

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

2013年 5月 21日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011年度～2012年度

課題番号：23750208

研究課題名（和文）

単一分子内で発光・発色を制御する新規デュアルモードディスプレイ材料の開発

研究課題名（英文）

Novel dual-mode displaying material enabling both emissive/reflective representations

研究代表者

中村 一希 (NAKAMURA KAZUKI)

千葉大学・大学院融合科学研究科・助教

研究者番号：00554320

研究成果の概要（和文）：

本研究では、単一素子内で発光と着色を制御し得る新規ディスプレイ材料の創製を目指した。課題実現へ向け、発光性の金属錯体と電気化学的な酸化還元によって可逆的な色変化を示す材料を組み合わせた素子を構築した。その結果、数ボルト程度の電圧で透明からシアン色へ可逆的に色の変化し、その色変化と同時に素子の蛍光が制御できることを見出した。この着色と発光の同時変化は、材料内での光エネルギーの移動制御によることも明らかとした。

研究成果の概要（英文）：

A novel display device with dual emissive and reflective display mode (dual-mode display) was demonstrated. The novel device was based on electrochromic reaction as reflective mode and photoluminescence as emissive mode. An electrochromic molecule and an luminescent lanthanide(III) complex were introduced for achieving dual-mode representation. The device functioned as an electrochromic device when bias voltage was applied and as a light-emitting device if excitation lights are irradiated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子、発光・反射型素子

1. 研究開始当初の背景

現在、電子ディスプレイは、その多くが発光型である。液晶においてもほとんどがバックライトを有し、カラーフィルターの色配置から見ても発光型と同等である。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。発光型・反射型の両表示モードを1つの素子で実現する「デュアルモードディスプレイ (DMD)」は、これらの問題点を相補的に解決し得るディスプレイとしてその実現が強く望まれている。DMD は一つの素子に二種類の機構を導入する必要があるため、世界的にも例は少なく、発光型・反射型素子を積層させた素子開発や、直流バイアスの極性反転により有機 EL と電気化学的発色 (エレクトロクロミック: EC) 反応を使い分ける報告のみであった。しかし、これらの素子・材料は、発光型および反射型表示を本質的に異

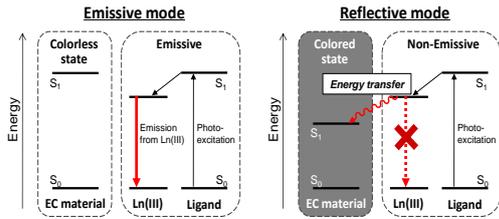


Fig. 1 DMD 材料のエネルギーバンド図

なる部位で行っているため、素子構造の複雑化は免れなかった。

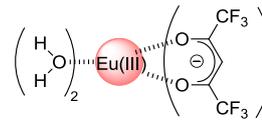
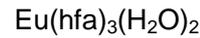
2. 研究の目的

これらの課題を解決すべく本研究では、発光および反射型表示を単一材料内で行え、フルカラー化も可能な新規 DMD 材料の開発を目指している。「電気化学的発色 (エレクトロクロミック: EC) 反応による励起エネルギー移動コントロール」という概念を用い、単一素子内での反射・発光表示を可能とする DMD 素子開発を目指した。具体的には、素子の反射型表示を担う部位に電位印加により可逆的な画像形成が可能な EC 分子を、発光型表示を担う部位には強発光性の希土類錯体を用い、これらの分子を同一材料内にて複合化させた新規デュアルモードディスプレイ材料の創製を目的とした。その新規複合材料のエネルギー状態図を Fig. 1 に示す。EC 分子-発光分子の複合系において、EC 分子未着色状態 (反射表示 OFF) において EC 分子の HOMO-LUMO バンド幅が発光分子の同バンド幅よりも大きな場合、発光分子の励起エネルギーは EC 分子へ移動せず、発光分子からの発光が観測される (発光表示 ON)。また、EC 分子着色状態 (反射表示 ON) において EC 分子の HOMO-LUMO バンド幅が発光材料のそれより小さくなる場合、発光材料から EC 分子への励起エネルギー移動が起こり、発光分子からの発光が消光される (発光表示 OFF)。このように、EC 反応によって HOMO-LUMO バンド幅を変化させることで、EC 分子自身の着色 ON-OFF 制御を行うと同時に、共存する発光分子から EC 分子への励起エネルギーの流れを制御し、発光の ON-OFF 制御が可能となると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、電圧印加により可逆的な色変化を示すエレクトロクロミック (EC) 材料としてヘプチルピオロゲン (HV²⁺)、発光材料として、強発光性の Eu(III) 錯体を組み合わせた複合材料を用いデュアルモード表示実証と概念検証を行った (Fig. 2)。発光材料として用いた Eu(hfa)₃(H₂O)₂ (Eu(III) 錯体) は、

Luminescent material



EC material

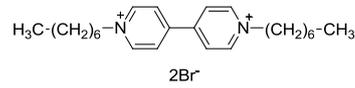


Fig. 2 発光材料と EC 材料の化学構造

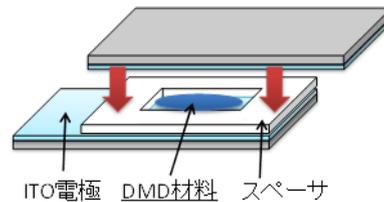


Fig. 3 DMD 素子の構造

酢酸ユウロピウムとヘキサフルオロアセチルアセトンを水中で反応させたのち、水-メタノール混合溶媒で再結晶することにより得た。Eu(III) 錯体、HV²⁺、および両材料混合体の電気化学特性は、それぞれの材料の濃度 10 mmol/L の溶液のサイクリックボルタメトリー (CV) 測定によって行った。溶媒は炭酸プロピレン、支持電解質は 200 mmol/L の濃度のテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩 (TBAP)、作用電極として ITO、対向電極として白金ワイヤ、参照電極として銀-塩化銀電極を用いた。また、EC 特性を測定するために CV 測定と同時に 600 nm の吸光度の変化をモニターした。測定溶液には窒素バブリングを施した。同材料の光物理特性の測定は、発光スペクトル、吸収スペクトル、発光量子収率、発光寿命の測定により行った。材料の発光量子収率は直径 10 cm の積分球を用いた絶対法によって行った。発光寿命測定は、窒素レーザー (337 nm, 4 ns) 励起により光励起を行い、光電子倍增管によってサンプルからの発光を検知しその発光減衰をデジタルオシロスコープでモニターした。2 極型の DMD 素子は、Eu(III) 錯体、HV²⁺、TBAP を溶かした炭酸プロピレン溶液を 2 枚の ITO 電極の間に厚さ 70 μm のスペーサーを介して挟み込み作成した。素子面積は 1.5 cm×1.5 cm とした。数字情報表示のための 7 セグメントセルは、7 セグメント型にエッチングした ITO 電極と、通常の ITO 電極の 2 枚の電極間に DMD 材料を挟み込むことで作成した。

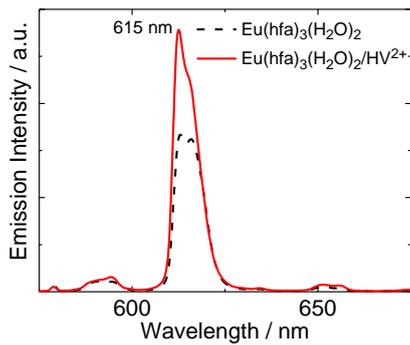


Fig. 4 Eu錯体の発光スペクトル
(点線：HV²⁺無、実線：HV²⁺有)

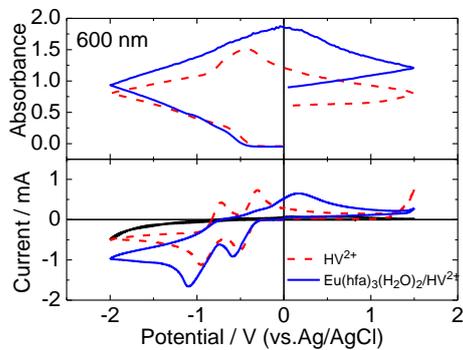


Fig. 5 各材料のCVカーブ（下）と
600 nmの吸光度変化（上）

4. 研究成果

(1) DMD 材料の発光特性

Fig. 1 に Eu(III) 錯体および Eu(III) 錯体/
HV²⁺混合溶液の炭酸プロピレン中における、
Eu(III) 錯体の配位子励起 (337 nm) の発光
スペクトルを示す。両試料とも、Eu(III) イ
オンの f 軌道内電子遷移由来の鋭い赤色発光
を示した。特に、615 nm の ⁵D₀→⁷F₂ 遷移にお
ける発光帯は、Eu(III) 錯体単体よりも、
Eu(III) 錯体/ HV²⁺混合試料の方が高い発光強
度を示した。⁵D₀→⁷F₂ 遷移の強度は、Eu(III)
イオン近傍の対称性に大きく影響を受ける
ため、HV²⁺が Eu(III) 錯体に対して何らかの相
互作用を起こしていることが示唆された。
337 nm 励起時の発光量子収率は、Eu(III) 錯
体単体では 22%であったのに対し、Eu(III)
錯体/ HV²⁺混合試料では 38%に増加した。こ
れは、Eu(III) 錯体の励起状態の振動失活が
抑えられたためであり、発光スペクトルの形
状変化と併せて考えると、HV²⁺が Eu(III) 錯
体に対して相互作用した結果、振動失活の主要
因となる錯体内の配位水が排除された可能
性が考えられる。

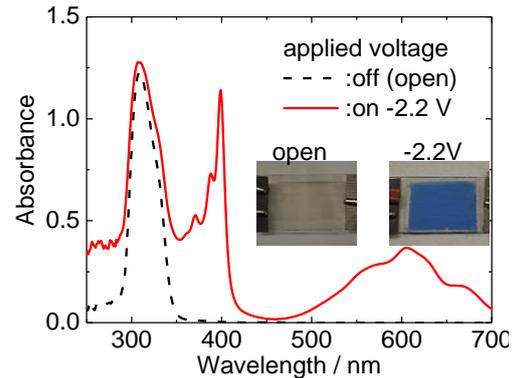


Fig. 6 DMD素子の電圧印加に伴
う吸収スペクトル変化

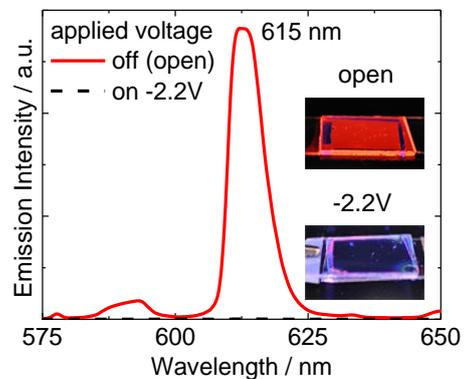


Fig. 7 DMD素子の発光スペクト
ル変化

(2) DMD 材料の電気化学特性

Fig. 5 に Eu(III) 錯体単体 HV²⁺単体および
Eu(III) 錯体/ HV²⁺混合溶液の炭酸プロピレン
中の CV 曲線、その際の 600 nm の吸光度変化
を示す。Eu(III) 錯体単体では、-2.0 V ~
+1.5 V の電位範囲では電気化学的な酸化還元
反応を示さなかった。HV²⁺単体では、-0.5 V、
-0.9 V 付近にそれぞれ第一還元、第二還元の
電流ピークが見られ、電気的還元 of 進行に伴
って 600 nm の吸光度の上昇が見られた。こ
れはビオロゲン誘導体の典型的な EC 挙動で
ある。一方、Eu(III) 錯体/ HV²⁺混合試料の CV
曲線では、還元電位が負電位側にシフトし、
-0.6 V と -1.1 V での還元ピークを与えた。
また、酸化ピークの波形にも大きな変化が見
られたことから、Eu(III) 錯体と HV²⁺が相互作
用を起こしていることが電気化学的にも示
唆された。600 nm の吸光度は、Eu(III) 錯体/
HV²⁺混合試料においても明確な発消色を示し、
HV²⁺は Eu(III) 錯体存在下においても良好な
EC 特性を示すことが明らかとなった。

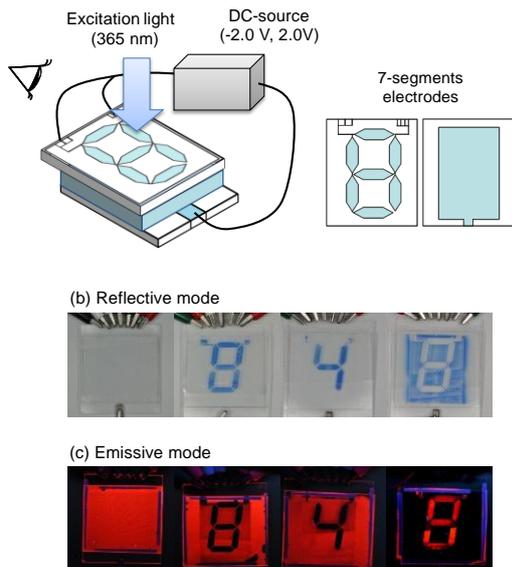


Fig. 8 7セグメントによる数字情報のDMD表示

(3) DMD 表示特性

次に、 HV^{2+} の電気化学的発色-消色に伴うEu(III)錯体の発光特性の変化を検証するために、2極型DMD素子を作成した。DMD溶液をスペーサーを介して2枚のITOガラス電極で挟みこみ、2極型素子を構築した。2極型素子に HV^{2+} の還元電圧(-2.2 V)を印加した際の吸収スペクトル変化をFig. 6に示す。電圧印加前の素子は300 nm付近にEu(III)錯体配位子の吸収と HV^{2+} の吸収帯を有したが、可視光領域(400~700 nm)には吸収を示さず、無色透明状態であった(反射表示OFF状態)。この素子に-2.2 Vの電圧を印加すると、 HV^{2+} の還元帯に特有の吸収帯が400 nm、600 nmに出現し、素子は無色透明からシアンへの色変化を示した(反射表示ON状態, Fig. 6内写真)。同DMD素子への電圧印加繰り返し測定によって、のEC反応による発消色は、電圧印加のON-OFFによって可逆的に発現可能であることも分かった。

Fig. 7に素子の発消色に伴う素子の発光スペクトルの変化を示した。励起波長は、EC反応の前後で吸光度の変化しない337 nmとした。その結果、 HV^{2+} 未発色時(電圧未印加時)はEu(III)イオンに特有の強い赤色発光が得られた(発光表示ON状態)のに対し、 HV^{2+} 発色時(印加電圧-2.2 V時)には発光がほぼ消光した(発光表示OFF状態)。 HV^{2+} の発色前と比較して、Eu(III)錯体の発光強度は3000分の1以下にまで減少していることが明らかとなった。Fig. 7中の素子の写真からも、Eu(III)錯体の赤色発光が電圧印加によってほぼ消光していることが見て取れる。電圧印加前後の発光寿命の測定を行ったと

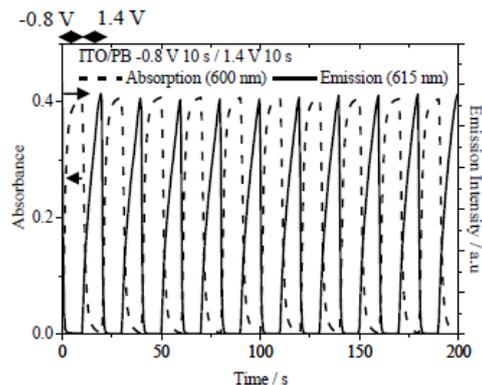


Fig. 9 ITO/PB素子における発光と発色の繰り返し特性

ころ、電圧未印加時(発光ON状態時)の発光寿命は約550 μs であり、通常のEu(III)錯体とほぼ同程度の発光寿命を示した。電圧印加後は急激に発光強度の減少及び発光寿命が短寿命化が見られ、約3秒後には発光が消光し、発光寿命も検出できないレベルにまで短寿命化した。発光寿命の解析により、 HV^{2+} の発色時にはEu(III)錯体から発色状態の HV^{2+} への励起エネルギー移動が起き、Eu(III)錯体からの発光が消光したことが示唆された。

また、デュアルモードでの文字情報表示の実証として7セグメントを用いた素子を作成した。セグメントへの電圧印加によりビオロゲンの発色に基づく反射表示が得られ、同素子に励起光を照射するとビオロゲンの発色部位以外が発光している発光型表示が得られた(Fig. 8)。

(4) 対極反応材料によるDMD特性の向上以上のべたように、同材料がDMD材料として機能することを明らかとしたが、二極型素子において HV^{2+} の酸化還元反応に対する適切な対極反応材料が存在しておらず、支持電解質や溶媒等の付加反応が起こり、素子の着消色応答性や繰り返し安定性が低くなるという問題があった。

これら課題の解決へ向け、 HV^{2+} の対極反応材料としてプルシアンブルー(PB)修飾電極を導入し、電圧制御による HV^{2+} の着消色とそれに伴う発光制御特性の向上を目指した。

その結果、従来のITO/ITO素子では、 HV^{2+} 着色に100 s、消色に1,000 sかかったのに対し、ITO/PB素子では着色、消色ともに10 sで完了した。これは対極であるPB修飾電極の反応に誘発され、 HV^{2+} の着色及び消色が促進したためと考えられる。また、Fig. 9に、-0.8 V 10 s(着色状態)、1.4 V 10 s(無色透明状態)を繰り返し印加した際の600 nmの吸光度(点線)および337 nm励起時の発光強度

(実線)をモニターした際の繰り返し測定結果を示す。-0.8 V印加時ではHV⁺とPBのEC反応に伴った600 nmの吸光度が増加し、5 s間内にEu(III)イオンの赤色発光が消光した。さらに1.4 V印加時ではHV⁺とPBのEC反応により素子は無色透明になり、それに伴いEu(III)イオンの発光が元の発光強度まで回復した。また、吸光度の繰り返し安定性も従来のITO/ITO素子に比べて向上した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- (1) K. Nakamura, Y. Kobayashi, K. Kanazawa, N. Kobayashi, Thermoswitchable emission and coloration of a composite material containing a europium(III) complex and a fluoran dye. *J. Mater. Chem. C* 1, 617-620 (2013).
- (2) K. Kanazawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, Electroswitching of Emission and Coloration with Quick Response and High Reversibility in Electrochemical Cell Containing Eu(III) Complex, Diheptyl Viologen, and Prussian Blue Film, *Chemistry –An Asian Journal*, in press, 2012. (査読有)
- (3) Y. Watanabe, K. Nakamura, N. Kobayashi, Improvement in reflective-emissive dual-mode properties of electrochemical displays by electrode modification, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 19420-19426, 2011. (査読有)
- (4) K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, Electrochemically controllable emission and coloration by using europium (III) complex and viologen derivatives, *Chemical Communications*, Vol. 47, pp. 10064-10066, 2011. (査読有)
- (5) Y. Watanabe, K. Nakamura, N. Kobayashi, Electrochromic properties of the polyethylene terephthalate derivative film-modified electrode, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, pp. 1283-1285, 2011. (査読有)
- (6) K. Imaizumi, Y. Watanabe, K. Nakamura, N. Kobayashi, Multicolored electrochromism in 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid diethyl ester, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 11838-11840, 2011. (査読有)
- (7) K. Nakamura, K. Kanazawa and N. Kobayashi, Novel Display Device with Dual Emissive and Reflective Modes by Using Luminescent Lanthanide (III) Complex and Electrochromic Materials, *J. Image. Soc. Jpn.*, Vol. 50, pp. 99-104, 2011. (査読有)
- (8) 中村一希, 出願特許から見る電子ペーパー関連技術, 超分子研究会アニュアルレビュー, No. 32, pp. 14-18, 2012.

〔学会発表〕(計24件)

- (1) 中村一希, 電気化学反応を利用した反射/発光型デュアルモードディスプレイ, 第11回産学官連携推進会議「若手研究者による科学・技術説明会」(イノベーション・ジャパン2012共催), 2012/09.
- (2) K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, Electrochemically-switchable emission and coloration by using luminescent Eu(III) complex and electrochromic materials toward novel dual-mode display device, 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics, Fukuoka, Japan, 2012/09.
- (3) 中村一希, 反射型および発光型表示を選択可能な新規デュアルモード表示素子, 第17回クロモジェニック研究会, 産総研臨海副都心センター, 2011/10.
- (4) 中村一希, 小林範久, 発光・発色任意選択が可能な次世代電子ペーパー技術, 第6回超分子研究会講座, 上智大学, 2011/10.
- (5) 中村一希, 反射型および発光型表示が選択可能な新規デュアルモード表示素子, 第6回Clayteamセミナー, 産総研東北センター, 2011/09.
- (6) K. Nakamura, A. Sagara and N. Kobayashi, Photophysical Properties of Lanthanide(III) Chelates-Doped DNA-CTMA Complex, SPIE Optics + Photonics 2011, Nanobiosystems, San Diego, USA, 2011/08.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

- (1) 名称: 表示装置
発明者: 小林範久、中村一希
権利者: 千葉大学
種類: 特願
番号: 特願2012-261775
出願年月日: 2012年11月29日
国内外の別: 国内
- (2) 発明者: 小林範久、中村一希
権利者: 千葉大学
種類: 特願
番号: 特願2012-504549
出願年月日: 2012年9月11日
国内外の別: 国内
- (3) 名称: 表示装置名称: 表示装置
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: PCT/JP2011/055846
出願年月日: 2011年3月11日
国内外の別: 国外

〔その他〕

<新聞報道>

- (1) 「温度で発色・発光 自在に ～千葉大が材料開発,フルカラーに対応～」日経産業新聞 2013年1月21日朝刊 11面
- (2) 「表示装置 昼夜見やすく～千葉大、看板など複数色で」日経産業新聞 2012年2月7日朝刊 10面

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 一希 (NAKAMURA KAZUKI)
千葉大学・大学院融合科学研究科・助教
研究者番号：00554320

(2)連携研究者

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