

# 新規透明蛍光体の創製と発光デバイスへの応用

Development of Novel Transparent Phosphorescent Compounds and Their Application to Emission Devices

岩永 寛規      相賀 史彦      天野 昌朗

■ IWANAGA Hiroki      ■ AIGA Fumihiko      ■ AMANO Akio

太陽光や室内光の下では無色透明で、特定の光が照射されると強発光する材料(透明蛍光体)は、LED(発光ダイオード)照明への応用をはじめディスプレイや装飾品など、多様なアプリケーションへの展開が期待され、近年盛んに研究・開発が行われている。

東芝は、ポリマーに溶解することによって透明化できる希土類錯体に着目し、従来の蛍光体では困難であった優れた溶解性、発光強度、及び耐久性を持つ新しい錯体を見いだした。ここでは、よりの確な有機分子をより早く見いだすため、構造安定性や光吸収効率の予測ができる計算科学との緊密な連携を推し進めた。これを用いた透明蛍光体は、照明分野だけでなく、シースルーであることを生かしたより広いアプリケーションへの展開が期待される。

Colorless and transparent fluorescent materials are being rapidly developed due to their potential use in LED illuminators, displays, ornaments, and other applications.

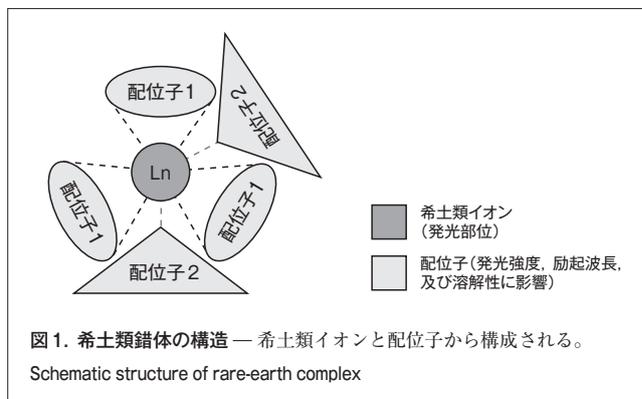
Toshiba focused its attention on rare-earth complexes that are transparent when dissolved in polymer, as candidates for transparent fluorescent materials. Novel rare-earth complexes with excellent solubility, emission intensity and durability were developed by specifically investigating their molecular structures and properties through the application of computational chemistry. Toshiba's aim is to bring transparent fluorescent materials to the lighting market and to a variety of application fields where the see-through feature will be useful.

## 1 まえがき

照明やディスプレイをはじめとする発光材料を利用した製品は、光源のLED化や液晶ディスプレイ(LCD)の色再現域の拡大など様々な発展を示し、大きな市場を形成しつつある。こうしたなかで、室内光や太陽光の下では無色透明で視認性がなく、必要ときに鮮明に強発光してアピール効果を期待できる材料の開発も注目を集めている。

透明性を実現するには、大別して、量子ドットやナノクリスタルのような可視光を散乱しない粒径の蛍光微粒子を用いる手段と、媒体中に蛍光体を溶かし込むことによって透明性を実現する手段とがある。東芝は、媒体中に溶かし込むことができる蛍光体、すなわち有機蛍光体を開発する道を選択した。有機蛍光体の中でも希土類錯体と呼ばれる種類の蛍光体(図1)は、紫外及び近紫外光領域の光を吸収し、可視光領域にスペクトル幅が狭く色純度が大きい発光が得られることから、期待が寄せられている。

図1に示すように、希土類錯体は、発光部位である希土類イオン(Ln)と、これに結合する有機化合物から成る配位子で構成される。希土類イオン単独では光吸収がほとんど起こらず、発光は観測されないが、配位子の分子構造やその組合せを工夫することによって、強い発光を得ることができる。また、媒体に溶かし込むために必要な溶解性などの物性も



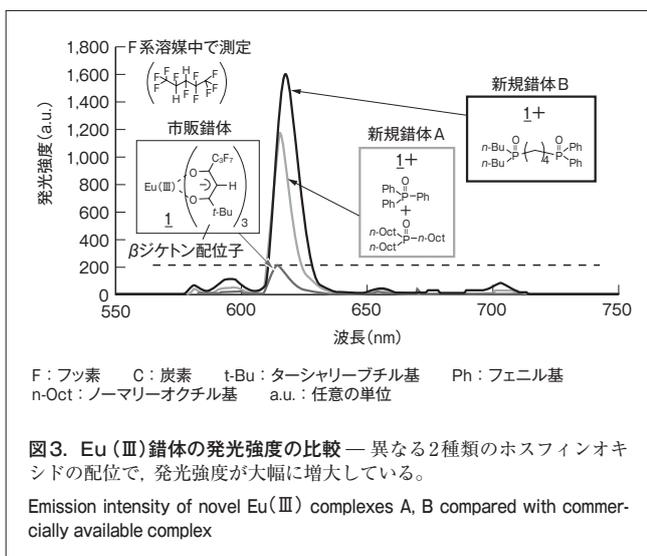
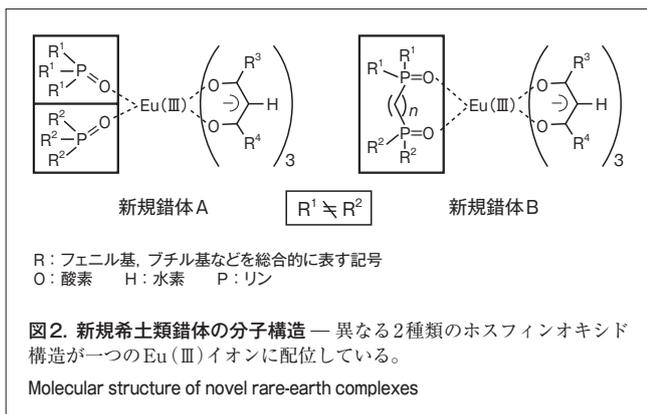
配位子に大きく依存する。“配位子の分子設計”が蛍光体の特性を左右しているのである。

ここでは、当社のオリジナル技術としての新規希土類錯体とその分子設計について述べる。更に、これによって展開が期待される発光デバイスについても言及する。

## 2 新規希土類錯体とその特性

当社では、種々の分子構造の希土類錯体と発光強度、溶解性、及び耐久性の相関を検討し、図2に示すような特徴を持つ新規錯体を見いだした<sup>(1)-(6)</sup>。

希土類錯体の一種であるユロピウム(Eu)(III)錯体は、



616 nm近傍にシャープな発光スペクトルを持っている。図2に示す新規Eu(III)錯体と市販品の発光強度の比較を図3に示す。

市販錯体と比較して、新規錯体Aは約6倍、新規錯体Bは約8倍の発光強度であった。これは、新規錯体Bの方が、一つのEu(III)イオンに異なる2種類ホスフィンオキシドが確実に配位することによる効果と考えられる。

有機蛍光体の重要な技術課題は耐久性である。一般に希土類錯体は光に対する耐久性には優れたものの、高温や高湿条件で劣化しやすい性質を持っている。新規Eu(III)錯体は、ホスフィンオキシド配位子とβジケトン配位子の分子構造を工夫することにより、耐久性の向上を実現した。

### 3 計算科学の活用

新しい分子の分子構造と発光強度の相関を把握することは、的確な分子設計を行ううえで重要である。しかしながら、実際に新規錯体を合成してその物性を評価することにより相関を見いだす方法では、多大な試行錯誤が要求され、

時間がかかることが問題である。そこで当社は、計算科学の活用により新規Eu(III)錯体の物性を合成前に予測し、開発の効率化を実現した。

新規錯体Aは、二つのホスフィンオキシドの配位する位置が異なる二つの配位構造を取りうるが、二つの構造のエネルギー差は数kcal/molであることが密度汎関数理論(DFT)計算でわかり、溶液中やポリマー中では両方の構造を取りうるが見いだされた。また、二つのホスフィンオキシドが対角に配位した構造のほうが光吸収能率が大きいことが、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)計算でわかった。更に、3重項励起状態を求めることにより、光吸収した配位子の1重項励起状態から3重項励起状態への項間交差、及び配位子の3重項励起状態からEu(III)への励起エネルギー移動が高效率で起こることが示唆された<sup>(5)</sup>。

図4は、DFT計算で得られた新規錯体Bの構造である。新規錯体Bは、ビスホスフィンオキシドのアルキル鎖長(図2中のn)が小さい場合、二つのホスフィンオキシドが隣接して配位した構造となる(図4はn=4)。配位エネルギーが大きいことから錯体の安定性が大きく、新規錯体Aよりも配位子場の非対称性が大きいことから発光効率が大きいことが予測できた。

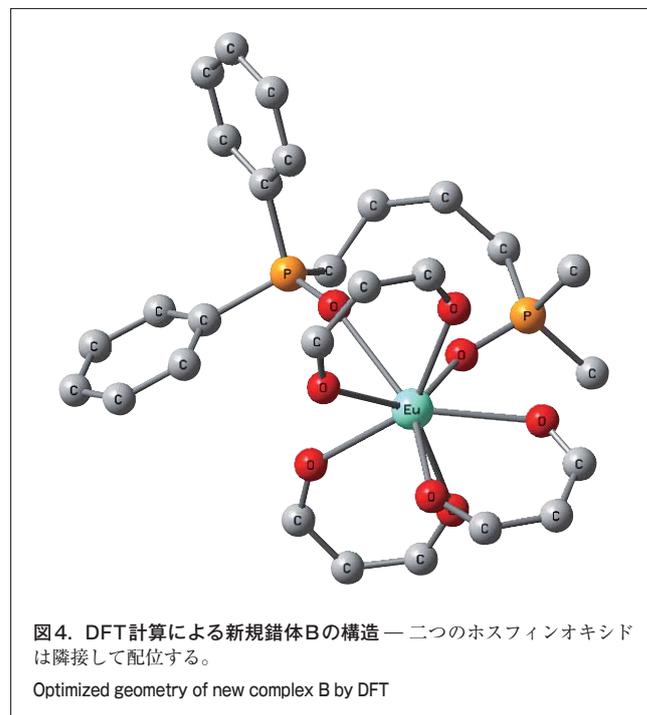
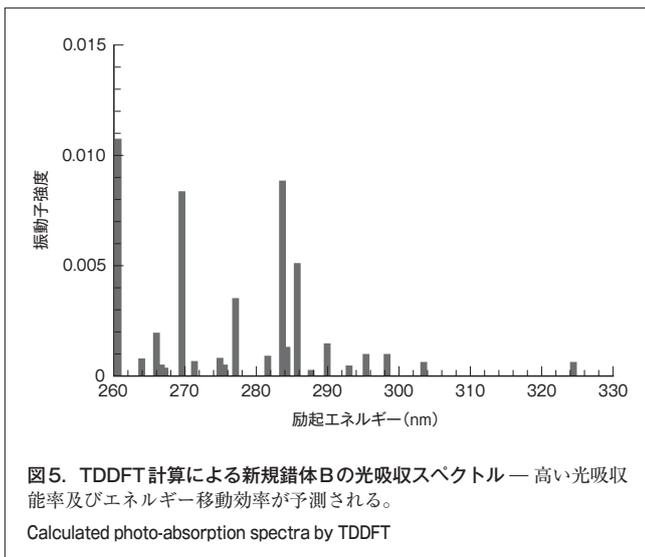


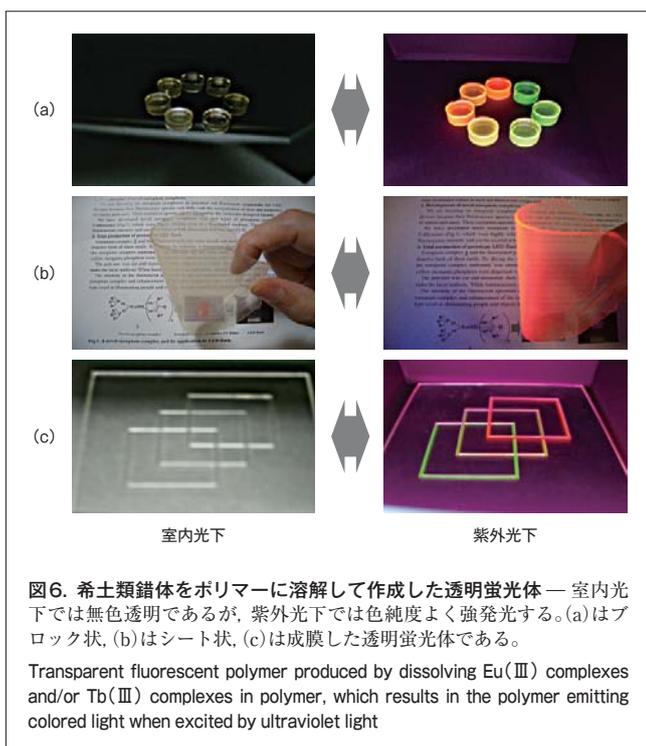
図5は、TDDFT計算で得られた新規錯体B(図4)の光吸収スペクトルである。通常はホスフィンオキシドが対角に配位した構造のほうが発光強度が大きいのが、この構造が取れないにもかかわらず、高い光吸収能率及び高い励起エネルギー移動効率を持つことが予測できた。



#### 4 透明蛍光体の創製

図6に示すように、希土類錯体(Eu(III)錯体(赤色), テルビウム(Tb(III)錯体(緑色))をポリマー中に溶解することにより、太陽光や室内光の下では無色透明であり、紫外光, 近紫外光を照射することによって強発光する新規透明蛍光体を創製した。

赤色と緑色の間色は、Eu(III)錯体とTb(III)錯体の混合比を調整することによって実現できる。また、この透明蛍光体はポリマーと同様に任意の形状にすることができ、デザインの自由度が大きい。ブロック形状やフレキシブルなシート



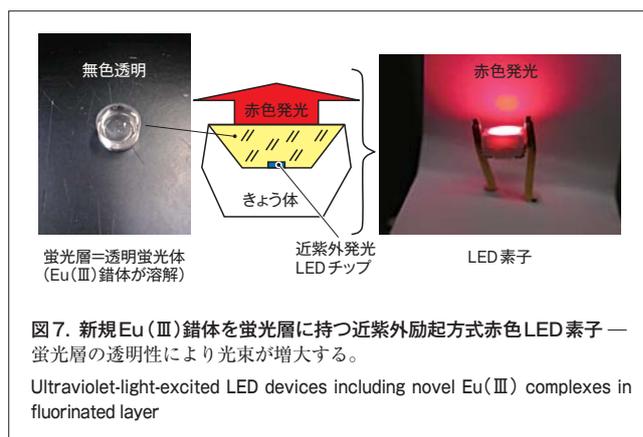
など、種々のアプリケーションに対応しうるポテンシャルを持っている。すなわち、図6の(a)に示すように、透明感のある鮮明な色彩のオブジェを作ることができる。また、(b)に示すように、シート状のフレキシブルな透明蛍光体を作ることができる。更に、(c)に示すように、透明な物体に印刷して発光させることも可能である。

このように、発光色と形状のバリエーションにより、豊かな色彩と造形を併せ持つ発光体の実現が期待される。

#### 5 透明蛍光体の活用ビジョン

これらの透明蛍光体は、LED素子をはじめとする発光デバイスに用いる蛍光体の有力な候補と考えている。赤色の透明蛍光体を近紫外励起方式LED素子の蛍光層として活用すると、蛍光膜が透明になるため、光散乱によるロスがなくなり、より明るい発光が得られる。

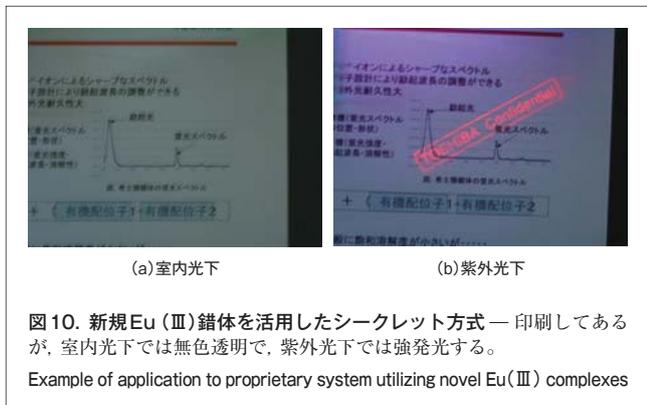
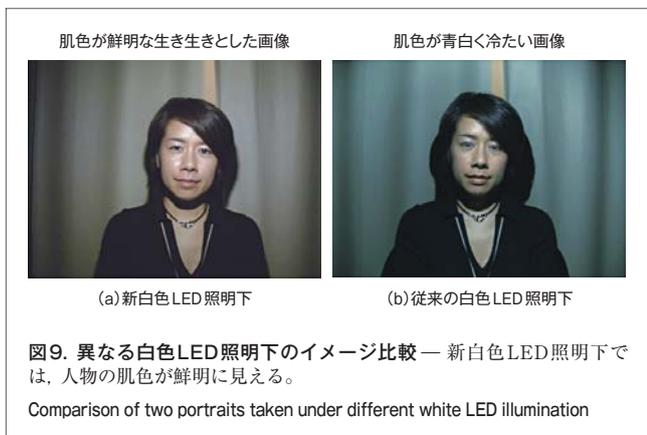
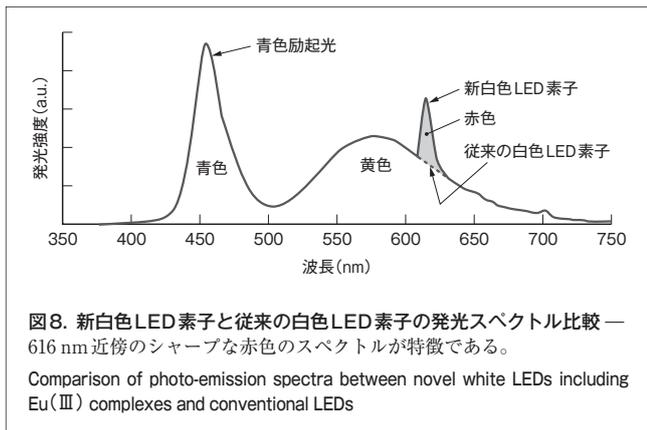
図7に示す新規Eu(III)錯体を活用した赤色発光LED素子を試作し、20 mAで駆動した場合の赤色の光束が870 mlm という優れた特性を実現することができた<sup>(2)</sup>。



更に、蛍光層の第1層目を黄色蛍光体層とし、第2層目をこの技術の透明蛍光体(赤色発光)とする新白色LED素子を試作した。その発光スペクトルを図8に示す。新白色LED素子の発光スペクトルは、従来のものと比較して、616 nm 近傍の視感度が大きい位置にシャープな赤色スペクトルが加わることが特徴である<sup>(7), (8)</sup>。

図9には、2種類の光源で照射した場合の人物の見え方の違いを示した。従来のLED照明下(図9(b))では肌色が青白く冷たいイメージになるのに対し、新白色LED照明下では肌色が鮮明で、人物が生き生きと見えることが判明した(図9(a))。新白色LED素子に見られる効果は、Eu(III)錯体の発光により、赤色領域のスペクトル強度が向上した結果である。

透明蛍光体技術は、照明分野だけでなく、シークレット用



途や装飾品など、多様なアプリケーションへの展開が期待できる。シークレット用途の試作例を図10に示す。

## 6 あとがき

透明蛍光体は、励起光源であるLED素子と組み合わせることで新しい照明空間を実現する、当社のオリジナル技術である。

今後、透明蛍光体を種々の用途に幅広く展開するために、透明性と発光特性を保持しつつ耐久性をいっそう向上させるとともに、より良い地球環境の実現に資するため、照明の省エネ化を更に進めていきたい。

## 文献

- (1) 岩永寛規, ほか. 特許第3811142号「希土類錯体を用いたLED素子及び発光媒体」
- (2) H. Iwanaga, et al. Development of ultraviolet LED devices containing europium (III) complexes in fluorinated layer. *J. Alloys Compd.* **408-412**, 2006, p.921 - 925.
- (3) H. Iwanaga, et al. Solubility in Fluorinated Medium and Thermal Properties of Europium (III) Complexes with Phosphine Oxides. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1B, 2006, p.558 - 562.
- (4) H. Iwanaga, et al. Study of Molecular Structures and Properties of Europium (III) Complexes with Phosphine Oxides by NMR Analysis. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6A, 2005, p.3702 - 3705.
- (5) F. Aiga, et al. Density Functional Theory Investigation of Eu(III) Complexes with  $\beta$ -diketonates and Phosphine Oxides: Model Complexes of Fluorescence Compounds for Ultraviolet LED Devices. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 49, 2005, p.11312 - 11316.
- (6) H. Iwanaga, et al. The Molecular Structures and Properties of Novel Eu (III) Complexes with Asymmetric Bis-phosphine Oxides. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2006-11. (Vol.965, accepted for publication)
- (7) 日経産業新聞 (平成 17 年 8 月 10 日 1 面トップ掲載)「自然光に強い白色 LED—カメラ付き携帯のフラッシュ向け」
- (8) 長谷川靖哉, 柳田祥三. 光る分子の底力. (株)化学同人, 2005, 101p.



岩永 寛規 IWANAGA Hiroki, D. Sc.

研究開発センター 電子デバイスラボラトリー研究主務, 理博。機能性材料及びそれを活用したデバイスの開発に従事。日本化学会, 応用物理学会, 日本色彩学会, 高分子学会会員。Electron Devices Lab.



相賀 史彦 AIGA Fumihiko, D. Sc.

研究開発センター 機能材料ラボラトリー研究主務, 理博。計算科学による材料設計に従事。日本化学会会員。Functional Materials Lab.



天野 昌朗 AMANO Akio

研究開発センター 表示基盤技術ラボラトリー。有機蛍光体発光層の研究・開発に従事。日本化学会, 応用物理学会会員。Electronic Imaging Lab.