

溶媒中熱処理による Eu 錯体の光劣化特性の改善

Improved degradation characteristics of Eu-complex by thermal treatment
in organic solvent

秋山真之介*, 福田武司*, 本多善太郎*, 鎌田憲彦*

Shinnosuke AKIYAMA*, Takeshi FUKUDA*, Zentaro HONDA*, Norihiko KAMATA*

From viewpoints of the energy-saving and the long term stability, white light-emitting diodes (LEDs) have been demanded. Recently, Eu-complexes are examined to improve the color rendering index of white LEDs. Since Eu-complex generates the bright red emission by the ultraviolet (UV) light irradiation, the color rendering index of white LEDs can be improved by mixing several kinds of phosphors. However, one of the most important problems of Eu-complex is the change of molecular structure by the UV light irradiation. Therefore, the photoluminescence (PL) intensity is reduced by irradiating the UV light. In this paper we successfully improved the optical degradation characteristics of Eu-complex by the thermal treatment in the organic solvent. In addition, the PL quantum yield was also increased compared to the normal Eu-complex. These results indicate the long term stability will be improved in a near future by optimizing the annealing condition and encapsulating an inorganic layer around Eu-complex.

Keywords: Eu-complex, Thermal treatment, Long term stability, White light-emitting diode, Luminescent material

1. 序論

近年、省エネかつ長寿命といった特性を有する光源として白色 LED (Light-Emitting Diode) に注目が集まっている。特に一般照明分野では白色 LED が急速に普及しており、液晶のバックライトや懐中電灯、屋外の防犯灯などに利用範囲が広がっている。白色 LED は、青色 LED チップと黄色蛍光体を組み合わせ、LED チップの青色光と蛍光体からの黄色い光を混合させることで擬似的に白色を得る方法が主流となっている。

この補色の組み合わせで得られた白色光は擬似白色であるため、平均演色評価数が低く、高

い演色性が必要な一般照明用途では更なる改善が求められている。一般的に、白色 LED で照らされた物体の色と自然光下で見た色が近いもののほど演色性の高い光源である。この問題を解決するために、紫外 LED チップと R(赤)、G(緑)、B(青)発光蛍光体を組み合わせる方式が検討されている。現状ではコスト面の課題があるが、日常空間において最適な白色光を得られる次世代の白色 LED であり、多くの研究機関で開発が進められている。

本研究で用いた Eu 錯体は、希土類錯体の一種であり紫外光励起により赤色に発光する。Eu 錯体の例として $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}:[\text{tris}(2\text{-thenoyltrifluoroacetato})(1,10\text{-phenanthroline})\text{europium(III)}]$ や $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2:[\text{tris}(\text{hexafluoroacetylacetonato})\text{-europium(III)}]1,2\text{-phenylenebis}(\text{diphenylphosphine oxide})]$ がある。これらの Eu 錯体は発光部位である Eu^{3+} イオンとこれに配位結合している有機配位子から構成される。 Eu^{3+} イオン単独では

*埼玉大学 工学部 機能材料工学科

Department of Functional Materials Science, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570, Japan

(原稿受付日: 平成 23 年 4 月 19 日)

光吸収が少ないために目視確認できるレベルの発光が観測されない。しかし、有機配位子を Eu^{3+} イオンの周囲に配位させることで、紫外波長域の吸収係数が飛躍的に増加する。さらに有機配位子には紫外光照射時の振動励起失活過程を抑制する働きがあり、有機配位子から Eu^{3+} イオンへのエネルギー移動効率が向上する。そのため、Eu 錯体は紫外光の照射で効率良く赤色発光を示す[1]。Eu 錯体はこのように優れた発光特性を有することから、白色 LED 用蛍光体としてだけではなく、バイオセンサーや太陽電池用波長変換フィルム[2]など広い分野での応用が期待されている。

しかし、実用化が期待される中で重要な問題となっているのが紫外光照射時下における長期信頼性である。例えば、大気中で Eu 錯体に紫外光を連続照射すると、有機配位子の光吸収が減少すると共に Eu^{3+} イオンへのエネルギー移動効率が減少する。そのため、Eu 錯体を長期間使用していくと PL 量子効率が低下するという問題がある。一方、真空中で同様に紫外光を Eu 錯体に照射しても、PL 量子効率は減少しない[3]。以上のことから、Eu 錯体の光劣化の主な原因としては大気中に存在する水分や酸素が関与していることが考えられている。そこで、Eu 錯体の周囲をシリカガラスなどの無機物質で被覆し、大気中に存在する水分や酸素との反応を防ぎ、紫外光照射による光劣化を抑制しようとする研究が行われている。

私たちの研究室では、低温合成が可能なゾル-ゲルプロセスを用いて Eu 錯体周囲をシリカガラスで被覆した有機-無機ハイブリッド蛍光体の光劣化特性を報告してきた[4]。また、薄膜型のゾル-ゲルガラス中へ Eu 錯体を添加する手法も報告してきた[5,6]。

本研究では、ゾル-ゲルプロセスを用いずに、溶媒中熱処理を行うことで通常の Eu 錯体の長期信頼性を改善させることを目的として研究を行った。本論文では、温度を変化させて溶媒中

熱処理を行った $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ の形状や発光特性、紫外光照射時の光劣化特性を評価した結果を報告する。

2. 実験方法

今回行った実験の手順を Fig. 1 に示す。はじめに、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ を *N,N*-Dimethylformamide (DMF) に溶解させ、テフロン容器中で 1 分間攪拌した。その後、スライドガラス上に得られた溶液を滴下し、電気炉中で 3 時間の熱処理を施した。今回の実験では、作製した試料の熱処理温度依存性を評価するために、熱処理温度を 100、120、140、160、180、200°C と変化させた。

試料の PL 量子効率 は 375nm の紫外 LED と積分球を組み合わせた PL 量子効率測定装置 (Systems Engineering Inc. 製の QEMS-2000) で測定した。また、光劣化特性は蛍光分光光度計 (Horiba Jovin Yvon 製 FluoroMax-3) を用いて、375nm、5mW/cm² の紫外光照射時の波長 612nm における相対 PL 強度の経時変化で評価した。PL/PLE (PL Excitation) スペクトルも同様に蛍光分光光度計で測定した。作製した試料の形状評価には走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を使用した。

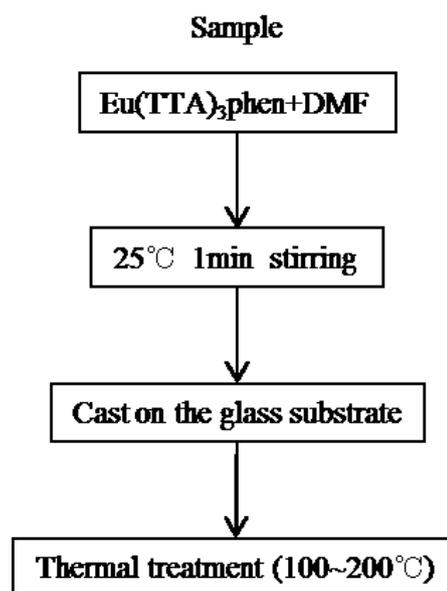
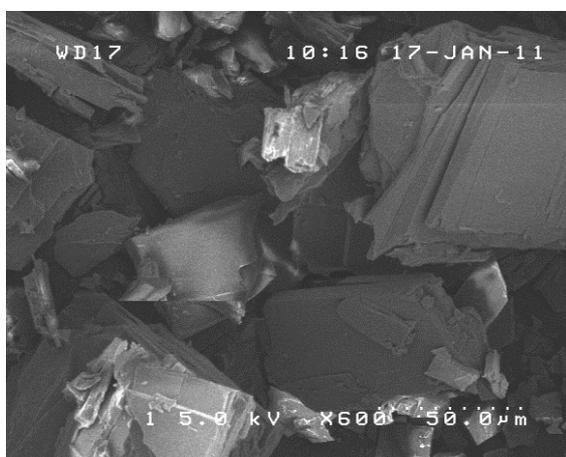


Fig. 1 試料作製手順の概略図

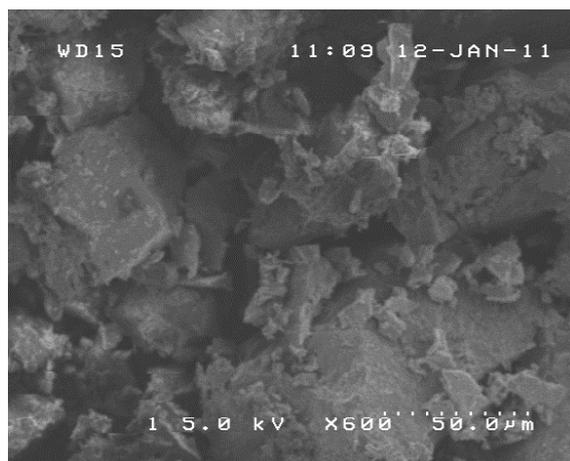
3. 実験結果

3-1. SEM 画像

Fig. 2(a)と(b)にそれぞれ DMF に溶解させた $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ を熱処理を施した試料と施さなかった試料の SEM 画像を示す。形状については熱処理温度の違いによる差異がほとんど確認できなかった。また、熱処理を施した試料と施さなかった試料を比較すると、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ がところどころ分散した状態で細かく残存していることが確認できた。これは、DMF に溶解し分散した $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ が熱処理過程を経て、再結晶化したものと推測される。



(a) $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}+\text{DMF}$
(without thermal treatment)



(b) $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}+\text{DMF}$
(thermal treatment)

Fig. 2 (a)DMF 中に希釈した $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ を熱処理した試料と(b)熱処理をしていない試料の SEM 像

3-2. PL/PLE スペクトル

Fig. 3 に作製した試料の PL/PLE スペクトルを示す。比較のために通常の Eu 錯体を測定した結果も合わせて記載した。PL スペクトル測定時の励起波長は 375nm、PLE スペクトル測定時のモニタ波長を 612nm とした。

Fig.3 から分かるように PL スペクトルはすべての試料において、612nm 付近に鋭い発光のピークが観測された。 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ の発光波長は Eu^{3+} イオンの ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の遷移で決まることが知られている。そのため、DMF に溶解させても、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 特有の鋭い発光ピークは保持される。これに対して、PLE スペクトルには熱処理温度で変化が見られた。通常の Eu 錯体と比べると、DMF 中で熱処理を行った場合には 350nm の PLE スペクトルが低下する傾向がみられた。これは Eu 錯体の有機配位子に起因するものであるが、熱処理温度が高くなるほどこの波長帯の PL 強度低下が抑えられた。また、DMF 中で熱処理を行うと PLE スペクトルが短波長側にシフトする傾向も見られた。一般的に、Eu 錯体は凝集することで PLE を長波長側にまで保持させていることから、PLE の短波長側へのシフトは凝集した Eu 錯体が分散したためであると考えられる。

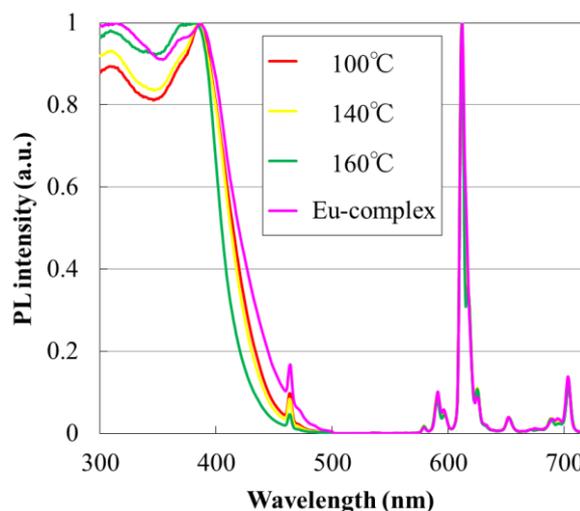


Fig. 3 DMF 中で熱処理を行った $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ の PL/PLE スペクトル

3-3. 光劣化特性

Fig. 4 に未処理の $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ と、DMF に溶解させて 140°C で熱処理した試料の光劣化特性を示す。初期の相対 PL 強度は 375nm で励起した PL 量子効率とした。紫外光照射時、未処理の $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ は 90 分後の相対 PL 強度が 27% となったが、溶媒中熱処理を施した試料は相対 PL 強度が 64% となり、約 40% 向上した。

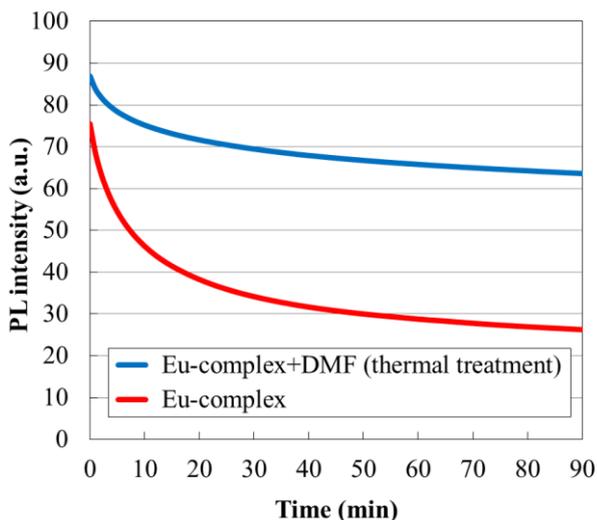


Fig. 4 DMF 中で熱処理を行った $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ へ紫外光連続照射時の相対 PL 強度の経時変化

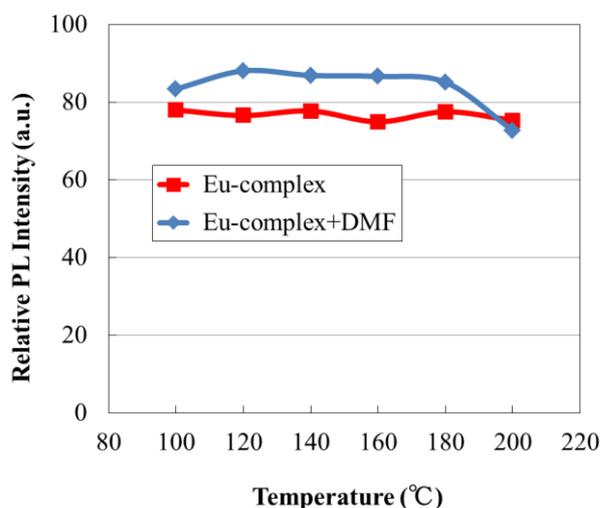
3-4. PL 量子効率

Fig. 5(a) と (b) にそれぞれ熱処理温度を変化させて作製した試料の PL 量子効率、 375nm 、 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外光照射 (90 分後) の波長 612nm における相対 PL 強度を示す。

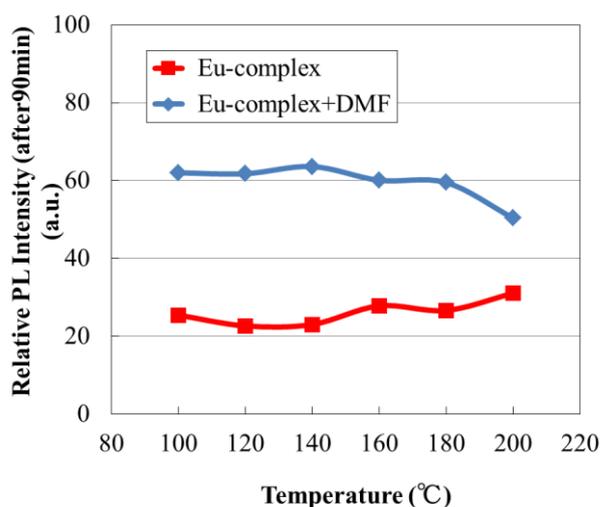
通常の $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ を電気炉で熱処理した試料に比べて、DMF に溶解させた $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ を熱処理した試料は初期の PL 量子効率が 5~10% 高い数値を示した。また、熱処理温度が 200°C の場合、PL 量子効率が急激に低下した。このとき、試料の周囲が黒くなった。 $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ は熱処理温度が 200°C を超えると炭化することを実験的に確認している。以上のことより、凝集することで安定していた $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ が、DMF 中に分散したことで熱エネルギーの影響を受けやすくなり、有機配位

子の炭化が進行したと推測される。そのため、光エネルギー伝達のロスとなり、結果的に PL 量子効率が低下したと考えられる。

紫外光の連続照射 90 分後の相対 PL 強度を比較すると、DMF 中の熱処理によって大きな差が見られた。通常の $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ では 90 分後の相対 PL 強度が約 50% 低下したが、DMF に溶解させた $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ を熱処理した試料は約 25% の低下となった。つまり、DMF に溶解させ熱処理を行うことで長期信頼性の向上に成功した。



(a) 紫外光照射 0min



(b) 紫外光照射 90min

Fig. 5 温度を変化させて溶媒中で熱処理を行った $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{phen}$ の (a) 初期 PL 量子効率と (b) 90 分後の相対 PL 強度の関係

4. 結論

本稿で示した溶媒中熱処理を用いることで、Eu 錯体の PL 量子効率を改善することに成功した。また、紫外光照射時の光劣化特性を改善したことで Eu 錯体の長期信頼性向上につながった。この結果をもとに溶媒中における Eu 錯体の挙動を解明し、ゾル-ゲルガラス封止を適用することで、今後さらなる光劣化抑制が期待される。

参考文献

- [1] Binnemans, K., Lanthanide-based luminescent hybrid materials, Chem. Rev., Vol.109, pp.4287-4290, 2009
- [2] Fukuda, T., Kato, S., Kin, E., Okaniwa, K., Morikawa, H., Honda, Z., Kamata, N., Wavelength conversion film with glass coated Eu chelate for enhanced silicon-photovoltaic cell performance, Opt. Mater., Vol.32, pp.22-25, 2009.
- [3] 金 永模, 福田 武司, 鎌田 憲彦, 小原 秀彦, 横尾 敏明, 木島 直人, ゾルゲルガラスで封止した白色LED用赤色蛍光体の信頼性向上, 照明学会誌, Vol.92, pp.472-477, 2008
- [4] Kin, E., Fukuda, T., Yamauchi, S., Honda, Z., Ohara, H., Yokoo, T., Kijima, N., Kamata, N., Thermal Stability of Europium(III) Chelate Encapsulated by Sol-Gel Glass, J. Alloys Compd., Vol.480, pp.908-911, 2009
- [5] 山内 修平, 福田 武司, 本多 善太郎, 木島 直人, 鎌田 憲彦, ゾル-ゲルガラスで封止した Eu 錯体含有蛍光薄膜の信頼性向上, 照明学会誌, Vol.93, pp.790-793, 2009
- [6] Fukuda, T., Yamauchi, S., Honda, Z., Kijima, N., Kamata N., Improved Stability of Organic-Inorganic Composite Emitting Film with Sol-Gel Encapsulated Eu-Complex, Opt. Mater., Vol.32, pp.207-211, 2009