

## 新規 Eu(III)錯体の創生

—有機蛍光体の新しい照明デバイス応用を目指して—

株式会社東芝 研究開発センター 岩永寛規・天野昌朗・相賀史彦

### 要旨

現在の白色LED素子は、青色に発光するLEDチップと黄色の蛍光体の組み合わせから構成され、蛍光灯に代わる次世代照明デバイスとして大きな注目を集めている。しかしながら、このような構成の白色LED素子の光は、自然光と比較して赤色領域のスペクトル強度が弱い（擬似白色）、照明に用いた場合、赤色の物体が鮮明に見えないことのみならず、人物の肌色が青白く見えてしまうという問題がある。そこで現在、赤色領域のスペクトル強度の増大が最重要課題であることから赤色蛍光体が大きな注目を集めている。我々は、多種類の赤色蛍光体の中で、ポリマーに溶解して透明な蛍光層を形成できる有機蛍光体に着目した。そして有機蛍光体の中でも、発光スペクトルの色相が蛍光体の濃度や溶解する媒体の性質に依存しない性質を有するEu(III)錯体に着目し、分子構造と物性の相関を深く検討した。その結果、特定の分子構造的特徴を有するEu(III)錯体が、蛍光強度と溶解性がともに優れ、LED素子用赤色蛍光体として相応しいことを見出した。またここで得られた知見を発展させ、耐久性にも優れる全く新しいEu(III)錯体の創生に成功した。

さらに我々は、新規Eu(III)錯体を白色LED素子の赤色蛍光体として用いることにより、赤色領域のスペクトル強度が大きい白色LED素子を実現することができた。この新白色LED素子による照明下で人物の肌色を撮影したところ、従来の白色LED素子の場合と比較して、人物の肌色が生き生きと照らし出されることが実証できた。新白色LED素子は、このような特徴を活かし、直近にはカメラ付き携帯電話用のフラッシュとしての実用化を目指している。また、透明で形状を任意にできるという有機蛍光体の特性を活用することにより照明デザインの自由度を飛躍的に高められることから、将来的には個人の生活シーンに合わせた調光や車内照明への応用など、新しい照明技術の創造に寄与したい。

### 1. はじめに

白色LED素子の構造を図1に示す。白色LED素子は、近紫外光または青色光に発光するLEDチップとその上に形成された蛍光層から構成され、チップの光と蛍光層で波長変換された光が混ざり合い、全体として白色に発光するデバイスである。光の波長変換層である蛍光層は、ポリマーとこれに分散した蛍光体からなる。白色LED素子の主な特性としては、照らされる物体の色を忠実に再現する指標である演色性、明るさの指標である光度(cd)、光束(lm)があるが、これらの特性は蛍光体に大きく依存する。

現在主流の白色LED素子は、青色のLEDチップと黄色蛍光体の組み合わせからなり、光度、光束は大きいものの、赤色領域のスペクトル強度が弱く「擬似白色」と呼ばれ、赤色だけでなく人物の肌色も鮮明に照らし出すことができないという問題がある。この問題を解決し、人物の肌色を生き活きと再現するためには、蛍光強度に優れた赤色蛍光体が必要である。しかしながら、LEDチップ開発の主流である近紫外光または青色光LEDで効率的に励起することができる無機の赤色蛍光体は、その種類は限られているのが現状である。また、微粒子として存在する無機赤色蛍光体を蛍光層に加えると、蛍光層の光散乱が大きくなり、光をLED素子の外に取り出すことができる効率が小さくなる(図2の上部)。このように、無機赤色蛍光体を白色LED素子の蛍光層として用いた場合、光散乱の影響により素子の明るさと赤色スペクトルの相対強度は二律背反の関係となる。

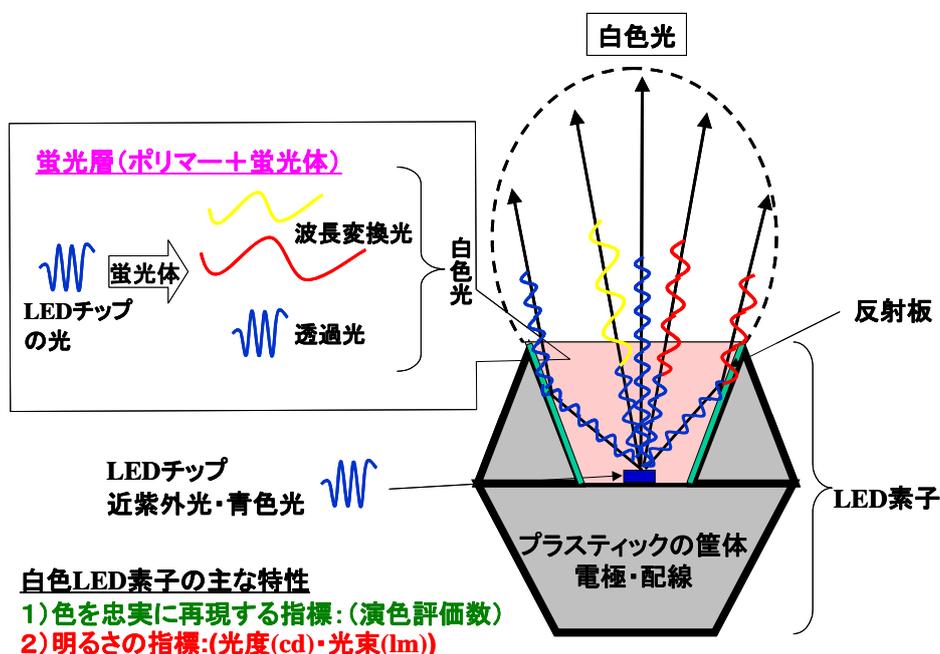


図1. 白色LED素子の構造.

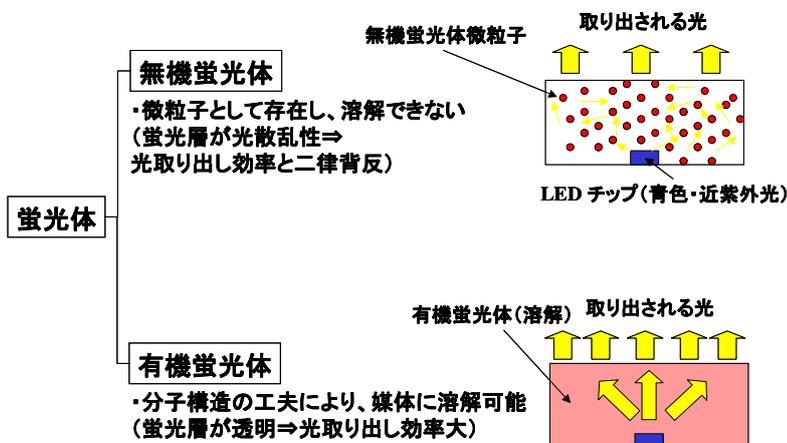
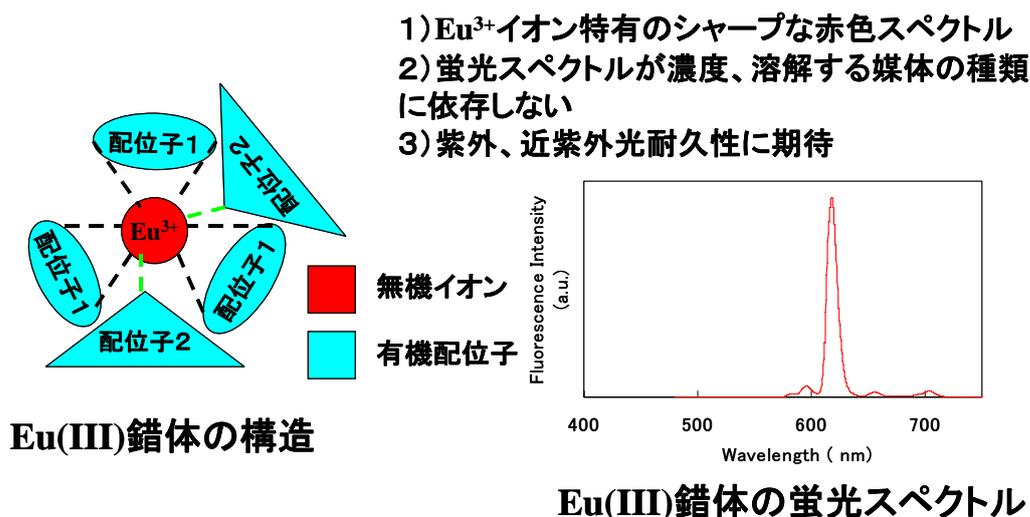


図2. LED素子に用いる蛍光体とその特徴.

一方、有機蛍光体は媒体に溶解することによって光散乱がない透明な蛍光膜を実現することができるため、上記の二律背反性を回避することができる（図2の下部）。我々は、種々の有機蛍光体をLED素子の蛍光層に活用することを試みたが、溶解する蛍光体の濃度やマトリクスとなるポリマーの種類、蛍光体の組み合わせによる分子間相互作用の影響によりスペクトル強度や色相が変化するため、発光色の制御が困難であった。そして次に述べるような理由から、これら問題を回避できる可能性がある物質としてEu(III)錯体に着目した(図3)。



**Eu(III)錯体 = Euイオン + 有機配位子**

図3. Eu(III)錯体の構成と特徴.

Eu(III)錯体は、図3に示すように中心のEuイオンと有機化合物である配位子から構成される。この物質は615 nm 近傍の赤色領域にEuイオン特有のシャープな蛍光スペクトルを有し、かつ蛍光スペクトルの色相は溶解する媒体や蛍光体の濃度に依存しないことが知られている。その一方、励起波長は配位子の分子構造の工夫によって調整できることを分子設計と分子軌道法計算にて見出したことにより、LEDチップの発光中心波長に合わせた励起波長のフィッティングが可能であることが判明した。

しかしながら、一般的にEu(III)錯体のような極性と分子量が大きい有機蛍光体は、飽和溶解度が小さいことが問題であり、この特性の向上が白色LED素子への展開上重要な課題となる。

## 2. 蛍光強度と飽和溶解度に優れる新規Eu(III)錯体の開発

白色LED素子に用いるEu(III)錯体と蛍光層ポリマーには、種々の特性が要求される。Eu(III)錯体が強発光するためには、現在主流のLEDチップの発光中心波長である近紫外または青色光で効率的に励起することができ、かつ蛍光量子収率に優れることが要求される。Eu(III)錯体含有する

蛍光層ポリマーの透明性を保つためには、溶解性に優れかつアモルファス性が大きいことが要求される。さらに、光、熱に対する耐久性に優れることは実用化の上で重要である。一方、蛍光層ポリマーは、近紫外領域の透過率が大きいこと、光、熱に対する耐久性に優れること、防湿性があることが要求される。このような条件を満たすポリマーとして我々は、フッ素系ポリマーを選択した。しかしながら、フッ素系ポリマー中は疎水的な環境であるため、特にEu(III)錯体のような極性が大きい化合物は溶解性が低下するため、溶解性、アモルファス性に優れたEu(III)錯体の開発の重要性がより一層大きくなる。

上記の観点から我々は、Eu(III)錯体においてその分子構造と蛍光強度、飽和溶解度などの物性の相関を深く検討した。その結果、図4に示す従来のEu(III)錯体は、LED素子用途に適しないことが判明した[1]。

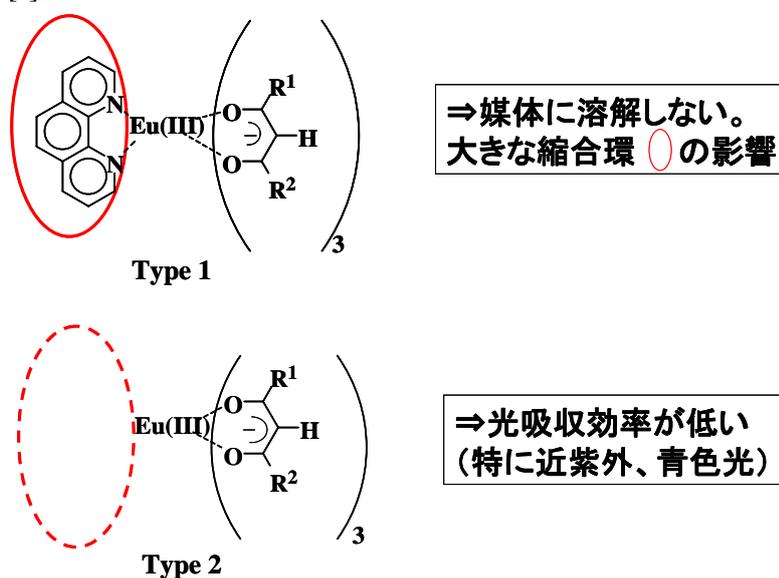


図4. 従来の主なEu(III)錯体の構造と性質。

Type 1のEu(III)錯体は、大きな縮合環である1,10-フェナントロリンの影響で媒体に対する溶解性が極めて小さい。一方、Type 2のEu(III)錯体は、光吸収効率が小さいため十分な蛍光強度を得ることができない。そこで我々は、配位子としてβジケトンとホスフィンオキシドを有するEu(III)錯体に着目し[2]、分子構造と蛍光強度に関する検討を行った[1, 3] (図5)。Type 1のEu(III)錯体は、図5のフッ素系溶媒(フッ素系ポリマーのモデル)に溶解することができない。Type 2のEu(III)錯体 **1** は、近紫外発光LEDチップの発光中心波長である395 nmで励起した場合の蛍光強度は微弱である。ここに2 mol 当量のトリフェニルホスフィンオキシド(TPPO)、またはトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)を添加すると蛍光強度の増大が観測された。一方、Eu(III)錯体 **1** にそれぞれ1 mol 当量ずつのTPPOとTOPOを添加すると、最大の蛍光強度が観測された。上記の3種類の化合物の共存系において、図6に示す3種類のEu(III)錯体が生成することは分光学的にも立証済みである[1, 4, 5]。これらの結果より、一つのEuイオンに異なる2種類のホスフィンオキシドを配

位させることにより、蛍光強度の大幅な向上が実現することが分かった。

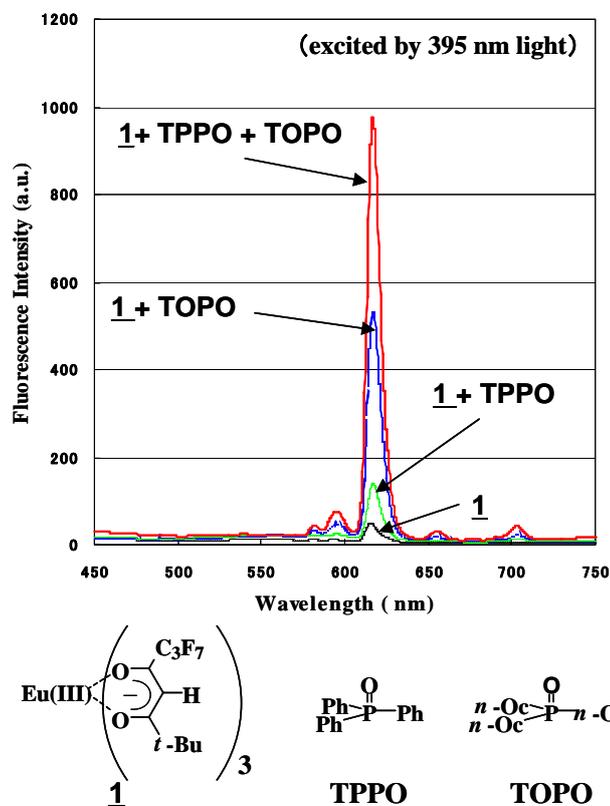


図5. 近紫外光(395 nm)で励起した場合のEu(III)錯体の分子構造と赤色のスペクトル強度の相関.

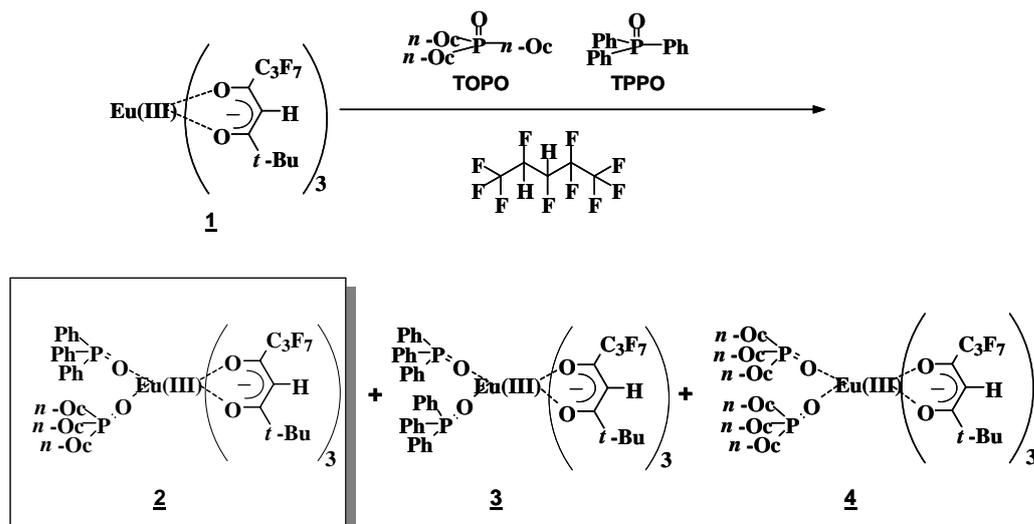
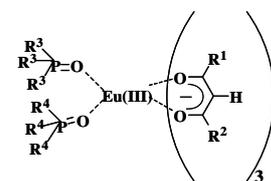


図6. Eu(III)錯体とホスフィンオキシド共存系における配位状況.

次に、 $\beta$ ジケトンとホスフィンオキシドを配位子とするEu(III)錯体の分子構造と飽和溶解度の検討結果を示す[5, 6]。



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	T <sub>m</sub> <sup>*2</sup>	$\Delta H_f$ <sup>*3</sup>	$\Delta S_f$ <sup>*4</sup>	Solubility <sup>*1</sup>	
								hexane	Vertrel XF <sup>*5</sup>
<b>2</b>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<i>t</i> -Bu	Ph and <i>n</i> -Oc		104.1	2.5	0.0066	211	8.6
<b>5</b>	CF <sub>3</sub>		Ph	Ph	168.1	83	0.19	0.0027	<0.001
<b>6</b>	CF <sub>3</sub>	Naphthyl	Ph	Ph	154.0	76.9	0.18	0.013	0.0039
<b>7</b>	CF <sub>3</sub>	Naphthyl	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	79.3	37	0.11	92.1	0.052
<b>8</b>	CF <sub>3</sub>	Naphthyl	<i>n</i> -Oc	<i>n</i> -Oc	80.2	101	0.29	19.7	<0.001
<b>9</b>	CF <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph	138.7	39.9	0.097	0.079	<0.001
<b>10</b>	CF <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	268.3	50.2	0.092	22.4	0.18
<b>11</b>	CF <sub>3</sub>	Naphthyl	Ph and <i>n</i> -Oc		-	-	-	11	0.02

\*1 saturated concentration at room temperature ( $\mu$  mol/g)  
 \*2 melting point ( $^{\circ}$ C)  
 \*3 enthalpy changes (mJ/mg)  
 \*4 entropy changes  
 \*5 fluorinated solvent, purchased from Du Pont Mitsui Fluorochemicals

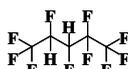


図7. Eu(III)錯体の分子構造と飽和溶解度の相関。

異なる2種類のホスフィンオキシドを有するEu(III)錯体 **2** は、他の錯体との比較においてヘキサン及びフッ素系溶媒に対する飽和溶解度に優れることが分かった。さらに、融解エンタルピー変化量( $\Delta H_f$ )が小さいことから、Eu(III)錯体 **2** は高アモルファス性であることが予想される。これらの知見を元に得られた蛍光強度と溶解性に優れるEu(III)錯体の分子構造的特徴を図8にまとめた[5, 6]。

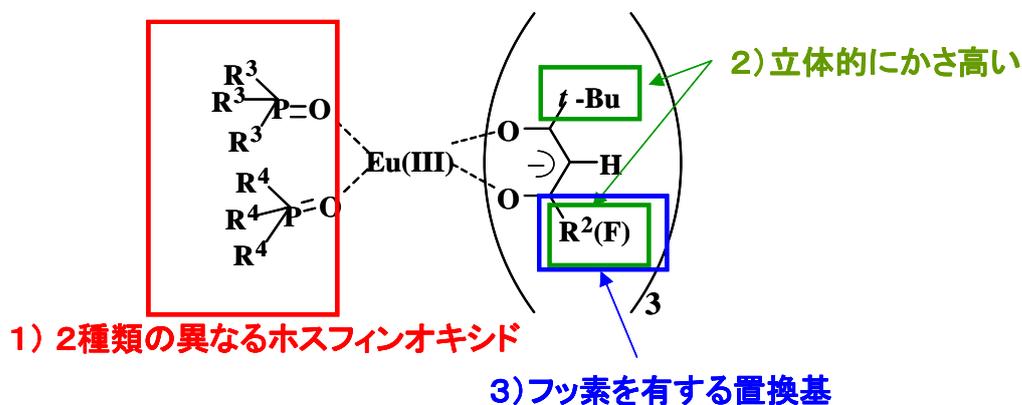


図8. LED素子用途に最適なEu(III)錯体の分子構造的特徴。

### 3. 新規Eu(III)錯体を用いた新白色LED素子とその特徴

図9に、新規Eu(III)錯体をポリマーに溶解して作成した透明赤色蛍光ポリマーを示す。透明性に優れ、かつシート状、ブロック状等、任意の形状の透明蛍光物体を作成することが可能である[6]。ポリマーに高濃度(20 wt%)溶解して透明性を保持することができるEu(III)錯体の開発の成功により実現できた結果である。これらのポリマーは、白色LED素子の蛍光層に用いる他、新しい照明空間の実現に寄与するものである。

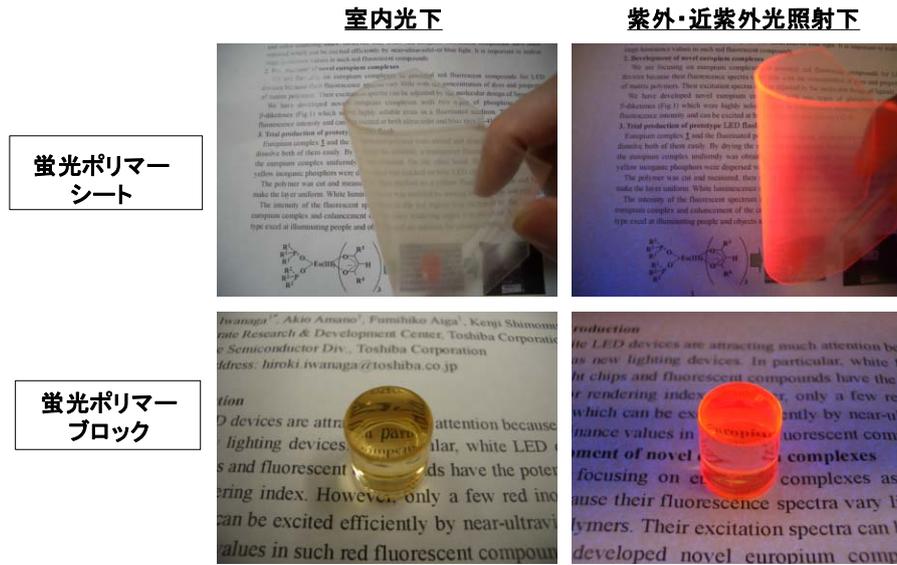


図9. 新規Eu(III)錯体をポリマーに溶解して作成した透明蛍光物体。

透明赤色蛍光ポリマーを近紫外LEDチップ上に蛍光層として成膜することにより、赤色発光LED素子を実現した(図10)。LEDチップに20 mAの電流を流すと、850 mlm という大きな光束が得られた。これは、蛍光層の透明性により光取り出し効率が向上した結果である[4]。

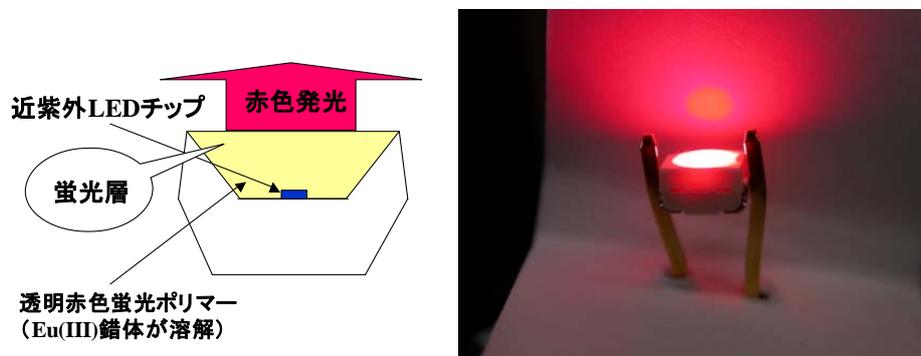


図10. 近紫外励起赤色LED素子の構造とその特徴。

さらに我々は、蛍光層の第1層目を黄色蛍光体層とし第2層目を透明赤色発光層とする図1 1に示す新白色LED素子を実現した[4,6-8]。新白色LED素子の発光スペクトルを図1 2に示す。飽和溶解度、アモルファス性に優れる、異なる2種類のホスフィンオキシドを有する新規Eu(III)錯体を用いた新白色LED素子の発光スペクトルは、従来の白色LED素子と比較して615 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り赤色領域のスペクトル強度が大きい。擬似白色LED素子と、新白色LED素子で人物を照射した場合の見え方の違いを図1 3に示した[8,9]。

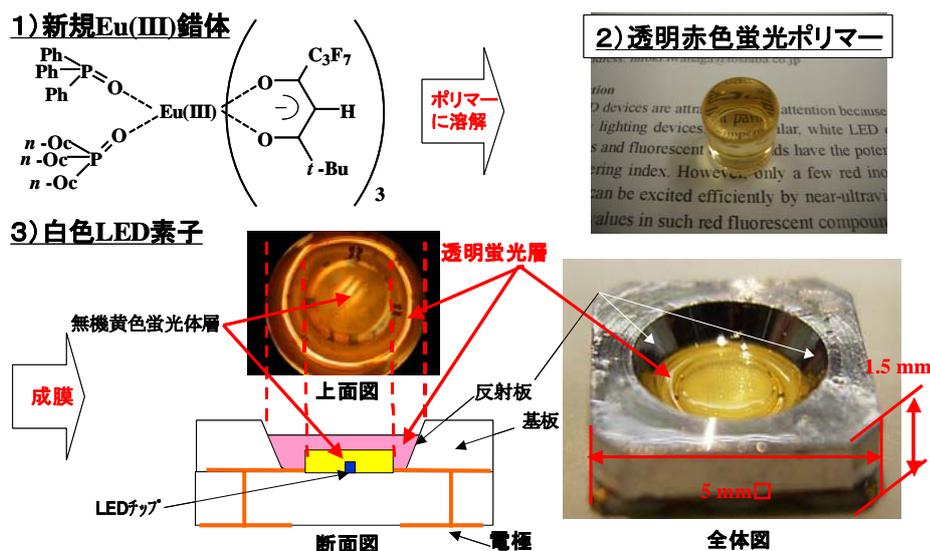


図1 1. 透明赤色蛍光層を有する新白色LED素子の構造。

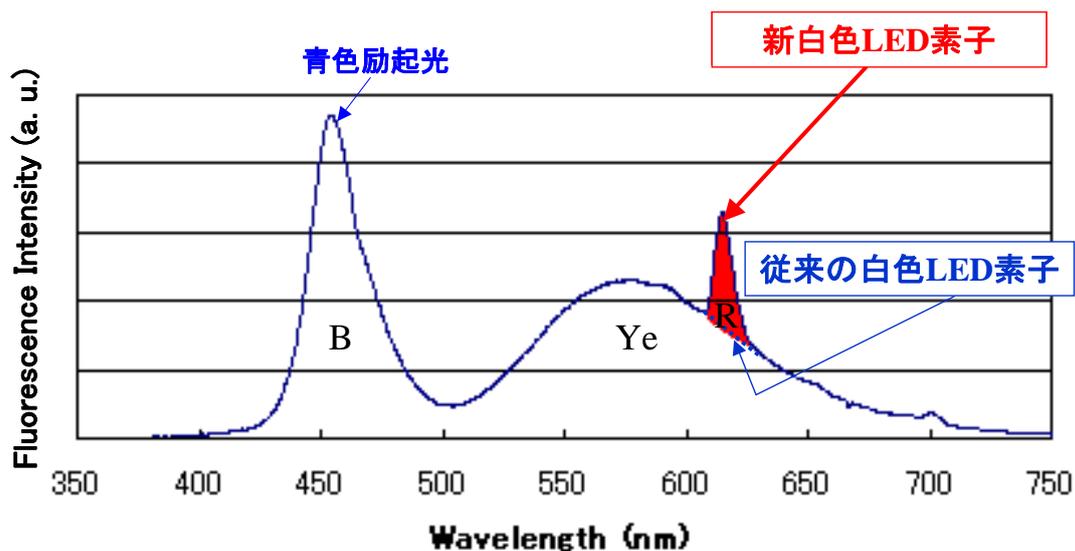


図1 2. 新白色LED素子と従来の白色LED素子の発光スペクトルの比較。

肌色が鮮明な生き活きとした画像

全体が青白い画像



(A) 新規Eu(III)錯体を用いた  
新白色LED素子

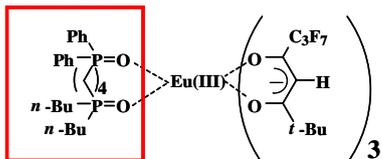
(B) 従来の白色LED素子  
(擬似白色)

図13. 従来の白色LED素子と新白色LED素子照明下で人物を撮影した場合のイメージの違い。

従来のLED素子照明下(図13 (B))においては、全体として冷たいイメージになり、特に人物の肌の色が不健康に見える。これに対し、新白色LED照明下においては、肌色の撮像性能が向上し、人物を生き活きと照らし出すことができることが判明した(図13 (A))。

有機蛍光体の耐久性が向上するに従い、その市場価値は急速に向上するものと思われる。我々は、図14に示すような、さらなる耐久性の向上を目指した新規Eu(III)錯体を開発した。これらのEu(III)錯体は、耐久性のみならず、蛍光強度の面でも前述の異なる2種類のホスフィンオキシドを有するEu(III)錯体を凌ぐ結果が得られた(蛍光強度は約1.6倍)。

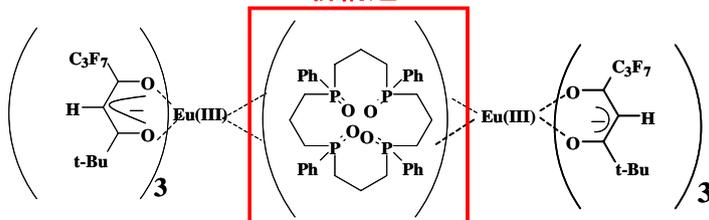
新構造



非対称構造ジホスフィンジオキシド  
配位子を有するEu(III)錯体

- ・キレート効果
- ・配位子場非対称効果

新構造



ヘテロクラウン型配位子を有する  
Eu(III)錯体

- ・キレート効果
- ・遮蔽効果

図14. 明るさと耐久性を兼ね備える新規Eu(III)錯体の分子構造。

#### 4. 新規Eu(III)錯体を活用した新白色LED素子の市場性

今回開発した新白色LED素子は、携帯電話のフラッシュ光源として応用・実用化を目指している。現在LEDフラッシュは明るさ重視で開発が進められているが、人物を撮影する機会が多いカメラ付き携帯電話は、人物を生き活きと撮影できるLEDフラッシュや動画対応の点灯照明に低消費電力化を含め期待するところが大きい。人物の肌色や赤色の撮像性能を向上させる本技術の新白色LED素子は、2008年度の世界需要予測が2004年度の倍を上回る3.1億台（2006年度版電子機器年鑑より：2005年10月12日中日社発行）と見込まれ、約6兆4千億円市場の形成が予測されているカメラ付き携帯電話市場の開拓の原動力になる（図15）。さらには、有機EL素子、色素レーザーは勿論、セキュリティーインクのような電子デバイス以外の分野においても今後の発展が期待される。

現在、一般照明分野、携帯用フラッシュ・点灯、車載用インテリア、LCD用バックライト、インテリア表示灯、非常灯標識、植物育成用照明等、これまで電球、冷陰極管、蛍光灯が用いられていた分野がLEDにとって代わられつつあり、世界の白色LED市場は急速に拡大中であり、2010年には約3500億円に達すると予測されている（2006年、富士キメラ総研予測）。本技術は、当面の目標であるカメラ付き携帯電話に採用されれば、携帯市場は爆発的に拡大していくと予測され、今後の多様な文化生活と高度ユビキタスネット社会の発展を支える基盤技術の一つとして大きな期待を担っている。

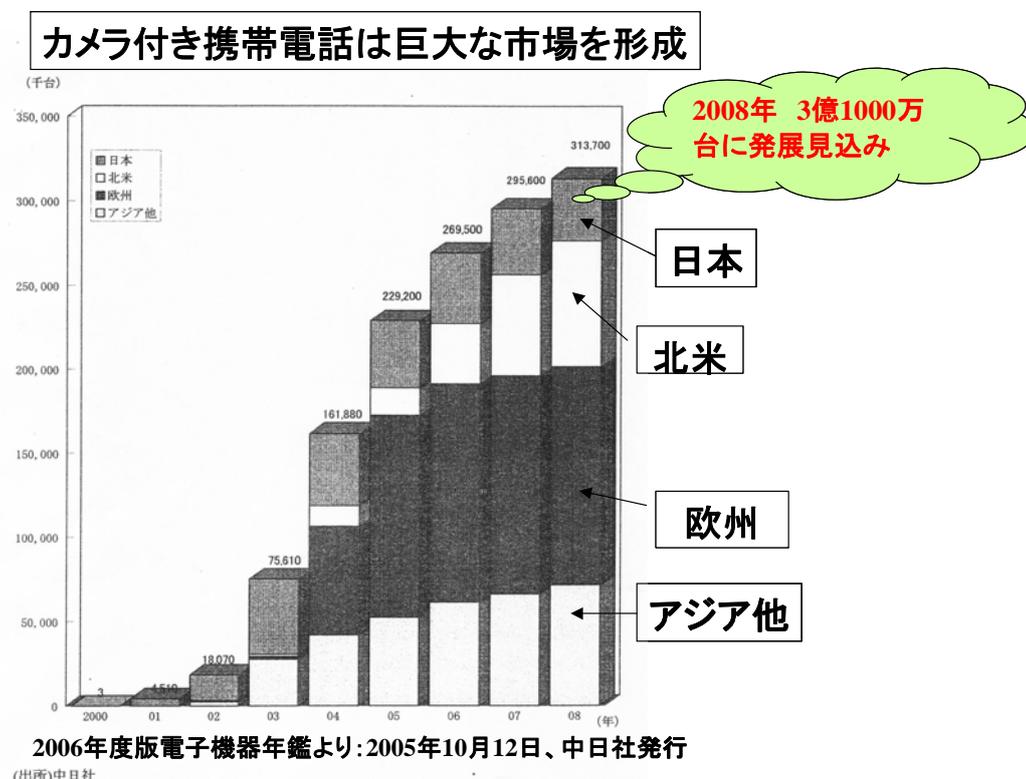


図15. 新規Eu(III)錯体を用いた新白色LED素子のカメラ付き携帯電話用フラッシュ市場への展開。

Eu(III)錯体で得られた分子構造と物性に関する知見は、他の有機蛍光体にも応用することができ、種々の発光を持つ透明な蛍光膜の実現に寄与するものである。透明な蛍光膜は、次世代照明装置の実現上重要な役割を果たすと推測される。

## 5. 有機蛍光体技術で創造する近未来の照明空間

透明性とデザイン自由度を兼ね備えた有機蛍光体技術を活用することにより、蛍光管の形状に捕われない新しい照明空間の実現が可能となろう。例えば、近未来のリビングルームでは、天井には透明な蛍光体薄膜が張り巡らされ、リビング全体は夕焼け色から昼日光まで、生活シーンに合わせた調光ができる。さらに、リビングの場所に応じて光の色合いを変化させ、例えば夕焼け色から昼日光までのグラデーションを構築する。果物はより美味しそうに、鑑賞用植物はより色鮮やかに照らし出され、外からの光との調和の中で個々人の生活シーンに合わせたパーソナルな照明空間が実現されるなど、光が奏でる安らぎの空間が得られる日も近い。

さらに、乗用車の高付加価値化に伴う、新しい車内照明空間への展開が期待できる。例えば窓ガラスに透明な蛍光膜を形成すると、任意の場所を柔らかい光で満たし、外の風景と調和するような照明空間が実現する。また、計器類を光らせることにより、人にやさしい運転環境が構築できる。光は人間の心理状態にも大きな影響を及ぼすため、調光により人を落ち着かせ、眠気を防止に役立てるなど、新材料で展開できる開発の夢は大きく広がっていく。

## 7. まとめ

我々は、蛍光強度、溶解性、耐久性に優れる有機赤色蛍光体である新規Eu(III)錯体を開発した。これをLED素子の蛍光層に用いることにより、赤色領域のスペクトル強度が大きく、人間の自然な肌色を再現する新白色LED素子を実現した。新白色LED素子は、今後も巨大な市場が期待されるカメラ付き携帯電話用フラッシュとしての実用化を目指す。将来的には、有機蛍光体の透明かつ形状任意という性質を活用し、蛍光管の形状の制約を受けない新しい照明文化の創生に寄与したい。

## 8. 終わりに (将来展望)

21世紀は光の時代と言われる。それは、光通信など情報通信面で人間の生活の利便性を追求する分野のみならず、照明のように、人間に直接的に働きかける意味においてより重要になる。光は人の心理にも大きな影響力を持つ。くつろぎたい時、目をさまして仕事に打ち込みたい時、しずかに音楽を聴きたい時など、あらゆる生活シーンに合致した照明空間を作ることができれば、我々の生活は一変するであろう。このような世界を実現する一端を担うべく、我々は透明でデザイン自由度が大きい有機蛍光体に着目し、開発を進めている。光空間を自在に創造する時代は、

すぐそこまで来ている。

### 参考文献

- [1] H.Iwanaga, et al. *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 921 (2006).
- [2] Y. Hasegawa, et al. *Chem. Lett.* 35 (1999).
- [3] F.Aiga, et al. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11312 (2005).
- [4] H.Iwanaga, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3702 (2005).
- [5] 岩永寛規・他「LED素子に用いるEu(III) 錯体の配位子設計」信学技報 IEICE Technical Report EID2005-91 OME2005-115, p15.
- [6] H.Iwanaga, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 558 (2006).
- [7] H.Iwanaga, et al. International Conference on Organic Materials Technology, p304 (2005).
- [8] 東芝レビュー 3月号「自然な肌色を再現する新白色LED照明」技術成果の総覧、36.
- [9] 日経産業新聞 1面トップ記事「自然光に近い白色LED」株式会社 東芝一カメラ付き携帯フラッシュ向け-(2005/08/10)

### 主要特許出願

- 1) 特開2005-15564 「希土類錯体を用いたLED素子及び発光媒体」  
外国出願：10873282（米国）、2004-0046895（韓国）、041055034.7（中国）、  
04253787.8（EPO：ドイツ連邦共和国、イギリス、フランス）
- 2) 特開2005-44930 「LED素子の発光層形成用インク及びLED素子」
- 3) 特開2005-223276 「LED照明装置」  
外国出願：11052223（米国）
- 4) 特開2005-243801 「LED素子」  
外国出願：1105223（米国）

他 8 件出願済み

以上