



# 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

カラー電子ペーパーやスマートウインドウなどの表示デバイスにおける新しい材料として

樋口 昌芳

独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点  
独立研究者

## 研究の背景

約90年前、シュタウディンガー(1953年ノーベル化学賞受賞)により初めてその存在が提唱された有機ポリマー(有機高分子)は、強固な共有結合でポリマー鎖が形成されており、プラスチックやゴムなどとして今日の生活に欠かせない物質群となっている。一方、受賞者は、有機ポリマーとは異なる物質群として、金属イオンと有機分子が配位結合により複合化(ハイブリッド化)した「有機/金属ハイブリッドポリマー」の研究を行ってきた<sup>[1-4]</sup>。ハイブリッドポリマーでは、その有機部位(有機モジュール)と金

属イオンとの相互作用によって、有機ポリマーでは実現不可能だった電子・光・磁気物性の発現が期待される。受賞者は、有機モジュールと金属イオンが交互に数珠(じゅず)つなぎで連結した有機/金属ハイブリッドポリマーの研究を推し進めた結果<sup>[5]</sup>、優れたエレクトロクロミック現象(電気化学的酸化還元により色が変わる現象)を発見し<sup>[6, 7]</sup>、それをを用いた固体表示デバイスへの応用に成功した<sup>[8]</sup>。

## 研究の成果

### 1. 有機/金属ハイブリッドポリマーの開発

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(有機モジュール)の新規合成法の開拓に成功した。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(ML<sub>n</sub>-MEPE)を開発した(図1)。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

得られた有機/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(ITO)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)(図2)。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る。

### 3. 特徴:

自在な色調制御と高い繰り返し安定性

$\pi$ 共有有機ポリマーなど、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。

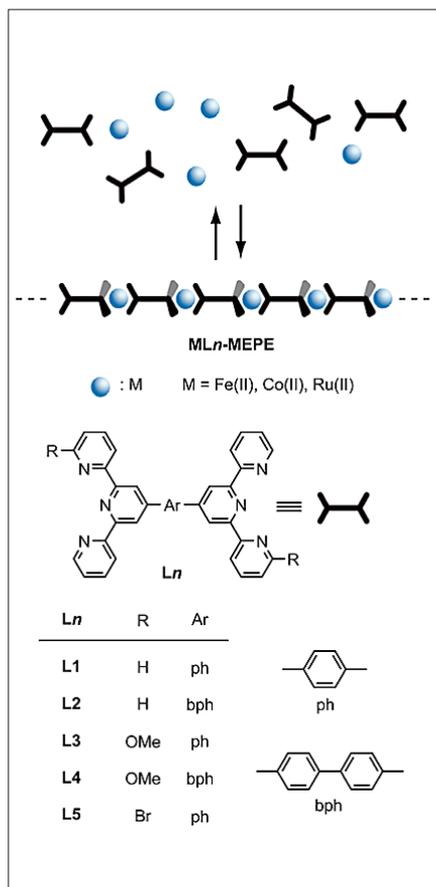


図1 有機/金属ハイブリッドポリマーの構造

#### 4. 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)。

#### 5. 電子ペーパーの

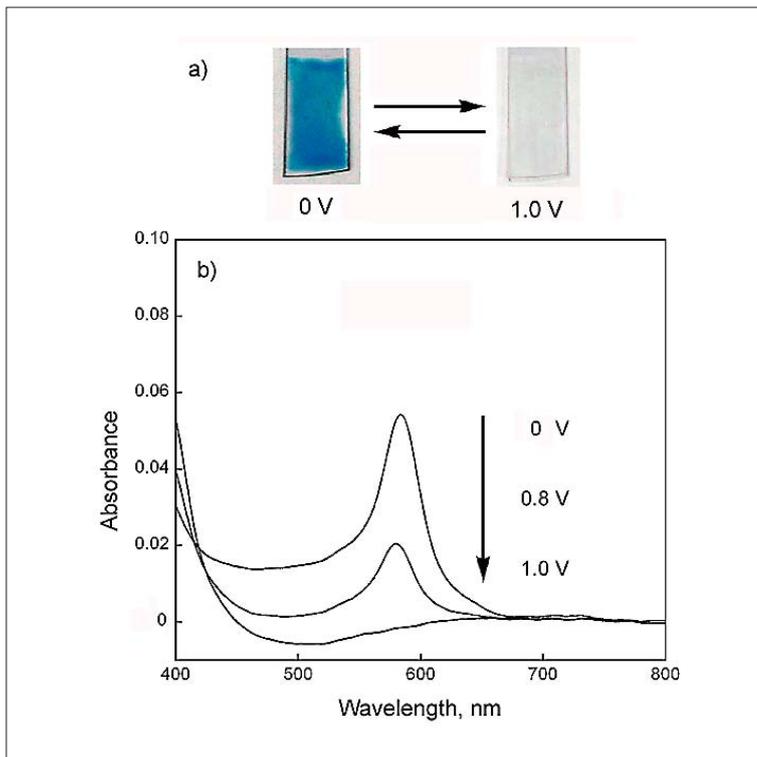
##### 大型化・マルチカラー化

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、10インチサイズの固体表示デバイス(図3)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えずに多色化することができる。



図3 有機/金属ハイブリッドポリマーを用いた固体表示デバイス

図2 a)エレクトロクロミック変化と、b)印加電圧を変えた時の可視吸収スペクトル変化



#### 補足説明

##### 電子ペーパー

紙や本の代わりを果たすと期待される次世代表示デバイス。紙と同じ反射型の表示形態であり、メモリー性を有するために電源を切っても表示が消えない。米国では電子書籍(Amazon社のKindle2など)として普及が進んでいる。カラー化が現在の課題の一つ。

##### スマートウィンドウ

電気により透明状態と非透明状態を可逆に変えることができる次世代窓。駆動方式の違いにより、窓が曇ることによって単に光の透過率が変わるものから、着色することで遮光するものなどがある。カーテンの使えない車や電車、住居等の窓に用いることで空調の省エネに役立つと期待される。

#### References(参考文献)

- [1] M. Higuchi, S. Shiki, K. Ariga, K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4414-4420.
- [2] K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, Nature, 2002, 415, 509-511.
- [3] M. Higuchi, M. Tsuruta, H. Chiba, S. Shiki, K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 9988-9997.
- [4] R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 1630-1631.
- [5] U. Kolb, K. Buscher, C. A. Helm, A. Lindner, A. F. Thunemann, M. Menzel, M. Higuchi, D. G. Kurth, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, 103, 10202-10206.
- [6] M. Higuchi, D. G. Kurth, Chem. Rec., 2007, 7, 203-209.
- [7] F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 2073-2081.
- [8] M. Higuchi, Polym. J., 2009, 41, 511-520.