

研 究 報 告 書

「単層マルチカラーエレクトロクロミック材料」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：樋口 昌芳

1. 研究のねらい

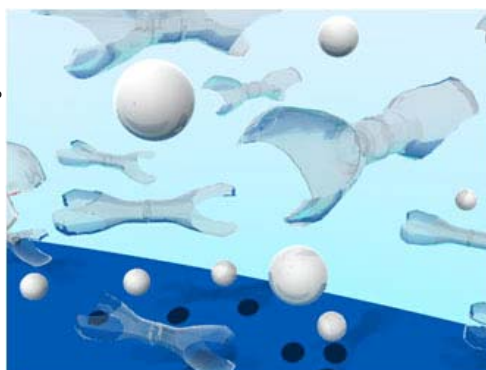
次世代表示デバイスの簡素化・省エネルギー化を目的として、単層でマルチカラーを表示する革新的エレクトロクロミック材料を開発する。

2. 研究成果

有機／金属ハイブリッドポリマーは、有機モジュールと金属イオンの錯形成により形成される一次元鎖状の配位高分子であり(図1)、従来の有機高分子にはない電子・光機能の発現が期待される。本研究では、有機／金属ハイブリッドポリマーの合成とそのエレクトロクロミック機能の発見、単層マルチカラーエレクトロクロミック機能の実現、本材料を用いた固体表示デバイスの作製に関して以下の成果を得た。

(1)有機／金属ハイブリッドポリマーの開発

我々はKröhnke反応やSuzuki/Miyauraカップリング反応を利用して、ビス(ターピリジン)を基本骨格とした様々な誘導体の新規合成法の開拓に成功した(表1)。これらの有機化合物を有機モジュールとして用い、鉄やコバルト、ルテニウムといった金属イオンと錯形成させることで、有機モジュールと金属イオンが交互に数珠つなぎになった種々の有機／金属ハイブリッドポリマーを開発した(図2)。錯形成に基づく自己集合により形成するハイブリッドポリマーでは、有機モジュールと金属イオンの様々な組み合わせにより、簡便に多彩なポリマーを合成できる特徴がある。



(2)エレクトロクロミック現象の発見

有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンから有機モジュールへの電荷移動(MLCT)吸収に基づき呈色した。また、これらポリマーは主鎖に金属イオンを多数含むために電気活性である。興味深いことに、透明導電性膜を蒸着させたガラス上にハイブリッドポリマーをキャストしポリマーフィルムを作成後、電解質を含むアセトニトリル溶液中に浸し、ポリマー内の金属イオンの酸化電位より高い電圧を印加すると、金属イオンが酸化され電荷移動吸収が消失することによって、このポリマーフィルムが透明に変化することを見出した(エレクトロクロミック機能)。続いてこのポリマーフィルムに還元電圧を印加すると、金属イオンは還元されポリマーフィルムは元の色に戻った。この変化は電荷移動吸収の電気化学的制御に基づいて発現したと説明できる(図3)。

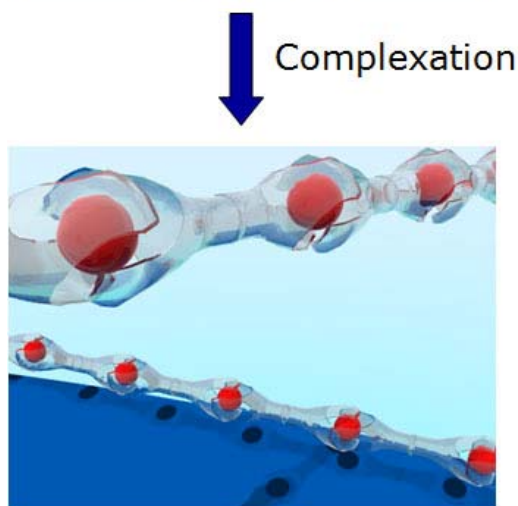


図1 有機モジュールと金属イオンの錯形成に基づく有機／金属ハイブリッドポリマー形成の模式図

Bis(terpyridine) derivatives (bty)

Ligand Ar R

L1		-H
L2		-Me
L3		-OMe
L4		-Br
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
L5		-H
L6		-Me
L7		-OMe
L8		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
L9		-H
L10		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
L11		
L12		

表1 合成したビス(ターピリジン)誘導体

(3)特徴: 自在な色調制御と高い繰り返し安定性

π 共役有機ポリマーなど、これまでもエレクトロクロミック物質は多数報告されているが、それらの実用例は数えるほどしかない。無機物質の場合はカラーバリエーションに乏しく、有機物の場合は、物質の低い安定性が欠点となっている。一方、有機/金属ハイブリッドポリマーの場合、以下のように、無機物質と有機物質の長所を兼ね備えていることを見出した。

色の調節: 発色は金属イオンから有機モジュールへの電荷移動吸収に基づいているため、色はそれらのポテンシャルギャップによって決まる。そのため、金属イオンの種類や有機モジュールに

電子供与基や吸引基を導入することで、色調の自在制御に成功した。

高い繰り返し安定性: 従来の有機エレクトロクロミック物質では、色変化は物質の構造変化によるものであるため、色変化を繰り返す間に劣化しやすい。一方、ハイブリッドポリマーでは有機部位の構造変化がないために高い繰り返し安定性を有していることを見出した。

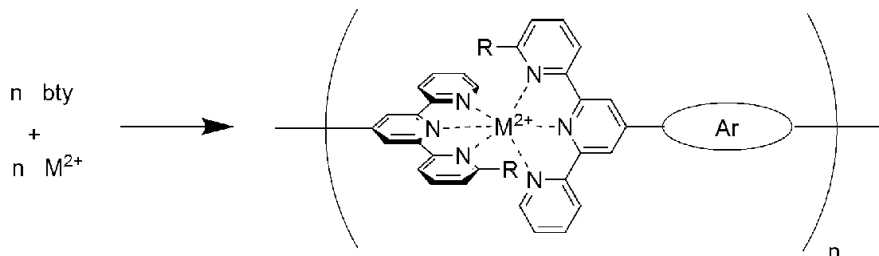


図2 ビス(ターピリジン)誘導体を用いて合成した有機/金属ハイブリッドポリマーの構造

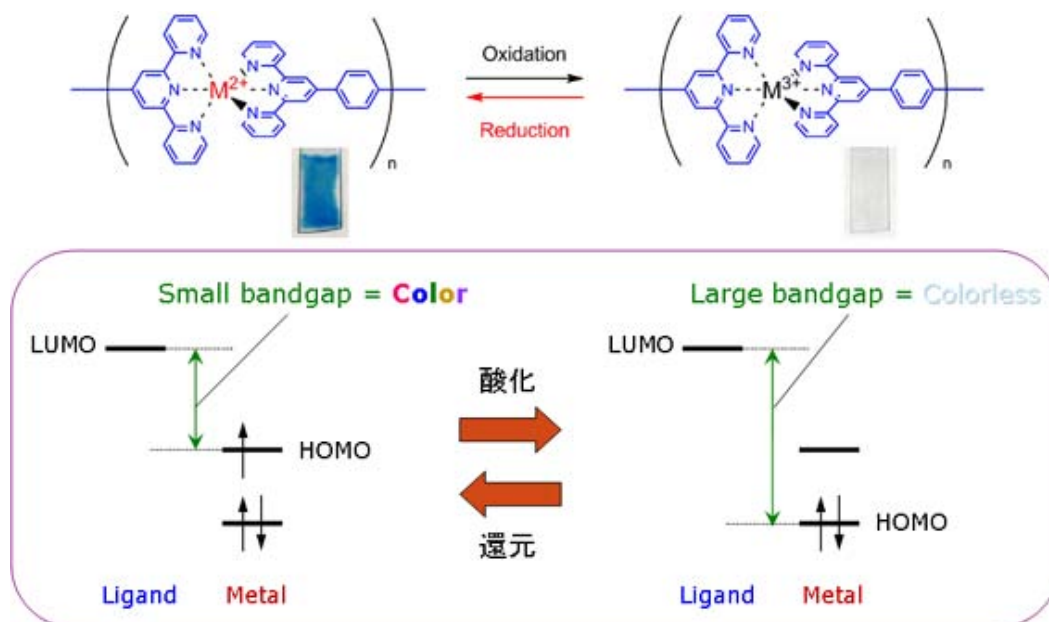


図3 金属イオンから有機モジュールへの電荷移動吸収に基づく呈色を、金属イオンの電気化学的酸化還元によって制御するエレクトロクロミック変化

(4) 表示デバイスの大型化・マルチカラー化
得られた有機/金属ハイブリッドポリマーを表示材料として用い、リチウム塩を含むゲル電解質を間に挟んで、10インチサイズの固体表示デバイス(図4)や、印加電圧を変えるだけで5つのパターンが表示できるマルチカラー表示デバイス、デジタル表示デバイスの作製に成功した。ハイブリッドポリマーを用いた本デバイスは、大型化しても応答速度にほとんど変化はなく、また、デバイスの厚さを変わらずに多色化することができた。



図4 固体表示デバイス

(5) 特異な高分子物性と単層マルチカラーエレクトロクロミック機能

従来の有機ポリマーと異なり、ハイブリッドポリマーでは、配位結合によりポリマー鎖が形成されているために、溶液中では平衡状態にあり、ポリマー濃度によってポリマーの長さ(重合度)が可逆に変化するというユニークな特徴を有している。また、ポリマー合成時に複数の金属イオン種を用いることで、ポリマー主鎖内に複数の金属イオン種を導入できる。2種類の金属イオンが導入されたポリマーのフィルムでは、電圧を変えることにより、3種類の色を表示させることに成功した(マルチカラーエレクトロクロミック機能)(図5)。

3. 今後の展開

本成果は、有機/金属ハイブリッドポリマーの合成と物性に対する有用な知見を与えただけでなく、電子ペーパー等の省エネルギー型次世代ディスプレイ等への応用に向けた重要な基礎データとなった。

現在、本研究によって得られた成果を元に、カラー電子ペーパーとスマートウインドウの実用化に向けて、JST-CREST(「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」領域)や、NEDO(産業技術研究助成事業(若手研究 Grant))、及び企業との共同開発を進めており、本研究成果は、科学・技術・産業の全般において、将来大きな波及効果を与えると期待される。

4. 自己評価

エレクトロニクス革新的進歩のために、シリコンに代わる新しいナノ材料の出現が熱望されている。我々は、エレクトロニクス材料として、これまで研究例が少なかった「有機/金属ハイブリッドポリマー」を表示材料として大胆に導入し、基礎研究と実用化研究の両面で極めて優れた成果を挙げた。

5. 研究総括の見解

電圧を変化させることにより単層でRGB(赤、青、緑)カラーと無色透明を表現できる革新的エレクトロクロミック材料を開発することを目標とした。その結果、有機モジュールとしてビスターピリジン誘導体を用い、鉄やコバルトまたルテニウムなどの金属イオンと錯形成させることで、有機モジュールと金属イオンが交互に連結した種々の有機/金属ハイブリッドポリマーを開発することにいち早く成功した。これにより金属イオンの選択や有機モジュールへ様々な電子吸引基や電子供与基を導入することで、色調を自在制御することが可能となり、他方、金属イオンを電気化学的に酸化することで消色できることを見出し(エレクトロクロミック機能)、これにより当初のさきがけ目標である単層によるマルチカラーエレクトロクロミック化の基盤技術を実現させたことは非常に優れた成果であり高く評価する。またハイブリッドポリマーの利用は有機部位での構造変化を生じさせないため、高い繰り返し安定性を有していることも実証し、さらに応用展開に向けては、10インチサイズの固体表示デバイスや、印加電圧を変えるだけで5つのパターンが表示できるマルチカラー

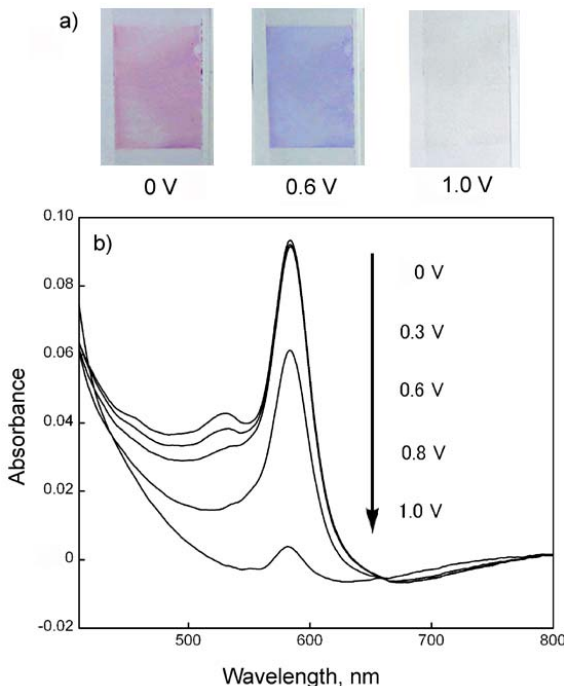


図5 (a)鉄イオンとコバルトイオンの両方を含む有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるマルチカラーエレクトロクロミック変化、及び(b)様々な電圧での可視吸収スペクトル変化の様子

表示デバイスの実製作にも漕ぎ着けることができ、電子ペーパー等の省エネルギー型の次世代表示デバイスへの実用展開に向けた重要な基礎データを取得できた意義は大きい。今後のさらなる展開研究に期待する。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, Metallo-Supramolecular Polyelectrolytes Self-assembled from Various Pyridine Ring Substituted Bis-terpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2073 (2008).
2. M. Higuchi, Y. Akasaka, T. Ikeda, A. Hayashi, D. G. Kurth, Electrochromic Solid-State Devices Using Organic-Metallic Hybrid Polymers, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **19**, 74 (2009).
3. R. R. Pal, M. Higuchi, D. G. Kurth, Optically Active Metallo-Supramolecular Polymers Derived from Chiral Bis-terpyridines, *Org. Lett.*, **11**, 3562 (2009).
4. R. R. Pal, M. Higuchi, Y. Negishi, T. Tsukuda, D. G. Kurth, Fluorescent Fe(II) Metallo-Supramolecular Polymers: Fe(II) Directed Self-Assembly of New Bis-terpyridines Substituted by Triethylene Glycol Chains, *Polym. J.*, **42**, 336 (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

発 明 者: 樋口昌芳、赤坂夢、クルスディルクジー
発明の名称: ビス(ターピリジン)化合物金属集積体とそのハイブリッドポリマー及びこのハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック装置並びにビス(ターピリジン)化合物金属集積体の合成方法
出 願 人: 独立行政法人物質・材料研究機構
出 願 日: 2007/12/21

発 明 者: 樋口昌芳、赤坂夢、クルスディルクジー
発明の名称: 有機-無機ハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに分子量調整方法
出 願 人: 独立行政法人物質・材料研究機構
出 願 日: 2008/5/22

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【受賞】

1. 第4回 高分子学会 日立化成賞 (高分子学会 2008年)
「有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるエレクトロクロミック機能の発見とカラー電子ペーパーへの応用」

2. 第13回 丸文学術賞 (丸文研究交流財団 2010年)
「有機/金属ハイブリッドポリマー材料の開発とエレクトロニクス応用」

【総説】

1. M. Higuchi, Electrochromic Organic-Metallic Hybrid Polymers: Fundamentals and Device Applications, *Polym. J.*, **41**, 511 (2009).
2. M. Higuchi, Electrochromic Functions of Organic-Metallic Hybrid Polymers, *J.*

Nanosci. Nanotechnol., **9**, 51 (2009).

3.M. Higuchi, Control of Structures and Properties of Organic–Metallic Hybrid Polymers, *Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 368 (2010).

【プレスリリース】

- 1.薄さ2mmのエレクトロクロミック表示デバイス
ーカラー電子ペーパーの薄型化へのブレークスルーー
(2007年10月25日 プレスリリース)
(関連報道)
- 2.日経産業新聞(2007年10月26日)「厚さ2mmの表示装置 EC材料活用」
- 3.日刊工業新聞(2007年10月26日)「電子ペーパー厚さ2mm 固体での表示に成功」
- 4.化学工業日報(2007年10月26日)「2ミリ厚の固体エレクトロクロミック表示素子開発
有機／金属ハイブリッド材」
- 5.常陽新聞(2007年10月29日)「薄さ2ミリの表示デバイス」
- 6.E-Express(2007年11月15日)「薄さ2mmのエレクトロ型モノカラー電子ペーパーを開
発」
- 7.子供の科学(2008年1月号)「超薄い！たった2mmのカラー電子ペーパー」
- 8.電子ペーパーのマルチカラー化に成功
ーエレクトロクロミック表示デバイスによるブレークスルーー
(2008年4月14日 プレスリリース)
- 9.読売新聞(夕刊)(2008年5月2日)「電子ペーパー (特集記事)」
- 10.Newton(2008年7月号)「カラフルな電子ペーパーに新技術」
- 11.科学新聞(2008年5月2日)「電子ペーパー マルチカラー化に成功」
- 12.日経産業新聞(2008年4月15日)「多色表示可能なEC装置を試作」
- 13.化学工業日報(2008年4月15日)「電子ペーパー マルチカラー化 成功」
- 14.常陽新聞(2008年4月28日)「ハイブリッドポリマーでカラー表示」

【テレビ番組での紹介】

- 1.NHK BS(2008年4月14日)「電子ペーパーのマルチカラー化に成功」
ラボマイスター(フジテレビ)(2009年8月27日)「電子ペーパー」