

エレクトロクロミックディスプレイ作製教材の カラー化についての検討

飯塚正明 久高拓馬 並本文哉

千葉大学教育学部

Fabrication of teaching materials of Electro Chromic Display Device using Prussian blue complex

IIZUKA Masaaki HISATAKA Takuma NAMIKI Fumiya

Faculty of Education, Chiba University

近年、ディスプレイが小型、軽量、薄型となり、携帯端末が飛躍的に発達した。携帯電話は、電話器というよりも情報端末としての機器へと変貌した。液晶パネルサイズに設計されたタブレット端末が2010年に発表されて以来、様々なタブレット端末が発表されており、パソコンもタブレット端末と相似な製品も発表されている。多くの携帯機器では、液晶パネルがその表示機器として利用されているが、機能や電源効率などから、有機LEDや電子ペーパーなどの機器も利用されている。本研究では、ディスプレイデバイスの動作を理解するために、電子ペーパーを作製する教材の検討を行った。電子ペーパーは、単色表示の機器が比較的多いが、携帯用表示機器ではカラー表示が一般的である。この研究では、カラー表示の教材についての検討も行った。

キーワード：エレクトロクロミック (electro chromic) ディスプレイデバイス (display device)
電子ペーパー (electronic paper) プルシアンブルー (prussian blue complex)
酸化チタン (titanium oxide)

1. はじめに

CRTディスプレイの代替え機器として、ノート型パーソナルコンピュータのディスプレイとして、液晶ディスプレイが用いられるようになって以降、薄型ディスプレイの発展はめざましい。初期の液晶ディスプレイは、単色で卓上型電子計算機や時計のディスプレイとして利用されていた。しかし、液晶ディスプレイのカラー化に伴い、様々な券売機や制御機器等の表示機器として応用されていった。また、応答速度の向上によって、動画表示も可能となり、テレビやビデオ用ディスプレイとして開発されてきた。特に、CRTに比べ薄型であるために、普及が加速した。さらに、液晶ディスプレイは比較的大型化への技術開発が困難と考えられ、プラズマディスプレイやFED、SEDなどの薄型ディスプレイの研究開発も進められた。しかし、プラズマディスプレイ等の開発も思うように進まず、大型のディスプレイも液晶ディスプレイへと置き換わっていった。一方で、薄型の液晶ディスプレイの普及に伴い、携帯機器の表示素子として開発も進展した。液晶ディスプレイは、音楽プレイヤーなどへの表示から、動画プレイヤー、携帯電話へと開発は進んだ。また、タブレット端末等が普及し、薄型ディスプレイの需要が拡大した。携帯機器向けには有機LEDディスプレイも積極的に開発が進み、携帯機器の表示素子として利用されている。さらに、電子書籍のような動作速度を必要としない携帯端末も開発され、電池の消費量などの利点から、表示素子として電子ペーパーも利用されている。

以上のように、様々なディスプレイデバイスが、氾濫している昨今で、それぞれの動作原理や利点などを理解することなく利用されている。

液晶についての教材例は、これまでにいくつか開発されている。本研究では、電子ペーパーの動作等を理解するための教材とカラー化についての実験を行った結果について述べる。

2. 電子ペーパーの教材について

電子ペーパーでは次のように異なる素子構造がある。

1) 電気泳動方式

ガラスセル中に着色した液体と絶縁性微粒子を閉じ込めて、厚み方向に電圧を加えると、絶縁性微粒子は印加された電圧に従って、厚さ方向に移動し、片方のガラス板表面近くに集まる¹⁾。この現象を電気泳動と言い、これを利用した電子ペーパーの方式を電気泳動方式という。

2) ツイストボール方式

絶縁性固体の中に設けられた空洞に絶縁性の液体が満たされ、その液体中に表示球が回転可能な状態で保持されている。表示球は半球ずつ色が異なり、帯電特性も異なる状態になっていて、厚み方向に電圧を印加すると、半球は回転し、白または有色の表示が可能となる。この方式の電子ペーパーをツイストボール方式という。

3) エレクトロクロミック方式

エレクトロクロミック物質と呼ばれる、電気化学的刺激により、可逆的に色に変化する物質を利用した電子ペーパーの方式。エレクトロクロミック物質に、透明電

極を通じて電子を注入し、電解質からイオンを出入りさせることで色調変化を起こし、情報を表示する。

いずれの構造の素子においても、書き換え時のみ電界を印加すれば、表示が変化し、印加電界を停止しても表示が保存される。そのため、電子ペーパーでは時間変化に対する表示内容の変化が少ない電子書籍などに向いており、電力の消費が非常に少ないという利点がある。

電子ペーパーの仕組みを理解させる教材として、電気泳動方式などは、素子作製の難易度が高いため、本研究ではエレクトロクロミック方式の電子ペーパー教材を検討する。

3. 素子の作製方法

3-1 エレクトロクロミック物質

エレクトロクロミック方式の電子ペーパーの動作原理は、図1のようにエレクトロクロミック物質を電極上に形成し、電解質に挿入し、電気化学的な酸化還元反応を利用して、色調の可逆的な変化を起こす構造である。

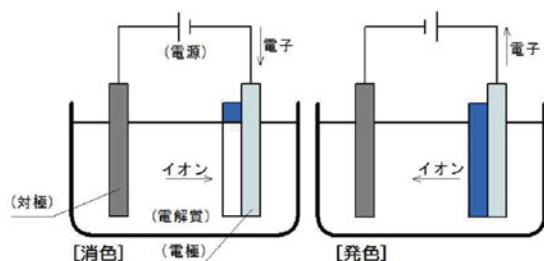
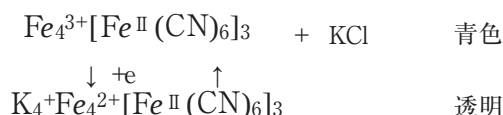


図1 エレクトロクロミック方式の発色・消色反応

電子ペーパー用材料の1つとして代表的なプルシアンブルーを本研究の材料として用いた。プルシアンブルーは、鉄を酸化還元させることで、青色と透明に変化する。また、微結晶になりやすく、ナノサイズの結晶作製が可能である。プルシアンブルー型金属錯体では、金属の種類によって、赤や黄色など色が異なりカラー化が可能である。

3-2 プルシアンブルーの特徴

プルシアンブルーはフェリシアン化カリウムとヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムの等量混合溶液中に置いた2枚の電極に電位差を与えると、陰極側にプルシアンブルーを析出させることができる。



プルシアンブルーは、KCl水溶液中で電子(4e-)とカリウムイオン(K+)を共注入して還元させることで、透明なプルシアンホワイトに変化し、プルシアンホワイトから電子と(K+)を引き抜き酸化させることで、プルシアンブルーに再び変化する。プルシアンブルーは消色・発色時のコントラストが大きく、簡単に合成できることから、電子ペーパー教材に適した材料であると言えることができる。

4. プルシアンブルーのディスプレイ教材

フェリシアン化カリウムとヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムを20mM水溶液にして等量を混合する。ITO電極(陰極)と炭素板を、混合した溶液に挿入し、電極間に1Vを印加すると、陰極側に鉄・シアノ混合原子化錯体膜(プルシアンブルー)がITO電極上に形成される。ITO電極は、表示デバイスとして比較的単純な構造である7セグメント表示用にパターン化しておくことで、作製する素子は7セグメント表示教材となる。この素子では、電解質を基板に保持するためにゲル化させることとした。もちいた電解質は1Mの塩化カリウムに質量10%の寒天を加え熱した後に塗布し、ゲル化させた。また、対向電極には、パターン化処理をしていないプルシアンブルー膜付ITO電極をもちいた。それぞれの電極を図2に示す。



図2 プルシアンブルー修飾電極

作製された電極を電解質を挟み込むと素子が完成する。この教材では、電解質の乾燥等を低減し電極を固定するために接合部をシリコン樹脂でシールして素子を完成させる。完成した素子を図3に示す。また表示を切り替えて数字を表示した例を図4に示す。



図3 プルシアンブルーの7セグメント表示教材



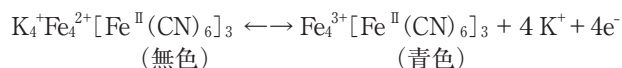
図4 素子の表示例

5. 電子ペーパー教材のカラー化

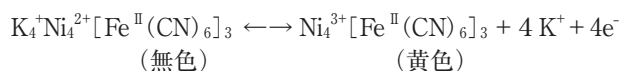
5-1 カラー化の材料について

カラー化教材を作製するにあたり、プルシアンブルー型金属錯体を用いた。プルシアンブルー型金属錯体は金属原子を置換することで種々の発色が可能である。

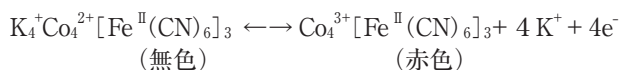
プルシアンブルー型金属錯体とは、プルシアンブルーの金属原子を置換したものであり、基本組成式 $A_xM^A_y[M^B(CN)_6] \cdot zH_2O$ (A は陽イオン, M^A および M^B は金属原子)であらわされる。たとえばプルシアンブルーそのものは異なる原子価をもつ同種の元素を含む化合物で、2種類の原子価の鉄(Fe^{2+} と Fe^{3+})を含んでおり、この構造がエレクトロクロミズムの原理となっている。この分子では Fe^{2+} から Fe^{3+} へ原子価間電荷移動をすることで混合原子価状態を解消し、透明-青色の変化を示す。プルシアンブルー型金属錯体においても、 $M^A = Ni, M^B = Fe$ では透明-黄色、 $M^A = Co, M^B = Fe$ では透明-赤色といったようにニッケルや銅の置換体などはプルシアンブルーと同様にエレクトロクロミズムの性質を持つため、金属元素の組み合わせを変えることで多彩な色を表現することが可能であり、電子ペーパーや調光ガラスなどの材料としても注目されている。以下にその例を示す。



プルシアンブルーの反応 (陽イオンがカリウムの場合)



Ni-Feの反応 (陽イオンがカリウムの場合)



Co-Feの反応 (陽イオンがカリウムの場合)

実際にエレクトロクロミック素子を作るには、プルシアンブルー型金属錯体は、ほとんど全ての溶媒に不溶であり、高い絶縁性も有するため様々な製膜の方法が提唱されている。

5-2 プルシアンブルー型金属錯体の合成

プルシアンブルー型金属錯体は金属原子 M^A を中心とする金属シアノ錯体陰イオンを含有する水溶液と金属原子 M^B の陽イオンを含有する水溶液とを混合することで得られる。プルシアンブルーは、混合液に電圧を印加すると、陰極に電解析出する事ができた。しかしプルシアンブルー型金属錯体は、溶液を混合すると生成されてしまう。また、一度作製されたプルシアンブルー型金属錯体は、ほとんどすべての溶媒に対し不溶である。そのため、電極上にプルシアンブルー型金属錯体の薄膜を作製する手法が重要である。電極上にプルシアンブルー型金属錯体を付着させる方法として、材料のナノインク化によってプルシアンブルー型金属錯体の分散液を作製・塗布する方法や、薬剤による不溶化のコーティングなど手法が考えられる。エレクトロクロミック反応を起こすた

めには電極上にプルシアンブルー型金属錯体を担持させる必要がある。

5-3 プルシアンブルー型金属錯体分散液の塗布

Ni-Feのプルシアンブルー型金属錯体を蒸留水に分散させた分散液をITO基板上に塗布し、乾燥させて試料を作製した。しかしながら、これらのプルシアンブルー型金属錯体膜付き基板を電解液に挿入すると、プルシアンブルー型金属錯体が剥離してしまい、素子の作製が不可能であった。また、プルシアンブルー型金属錯体膜の定着と残留溶媒の除去を目的とし、100℃、10分間の熱処理を行った。この試料を、電解液に挿入したところ、未処理の試料に比べ、わずかに安定化したが、未処理と同様に剥離してしまい、素子としての動作は不可能であった。

5-4 酸化チタン膜によるプルシアンブルー型金属錯体粒子の担持

電極にプルシアンブルー型金属錯体を閉じ込めることができるような構造を持たせることができれば、電解液中においても電極からの剥離を防ぐことが可能である。具体的には、あらかじめ多孔質の膜を基板の上に作製しておき、多孔質内にプルシアンブルー型金属錯体膜を作製する事とした。この実験で利用した多孔質膜は、色素増感太陽電池等に頻繁に使われている、酸化チタン膜を利用した。多孔質な酸化チタン膜は、酸化チタン粒子をエチレングリコールや界面活性剤を混入させた水溶液を用いて作製できる。今回は、色素増感太陽電池用に混合させてある酸化チタンペーストを使用した。多孔質膜はペーストを基板に塗布した後に熱処理することで作製できる。作製方法は、ITO電極をマスキングし、酸化チタンペーストを少量電極上に取り、電極上の酸化チタンペーストをならし、マスキングを除去し、乾燥させる。次に、酸化チタンペーストの塗布済み基板をホットプレートで550℃に加熱し、酸化チタンペーストに含まれるエチレングリコールを蒸発させると微細な細孔を持った酸化チタンを電極上に作製することができる。

プルシアンブルー型金属錯体膜の作製方法は、酸化チタン膜付き電極を0.1mol/Lの硝酸ニッケル水溶液に1分間浸漬させ、酸化チタンの細孔内に硝酸ニッケル水溶液を流入させる。その電極を取り出し、次いで0.01mol/Lのヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウム水溶液に1分間浸漬する。そうすることで、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液も同様に酸化チタンの細孔内に流入し、細孔内でNi-Feのプルシアンブルー型金属錯体が細孔内部に合成される。

5-5 プルシアンブルー型金属錯体の色調変化

エレクトロクロミズムによる色調変化の方法は1 mol/Lの塩化カリウム溶液を電解液として、酸化チタン膜細坑内に作製したプルシアンブルー型金属錯体基板と対向電極に炭素板を差し込んで電圧を印加した。図5にNi-Feのプルシアンブルー型金属錯体の色調変化に伴う電圧および電流値の変化の測定結果を示す。+1.8V付近のピークが白から黄色への変化である。また黄色から白への変

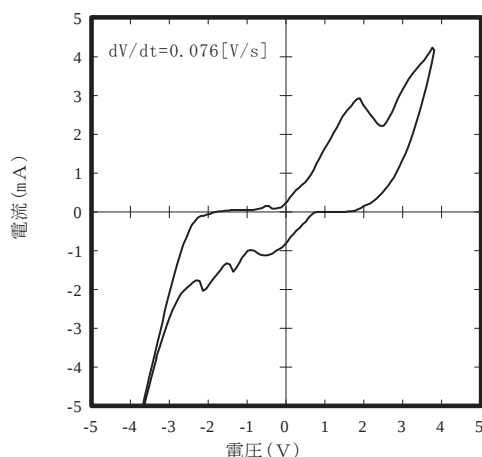


図5 酸化チタン膜プルシアブルー型金属錯体のC-V特性

化は-1.3V付近のピークであるが、-2.2V付近に、酸化チタンが白から青白に変化するピークも観測された。

LED等の発光型デバイスでのカラー表示には、赤、緑、青の3原色が必要となるが、電子ペーパーでは反射型であり、プリンタ等のカラー化と同様、補色となるシアン、マゼンダ、イエローが必要となる。

各色の作製方法は以下のとおりである。いずれも酸化チタン膜を形成した基板を用いる。

(1) シアン色の作製

ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムの塩酸水溶液に1分間浸漬後に塩化鉄(Ⅲ)六水和物の塩酸水溶液に1分間浸漬する。

(2) マゼンダ色の作製

ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムの塩酸水溶液に1分間浸漬後に硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物の塩酸水溶液に1分間浸漬する。

(3) イエロー色の作製

ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムの塩酸水溶液に1分間浸漬後に硝酸ニッケル(Ⅱ)六水和物の塩酸水溶液に1分間浸漬する。

各色の作製した素子を図6に示す。

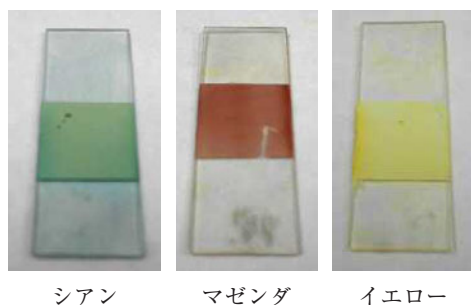


図6 カラー化に向けた教材

6. おわりに

本研究では、プルシアブルーを用いたエレクトロクロミック方式の電子ペーパー教材の作製を行った。7セグメント型の素子を作製し、数値表示が可能であり、電子ペーパーの動作理解が可能であると考えられる。プルシアブルー型金属錯体を用いたカラー化電子ペーパー教材の可能性について検討したところ、プルシアブルー型金属錯体では、電解析出が不可能であった。本研究では、色素増感太陽電池用に使われている酸化チタンの多孔質膜を利用し、多孔質膜内部にプルシアブルー型金属錯体を作製することで、カラー表示が可能となった。しかしながら、酸化チタンを用いると、表示色に酸化チタンの白色が混合してしまう。また、酸化チタンの酸化・還元反応が起きることや、発色、消色の印加電圧が大きくなってしまふなどの課題があった。今後は、酸化チタンに変わる多孔質膜を検討する必要があると考える。実際に、多孔質膜を用いたカラー化電子ペーパー教材を作製するためには、電極のパターン化や種類の異なる色素の塗り分けを検討する必要があると考えられる。

7. 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(c)課題番号26350226援助を受けて実施した。

8. 参考文献

- 1) 面谷信, 紙への挑戦電子ペーパー, 森北出版(2003)
- 2) 市村国宏, クロミック材料と応用, 株式会社シーエムシー
- 3) 板谷謹悟, 内村勇, 外島忍, 鉄・シアノ混合原子価錯体 化学, 37, 601 (1982).
- 4) 林英子, 東レ理科教育賞受賞作品集, pp.27-30 (2011)
- 5) 逢坂哲彌, 実力が付く電気化学, 朝倉書店(2012)
- 6) Color & Vision Research Laboratories, CIC standards, <http://www.cvrl.org/cie.htm>