

有機共役分子による省エネルギー型表示素子の開発

山口大学大学院 創成科学研究科 物質工学系専攻

教授 鬼村 謙二郎

1. はじめに

電気化学的刺激の際に可逆的な色の変化を示すようなエレクトロクロミック材料は、近年スマートミラーやディスプレイなどに応用されており、注目を集めている。エレクトロクロミック材料は、発光によって表示するデバイスとは異なり、長時間表示しても視聴の際に疲れない、電源を切っても表示するなど省エネルギーであるといった利点が挙げられる。一方で、スイッチングタイムが遅い、カラーバリエーションが少ないなどの課題も挙げられる^{1~3)}。

エレクトロクロミックデバイスを設計する際は ITO (インジウムスズ酸化物) コーティングされたガラスを使用する。エレクトロクロミック層は、ITO ガラス上に電解重合によって堆積させる方法と、ゲル電解質の表面に作製する方法がある。前者は印加する電圧の制御によって薄膜作成の条件を制御することができる。

電気化学的技術および共重合が併合したような長所がある電気化学的共重合は、導電性高分子の多様化への優れた技術として期待されている。モノマーのそれぞれの酸化電位を把握し、適切な範囲を選択するのが成功のカギとなっている。

本研究ではモノマー単独で電解重合を行って作製した薄膜、および二種類のモノマーを用いて電解共重合を行って作製した薄膜のエレクトロクロミズムおよび UV スペクトルの測定を行った。また両端にチオフェン、真ん中にカルバゾール誘導体およびフルオレン誘導体をもつ D-A-D 型モノマーを合成した。フルオレンやカルバゾールを主鎖に導入することで高分子薄膜のマルチカラー化を目指した。

実験計画として、PEDOT をはじめとしたチエニル基を有する共役高分子薄膜を ITO ガラス上に電解重合する方法 (Method 1) と *semi*-IPN 構造のポリマーゲルを合成する方法 (Method 2) の二種類で作製し、その製膜性やエレクトロクロミック特性を調査した。

2. 実験方法

2-1. モノマー合成

アクセプター分子として 4 種類のアリアル、ドナー分子としてチオフェンをそれぞれ持つ D-A-D 型分子を合成した。2,7-Dibromofluorene、2,7-Dibromocarbazole をそれぞれ出発原料とした 4 種類の共役分子の合成を図 1 に示す。

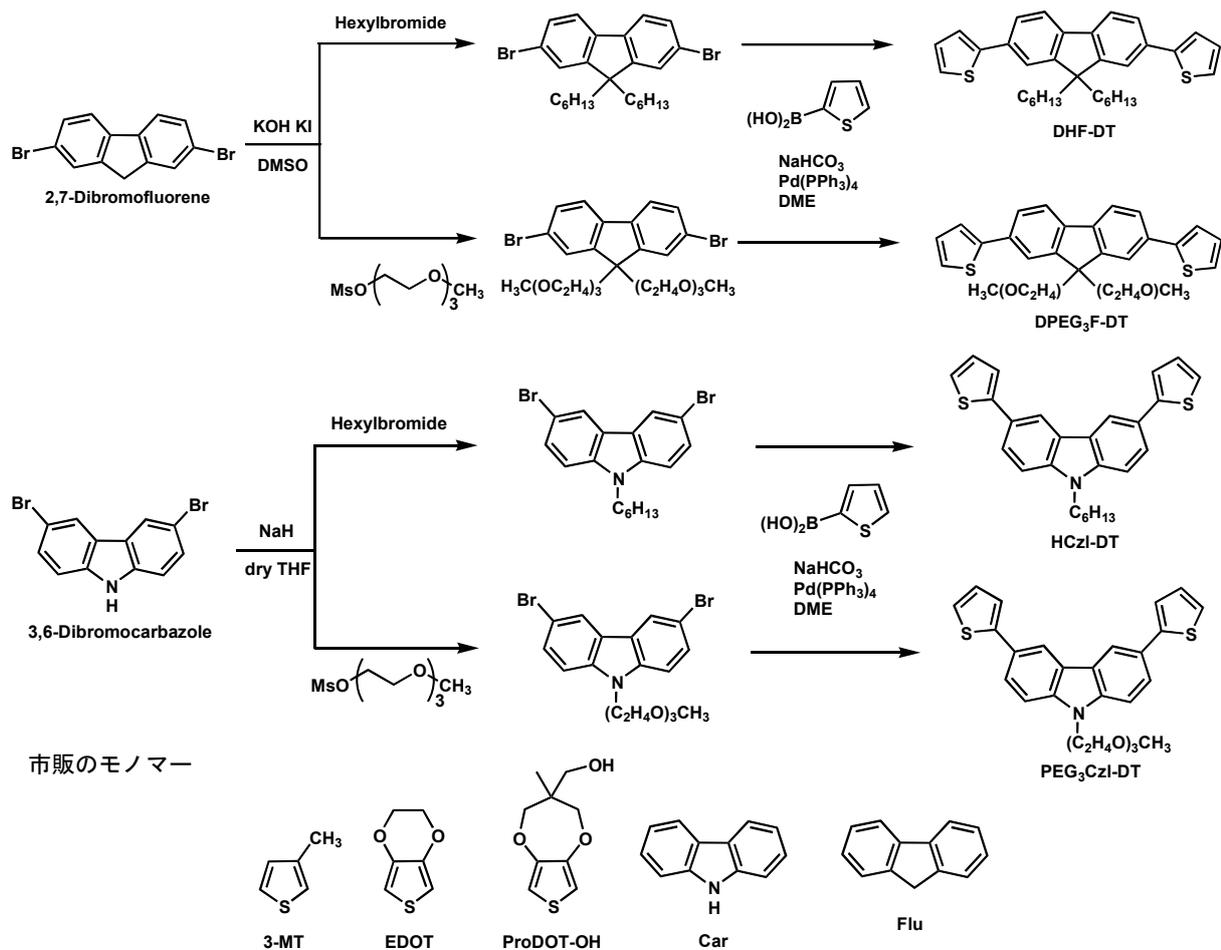


図 1 D-A-D 型モノマーの合成ルートと市販のモノマー。

[Method 1] 電解重合：図 1 に示したモノマーを 0.1 mol/L CH₃CN - CH₂Cl₂ / テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩 (TBAPF₆) に溶解させた電解液を用いて電解重合を行うことで、ITO 表面上にポリマー薄膜を調製した。また EDOT と 3-MT、カルバゾール(Car)、フルオレン(Flu)の二種類を用いて同様に電解共重合を行った。

[Method 2] ポリマーゲルの合成：ネットワークポリマーを構成する二種類のモノマーは、片末端にメタクリル基をもつ M-90G および両末端にアクリル基をもつ A-600 を用いた。共役高分子の合成は EDOT、3-MT、カルバゾール、フルオレンのモノマーをそれぞれ用いて、光増感剤のベンゾフェノンを用いた UV 照射による光重合によってポリマーゲルを合成した。さらに飽和塩化鉄 (III) / CH₂Cl₂ 溶液に浸漬させ、semi-IPN 構造のポリマーゲルを合成した。

2-2. 電解重合および作製したポリマー薄膜の電気化学的特性

重合に使用したモノマーは、EDOTをはじめとした3種類のチオフェン誘導体およびカルバゾール、フルオレンを用いた。まずはそれぞれモノマーが単独で存在する電解液を用いて電解重合を行い、その製膜性やエレクトロクロミズムの調査を行った。続いてEDOTと3-MT、カルバゾール、フルオレンいずれか二種類のモノマーが存在する電解液を用いて電解共重合を行い、同様の調査を行った。

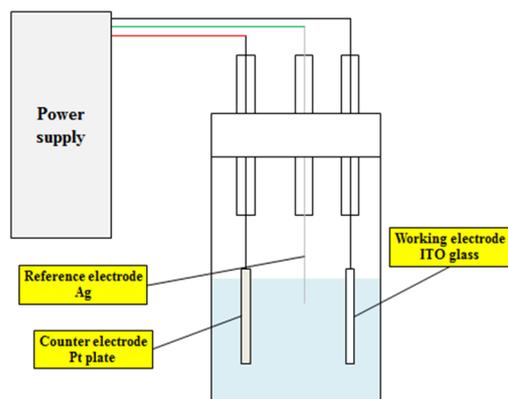


図2 三極式電気化学セル。

モノマーは図2に示すような三極式電気化学セルを用いて重合およびエレクトロクロミズムの調査を行った。電解液は0.1 M ヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム (TBAPF₆) をアセトニトリルまたはジクロロメタンに溶解させたものを使用し、さらにそれに0.01 mol/Lのモノマーを溶解させたものを準備した。セルは作用極にITOガラス、対極に白金板、参照極に銀線を使用した。重合は-1.5~2.6 V 以内の範囲でそれぞれ電位を設定した最大10回の繰り返しスキャンによる動電位重合、または1.8 Vで最大480秒間の定電位重合を行うことでITOガラス表面にポリマー薄膜をコーティングした。得られた薄膜は-1.5~2.6 Vの範囲で10サイクルの動電位サイクルを行うことによってエレクトロクロミズムを調査した。またUV測定の際には-1.8~1.8 V間で0.2または0.3 V間隔で測定を行った。

EDOTの電解重合は1.8Vの定電位および-1.5~2.6 Vの範囲内での動電位で行った。どちらでも薄膜が形成され青色から紺色のエレクトロクロミズムが確認できたが、定電位で作製した薄膜は動電位で作製したものに比べるとITOへの密着性が低い薄膜となった。動電位で3-MT、ProDOT-OHの電解重合を行ったところ、赤色から紺色のエレクトロクロミズムが発現する薄膜を合成することができた。カルバゾール、フルオレンの電解重合を行ったところエレクトロクロミズムは時間経過によって確認できなくなっていった(図3)。

続いてEDOTと他のモノマーを含む電解液を用いた電解共重合によって薄膜の合成を行った。3-MTではそれぞれ仕込み比を変化させて合成を行ったところ、3-MTが多い条件では赤色のエレクトロクロミズムも確認できた。フルオレンやカルバゾールもそれぞれ安定した薄膜が得られたため、電解共重合によって単独で作成できなかった安定した薄膜を合成することができ

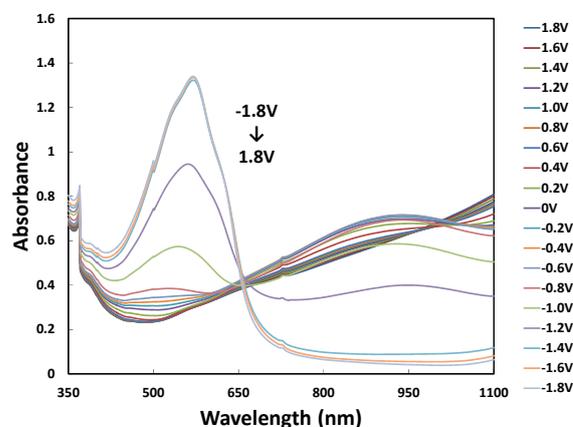


図3 ProDOT-OH フィルムの各電位で置けるUV-Visスペクトル: -1.8 V to 1.8 V in 0.1 M TBAPF₆ / CH₃CN.

ると考えられる。また合成した D-A-D 型モノマーで電解重合を行ったところ、DHF-DT と PEG₃CzI-DT の二種類で安定した薄膜の合成が確認でき、それぞれオレンジから紺色、緑から紺色のエレクトロクロミズムが確認できた。

2-3. DHF-DTのエレクトロクロミズム

得られたポリマー膜の poly(DHF-DT)の電気化学測定を行った。スキャン速度 100 mV/s 繰り返しスキャン数の増加に伴い 2.6 V 付近に酸化ピーク、-1.5 V 付近に還元ピークが観測され、5 回の繰り返しスキャン数に対して安定なピークを示した。2.6 V の酸化ピーク時にダークブルーを示し、還元ピークの -1.5 V ではっきりとしたオレンジ色を示した。サイクル数が増加するにしたがって電流値の値が少し低下した。UV-vis 吸収スペクトルでは 0 V において 460 nm に吸収ピークを示し膜は濃い緑色を呈した。電圧印加により 2.6 V において 513 nm の吸収ピークを観測でき膜はダークブルーに変化した。さらに -1.5 V においては 503 nm の吸収ピークを示し膜ははっきりとしたオレンジ色に変色した(図 4)。

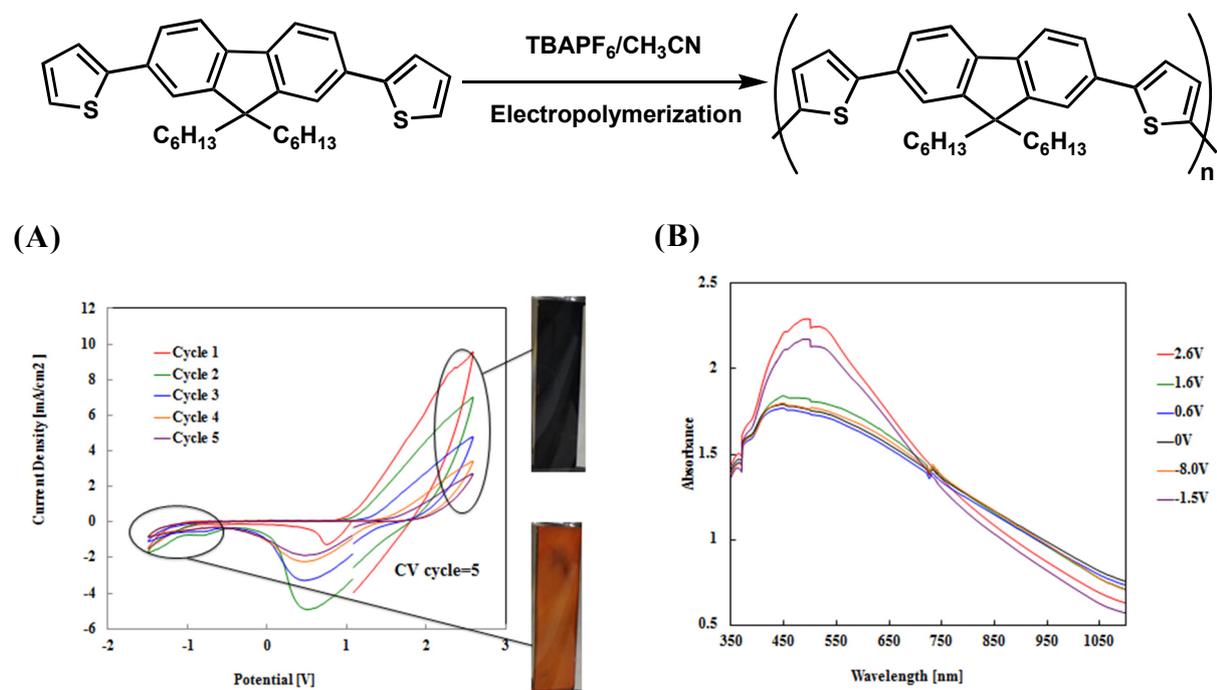


図 4 (A) poly(DHF-DT) filmのサイクリックボルタモグラム: -1.5 to +2.6 V at 100 mV / s in 0.1 M TBAPF₆ / CH₃CN on an ITO electrode. (B) poly(DHF-DT) filmのUV-Visスペクトル: potential between -1.5 V and 2.6 V.

2-3. PEG₃CzI-DTのエレクトロクロミズム

Poly(PEG₃CzI-DT)でも同様に 2.6 V の酸化ピークに進むにしたがって徐々に濃い紫色に変化していき、逆に還元ピークの -1.5 V に近づいていくにしたがって緑色に変化していった。こちらもサイクル数を増やしていくと電流の値が低下し、サイクル数が増えるに従って薄膜表面

の色の変化が徐々に見られなくなった。この電流値の変化は電気化学反応の速度を表しており、酸化還元反応の速度が徐々に遅くなっていったことを確認した。以上の結果より、様々な芳香環を含むジチオフェン誘導体の電解重合により得られた共役高分子薄膜は $-1.5 \sim 2.6$ V 間で良好な EC を示すことが明らかになった。EC の現象に関して、各電位におけるポリマー膜の UV-vis 吸収スペクトルも同時に示す。Poly(PEG₃Czl-DT) の結果に関しては、0 V において 600 nm に吸収ピークを示し緑色の膜を呈した。電圧印加により 2.6 V において 921 nm の吸収ピークを観測でき膜は濃い紫色に変化した。 -1.5 V においては 467 nm の吸収ピークを示し膜は緑色に戻った(図 5)。

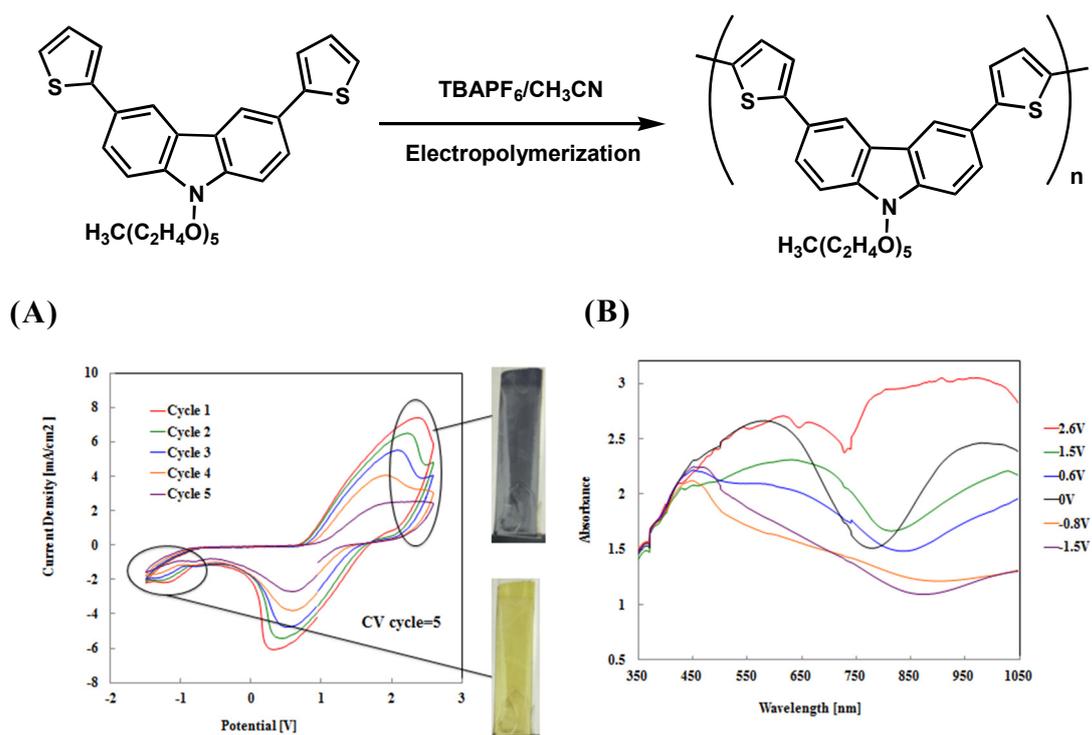


図 5 poly(PEG₃Czl-DT) film のサイクリックボルタモグラム: -1.5 to $+2.6$ V at 100 mV/s in 0.1 M TBAPF₆ / CH₃CN on an ITO electrode. (B) poly(PEG₃Czl-DT) film の UV-Vis スペクトル: potential between -1.5 V and 2.6 V.

3. ポリマーゲルを用いたエレクトロクロミズム

ネットワーク構造のポリマーにもうひとつ別のネットワークポリマーが絡み合っているような構造を IPN 構造という。そのうち片方のネットワークポリマーが直線状の高分子に置き換わったような構造である場合は *semi-IPN* 構造と呼ばれる(図 6)。

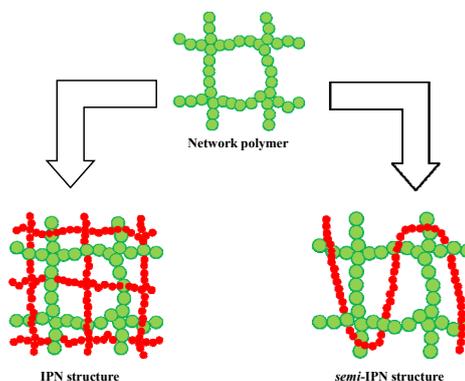


図 6 ネットワークポリマー。

本研究では、有機材料を用いた *semi*-IPN 構造の高分子ゲルを用いたデバイスを作製し、エレクトロクロミズムの発現について検討した。*semi*-IPN 構造のゲルを作成する利点は、ゲル内に電解液を保持することができるようになるためである。

ネットワークポリマーの重合は、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた熱によるラジカル重合と、ベンゾフェノン (BP) を用いた光重合による方法の二種類の方法で行い、直線状の導電性高分子の重合では、 FeCl_3 を用いたチオフェン誘導体の酸化重合法により行った。

次に *semi*-IPN 構造のポリマーゲルの合成では、共役高分子を構成するモノマーに EDOT を用いて、M-90G と A-600 の比率を変化させてポリマーゲルの耐久性についての調査を行った。M-90G : A-600 = 3 : 7 の条件のときに安定かつ良い耐久性をもったポリマーゲルを合成することができた。このポリマーゲルに電圧を印加すると青色から紺色のエレクトロクロミズムが確認できた。他のモノマーでは、表面の色の変化がなかったため、*semi*-IPN 構造をとらなかつたと考えられる。また Method 1 と同様に EDOT を含む二種類のモノマーを同時に用いてポリマーゲルの合成を行ったところ、単独で表面の色の変化がなかったポリマーゲルで表面の色の変化を確認できた。

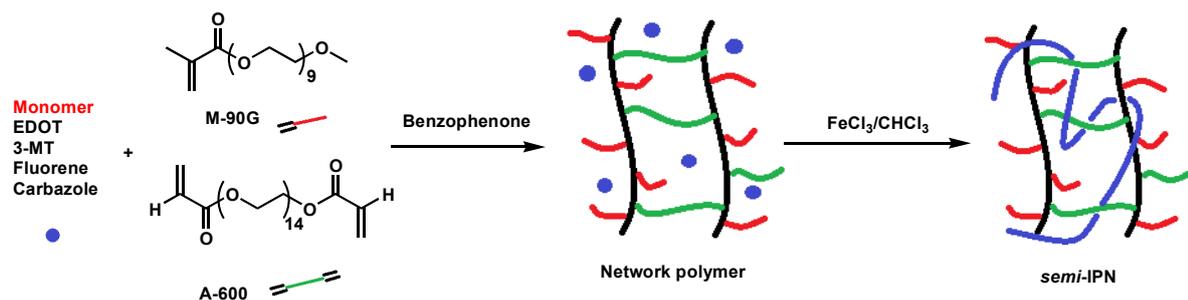


図 7 *semi*-IPN の合成.

電解重合によって ITO 電極上に作製したポリマー薄膜を、表面にポリマー薄膜の存在しないゲル (固体電解質) を用いてエレクトロクロミズムの調査を行った。導電面に導電性高分子が存在する ITO ガラスと、存在しない ITO ガラスの二種類で 1M 過塩素酸リチウム水溶液を保持した固体電解質を挟み込み、電圧を印加することでエレクトロクロミズムの調査を行った(図 8)。

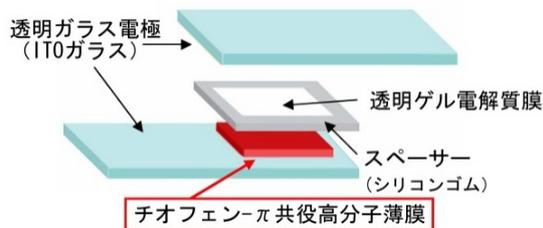


図 8 ポリマーゲルを用いたエレクトロクロミズム素子.

表 semi-IPN structure polymer gel の合成

Run	Monomer		Ratio ^{a)}	BP ^{b)} mol%	Monomer ^{f)}	Step1 ^{c)}		Step2 ^{d)}		thick ^{e)} mm	EC
	M1	M2				time h	time h				
1	M-90G	A-600	3 : 7	4.0	3-MT	32.3	2	1	0.5	○	
2	M-90G	A-600	3 : 7	4.1	Car	29.5	2	1	0.5	×	
3	M-90G	A-600	3 : 7	3.6	Flu	25.5	2	1	0.5	×	

a) Mol ratio. b) Based on M1 + M2, BP : Benzophenone. c) Radical polymerization of M1 and M2 (UV irradiation). d) Oxidative polymerization time in Sat. FeCl₃ / CHCl₃ solution. e) Thickness of polymer gel. f) EDOT based on M1 + M2.

ITO 上の EDOT、3-MT、ProDOT ポリマー薄膜をそれぞれ固体電解質を用いてエレクトロクロミズムを調査した様子を図 9 に示す。

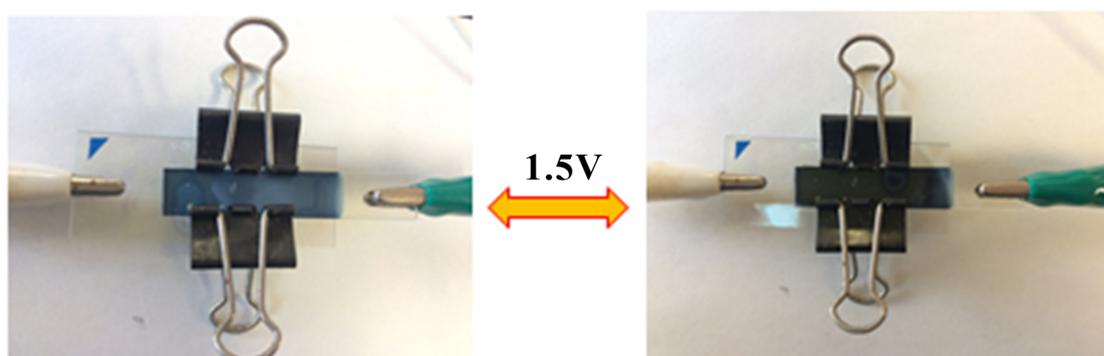


図 9 EDOT ポリマーゲルを用いたエレクトロクロミズム素子。

EDOT 薄膜では、1.5 V の電圧を印加すると膜全体で青色から紺色の鮮やかなエレクトロクロミズムがみられた。続けて 0 V (もとの電圧) を印加するともとの色に戻ったことから、可逆性も確認できた(図 9)。

4. まとめ

電解重合によって作製した薄膜のエレクトロクロミズム

薄膜の作製に使用したモノマーは EDOT、3-MT、カルバゾール、フルオレンを使用した。EDOT、3-MT の電解重合によって得た薄膜はそれぞれ青色から紺色、青色から赤色の可逆的なエレクトロクロミック特性を示した。カルバゾール、フルオレンの電解重合によって得られた薄膜に関しては膜の形成は確認できたがそれぞれエレクトロクロミズムを確認することはできなかった。

しかしこのカルバゾールやフルオレンを、EDOT を用いて電解共重合させると、青色から赤色のエレクトロクロミズムを確認することができた。このことから EDOT とそれぞれのモノマーとで電解共重合が進行したと考えられる。

また、チオフェン誘導体である ProDOT、4 種類の D-A-D 型モノマー (DHF-DT DPEG₃F-DT HCzI-DT PEG₃CzI-DT) を合成し、そのエレクトロクロミック特性も調査した。ProDOT の電解重合によってできた薄膜では青色から赤色のエレクトロクロミズムを示したが、可逆的な変化ではなかった。D-A-D 型モノマーは、DHF-DT、PEG₃CzI-DT がそれぞれ紺色からオレンジ、紺色から緑色のエレクトロクロミズムが確認できた。

固体電解質を用いたエレクトロクロミズム

EDOT を用いた *semi*-IPN 構造ポリマーゲルの合成を行い、ここでは固体電解質として最適なゲルを構成するネットワークポリマーの検討を行った。すると M-90G : A-600 = 3 : 7 のときに柔軟性があり耐久性のある膜を得ることができた。この条件でポリマーゲルのエレクトロクロミズムを調査すると、EDOT は青色から紺色のエレクトロクロミズムを示した。続いて 3-MT、カルバゾール、フルオレンとそれぞれ同様にゲルを作製すると、カルバゾール、フルオレンでは *semi*-IPN 構造をとらなかったが、3-MT では *semi*-IPN 構造が確認でき、エレクトロクロミズムも確認できた。

次にこれらのモノマーを EDOT 存在下で共重合させたところ、どの膜でも表面の色の変化が確認でき、*semi*-IPN 構造のポリマーゲルを合成することができた。しかし電圧を印加してもエレクトロクロミズムが確認できなかった。

電解重合によって作製した膜を、表面に導電性高分子薄膜をもたないポリマーゲルを用いてエレクトロクロミズムを調査した。結果 EDOT、3-MT、ProDOT といった薄膜でエレクトロクロミズムが確認できた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) M. Mallouki, P. H. Aubert, L. Beouch, F. Vidal and C. Chevrot : Symmetrical electrochromic device from poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene)-based semi-interpenetrating polymer network; *Synthetic Metals*, **162**, 1903 – 1911 (2012).
- 2) L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, M. Waybright and J. R. Reynolds : Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives; *Advanced Material*, **15** (11), 855 - 879 (2003).
- 3) N. Guven and P. Camurluz : Optoelectronic Properties of Poly(2,5-dithienylpyrrole)s with Fluorophore Groups; *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, 867 - 876 (2015).