

# 印刷・塗布によるエレクトロクロミック素子の開発

産業技術総合研究所ナノシステム研究部門主任研究員

田中 寿

## Development of electrochromic devices by printing processes

Hisashi Tanaka

Nanosystem Research Institute (NRI) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### 1. はじめに

近年、地球温暖化対策の一環として、空調のエネルギー効率を向上させるために、遮熱・断熱性に優れた Low-E ガラスやペアガラスの利用が広まると同時に、必要に応じてガラスの色を変え、透過する光の量を調整することが出来る「調光ガラス」が注目されている。なかでもエレクトロクロミック (EC) 材料を利用した調光ガラスの研究開発が進んで一部は商品化されており、例えば、屋内用としては天窓などカーテンが設置しにくい場所、もしくは病院など衛生上の理由で使いにくい場所での遮光や目隠し用途として、また車載品としてはサンルーフの調光ガラスや防眩機能ミラーとしての利用が考えられている。

EC 材料とは電気を流すことで可逆的に色が変わる材料であり、有機材料としてはポリアニリンやピオロゲンなど、無機材料としては三酸化タングステンがよく知られている。しかし、有機材料は耐久性に問題があり、一方で無機材料は加工の難しさや単色であること、稀少金属であることが問題となっている。現在商品化さ

れている代表的な EC 調光ガラスの材料は三酸化タングステンであるが、材料コストに加えて製膜設備費、歩留りなど製造コストの問題などがあるため、現時点ではこの方式の調光ガラスは高価な商品であり、これが普及を妨げるネックのひとつになっている。

調光ガラスの値段を抑えて普及を促進するために、我々は 1) 安い材料で、2) 高価な設備を必要としない簡単な製膜法による EC 素子の開発を進めてきた。我々が注目した EC 材料はプルシアンブルー (Prussian blue, PB) 型錯体であり、我々 (産総研, 山形大学) はこの材料をナノ粒子インク化することで一般的な印刷技術による製膜・パターン作製を可能とした。さらに、素子作製においても、湿式の塗布法による簡便な方法を開発した。

### 2. プルシアンブルー (PB) 型錯体エレクトロクロミック (EC) 素子の開発

プルシアンブルー (PB) という名称で知られる物質は、約 300 年前から使われてきた安定な人工の青色顔料である。その構造は、鉄にシアノ基が配位して三次元的に無限につながった配位高分子である。その鉄の一部を他の金属に置き換えたものは、黄色 (ニッケル) や赤色 (コバルト, 銅) などの色を呈する顔料として知られている。これらをまとめて PB 型錯体と呼ぶ

が、このPB型錯体は電気を流すと色の変化を伴う、つまりエレクトロクロミズムを示すことから1980年代には盛んに研究がなされた<sup>1)</sup>。しかし多色が実現可能で、低い駆動電圧、高い耐久性、材料が比較的安価であるなどの特長があったにもかかわらず、PB型錯体のEC素子の実用化があまり進まなかった理由は、酸化還元反応に伴う色変化の応答速度が遅く、動画表示などの条件で液晶に及ばないこと、ほとんどの溶媒に不溶で加工性に乏しいことなどが挙げられる。しかし一方で、EC素子は色が変化するときのみ電力を消費し、構造によってはさらなる電力消費無しで着色・消色状態を長時間保持できるメモリ性を持つため、省エネ性に優れる素子となり得る。近年では調光ガラス用途や電子ペーパー用途など、応答性よりも省エネ性能

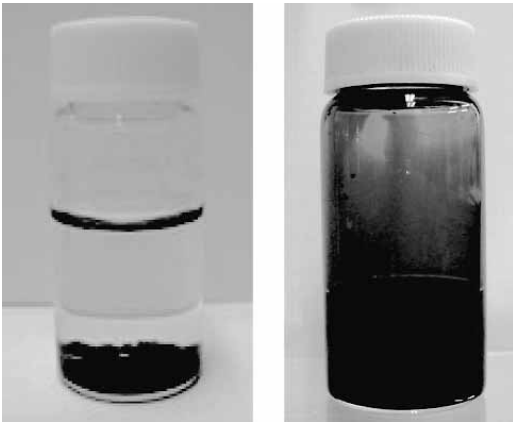


図1. 従来のPB錯体(左)とナノ粒子インク化したPB錯体(右)、溶媒は水。

が特に重視される新しい用途が生まれていることから、我々はPB型錯体に着目し、その加工性向上を試みた。

産総研と山形大学はPB型錯体をナノ粒子化し、表面処理をすることで水分散性、もしくは有機溶剤分散性のインクとすることに成功した<sup>2)</sup>。本稿では水分散性のインク、およびそれに関連した素子について述べる。図1に従来のPB錯体(不溶)とナノ粒子インク(水分散)を示す。水分散性インクに関しては重量比で10-15%程度の濃度のインクが調整可能で、これにより従来は加工の難しかったPB型錯体の薄膜やパターンを湿式の印刷手法を用いて容易に作製することが可能となった。つまり、スパッタリング装置のような高価な装置を必要とせず、スピコートやバーコートによる製膜、各種プリント法、インクジェット装置による低コストのパターン製作が可能となった。加えて我々のインク合成法は、基本的に材料の混合・攪拌による簡便で大量合成が可能な方法であり、ナノ粒子インクを安価に合成でき、材料コストの低減が期待できる。図2にITO付きガラス基板の上にスピコートにより製膜した薄膜の断面図を示す。10nm前後の粒径のPBナノ粒子が150nm程度の厚みに積層しているが、粒子同士はそれほど密につまっているわけではなく(充填率は38-45%程度と見積もられている)多孔質のPB膜が形成されていると考え

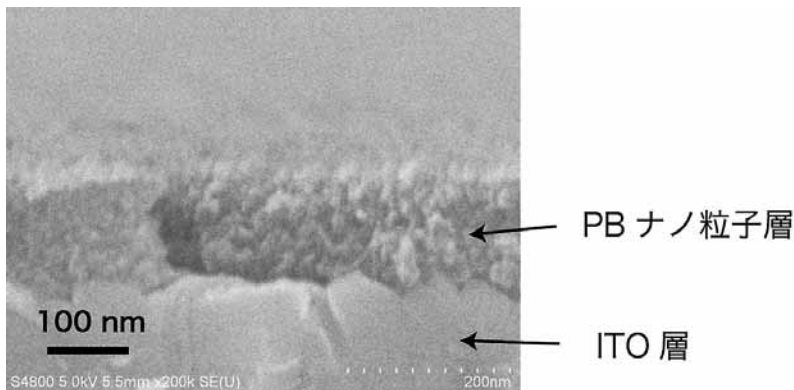


図2. ITO基板上にスピコートしたPBナノ粒子インク。

られる。

このようにしてPB膜を製膜した2枚のITO付きガラス基板を対向させ、間に電解液を封入することにより、EC素子が得られる。その構造を図3に示す。図中でEC層I、EC層IIとあるのは、それぞれPB型錯体の塗布薄膜である。例えばEC層IをPB錯体(青)、EC層IIをニッケル置換PB型錯体(黄色)の極薄い薄膜で素子を作製することで、見た目には青と無色(薄い黄色)の色変化を起こす調光ガラス素子として利用できる。PB錯体(青)膜の厚さをコントロールすることで着色時の透過率(波長700nm)は3%以下から40%程度、無色時には70-85%(ITOの透過率2枚分を含む)程度となる。応答速度はEC層の膜厚、素子の面積に依るが、膜厚200nm、5cm角の素子で+0.8V(酸化)、0.0V(還元)の電圧を印加した場合2-3秒程度を要する。青色/無色の

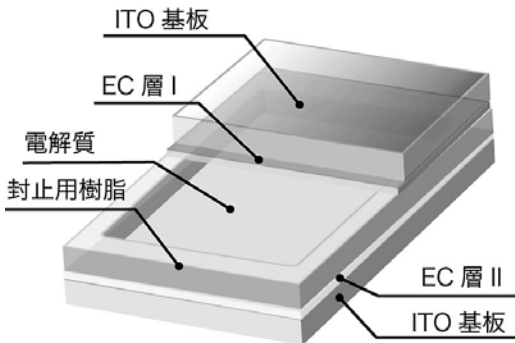


図3. エレクトロクロミック (EC) 素子の構造図。



図4. 柄切替え素子。英字、日本語の表示をスイッチひとつで切替え可能。

色変化については、100万回の繰り返し耐久実験を行ったが、光学的劣化はほぼ見られない。

図4に示したのは、EC層I、IIにそれぞれPB錯体(青)で英字と日本語のパターンを作製したITO付きガラス基板を貼り合わせた素子である。スイッチひとつで柄を切替えられる表示素子としての利用が考えられている。こちらは素子構造を工夫することにより、また印加電圧を±1.5Vで駆動させることで、例えば膜厚200nm、2.0cm角の素子について0.5-1秒程度で柄が切替わる。

### 3. 電解質のゲル固体化、プリンタブル素子へ

さてこれらのPB型錯体EC素子について、大面積化、製造工程の簡素化を目指し、電解質を液体からゲル固体へ変更することを検討した。PB型錯体のEC反応はPB型錯体自体の酸化還元反応と同時に陽イオンの出入りを伴うため、電子と陽イオンの移動速度がEC素子の応答速度に効いてくる。つまり電子と陽イオンの移動をいかに妨げないかが、実用レベルのEC素子を実現するポイントとなる。一般に、電解質をゲル化するとイオン伝導性が減少して陽イオンの移動速度が低下してしまい、結果としてEC素子の応答速度も低下するが、今回ゲル電解質を構成する支持電解質塩、可塑剤、ポリマー(樹脂)の組み合わせや、各成分の混合比を最適化して、従来の液体電解質に遜色のない応答速度、メモリ性を持つゲル固体電解質調光ガラスの開発に成功した。ゲル固体電解質の粘度は室温で $3-10 \times 10^4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度であり、2枚の基板に挟まれた状態ではほとんど流動しない。応答時間は液体電解質に比べて1-1.5倍程度かかるが、1万回以上の繰り返し色変化後も劣化はほとんど見られなかった。また-20から+100までの温度範囲での動作試験もを行い、低温では多少動作に時間がかかるものの問題なく動作することを確認した。

この電解質のゲル固体化により、破損時の液

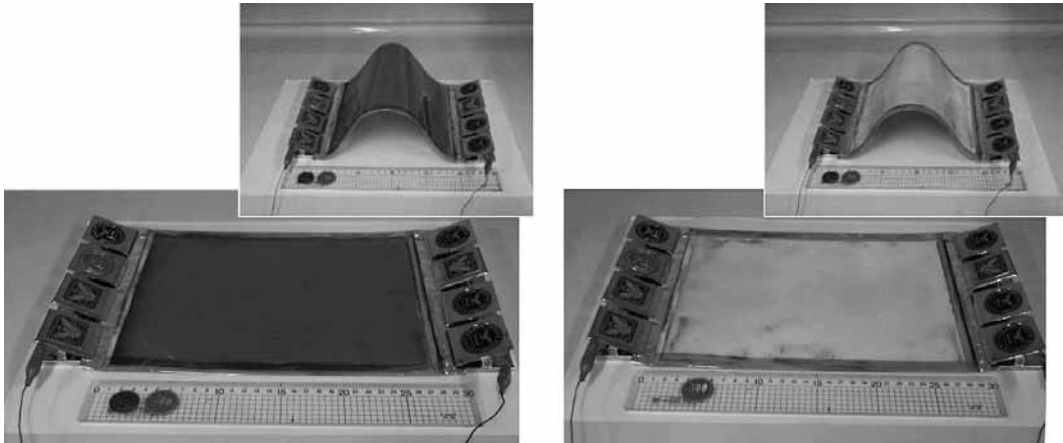


図5．ITO膜付きポリマーフィルムを基板としたA4サイズのEC素子。左図は着色時、右図は消色時。それぞれの挿入図はフィルム基板をたわませて動作させたときの写真

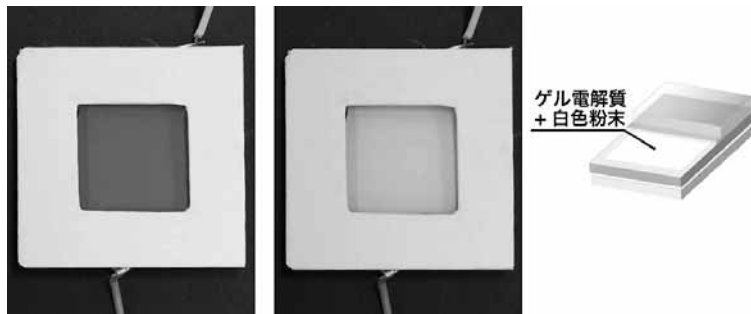


図6．ゲル固体電解質に白色粒子を混練した表示素子。左図は着色時、右図は白色時。

漏れの危険性が低減したのみならず、EC層と電解質層の形成、封止まで、すべてを印刷・塗布により製作することができた。図5に実際に我々が印刷・塗布により試作したA4サイズのEC素子を示す。基板としてITO膜付きのポリマーフィルムを使用しているため、大きくたわませた状態でも使用できる。このようにすべてを印刷・塗布により製作可能なプリンタブル素子化することで、将来的にはロールツールロール法を用いた大面積EC素子が製造可能となり、材料コスト・製造コストを抑えた安価なEC素子が普及することが期待される。

今回の電解質のゲル固体化に伴い、ゲル固体電解質に酸化チタン微粒子などの白色粒子を練

り込んで反射材とし、背面（EC層II）を見えないようにしたEC素子を試作した。これは電子ペーパーなどの省エネ表示素子の試作モデルであり、着色・白色の色変化が可能で、電力オフ時のメモリ性を持つ。図6に実際の着色白色状態の写真を示す。また電子ペーパーに求められる高いコントラスト比も実現可能と考えており、今後、省エネタイプの表示素子として応用を進める予定である。

#### 参考文献

- 1) K. Itaya et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 4767 (1982).
- 2) A. Gotoh et al., Nanotechnology, 18, 345609 (2007).