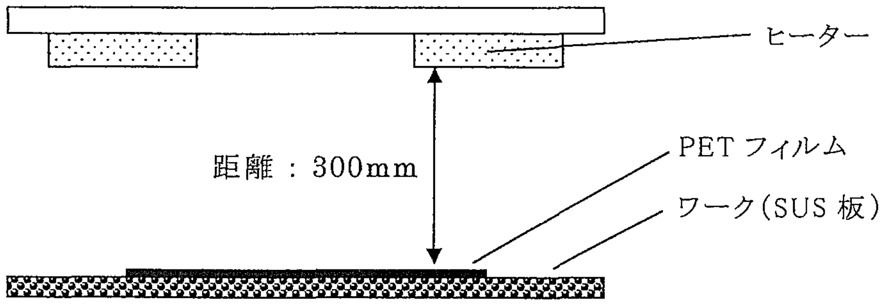


図 3-2-5　遠赤外線ヒーターによるフィルム加熱装置模式図

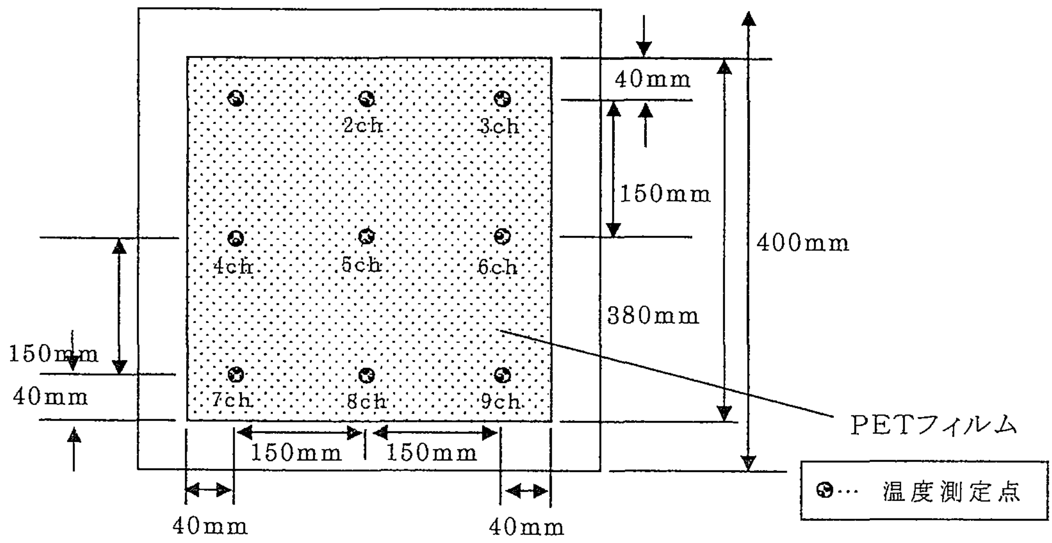


図 3-2-6　フィルム上の温度測定位置

表 3-2-2　遠赤外線ヒーター加熱時フィルム温度の時間変化

	フィルムの各位置の温度(℃)(フィルムはＳＵＳ板上に設置)							フィルムの各位置の温度(℃)(フィルムはＳＵＳ板上に設置)						
測定点	0	10	20	30	40	50	60	0	10	20	30	40	50	60
Ch1	27.5	28.0	28.5	31.0	32.5	33.0	34.0	28.5	32.5	42.0	46.0	49.5	57.0	59.5
Ch2	27.5	28.0	29.5	31.0	32.0	33.0	34.5	28.0	32.0	42.0	46.5	51.5	57.0	59.0
Ch3	27.5	28.0	29.5	31.0	34.0	35.0	36.0	28.0	32.0	40.0	45.0	46.5	56.0	56.5
Ch4	27.5	28.0	30.0	32.5	34.0	35.0	35.0	28.5	32.5	41.5	49.5	48.0	49.5	50.0
Ch5	27.5	28.0	30.0	31.0	32.5	34.0	34.5	28.0	32.0	40.0	46.0	51.5	57.5	60.0
Ch6	27.5	29.5	32.5	34.0	35.5	36.0	36.5	28.0	32.0	40.0	46.0	49.5	56.5	58.0
Ch7	28.0	30.0	32.0	32.5	34.0	34.5	35.0	28.5	32.5	40.0	46.0	49.5	57.0	58.5
Ch8	27.5	28.0	30.0	31.5	34.0	34.5	35.0	28.0	32.0	40.5	47.5	40.5	57.5	58.5
Ch9	27.5	28.0	34.5	36.0	37.5	38.0	39.5	28.5	32.5	42.0	46.0	42.0	57.5	59.0
室温	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	30.0	30.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0

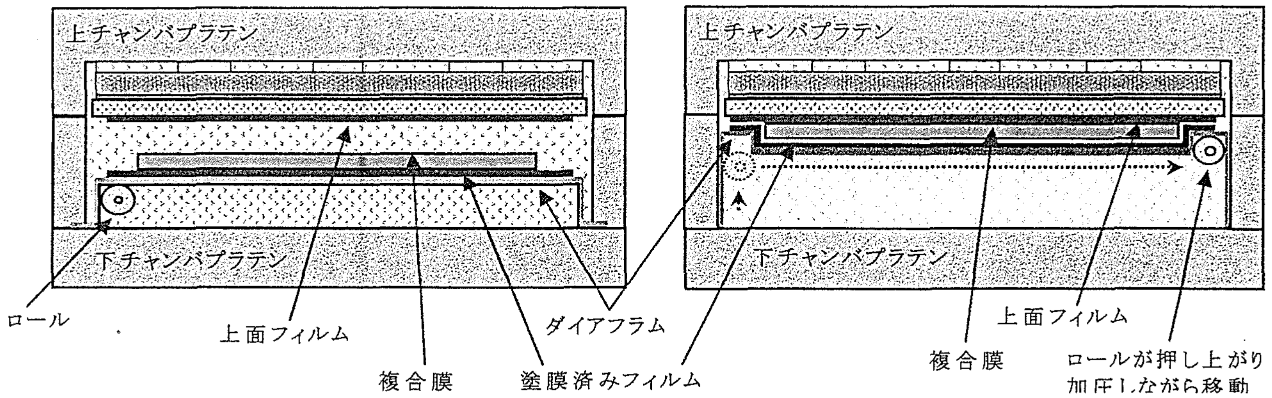
②-2-3-3 複合膜ラミネーター技術

以上、フィルム基板の上に複合膜溶液を塗布し、ついで溶媒を蒸発乾燥させて高分子と液晶が相分離した複合膜を形成する技術の基本部分を見出した。次は、更にもう一枚の透明電極（ITO）付きフィルム基板とのラミネートつまり貼り合わせて電界を印加可能な液晶素子を形成するプロセスの技術開発が課題となる。

現在、各種分野のラミネート技術が適用され、その装置も多様なものが使用されている。本研究でのラミネートで特に重要なことは、ラミネート部の複合膜に気泡の混入／抱き込みを防止することである。気泡の存在は表示コントラストのムラとなり直ぐ識別できる。そこで、ガラス製液晶素子の偏光板ラミネートプロセスにおいて気泡を混入させない点で実績のある２方式のラミネート装置の適用を検討することにした。①ロール加圧装置（ＨＡＬ－ＴＥＣ）と②真空貼り合わせ装置（ＭＶＬＰ－５００）である。

（１）ロール加圧装置によるラミネート

装置の概要を図 3-2-7 に示す。（ａ）図のように上下に複合膜塗布フィルムと貼付け用フィルムを設置し、（ｂ）図のようにロールを押し上げて加圧しラミネートするものである。実験に用いた複合膜塗布フィルムは次のようにして作成した。複合膜溶液として、ビフェニル型液晶Ｅ－７：高分子ＰＭＭＡ：溶媒トルエンの４：１：２０混合溶液を用いて、グラビアコーターにより溶液をＩＴＯ付きＰＥＴフィルムに塗布、ついで遠赤外線ヒーターの温度を 100℃に設定し、加熱・溶媒乾燥により、複合膜を塗布したフィルムを作成した。これと、もう一方のＩＴＯ－ＰＥＴフィルムを用意し、この装置によるラミネート実験を行った。結果の代表例を表 3-2-3 に示した。表中の No,3 の条件では、直径が２μｍ以下の微小な気泡が数個見られたが、大きなサイズの気泡は無く、この方式のよるラミネートは期待できると分った。



（a）基板フィルムの設置時　　　　　（b）ロール稼動、ラミネート時

図 3-2-7　ロール加圧装置の概要

表 3-2-3　ロール加圧方式によるラミネート条件と結果

	装置条件			結果
No.	チャンバ上／下温度	加圧力(MPa)	ローラ速度(mm／sec)	気泡混入の有無
1	室温	0.1	100	×
2	室温	0.2	100	△
3	室温	0.3	100	○

(注)ラミネートフィルムサイズ:300×300mm（○:混入小、△:混入中、×:混入大）

（2）真空貼り合わせ装置によるラミネート

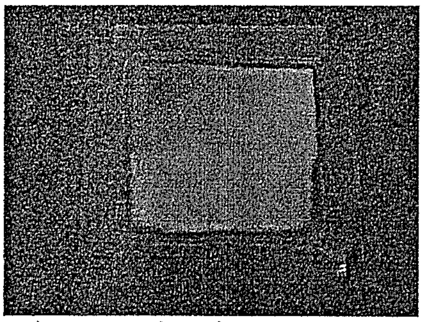
上記結果はかなり良好ではあるが、やはり微小な気泡も混入は防止する必要がある。そこで次に真空系内でのラミネートを検討することにした。上記で混入した気泡は空気であり、真空中ならば防止が可能なはずである。この装置は図 3-2-7 のロール加圧ラミネート装置と類似の構造であり、フィルム設置室を真空に出来る事と、ロール加圧の代わりに下部設置のフィルムを空気圧で押し上げ圧着するものである。上記の実験と同様の複合膜塗布フィルムを用意し、装置条件を種々変えてラミネート実験を行った。結果をまとめて表 3-2-4 に示す。全体的な傾向として、真空下での放置は少し長い方が、また加圧力は大きい方が気泡の混入に関して良好な結果となった。特に、No.5～9 では気泡は観察できず、気泡の混入に関してこれらの条件が良いと分かった。No.9 のラミネートサンプルの外観写真を図 3-2-8 に、また液晶素子としての電気光学特性測定結果を図 3-2-9 に示す。図 3-2-8 から、若干の膜厚ムラは観察されるがおおむね良好なラミネート品が得られ、また図 3-2-9 から電圧印加により不透明（白濁）と透明状態を変換できることが確認された。以上、溶媒蒸発型の複合膜を用いて、塗膜／乾燥／ラミネートプロセスにより（高分子／液晶）複合膜表示素子の作製が可能であり、その製作の為の基

本プロセスを確立できた。

表 3-2-4.真空貼り合せ装置によるラミネート条件と結果

	装置条件			結果
No.	真空下設置時間(sec)	加圧力(kg)	加圧時間(sec)	気泡混入の有無
1	30	0.5	10	△
2	30	0.5	60	△
3	30	5	10	○
4	60	3	10	△
5	60	3	60	○
6	30	3	10	○
7	30	3	60	○
8	60	3	10	○
9	60	3	60	○

(注) フィルムサイズ:300×300mm　　(○:気泡殆ど無し、△:微小気泡若干有り、×:不良)



(フィルムサイズ：200×200mｍ)

図 3-2-8.作成サンプルの外観写真

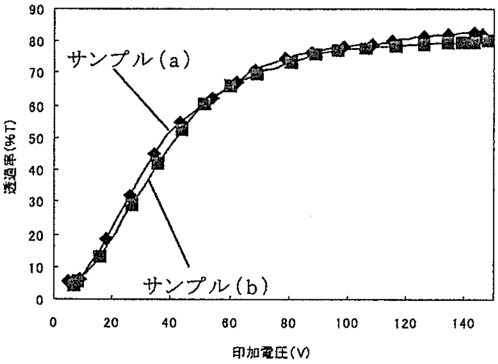


図 3-2-9.実験液晶素子の電圧－光透過率特性

②-2-4　結言

溶媒蒸発型の複合膜と、２枚のフィルム基板とを用いて表示素子作製プロセス技術の検討を行った。溶液塗膜プロセス、溶媒乾燥蒸発相分離プロセス、フィルム基板貼り合わせ（ラミネート）プロセスについて、使用装置またその条件などと製膜した複合膜との相関などを調べ、次の結論を得た。

（１）複合膜の原液である複合膜溶液の均一塗布には、グラビアコーター法が適している。膜厚の均一性もかなりの精度が期待できる。

（２）相分離のための複合膜溶液塗膜の乾燥・溶媒蒸発プロセスには、遠赤外線ヒーターが好ましい。300×300mｍ以上の面積で、温度分布のほとんど無い加熱が可能である。

（３）上記で作製したフィルム上複合膜のラミネートには真空貼り合わせ装置が最適である。真空の作用で、気泡の混入がほとんど無く、良好なラミネートが可能である。

（４）これらの装置・技術を用いて作製した複合膜表示素子は電圧印加により白濁／

透明の２状態を示し、上記装置・プロセスを用いて複合膜表示素子を作製できると分かった。

以上、溶媒蒸発型の複合膜を用いた場合の表示素子作製プロセスについて検討を行い、必要条件を把握し、それらを基に基本プロセス技術を確立できた。

②-3　フェーズⅡの取り組み
重合相分離型複合膜の製膜技術

②-3-1　緒言

これまでの検討では、溶媒蒸発型複合膜を用いた液晶表示素子製造のプロセス・装置技術の検討を進めた。しかし、フェーズⅡにおいては、複合膜の原材料として、モノマー、プレポリマーと低分子液晶との混合溶液（重合相分離型材料）を用いた複合膜製膜技術の開発並びにそれを用いた大面積・フレキシブル表示素子の試作開発を行うことにした。重合相分離型複合膜の材料研究・開発の進展により、①それを使用した製膜技術の検討が可能な状況になったこと、②複合膜液晶素子としての表示特性が、大幅に向上したこと、つまり、白濁度合から電界印加時の透明度とも高く、良いコントラストの実現が可能となったことからである。

重合型複合膜材料は無溶媒系であるため、製膜・表示素子作製は、①モノマーと液晶の混合溶液（非溶媒系）を作り、②この液体を２枚の基板間にラミネートした後、③紫外線を照射して液体内のモノマー・プレポリマーを重合させ、重合により高分子と液晶との相分離構造を形成して④複合膜表示素子とするプロセスとなる。フェーズⅠで検討した液晶素子作製プロセスとは異なるので、新プロセスを検討することが必要である。

②-3-2　重合型製膜プロセスの開発研究課題

製膜プロセスを確立する上での主要課題は、

（１）ラミネートにおいて、複合膜液の均一な膜厚の塗膜を作成する方法の確立、塗膜装置の試作開発

（２）良好な相分離構造を実現するための、紫外線照射条件の把握、温度制御可能な紫外線照射方法の開発とそれを可能とする装置の試作開発

である。これらの中で、微細な相分離構造は複合膜の表示特性に大きく関与するため、モノマーを重合させて相分離を惹き起こす、紫外線照射プロセスの検討が特に重要な項目となる。

重合型複合膜の、重合誘起相分離の熱力学・動力学について詳細な検討がなされ、複合膜の白濁度などに関与する相分離構造つまり生成した高分子のスポンジ（ネットワー

ク）構造のモルホロジーに関する因子が明らかになっている。使用するモノマー種、液晶種の他に、重合条件―――重合温度、時間、重合用紫外光の強度・照射量など―――などに大きく影響される。

モノマーと液晶の混合物は、使用する材料によって依存するが、ある特定の温度以上では均一に溶解した透明液体状態（等方液体相）となり、その温度以下ではモノマーと液晶が分離し、白濁した状態となる。この温度はＴc 点と略称され、最適な相分離構造を出現させるには、まず①均一溶液状態でつまり Ｔc 点以上の温度で重合を開始させる必要がある。重合の進行に伴い、高分子と液晶との相分離が起こるが、高分子のモルホロジーの最適化には重合開始温度を Tc 点近傍に高精度で制御することが不可欠となる。

②-3-3　（高分子／液晶）複合膜の概要

製膜に用いた複合膜用材料は重合相分離型の高分子モノマー／プレポリマーと低分子液晶材料との混合溶液であることを先に述べた。本事業の中で各種の材料開発を行っているが、本研究で大面積・フレキシブル液晶表示素子試作の対象としたのは、ノーマルモード用複合膜材料である。単純マトリックス駆動特性が良好で、ドットマトリックス文字表示素子の実現が可能と考えられる材料系が開発されているからである。この材料系の概略の構成は、ビフェニル型化合物を主成分とする低分子量液晶組成物とアクリレートビニルエーテル系モノマーを重量比４：１に混合した溶液である。これに光重合開始剤を微量添加して複合膜材料となる。

②-3-4　製膜装置の試作

複合膜表示素子として、大面積化が本研究の目標の一つである。それ故、製膜装置は複合膜液の塗布・ラミネートと紫外線照射を連続的に実施することが可能なシステムを目標とすることにした。それには、連続的にラミネートする装置を基本として、紫外線の照射装置を接続するのが良いと考えた。試作したロール製膜装置の概要を図 3-2-10 に示す。装置は主に３部分（機能）から成り、①複合膜材料溶液を２枚のＩＴＯ付きフィルムに塗布して挟み込む「複合膜材料塗布部」、②紫外線照射時の複合膜液の温度を制御する「水冷ボード部」、③複合膜材料を光重合させる「紫外線照射部」で構成した。それぞれのプロセスについて種々の予備検討を行い、その結果を基に装置を試作した。

この装置による製膜すなわち複合膜液を塗布して複合膜液晶素子とする工程および装置の概要を下記する。

（１）　複合膜材料塗布部

連続製膜を可能とするために２本のＩＴＯフィルムのロールからフィルムを供給し、ニップロールの手前で下側のフィルムに複合膜液を塗布する。ニップロールの圧力により複合膜液は２枚のフィルム間で一定の膜厚に延びて、２枚のフィルム

と複合膜液のラミネートは終了する。

（２）　水冷ボード部

次にラミネート膜は水冷ボード上に移動し、所定の温度に加熱／冷却される。ここで、複合膜液の温度を、Ｔｃ点を基準とした所望の温度に設定する。

（３）　紫外線照射部

温度が設定された所で、次に紫外線を照射し重合を開始する。紫外光源は照射強度を１０～１００mW／ｃｍ^{2}の範囲で可変とし、照射可能面積を１５０×３００ｍｍとした。光源からは紫外線と同時に熱線（赤外光）も放射されることは不可避で、紫外線照射と同時にフィルム温度は上昇してしまう。そこで、紫外線の照射される部分にはもう一つの水冷ボードを設置し、フィルムを強力に冷却できるようにしてある。

ここを通過すると複合膜は重合・相分離が完了し、その後製膜フィルムを巻き取りこの装置を使用した工程は終了となる。初期のＩＴＯフィルムロールと最終の巻き取りロールとの回転数を調節することによりフィルムが塗布・照射工程を通過する速度は調節可能でその範囲は 0.1～1.0m／min とした。なお、使用可能なフィルムの幅は、最大 5000mm である。

②-3-5　実験結果ならびに考察

②-3-5-1　複合膜液の塗布工程

複合膜液を２枚のフィルム基板の間に塗布して、一定の膜厚にラミネートすることが必要である。膜厚としては、動作電圧や白濁度の観点から１０～２０μｍ程度を目標とすることにした。まず、装置条件の詳細検討を目的として、フィルムの送り速度を 0.15m／min.として、ニップロール直前の下フィルム基板の中央に送液ポンプ・塗布チューブを介して複合膜液を塗布して製膜を試みた。送液量を 0.17 から 3.33ml／min.の間で変えて製膜したが、塗布膜は安定した形状とならなかった。その原因は、中央付近に膜液を塗布すると、フィルム端部まで流動して拡がらないためと思われる。そこで、電動アクチュエーターを用いて、塗布チューブをフィルムの横方向に反復移動させて、つまりフィルム上に膜液をジグザグ状に塗布して製膜を行った。移動幅を３６０mm、移動速度を 180mm／min.として塗布した所、図 3-2-11 に示すように、塗膜幅約３６０ｍｍで且つ変動幅の殆ど無い複合膜を得ることができた。以降の製膜実験では、この塗膜条件を採用することにした。なお、ニップロールの間隔は、２８０μｍ設定であり、以降の実験もこの条件を採用している。

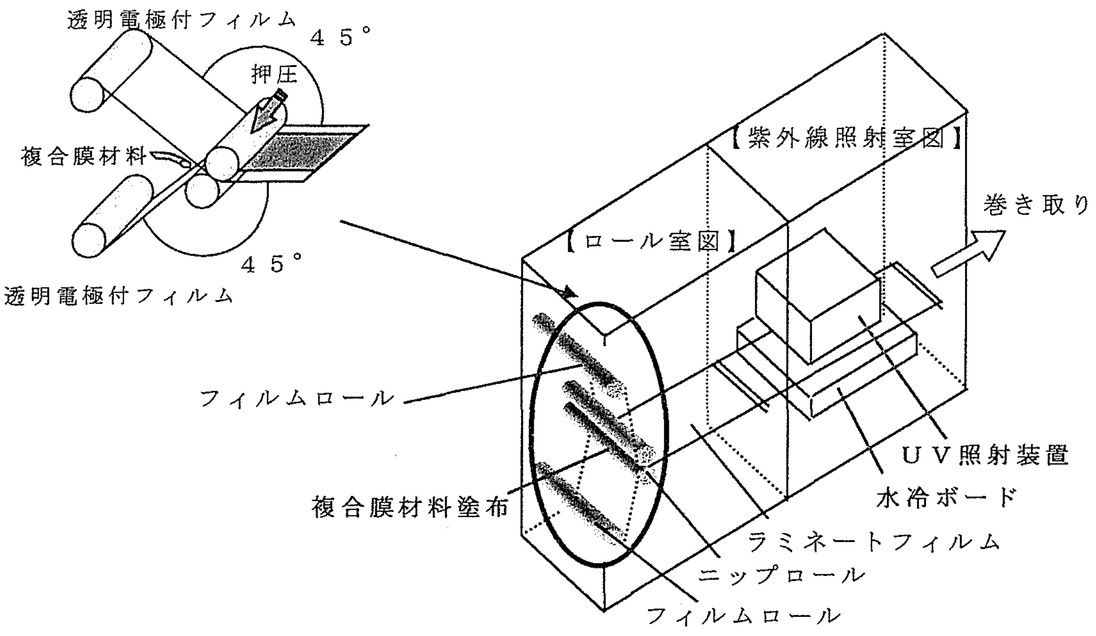


図 3-2-10. ロール製膜装置の構成

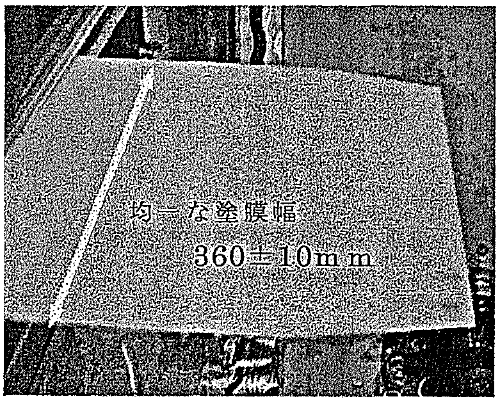


図 3-2-11. 複合膜液の塗膜外観

②-3-5-2 紫外線照射による光重合工程

複合膜液を塗布して2枚のITOフィルムをラミネートした後は、塗膜中のモノマーを重合させる工程で、この時に液晶と重合高分子との相分離が起こり、高分子のネットワークが形成される。この工程では、相分離構造・ネットワークの空孔サイズ（液晶滴、ドメインサイズ）そしてそのサイズの分布や分布の均一性などを確実に制御することが必要である、空孔サイズは複合膜の電気光学特性に大きく影響し、サイズの均一性が面方向で異なれば表示ムラとして現れるからである。そのためには、①紫外線光源は、照射強度が１０～１００mW／ｃｍ^{2}の間で可変であること、また照射面に対する照射強度の分布が均一であること。②照射時のフィルム温度を、一定の温度範囲で保持・制御可能であること、が必要となる。

紫外線照射部の装置構成を図 3-2-12 に示す。複合膜をラミネートしたフィルムは左から紫外線照射室に導入され、長さ１５０mm、幅３００mm の面積の開口部を通過する間紫外線が照射され、重合相分離が起る。長さ１５０mm の開口部をフィルムの一点(線)が通過する時間が、紫外線照射時間となり、照射強度と通過時間で全照射エネルギーが決まる。材料種により異なるが、複合膜の重合に必要な照射エネルギーは２４００～３０００mJ／cm 程度であり、それぞれの材料に必要なエネルギー量はフィルムの進行速度つまり照射時間の調節で対応することにした。フィルムの下部には、フィルム温度を制御するための水冷ボードを設置してあり、ボード温度は５～５０℃の範囲で調節可能である。また、後述するが、光源からの熱線をカットするため、光源とフィルム間に複数の熱線吸収ガラスを設置してある。

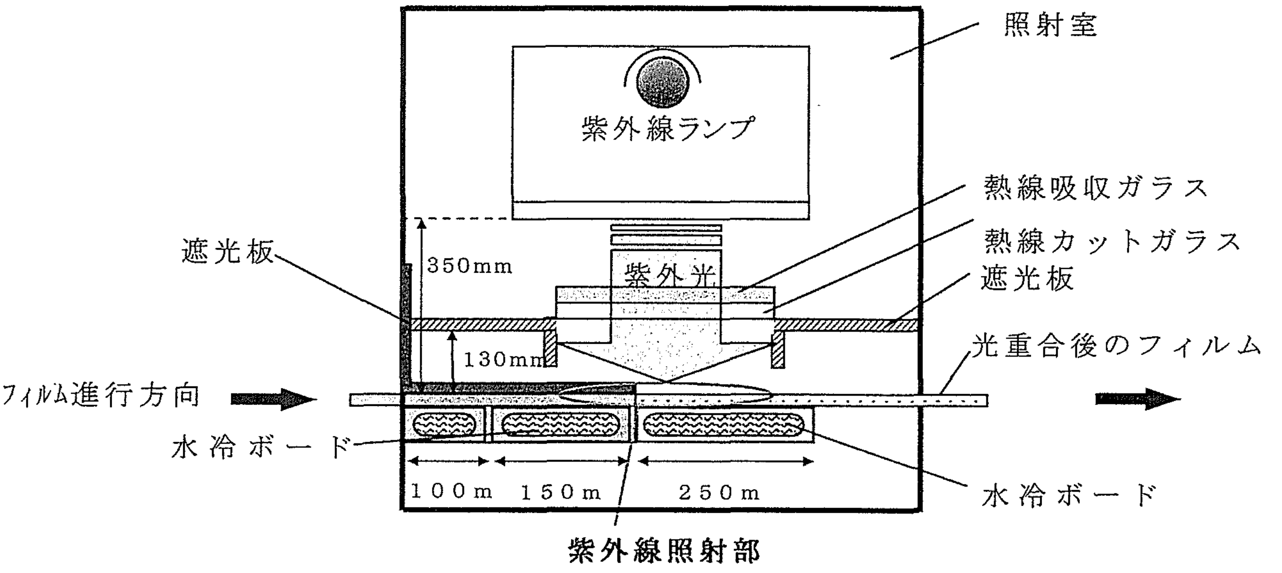


図 3-2-12.紫外線照射部の装置構成（断面）

（１）紫外線光源装置の最適化

まず、照射面に対する照射強度の分布を調べた。照射強度を１０～１００mW／単位の間で詳細な測定を行った。結果、照射強度にはあまり依存せず、設定値に対しての分布は±１０％以内であると分かった。代表例として、今後の複合膜試作での中心的条件になると思われる、強度を２０mW／ｃｍ^{2}に設定した時の強度測定値を図 3-2-13 に示す。中央部は高く端部で低くなるが、１７～２３mW／ｃｍ^{2}の範囲であり、良好な照度分布と言える。

次に、照射時の温度上昇について検討した。まず、水冷ボードA、Bの温度を３０℃に設定し、照射強度を２０～４０mW／ｃｍ^{2}で変えて、水冷ボードの表面温度を測定した。照射時のボード上の温度分布は殆ど無いことを確認したので、照射面の中心点の温

度測定である。表面温度の上昇温度について、照射開始後の時間変化を纏めた結果を図3-2-14に示す。いずれの照射強度においても、ボードは短時間で２～３℃の上昇が見られ、複数の熱線吸収ガラスを設置してもかなりの熱線がボード上に到達していることになる。複合膜は重合により相分離が起るが、生じたネットワーク構造は重合時の温度条件に係わり、これにより完成した複合膜の電気光学特性は大きく影響される。例えば、照射強度と照射時間を一定にして、温度を変えて紫外線を照射重合させた複合膜の電気光学特性を図3-2-15に示す。重合温度によって、光透過率の電圧依存性が大きく変化することが分かり、良好な電気光学特性を実現するには重合時の温度条件が重要であることが分かる。

次に、温度条件の詳細――特に、重合開始前後の複合膜温度――を種々変えた場合の電気光学特性を調べた。これは、熱線放射の少ない小型の実験用紫外光源を用い、複合膜の温度を所定の温度に確実に制御した場合の実験である。重合開始前後の温度条件プロファイルと電気光学特性の測定結果を図3-2-16に示す。No.1、2は、重合開始以前の温度を大きく振り、開始時の温度をTc点に対して＋0.5℃に保った場合である。これらの特性は、電圧印加初期の光透過率は十分低く、印加後は十分な透過率を示す。つまり、電圧印加のON／OFFで十分なコントラストが得られる。一方、No.3、4は重合開始直前の温度をTc点より低くした場合である。これらは電圧無印加時から光透過率が高く白濁度は低い状態であり、ON／でのコントラストは低い。これらの結果、複合膜の光重合に於いては、重合開始時と直後の温度制御が重要で、Tc点の＋0.5℃に制御することが必要と分かった。しかし、実際の光源においては、照射中に被照射体の温度は上昇を続ける。そこで、照射開始後に、温度を保持すべき時間がどの位必要か調べた。実験は、同一の実験用光源・照射強度として、温度調節の冷却能力を変更して行った。図3-2-17（ａ）は、重合開始時の温度をTc＋0.5℃とし、冷却条件を変えて紫外線照射時の複合膜の温度上昇を調べたものである。この時作成した複合膜の電気光学特性を図3-2-17（ｂ）に示す。照射開始後の温度上昇の小さいNo.1、2は良好な電気光学特性を示すが、温度上昇の大きいNo.3、4は白濁度の低下など特性が悪くなる。また、複合膜は重合の進行に連れて白濁していくが、その白濁度の進行具合を目視観察した所、ほぼ照射開始後ほぼ１０秒後には飽和に達することが分かった。そこで、これらの結果を考え合わせて重合開始後の温度制御として、１０秒間はTc点から0.5℃以内の上昇に制御すれば良いと結論した。

（２）フィルム冷却用水冷ボードの最適化

まず、温度上昇に関してより容易と思われる、Tc点が43℃の条件を想定して、紫外線照射時の温度上昇を調べてみた。照射強度３０mW／ｃｍ^2、水冷ボードＡ、Ｂ共温度３７℃の条件で、フィルムを流してフィルム温度を測定した。光源やボードに対しての移動場所と、その時の温度の関係を図3-2-18に示す。４３℃に保温したフィルムは水冷

ボードに接触し始めると３８℃まで低下し、紫外線が照射され始めると急激に上昇して最高４７℃まで上昇してしまうことが分かった。ボード温度が高いと最高温度はもっと高い値となる。ここでは、一枚の水冷ボードを使用したが、これでは上昇１℃以内の温度制御は難しいと判断し、水冷ボードを２分割し、特に照射されている部分のボード温度を変えて温度制御できるかを試みた。Tc 点がより厳しい 34.5℃を想定し、照射前にフィルムが接触するボードＡを 34.5℃にし、照射時接触のボードＢを 30.5℃に設定し、同様なフィルム温度の変化を調べた。結果は図 3-2-19 に示すようになり、照射時の温度は Tc 点に対し１℃以内の上昇に制御出来ると分かった。一方図中に併記した、ボードＢの温度が 34.5℃とボードＡと同じ場合には、最高温度は４℃以上の上昇となった。この場合、照射開始 10 秒後の温度を見ると、上昇温度は 2.5℃であり、ボードＢの温度を３１～３４℃の範囲内で調整すれば、照射開始１０秒後の温度を１℃以内に制御することが可能と思われる。

以上、複合膜の光重合時の温度———照射開始後１０秒後の温度が特に重要———の制御には、温度の異なる２枚の水冷ボードによる冷却が良いと分かった。使用する複合膜に必要な紫外線照射強度および制御すべき Tc 点に応じて、２分割の水冷ボードＡ、Ｂの温度をＡは Tc 点、Ｂはそれより数℃低い温度に設定するものである。

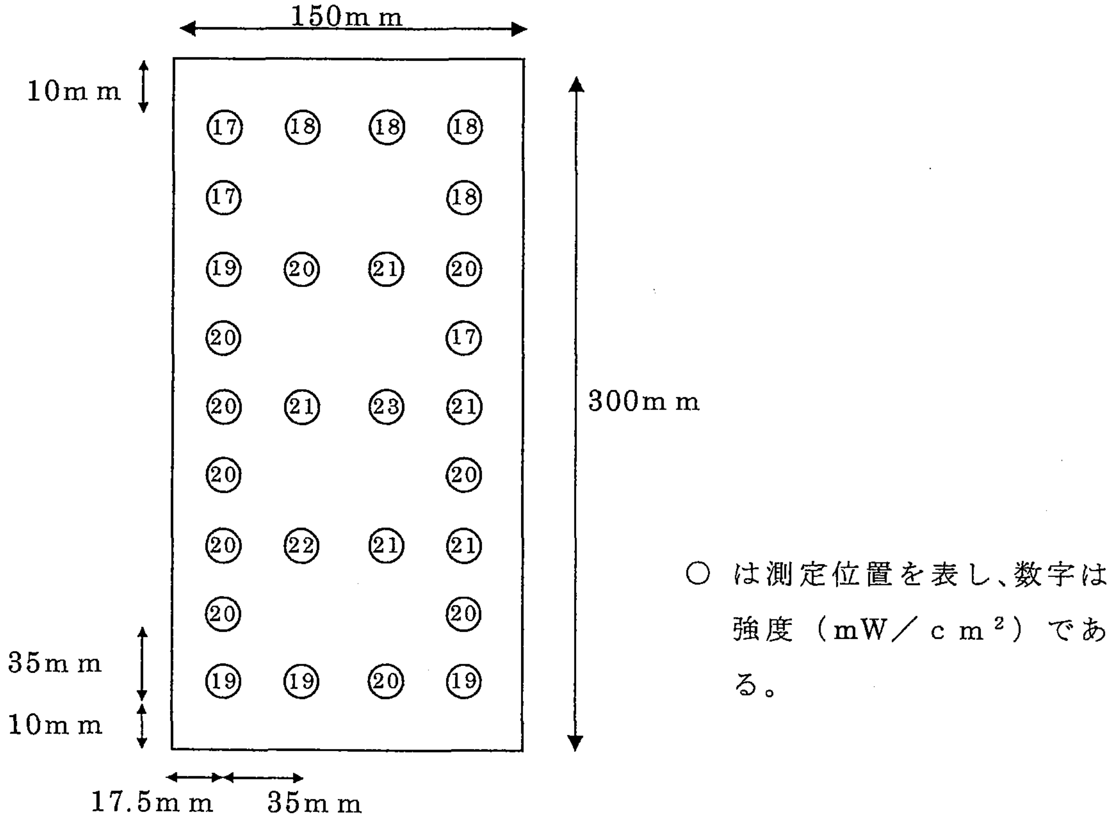


図 3-2-13　照射面での紫外線強度（照度を２０mW／ｃｍ^{2}設定の場合）

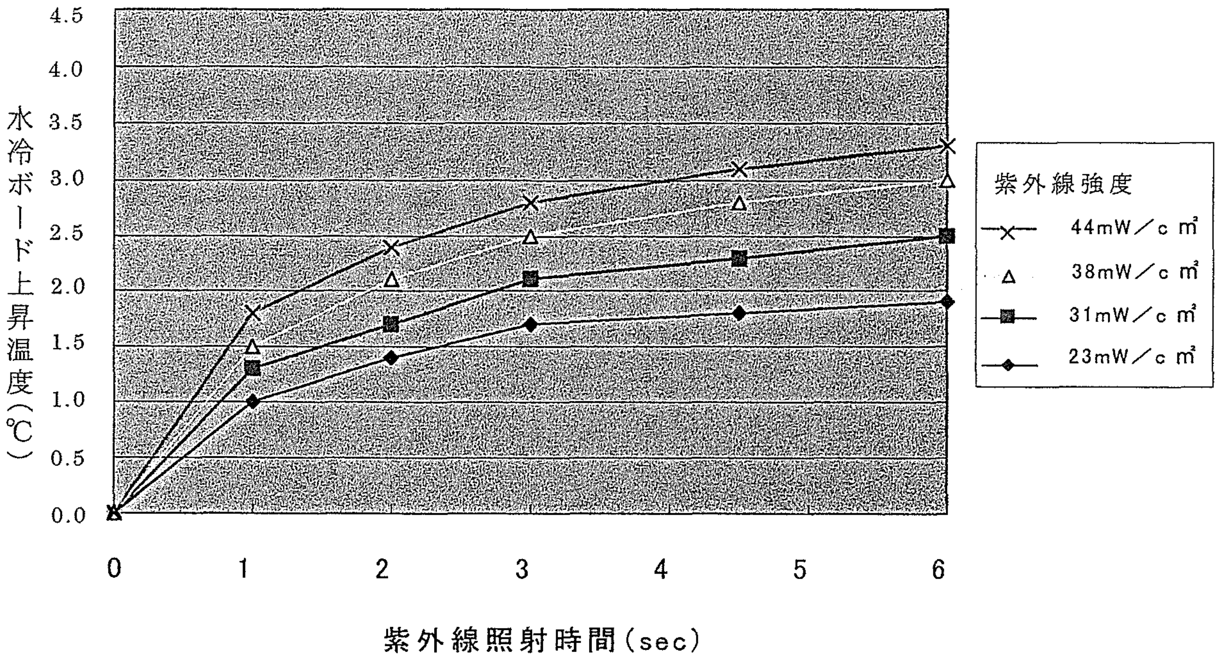


図 3-2-14　水冷ボード表面温度の時間変化

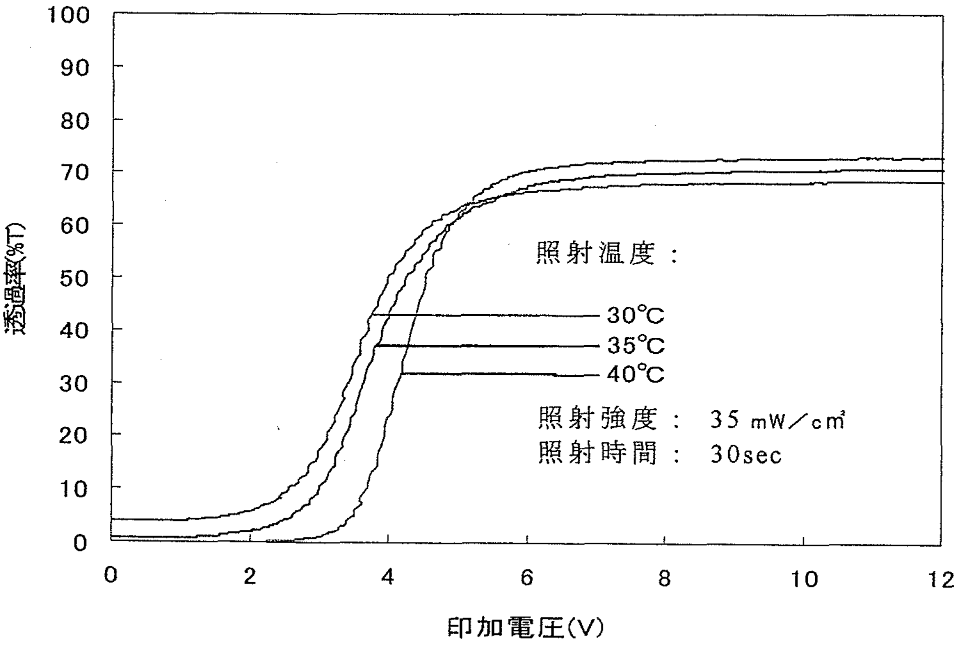
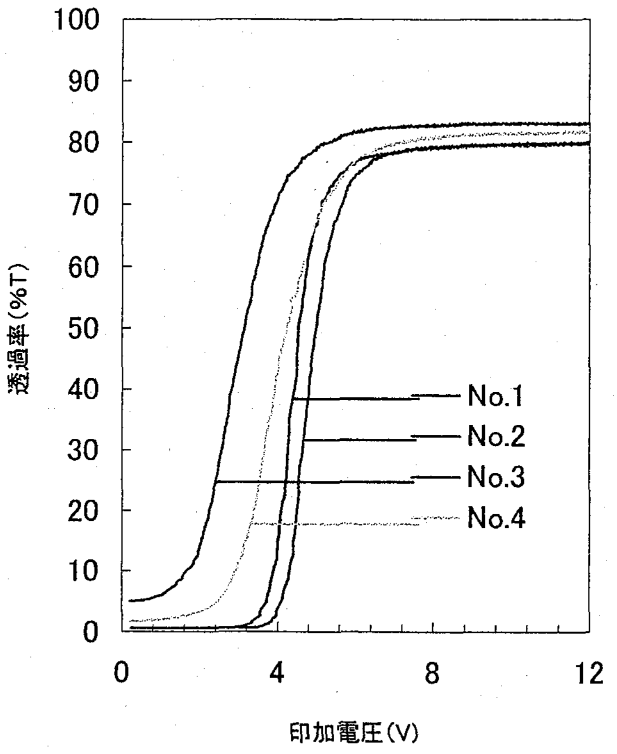
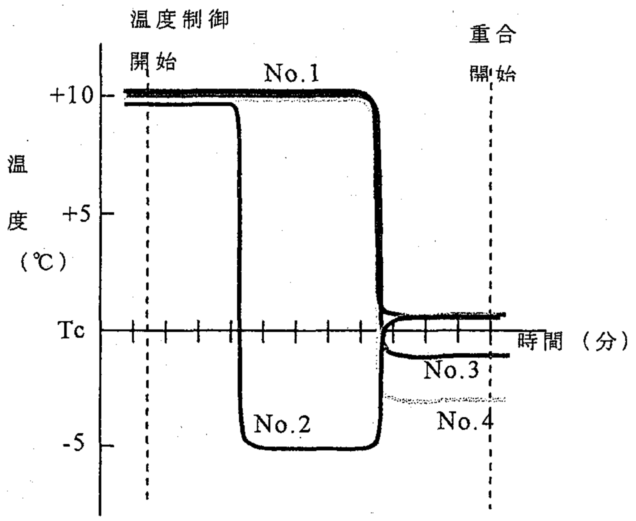


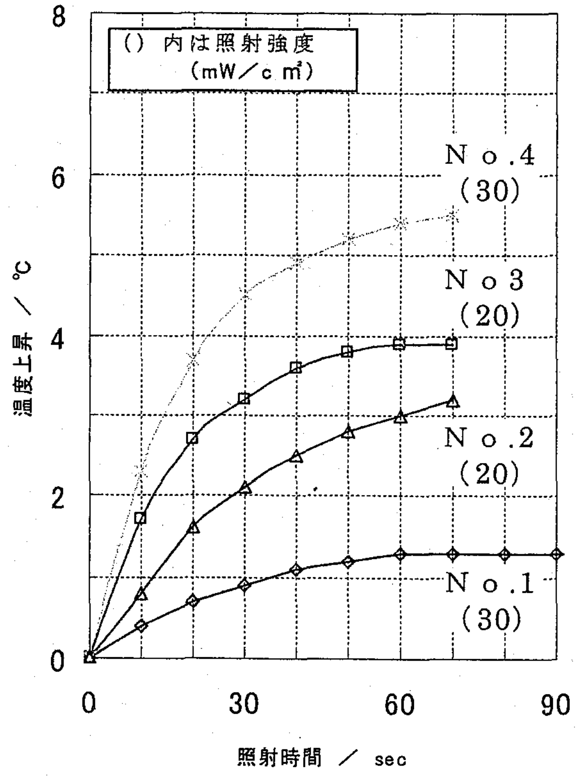
図 3-2-15　複合膜の照射重合温度と電気光学特性

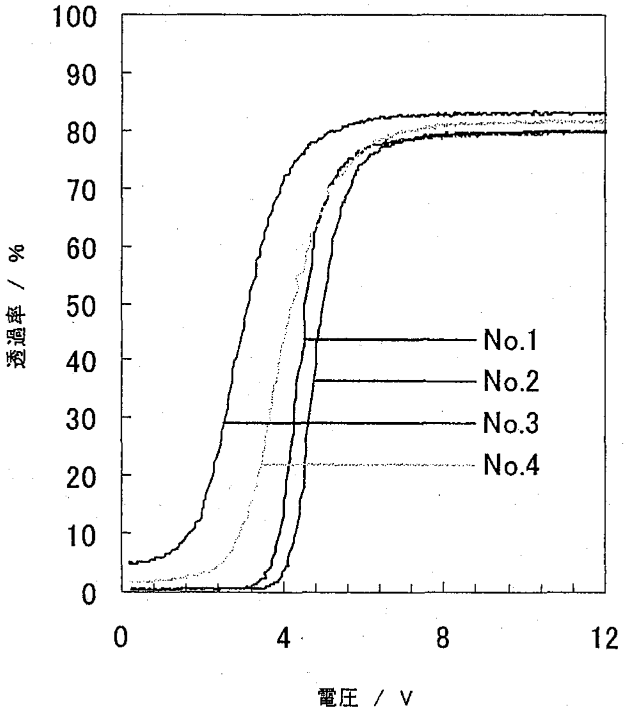




（a） 電機光学特性　　　（b） 各サンプル作成時の温度プロファイル

図 3-2-16.温度条件と電気光学特性の関係





（a） 照射時の温度上昇　　　（b） 電気光学特性

図 3-2-17　照射時の温度上昇と電気光学特性

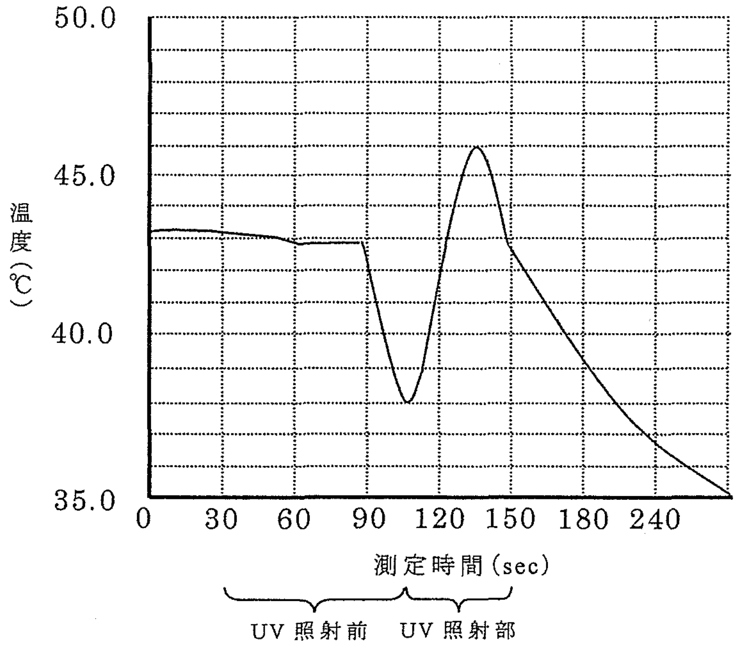


図 3-2-18　水冷ボード冷却時のフィルム温度の変化

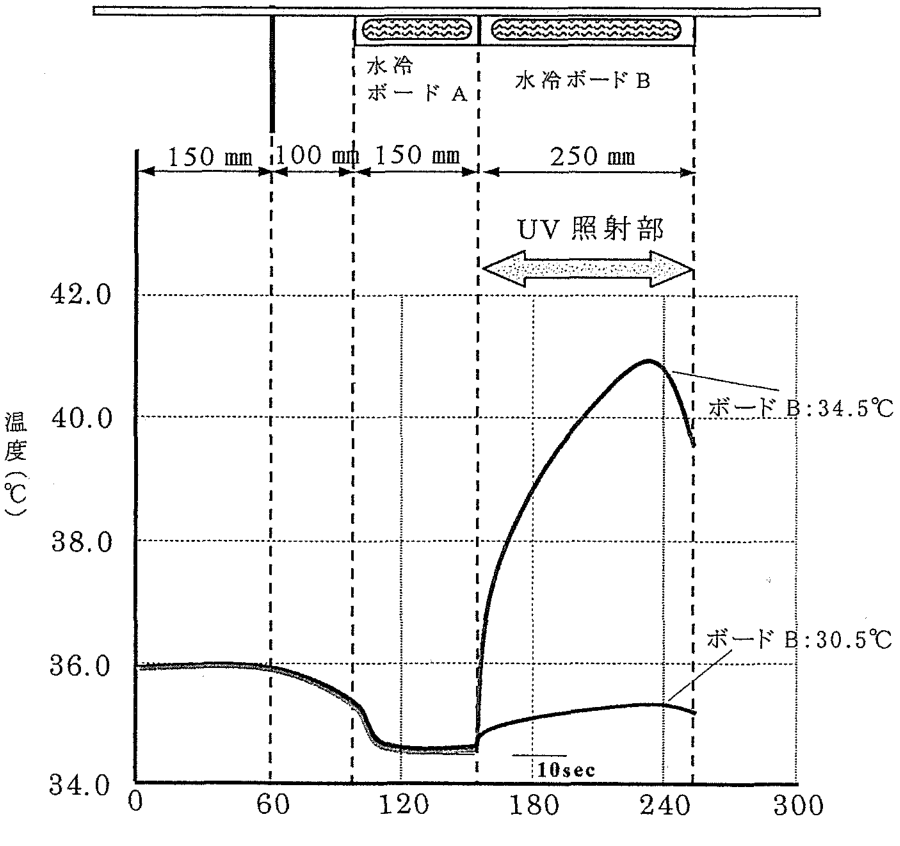


図 3-2-19　水冷ボードBの温度とフィルム温度の変化

②-3-5-3 シーリング技術

複合膜を用いた表示素子の実用化には、信頼性確保などのためにシーリング技術が不可欠である。従来の液晶素子では空隙を設けたガラス製素子に、液晶材料を真空注入したものが主流であるが、複合膜素子の場合にはこの方式は採用出来ない。複合膜溶液にはモノマーなど蒸発し易い成分を含み、真空下での注入は材料の変質を引き起こすからである。そこで、本研究のシーリングにおいては、複合膜液とシール剤とをフィルムに同時に塗布し、紫外線照射により複合膜の重合とシール剤の硬化を行う技術・プロセスの開発を行うことにした。なお、上述の製膜装置には、シール剤を塗布（ディスペンス）する装置を導入出来ず、ここではシーリング技術の基本部分の検討、基本技術の確立を行うこととした。

シーリングは信頼性確保のため、製膜された複合膜の周囲４辺を硬化したシール剤が囲んでいることが必要である。これにより、複合膜中への水分などの浸入を防止し、且つ２枚のフィルム基板の確実な接着が可能となる。後述するシール施行フィルム（図２３（ａ））の形態のもので、大型の複合膜液晶素子の作製には製膜装置に設置可能な新たなディスペンサーが必要である。

シーリング技術の課題として、

（１） フィルムとの接着強度の高いシール剤の選定開発

（２） シール剤塗布方式の検討

（３） 複合膜とシール剤の同時塗布・製膜技術・プロセスの確立

などがある。ここでは、最も重要な③の同時塗布・製膜についての検討結果を述べる。用いたシール剤は、フィルムに対する接着強度の評価の結果、紫外線硬化型シール剤として高い接着力を示した複数の材料を用い、また、塗布工程として数ミリ幅でシール剤を塗布できる条件に設定したディスペンサー装置を用いた。

（１） 同時塗布実験———問題摘出実験

まず、問題点・課題の有無を調べるため、シール剤と複合膜とを同時に塗布・製膜して複合膜表示素子を作成して、複合膜の状態や接着状態を調べた。実験は、以下のようにして行った。ここでの温度制御や一定温度での短時間の放置は、前述の製膜装置の項で述べたように、良好な白濁の複合膜を作製する上での必要条件である。まず、図 3-2-20 に示すように温度制御可能な水冷ボードの上に

（１） 一辺を固定した２枚のＩＴＯ付きフィルムを置き一枚を開いた状態にする。

（２） シール剤を四角形に塗布し、次に

（３） 複合膜溶液を四角のシール剤の外側一辺の近くに滴下する。その状態で

（４） 全体を特定の温度にある時間放置し、その後

（５） ロールを移動させて、二枚のフィルムをラミネートする。次に、これに

（6） 紫外線を照射して、重合すれば製膜完了となる。

Ｔｃ点が３５℃の複合膜溶液を用いて、まず（４）の条件を４０℃、１０秒として、製膜を行った。出来た複合膜液晶素子の外観を図 3-2-21 に示す。ロールの移動開始点に近いシール剤近辺のみに、複合膜に帯状の白濁ムラが生じていた。このムラは四辺のシール剤の内、一辺に対してのみ平行に発生しており、他の三辺には見られない。なお、ムラ部は他の複合膜部に比べ、濁りは高くなっている。このことから、この白濁ムラはシール剤がラミネート時に複合膜溶液中に混入したことが原因と推定した。ラミネート時に複合膜溶液はシール剤を乗りこえて、フィルム上に広がって行く。その時、シール剤が複合膜溶液に局部的に混入し、その部分がムラとなったと思われる。紫外線を照射しない状態でシール剤と複合膜溶液を接触させて４０℃で数時間放置した所、両者の境界は識別できなくなり、両者は相互に溶解可能と分かった。これらのことから、上記の白濁ムラは、未照射接触時にシール剤が複合膜中に溶解混入したことが原因と推定した。対策として両者の溶解性を制御すなわち、（３）、（４）の温度条件をより低温に、また、より短い接触時間にすれば発生を抑えられると予想し、塗布・製膜時の温度条件を変えて製膜実験を行った。

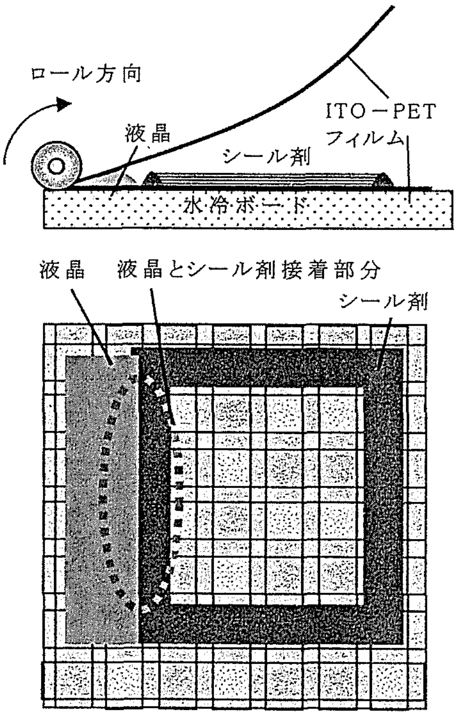


図 3-2-20.同時塗布製膜の実験方法模式図

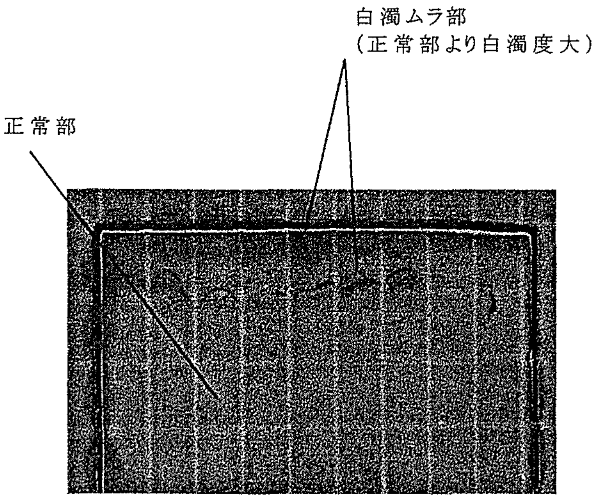


図 3-2-21.同時製膜液晶素子の白濁ムラ

（２）製膜むらの塗布温度依存

粘度の異なる、各種のシール剤（ヘンケルジャパン製、アクリル系）について、塗布操作温度およびシール剤と複合膜の接触開始から光照射開始までの時間を変えて、製膜実験を行った。その結果を表５に示す。表中の○印は白濁ムラの見られないもの、×印はシール剤近辺および他の所にムラが見られた場合である。ここでは、複合膜液晶として Tc 点が 34.5℃のものを用いた。塗布操作温度が 25℃の場合には、Tc 点より大幅に低いためか、白濁の均一な製膜は出来なかった。３０℃と３５℃の場合、シール剤によって白濁ムラの見られない場合があった。最も粘度の高いシール剤 No.5088 を用いた場合、３０℃では接触時間が６０秒以内、３５℃では５秒以内ならムラの発生は見られない。粘度の低いシール剤では、1 秒の接触時間なら白濁ムラは発生しないが、時間が長いと発生してしまった。この結果から、粘度のより高いシール剤を用い、Tc 点より若干低い温度で塗布・製膜、更に両者の接触時間をより短くすれば、シール剤の影響による複合膜の白濁ムラを防止できると分かった。白濁ムラの見られない場合を、図 3-2-22 に示した。

表 3-2-5. シール剤・複合膜同時製膜時の白濁ムラと操作温度

用いたシール剤		塗布操作温度											
No.	粘度 (Pa・s)	25℃				30℃				35℃			
		液晶とシール剤接触時間 (sec)											
		1	5	30	60	1	5	30	60	1	5	30	60
5088	60	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×
352	17	×	×	×	×	○	×	×	×	○	×	×	×
3523	17	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
366	7	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
349	5	×	×	×	×	○	×	×	×	○	×	×	×
350	5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3108	5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
1316	3.5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

（注）液晶とシール剤の接触時間とは、液晶とシール剤それぞれを一定の間隔をあけて塗布した後フィルムをかぶせることで、液晶とシール剤が接触する。その接触した時点から光照射開始までの時間

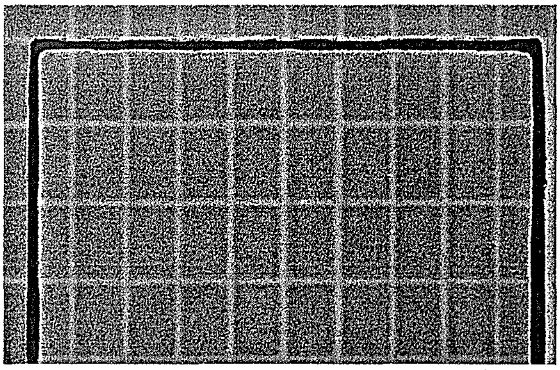
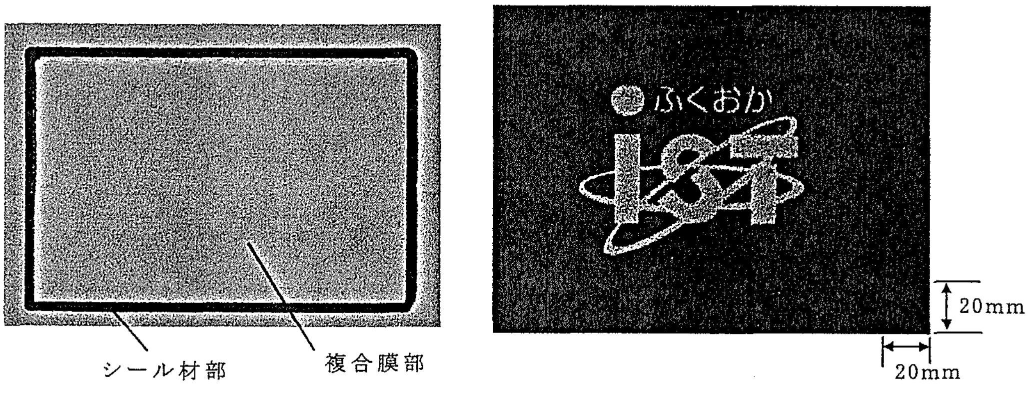


図 3-2-22. 白濁ムラのない同時性膜素子

（３）複合膜・シール剤の同時塗布試作

以上の結果を基に、シール剤と複合膜の同時塗布の複合膜表示素子を作成した。複合膜は Tc 点が 34.5℃の材料、シール剤は No.5088、ITO をエッチング処理した PET フィルムを用いた。塗膜操作温度を 30℃、接触時間を 5 秒として、製膜を行った。完成品の ON／OFF 概観写真を図 3-2-23 に示す。OFF 時写真で、黒色の四角形がシール剤部分である。白濁ムラは全く見られず、同時塗布で特に問題は発生していない。今後、大面積の液晶素子基板フィルムへの、シール剤の塗布ディスペンス技術の開発が必要であるが、材料およびプロセスとして同時塗布の基本技術として確立できたと考える。



（ａ）電界非印加時（ＯＦＦ時）　　（ｂ）電界印加時（ＯＮ時）

図 3-2-23.同時製膜液晶素子の外観

②-3-5-4 大面積表示素子の試作

本研究で開発したノーマルモード用複合膜材料および本章で述べた製膜装置・プロセス技術を用いて、マトリックス駆動型の表示素子を作成した。表示素子は 16×16 ドット 4／6 文字パネルで、１／８デューティのマルチプレックス駆動である。ドットマトリックス型に ITO をエッチングした PET フィルムを用い、パネルサイズは最大 20

×120cm、表示部は 18×18cm×文字数の面積である。代表例を図 3-2-24 に示す。今後の課題として、上記のシーリング技術の適用の他、コントラストの一層の向上、製膜プロセスの合理化などがある。

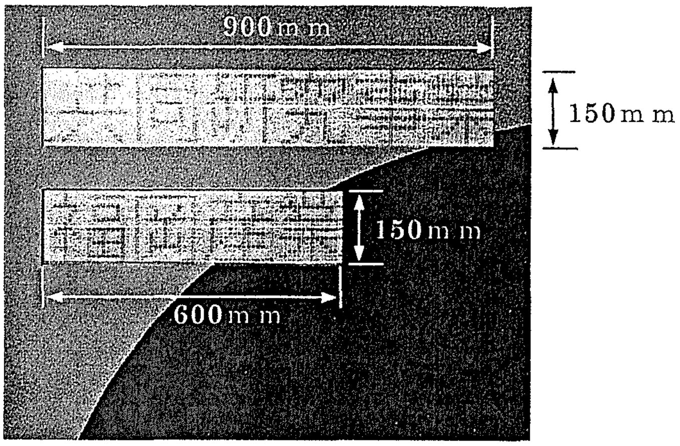


図 3-2-24.試作した文字表示パネル（パネルサイズ 1000×800mm）

②-3-6 結言

重合相分離型の複合膜を用いて、大面積の液晶素子を作製するためのプロセス開発および製膜装置の試作開発を行った。複合膜材料の塗布・ラミネート技術・重合相分離のための紫外線照射条件の最適化など、手法・条件の検討を行い、それら条件に適した装置の試作開発を進め、以下の結果を得た。また、大面積の文字表示パネルを試作し、時分割駆動による表示が可能なことを確認した。

（１） 次の工程・装置部から構成される製膜装置（ラミネート重合装置）を試作開発した。本装置は、①複合膜材料塗布部、②紫外線照射部、③水冷ボード部、などで構成される。ITO 電極付き PET フィルムを用いた製膜に適応出来、使用可能なフィルムの幅は 500mm である。

（２） 複合膜塗布部は、塗布溶液を供給する塗布チューブとニップロール部からなり、塗布チューブをフィルム幅に対して、往復させてその後ニップロールに通すことで均一な塗膜を作製することを可能とした。

（３） 紫外線光源は、照射強度の可変を可能とし、幅 300×長さ 150mm の範囲で、±５％以内の均一な照射強度分布を可能とした。

（４） 紫外光源からは同時に熱線も放射され、複合膜に紫外線を照射すると複合膜が加熱されてしまう。その加熱度合いと紫外線照射強度などとの関係を調べ、また水冷ボードによる冷却方法を検討した。それらを基に、照射開始後１０秒間は複合膜液の温度上昇を 1℃以内に制御する条件を見出し、これを適用して大面積の表示パネルの試作に成功した。

（５） 複合膜液晶素子の信頼性確保に不可欠なシーリング技術の基本検討を行い、

シール剤と複合膜液の同時塗布プロセスおよびその最適条件を見出した。複合膜を４辺のシール剤で囲った試作品作成に成功した。

②-3-6　成果の達成度

本研究においては、（高分子／液晶）複合膜材料とフィルム基板とを用いた複合膜表示素子の作製プロセス技術の確立、また大面積・フレキシブル表示素子を作製可能なプロセス装置の試作開発を目標とした。対象とした複合膜材料はノーマルモード材料である。複合膜液の塗布、フィルムとのラミネート、光重合条件の選定制御などの各プロセス技術・装置技術の検討を行い、その結果メートルサイズの表示素子の試作に成功した。主な成果として下記がある。

（１）　ロールフィルム基板を用いて、連続的に複合膜塗布・ラミネート・光重合のプロセスを流す、大面積表示素子製造プロセスの基本技術・装置技術の確立。

（２）　複合膜塗布・ラミネートの高精度化技術の確立。プロセス条件に関する基本データ取得。

（３）　光重合条件の制御技術の確立。

（４）　シーリング技術の基礎技術確立。

（５）　大面積複合膜表示素子の試作品完成。

以上のように、研究推進の成果はほぼ目標を達成するものである。表示性能面の改良などまだ多くの課題が残るが、複合膜をフィルム基板に適用した新しいタイプの液晶表示素子・調光パネルの開発に成功したと言える。複合膜の表示素子などへの実用化に向けて大きく前進できたと考える。

②-3-7　今後の課題

今後、複合膜表示素子の実用化開発を推進していく予定である。そのための研究開発課題として下記がある。

（１）　複合膜表示素子の量産製造技術の確立。量産プロセス・量産用装置開発。

（２）　量産のための、材料・基材の供給体制の確立。

（３）　複合膜材料の性能向上（コントラストの一層の向上）。

②-3-8 フェーズⅢの取り組み

複合膜を用いた新しいタイプの液晶表示素子・調光パネルの製造プロセスについて、基礎的項目の開発を終了できた。フェーズⅢに於いては、本研究にて開発したプロセス

技術・装置技術の高精度化・量産化対応、更に複合膜表示性能の一層の向上を図り、応用製品の早期開発を進める。製品開発は（株）正興電機製作所が主体として進め、材料開発やプロセス開発で、九州大学・福岡県工業技術センターと引き続き共同開発研究を進める予定である。

②-3-9　総括（付録）

本研究により、複合膜液晶素子を作製する上での、必要なプロセスなど新製品開発の量産工程での基礎が出来た。種々のノウハウ事項を含む多くの新しい知見が得られ、今後の進展にとって貴重なものである。一方、表示素子としての応用・適用を検討する上で、多くの解決すべき課題が存在することも同時に明確になった。例えば、白濁／透明間のスイッチングが本研究対象のノーマルモード複合膜の特徴であるが、白濁状態の光学的性質に大きな課題が残った。直視型表示素子として考えた場合、白濁状態は完全な白（コピー紙同等）の状態が必要である。しかし、試作素子では、背景板／反射板の色調・存在が認識可能であり、この点の改良が今後の課題であろう。光学的性質として、入射光に対する後方散乱と前方散乱の2種があり、それぞれの大きさによって白濁状態の見え方は異なる。この性質は、複合膜材料依存性が非常に高いと思われるが、その因子について解明できなかったのは残念である。

これら材料に係わる大きな課題・問題の存在を示唆できたという点で、本研究は有意義であったと言える。本研究が産業ひいては社会に有用であったか否かは、今後の製品応用展開と上記のような本質的問題の解決に掛かっており、今後も厳しい覚悟で研究開発を続ける方針である。