

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010年度～2011年度

課題番号：22655060

研究課題名（和文） 発光・発色選択可能型デュアルモードディスプレイの創製

研究課題名（英文） Fabrication of Novel Emissive- and Reflective-Selectable Dual Mode Display

研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50195799

研究成果の概要（和文）：

デュアルモードディスプレイ(DMD)は、明所での視認性に優れる省エネルギーの反射型表示と、暗所での視認性に優れ高速応答が可能な発光型表示の2つの表示方式を単一素子にて有し、状況に応じて表示方式を使い分けることでそれぞれのメリットを享受できるディスプレイである。本研究では、反射型表示のエレクトロクロミズム(EC)と、発光型表示の交流駆動電気化学発光(交流 ECL)を組み合わせ、電気化学反応駆動による新規反射/発光 DMD 素子を設計した。その素子に直流または交流電圧をそれぞれ印加することで反射型および発光型ディスプレイとして機能することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We fabricated novel dual-mode display (DMD) driven by electrochemical reaction. We employ electrochromism (EC) and electrochemiluminescent (ECL) as reflective and emissive mode in DMD cell, respectively. Our DMD cell shows EC properties as reflective mode under DC bias application and ECL properties as emissive mode under AC bias application. We first fabricated the DMD which has phthalate derivatives or poly (3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) as EC material and Ru(bpy)₃ complex as ECL material. It is revealed that the DMD shows color change under the application of DC voltage and emission under the application of AC voltage.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	900,000	300,000	1,200,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	2,600,000	300,000	2,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料，エレクトロクロミズム，電気化学発光，デュアルモード表示

1. 研究開始当初の背景

現在、電子ディスプレイは液晶を除きそのほとんどが自発光タイプである。液晶においても時計や電卓，電子辞書を除いてバックライトを有するものが多く、カラーフィルター

の色配置から見ても発光型と見なすことが適当と考えられる。発光型は動画対応の応答性や暗所での視認性に優れるが、省エネルギーや太陽光下での視認性においては現状で十分とはいえない。一方、省エネルギーや太

陽光下での視認性に優れたメモリー性を有する非発光型（反射型）ディスプレイの開発が、電子ペーパーの名の下、近年注目を浴びつつ進行している。しかしながら低コントラスト、カラー化に関してはまだ問題が多いなど、発光型とは異なる問題点を有している。このように、発光型、反射型の問題点はそれぞれを相補的に補うことで低減することが可能であるが、両者を両方持ち歩く、または単純に組合せることは効率的ではなく、両者の特徴を機能的、有機的に組合わせたディスプレイは大きな需要はあるもののほとんど検討、開発されていない。

2. 研究の目的

上記のような研究背景のもと、暗所ならびに太陽光下を含めた明所での視認性、省エネルギー、メモリー機能など発光型と反射型の両者の長所を兼ね備えた理想的なディスプレイ開発が望まれている。このようなディスプレイでは、例えば、夜間は発光型、昼間はメモリー性を有する反射（非発光）型を選択できるため、視認性、省エネルギー的にも有利となる。

本研究ではこのようなディスプレイを実現する方法論として単一の素子の駆動方式を切り替えることで発光型と反射型をそれぞれ発現できる表示素子の開発を目的とした。具体的には、素子駆動方式として交流と直流を使い分け、単一のセルでありながらも、発光（交流電気化学発光:AC-ECL）と発色（直流電気化学発色、エレクトロクロミズム:EC）を選択的に発現できる全く新しいタイプのデュアルモードディスプレイの開発基礎研究を行った。

3. 研究の方法

本研究にて設計した DMD 素子は Fig.1 に示す構造を持つ。具体的には、EC 材料を修飾した着色消色を可能とする電極と、ECL 材料を修飾した発光を可能にする電極で固体電解質（ゲル電解質）を挟んだ構造である。この素子において、EC の着色による反射型表示は直流電圧を印加することで行うことができる(Fig.1a)。直流電圧を印加すると、着色層では EC 材料の酸化体又は還元体が生成され、EC による着色が起こる。一方 ECL は酸化体と還元体の衝突によって発光が起きる現象であるため、酸化体と還元体のどちらか一方しか生成されない発光層では発光は起こらない。よって直流電圧を印加した際は着色層での着色のみが起こり、EC による反射型表示が得られるはずである。また ECL の発光型表示については、交流電圧を印加す

ることで行うことができる(Fig.1b)。交流電圧を印加すると、発光層では酸化体と還元体が生成されることで発光が起こる。着色層では、EC 材料の酸化体または還元体が生成されてもニュートラルに戻る反応が高速で繰り返されるため、視認できるほどの色変化は起こらず事実上着色は観察できない。その結果、交流電圧印加時には発光層での発光のみが起こり、ECL による発光型表示を得られるはずである。本研究では、EC 材料にフタル酸エステル誘導体やポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) を、ECL 材料に Ru(bpy)₃ 錯体を用いて、Fig. 1 示す電極固定型 DMD 素子を作製し、材料の組み合わせやセル構造が与える DMD 素子特性について比較検討を行った。

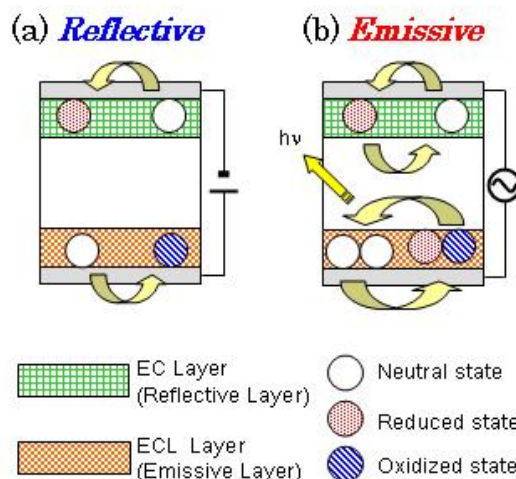


Fig. 1. 反射表示(a)・発光表示(b)を可能とする電極固定型 DMD セルの模式図と発現機構

4. 研究成果

【フタレート系 EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD】
EC 材料として、DMT の構造を有するポリエチレンテレフタレート(PET)誘導体、ECL 材料として Ru(bpy)₃Cl₂ を用いた。PET とポリイソシアネートを混合したテトラヒドロフラン溶液を ITO 電極上にスピンコートし、100 °C で 2 時間加熱して PET 膜を架橋することで、EC 材料修飾電極を作製した。ECL 材料修飾電極は、ITO 電極上に製膜したイオン交換膜を Ru(bpy)₃Cl₂ 水溶液に一晩浸漬し、Ru(bpy)₃ 錯体を膜内に吸着させて作製した。DMSO に TBAP を 100 mM 溶解させ、ゲル化剤としてポリビニルブチラール(PVB)を混合してゲル電解質を調整した。300 μm スペーサーを介して、EC 材料修飾電極と ECL 材料修飾電極でゲル電解質を挟み込み、電極固定系 DMD 素子を作製した。この素子について、電気化学特性と着色消色特性、発光特性を

検討した。

Fig.2 上記で作成した電極固定型 DMD 素子の 2 電極電気化学応答 (CV 測定) 結果を示す。図中の電圧は ECL 電極に対する PET 修飾電極の電圧を示している。PET の EC は、フタル酸エステル誘導体 (DMT) のユニットに起因しているため、DMT と同じ還元電位において吸光度変化が得られた。具体的には、-2.7 V から Ru(bpy)₃ 錯体の酸化と PET の還元反応に起因する電流が流れ始め、PET のマゼンタ着色に伴って 530 nm の吸光度が上昇した。EC 材料修飾電極上には Ru(bpy)₃ 錯体が存在しないため、-2.7 V 以降の吸光度上昇は PET の EC 反応のみに起因する。この結果から、十分な着消色濃度が得られ、また Ru 錯体の酸化ならびに還元も起こるバイアス電圧として ±4.0V を選択し、直流駆動における着消色挙動ならびに交流駆動における発光挙動について検討を行った。

Fig.3 にフタル酸エステル誘導体を EC 層として用いた DMD 素子の着色時と電圧印加前との差分吸収スペクトルならびに発光時の発光スペクトル、さらに実際に観測された素子のデジタル画像を示す。この DMD 素子の発光は、電気化学的に生成したルテニウム錯体の還元体と酸化体が衝突することで生じる励起子によって引き起こされる。直流電圧印加時はルテニウム錯体の発光は見られず、DMT の EC に起因する 530 nm のマゼンタ着色のみが認められた。一方、± 4 V の交流電圧印加では DMT の着色は起こらず、ルテニウム錯体の ECL による 630 nm の発光のみが確認できた。Ru(bpy)₃ 錯体が黄色を呈するため、off 状態においても黄色く着色しているが、直流電圧印加では減法混色系のルールに従い黄色にマゼンタ色を加えた赤色の着色が、また交流電圧印加では橙色発光が得られることが視覚的にも明らかとなった。

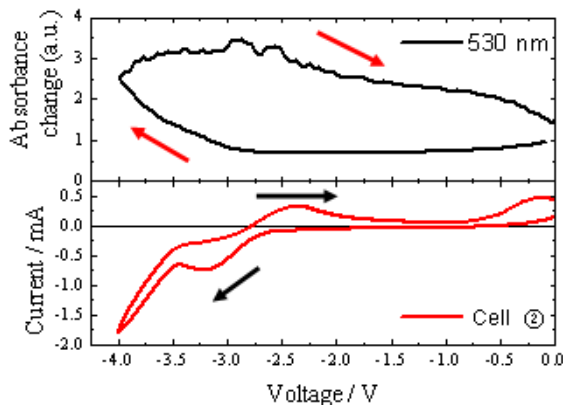


Fig.2.フタレート EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD 素子における着消色挙動 (上) と対応する電気化学応答 (下)

以上の結果から、本素子が電気化学反応による新規の発光・着色デュアルモード表示素子として機能することを明らかにした。

【PEDOT 系 EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD】

着消色時のコントラストの向上ならびに低駆動電圧の実現を目的として、フタル酸エステル誘導体よりも低電位で駆動できる PEDOT を発色層として用いた素子を作成した。ECL 材料としては Ru(bpy)₃PF₆ を用いた。PEDOT の電解重合は、作用極に ITO 電極、対極に白金線、参照電極に Ag/AgCl を用いた 3 極セルで行った。モノマーの 3,4-ethylene-dioxythiophene 20 mM、支持塩として過塩素酸リチウム 100 mM を含むアセトニトリル溶液中で、ITO 電極に +1.3 V(vs. Ag/AgCl) を 30 秒間印加して PEDOT 膜を作製した。発光層は、本素子では電極固定は行わず、Ru(bpy)₃PF₆ (10 mM) をゲル電解質に溶解して用いた。PEDOT 修飾 ITO 電極とベア ITO 電極で 300 μm スペースを解しては Ru 錯体を含むゲル電解質を挟み込むことで、PEDOT 系 EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD を作製した。本素子については、電位範囲 2.0 V ~ -2.0 V、掃引速度 0.1 V s⁻¹ でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、同時に 600 nm における吸光度変化を測定した。またフタレート系 EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD と同様に発光特性も評価した。

Fig.4 に PEDOT 系 EC-Ru 錯体 ECL 型 DMD 素子の電気化学応答 (CV 測定) 結果を示す。図中の電圧は対極となる ITO 電極に対する PEDOT 電極の電圧を示している。この

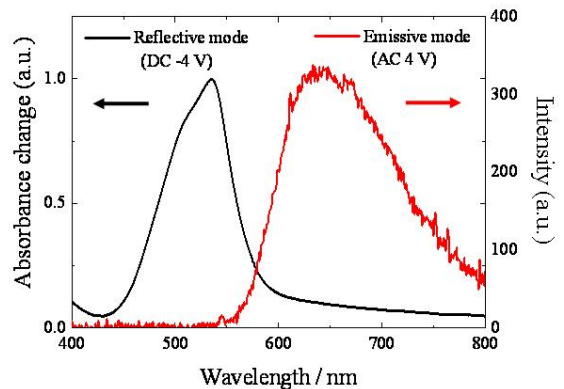


Fig.3. DMD 素子の着色状態における吸収スペクトルと発光状態における発光スペクトル (上)。各状態におけるデジタル画像 (下)。

素子では-0.6 Vから電流が流れ始め、PEDOTの青色着色に伴う600 nmの吸光度は-1.0 V付近から上昇した。PEDOTの着色(還元)が起きているため、対向電極上ではRu(bpy)₃錯体の酸化が起きていると考えられる。+方向に電圧を掃印すると+0.8 VからPEDOTの酸化とRu(bpy)₃錯体の還元反応に起因する電流が流れ始め、PEDOTの消色が確認できた。Ru(bpy)₃錯体よりも低電位で酸化還元を示すPEDOTを組み合わせたことで、この素子の反射型モードにおける酸化還元反応開始電圧、いわゆる発消色電圧を大きく低電圧化することができた。

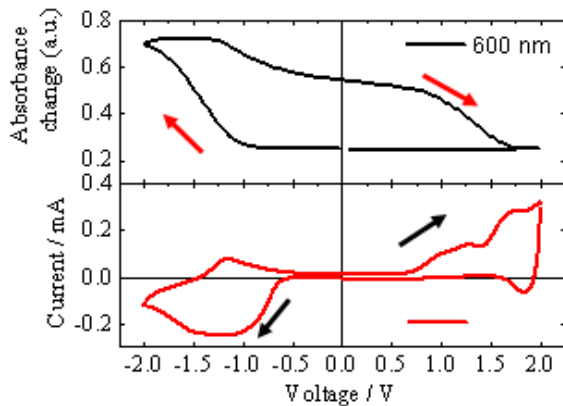


Fig. 4. PEDOT系 EC- Ru 錯体 ECL 型 DMD 素子における着消色挙動 (上) と対応する電気化学応答 (下)

Fig.5 にこの素子と比較実験用に作成した素子に交流電圧を印加した時の発光強度-印加電圧特性を示す。すなわち発光型表示特性について検討を行った。比較実験用に作成した素子は、2枚のITO電極の間にRu(bpy)₃PF₆ (10 mM)を含むゲル電解質を挟み込んだ構造を持つ。比較実験用に作成した素子では、発光を得るのに2.6 V以上の交流電圧印加が必要なのに対し、PEDOTを用いた本DMD素子では1.6 Vから発光が観測された。直流駆動反射型表示と同様に、発光型表示においてもPEDOTを用いることで駆動電圧の大幅な低電圧化が実現できた。この理由もPEDOTの酸化電位がRu(bpy)₃錯体の酸化電位よりも低いいため、PEDOTの酸化に促されてDMD素子では対向電極におけるRu(bpy)₃錯体の還元反応がより低電圧で起こったためと考えられる。

Fig.6 に PEDOT を EC 層として用いた DMD 素子のデジタル画像を示す。直流電圧-2.0 Vを印加することでPEDOTのECによる反射型表示を、50 Hzの交流電圧2.0 Vを印加することでRu(bpy)₃錯体のECLによる発光型表示を示すデュアルモード表示が可能となった。これら結果から、Ru(bpy)₃錯体よりも低電位で酸化又は還元反応を示すEC材料を用いることで、固定系DMD素子の反

射型表示・発光型表示に必要な駆動電圧の低電圧化に成功した。

最後に、電子時刻表や電子掲示板実現を念頭におき、パターン化した電極を用いて電子サイネージプロトタイプを試作した(Fig.7)。

以上まとめると、EC層とECL層を単一セル中に機能的に組織化することで、駆動方式

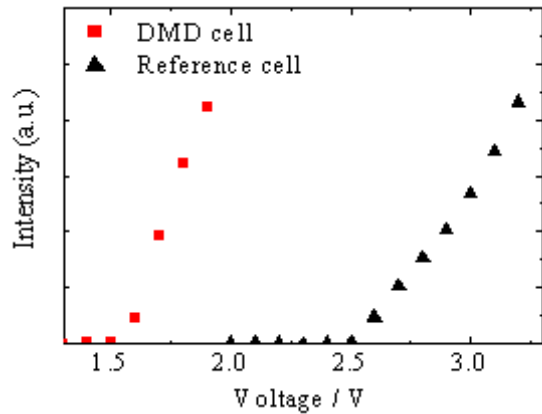


Fig.5. PEDOT系 EC- Ru 錯体 ECL 型 DMD 素子ならびに比較実験素子に交流電圧を印加した時の発光特性



Fig.6. PEDOT系 EC- Ru 錯体 ECL 型 DMD 素子の各表示状態におけるデジタル画像



Fig. 7. 電子サイネージプロトタイプの反射型表示 (上) と発光型表示 (下)

の選択により反射型、発光型を任意に発現できる DMD 表示素子を構築することに成功した。この DMD 素子では、材料の組み合わせや素子構造の最適化によって反射色や発光色の拡大も可能であり、またさらなる低電圧駆動も期待できる。プロトタイプも比較的簡便に作成できることから、耐久性や信頼性を向上することで、実用化も視野においた展開も可能であると考えられる。

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 5 件)

①渡邊雄一, 中村一希, 小林範久, Effect of counter electrode reaction on coloration properties of phthalate-based electrochromic cell, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 査読有, vol. 99, 2012, pp. 88-94.

②中村一希, 金澤賢司, 小林範久, Electrochemically controllable emission and coloration by using europium (III) complex and viologen derivatives, Chem. Commun., 査読有, vol. 47, 2011, pp. 10064-10066.

③渡邊雄一, 中村一希, 小林範久, Improvement of reflective emissive dual-mode properties in modified electrode-based electrochemical cell compared with simple mixture electrochemical cell, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, vol.13,2011,pp. 19420- 19426.

④延島大樹, 森本太郎, 中村一希, 小林範久, Advantage of an AC-driven electrochemiluminescent cell containing a Ru(bpy)₃²⁺ complex for quick response, Journal of Materials Chemistry, 査読有, vol. 20, 2010, pp. 10630-10633.

⑤渡邊雄一, 中村一希, 小林範久, Fabrication of Novel Reflective Emissive Dual-mode Display Cell Based on Electrochemical Reaction, Chemistry Letters, 査読有 vol. 39, 2010, 1309-1311.

[学会発表] (計 9 件)

①小林範久, 電気化学反応を利用した発光・反射デュアルモードディスプレイ技術, 映像情報メディア学会ディスプレイ材料・製造技術シンポジウム, 2012/3/2, 東京 (招待)

②小林範久, Novel Electronic Paper Technology with Electrochemical Reaction, International Workshop on Nano and Bio-Photonics, 2011/10/27, フランス (招待)

③中村一希, 小林範久, (発光・発色) 任意選択型素子を用いた次世代電子ペーパー技術, 高分子学会第 6 回超分子研究会講座, 2011/10/28, 東京 (招待)

④小林範久, 電気化学反応を用いた新規な電子ペーパー技術, 電気化学会第79回大会特別講演, 2011/9/11, 新潟 (招待)

⑤小林範久, 電気化学反応を利用した次世代電子ペーパー技術, 電気学会電子・情報システム部門大会, 2011/9/9, 富山 (招待)

⑥中村一希, 金澤賢司, 小林範久, Luminescence Control of Lanthanide(III) Complexes by Using Electrochromic Molecules toward Novel Display Device, 2011 MRS spring meeting (H1.3), 2011/4/26, USA.

⑦小林範久, 発光・発色デュアルモードを有する電子ペーパー技術, 日本化学会第91春季年会ATP招待講演(3G2-28), 2011/3/28, 横浜 (招待)

⑧小林範久, 電子ペーパーを目的としたEC活用表示素子の設計, 電気化学会第16回クロモジェニック研究会, 2010/10/28, 東京 (招待)

⑨渡邊雄一, 中村一希, 小林範久, Novel Reflective-Emissive Dual-mode Display using Electrochromic and Electrochemiluminescent Reaction, 9th International Meeting on Electrochromism, 2010/09/07, フランス

[図書] (計 2 件)

①小林範久, シーエムシー出版, 最新フォトリソポリマー材料と応用技術, 第 7 章 2 エレクトロクロミック方式, 2011, 245 (180-186).

②小林範久, シーエムシー出版, 電子ペーパーの最新技術動向と応用展開, 第 2 章 5 エレクトロクロミック方式, 2011, 201 (56-65).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①名称: 表示素子
発明者: 小林範久, 渡邊雄一, 中村一希
権利者: 千葉大学
種類: 特願

番号: 2010-154498 号
出願年月日: 2010/7/7 出願
国内外の別: 日本国特許

②名称: 表示素子
発明者: 小林範久, 中村一希, 渡邊雄一
権利者: 千葉大学
種類: PCT

番号: JP2011/055846
出願年月日: 2011/3/11 出願
国内外の別: PCT

[その他]

①The 18th Int. Display Workshop (IDW' 11) Outstanding Poster Paper Award, 金澤賢司, 中村一希, 小林範久, 2011/12/8.

②日本画像学会コニカミノルタ研究奨励賞, 小林範久, 2010/6/9.

ホームページ等

<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：50195799