

新規有機／金属ハイブリッドポリマーフィルムの合成と機能発現 ～カラー電子ペーパー等への応用を目指して～

Organic-metallic hybrid polymer films for color e-paper

研究代表者 樋口 昌芳 Masayoshi Higuchi, Dr.

(独) 物質・材料研究機構 グループリーダー NIMS

NIMS <http://www.nims.go.jp/fmg/index.html>



要約 Abstract

有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンと、配位部位を2ヶ所有する有機配位子が錯形成することにより得られる超分子型ポリマーです。鉄イオンやルテニウムイオンを含むハイブリッドポリマーでは、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収に基づく色を有していますが、このポリマーフィルムを電気化学的に酸化することで、色が消える現象（エレクトロクロミック特性）を見出しました。金属イオンの種類を変えたり、用いる有機配位子を化学修飾することで、赤、緑、青色を示すエレクトロクロミック材料を開発し、それを用いた表示デバイスを作製しました。更に2種類の金属イオン種を導入することでマルチカラーエレクトロクロミック特性を発現させています。

Organic-metallic hybrid polymers were prepared by 1:1 complexation of metal ions with di-topic organic ligands. The obtained polymers with Fe(II) or Ru(II) ions have a specific color based on the metal-to-ligand charge transfer absorption. We revealed the electrochromic property, which was triggered by the electrochemical redox of the metal ions. The hybrid polymers with red, green, or blue color were synthesized by changing the metal ion species or modifying the ligand structure. The solid-state electrochromic display devices were successfully fabricated by the combination with a gel electrolyte. The polymer with two metal ion species showed multi-color electrochromic behavior.

はじめに

有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンと有機配位子が交互に連結した構造を有する超分子型ポリマーであり (Fig 1)、ポリマー内の金属-配位子間、あるいは金属-金属間の電子的相互作用により、新規な電子・光物性の発現が期待されます。これまで我々は、鉄、ルテニウム、コバルト、銅、ニッケル、ユウロピウムなど様々な金属イオン種を導入した有機／金属ハイブリッドポリマーを合成し、エレクトロクロミック特性、不揮発性メモリ特性、ペイボルミネセンス特性、イオン伝導性、発光の電気化学的スイッチング等、多様な機能を明らかにしてきました。本発表では、それらの多彩な特性を紹介するとともに、特にエレクトロクロミック特性に関して、その駆動原理、材料の機能性、及び表示デバイス応用について述べます。

エレクトロクロミック特性

ビス(ターピリジン)と鉄(II)イオンの錯形成によって得られた有機／金属ハイブリッドポリマーは Fig 2 に示すように青色のポリマーです。また、サイクリックボルタメトリーにより鉄(II)と鉄(III)の間の酸化還元電位は、0.77 V vs. Ag/Ag⁺であることが分かりました。このポリマーをITO電極上にスピンコートし製膜し、電解質溶液中、1.5Vの電圧を印加すると、ほぼ無色に変化します(エレクトロクロミック現象)。これは、鉄(II)イオンが鉄(III)イオンへと酸化されることで、HOMOのエネルギー準位が下がり、その結果、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収が消失したためと考えられます。有機系のエレクトロクロミック物質では、有機物質自体の酸化還元により色が変わるため、酸化状態(あるいは還元状態)の構造が不安定な場合が多く、水や酸素と反応しやすいため、繰

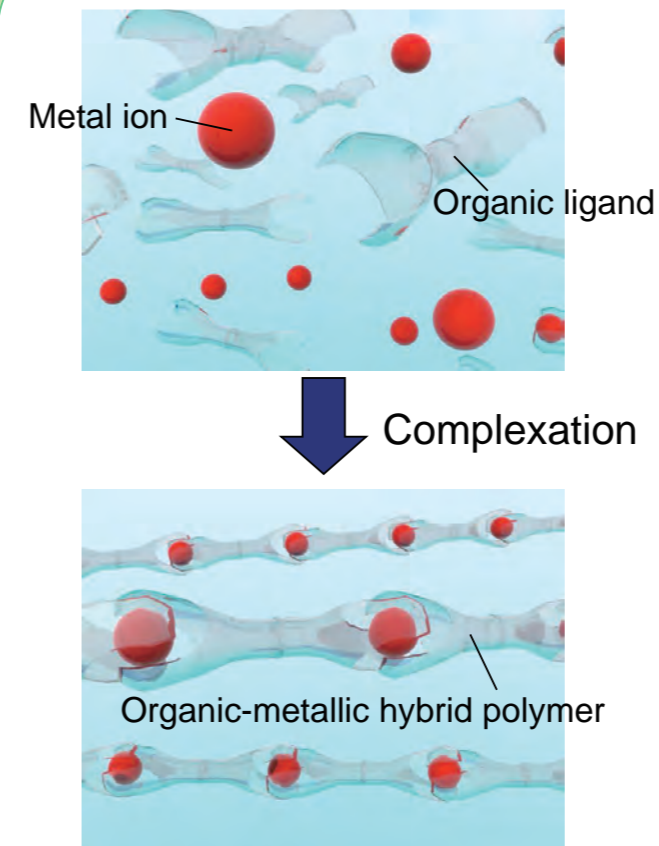


Fig 1. 有機／金属ハイブリッドポリマー形成の模式図。
Organic-metallic hybrid polymer formation

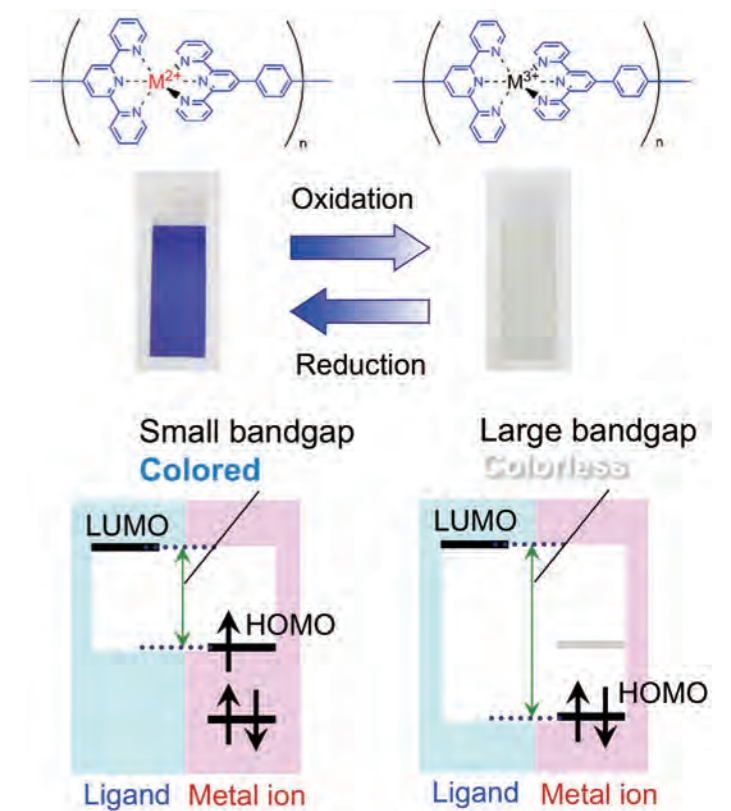


Fig 2. 鉄イオンを含むハイブリッドポリマーのエレクトロクロミック変化とその原理。
Electrochromic behavior of an Fe(II)-based organic-metallic hybrid polymer and the mechanism of the color change

り返し駆動の耐久性は高くはありません。一方、本ハイブリッドポリマーでは、(有機配位子を含んでいるが)酸化還元するのは金属イオンであり、有機配位子は構造変化しないのが特長です。その結果、繰り返し駆動安定性が高く、10万回までの耐久性を確認しています。また、金属イオンを変えることで赤、青、緑といった様々な色を発現できること、^{1,2)} また、鉄イオンとルテニウムイオンといった異なる2種類の金属イオン種をポリマー鎖内に導入することで、それぞれの異なる酸化還元電位に基づいて、マルチカラーエレクトロクロミック変化することを見出しています。³⁾ これらは、ポリマー主鎖が配位結合で形成する本ポリマー材料の特性を生かしたユニークな機能であると言えます。

表示デバイス

有機／金属ハイブリッドポリマーは、通常の金属錯体と異なり、アモルファスで、メタノール等の有機溶剤に可能であるため、高い製膜性を有しています。スピンコートやスプレーコートによりITO電極上にフィルムを作製し、ゲル電解質を挟んで対極をつけることで、簡便にエレクト

ロクロミックデバイスを作製することができました。更に、有機／金属ハイブリッドポリマーの膜厚やデバイス構造を最適化することで、着色時と消色時のコントラストが60%以上、応答速度が900マイクロ秒以内、メモリ時間10時間以上を達成しました。

今後の展開

現在、カラー電子ペーパー、スマートウインドウへの応用を目指して、新しい有機／金属ハイブリッドポリマーの合成、表示デバイス構造の開発を進めています。エレクトロクロミック型の表示デバイスは、現在の液晶ディスプレイと異なり、電源を切っても表示が続く省エネルギー型のディスプレイで、デジタルサイネージ(商品の値札や掲示板などのデジタル表示)を含む様々な用途への利用が期待されます。

参考文献

- [1] M. Higuchi, D. G. Kurth, Chem. Rec., 2007, 7, 203.
- [2] M. D. Hossain et al., Chem. Asian J., 2013, 8, 76.
- [3] C.-W. Hu et al., J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3408.