

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6048643号
(P6048643)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int. Cl. F I
C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/06 660
C07F 5/00 (2006.01) C07F 5/00 CSPD
C07C 49/167 (2006.01) C07C 49/167

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-174135 (P2012-174135)	(73) 特許権者	504155293 国立大学法人島根大学 島根県松江市西川津町1060
(22) 出願日	平成24年8月6日(2012.8.6)	(74) 代理人	100116861 弁理士 田邊 義博
(65) 公開番号	特開2014-31348 (P2014-31348A)	(72) 発明者	西山 桂 島根県松江市西川津町1060 国立大学 法人島根大学内
(43) 公開日	平成26年2月20日(2014.2.20)	(72) 発明者	原田 聖 島根県松江市西川津町1060 国立大学 法人島根大学内
審査請求日	平成27年7月24日(2015.7.24)	(72) 発明者	渡部 康弘 島根県松江市西川津町1060 国立大学 法人島根大学内

最終頁に続く

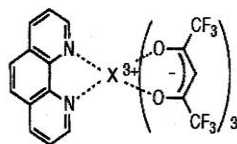
(54) 【発明の名称】 発光材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p - クロロフェノール、p - クレゾール、または、p - ニトロフェノールと、アルキル基を有する硫酸エステル型陰イオン界面活性剤と、無極性有機溶媒と、により自己組織化してファイバー束構造を形成したオルガノゲルに、下式で表される、希土類元素Xにphenとhfaとを1 : 3の割合で配位させた希土類発光錯体を保持させたことを特徴とする発光材料。

【数1】

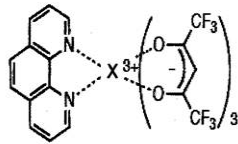


【請求項2】

p - クロロフェノール、p - クレゾール、または、p - ニトロフェノールと、アルキル基を有する硫酸エステル型陰イオン界面活性剤と、無極性有機溶媒と、により自己組織化してファイバー束構造を形成したオルガノゲルに、
 希土類元素Xを複数種用いた下式の希土類発光錯体を保持させ、
 それぞれの単色発光に基づくカラーチューニングを可能としたことを特徴とする発光材

料。

【数 1】



10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料に関し、特に、色純度が高くシャープな単色光を得られる、カラーチューニングも可能な新規発光物質に関する。

【背景技術】

【0002】

有機物を配位させた希土類錯体は近年発光物質として非常に多く研究されている。これは、発光材料の開発が大きな市場を持つとともに、高性能発光材料に対する期待が大きい

20

ことに由来する。

【0003】

この発光強度を高めるためには、錯体を高濃度で媒体中に分散させることが必要であり、かつ、配位させた有機物が、希土類を励起するための紫外線などの光エネルギーを効率よく集める、いわゆる集光アンテナとして働く必要がある。

【0004】

このような観点から、従来は、分散媒体として使用する溶媒と希土類発光体との化学的親和性を最適化させて溶解度を高める観点からの研究と、紫外線を集光する効率を高める観点からの研究が進められてきている。特に、分散媒体としては、有機極性溶媒やシリカガラスなどが主として使用されている。

30

【0005】

しかしながら、従来の技術では以下の問題点があった。

まず、有機極性溶媒を用いる場合は、溶解度が小さいことに加えて、錯体との相互作用が非常に強く、溶媒そのものが錯体の物性に影響を与えてしまい発光挙動が分子設計時の予測とは大きく異なってしまうといった問題点があった。すなわち、発光設計が困難であるという問題点があった。

【0006】

またシリカガラスを用いる場合、ケイ素原料からガラスを生成させる際に強酸や強塩基を用いて加水分解等を促進させるので、これらの強酸・強塩基が有機 - 希土類発光体を破壊してしまうという問題点があった。加えてシリカガラスの場合は、いったん成型すると

40

再加工が困難という問題点を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-80535号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Lidia Armelao, et al., 'Photophysical properties and tunable color changes of silica single layers doped with lanthanide(III) complexes' Chem. Commun., 2007, 2911-2913

50

【非特許文献2】Y.Hasegawa et al., 'Luminescent Polymer Containing the Eu(III) Complex Having Fast Radiation Rate and High Emission Quantum Efficiency' J.Phys.Chem.A 2003, 107, 1697-1702

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

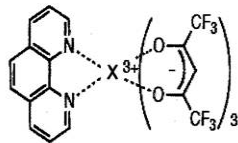
本発明は上記に鑑みてなされたものであって、高発光効率を実現できる新規発光材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に記載の発光材料は、p-クロロフェノール、p-クレゾール、または、p-ニトロフェノールと、アルキル基を有する硫酸エステル型陰イオン界面活性剤と、無極性有機溶媒と、により自己組織化してファイバー束構造を形成したオルガノゲルに、下式で表される、希土類元素Xにphenとhfaとを1:3の割合で配位させた希土類発光錯体を保持させたことを特徴とする発光材料である。

【数1】

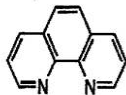


【0011】

希土類元素Xは、特に限定されず、得たい発光色を適宜選定でき、CeやDyであれば青色、Tbは緑色、Euは橙色、Smは赤色、となる。

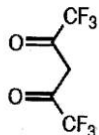
なお、phenとは、1,10-phenanthroline (フェナントロリン)の略称であり、構造式は次式で表される。

【数2】



また、hfaとは、1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dioneの略称であり、hexafluoroacetylacetonate (ヘキサフルオロアセチルアセトン)とも称され、構造式は次式で表される。

【数3】



【0012】

ファイバー束構造を有するオルガノゲルに対し上記錯体は高濃度に保持され、発光強度が高まる。なお、保持ないし担持させるに際しては、無極性有機溶媒は、例えばm-キシレンを挙げることができる。このとき、上記錯体が無極性溶媒自体に難溶である場合であっても、ファイバー束構造を有するオルガノゲルの分散媒である場合には、上記錯体が良好に溶解し、この意味においてファイバー束構造を有するオルガノゲルは分散媒の選択肢を広げることができる。

界面活性剤としては、スルホコはく酸ビス(2-エチルヘキシル)ナトリウムを挙げることができる。

【0013】

請求項2に記載の発光材料は、p-クロロフェノール、p-クレゾール、または、p-

10

20

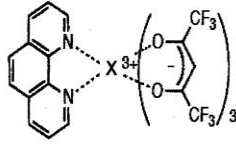
30

40

50

ニトロフェノールと、アルキル基を有する硫酸エステル型陰イオン界面活性剤と、無極性有機溶媒と、により自己組織化してファイバー束構造を形成したオルガノゲルに、希土類元素 X を複数種用いた下式の希土類発光錯体を保持させ、それぞれの単色発光に基づくカラーチューニングを可能としたことを特徴とする発光材料である。

【数 1】



10

【0014】

ファイバー束構造を有するオルガノゲルに対し上記錯体は高濃度に保持され、発光強度が高まる。特に、オルガノゲルの分散媒が無極性溶媒であるので、配位状態が崩れにくく希土類錯体が他種の希土類錯体と相互作用せず独立して励起され単色光がそのまま維持される結果、色味の設計が容易となる。

【発明の効果】

【0015】

本発明（請求項 1）によれば、高発光効率を実現できる新規発光材料を提供することができる。また、本発明（請求項 2）によれば、所望の色で発光する新規発光材料を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】 $Tb(hfa)_3(phen)$ と $Eu(hfa)_3(phen)$ の吸収スペクトルを示したグラフである。

【図 2】 オルガノゲルの A F M 像を示した写真である。

【図 3】 $Tb(hfa)_3(phen)$ とその前駆体を m - キシレンゲルに保持させた場合の発光スペクトルを示したグラフである。

【図 4】 $Eu(hfa)_3(phen)$ とその前駆体を m - キシレンゲルに保持させた場合の発光スペクトルを示したグラフである。

【図 5】 $Tb(hfa)_3(phen)$ をシクロヘキサゲルに保持させた場合の発光スペクトルを示したグラフである。

30

【図 6】 集光アンテナを混合した場合の発光スペクトルが、混合しない場合の重ね合わせとなることを示したグラフである。

【図 7】 3 種類の集光アンテナをクロロホルムに溶解させた場合と、m - キシレンゲルに保持させた場合の発光の様子を示した写真である。

【発明を実施するための形態】

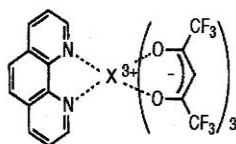
【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

ここでは、希土類元素 X としてテルビウム (Tb) とユウロピウム (Eu) を用いた例について説明する。まず、下式で表される本発明の希土類発光錯体（以降では集光アンテナと適宜称することとする。）の合成について説明し、次に、これをオルガノゲルに保持させた発光材料の評価をおこなう。

40

【数 1】



なお、化学式としては、以降 $X(hfa)_3(phen)$ と表記することとする。

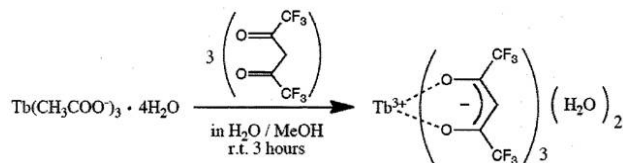
50

【 0 0 1 8 】

まず、酢酸テルピウム・四水和物 (5 . 0 1 6 g , 1 2 . 2 9 m m o l) をスターラーと超音波洗浄機を用いて蒸留水 (1 0 0 m L) に溶解させた後に、アンモニアを 5 滴加えた。その直後にヘキサフルオロアセチルアセトン (h f a) (5 . 6 g , 2 6 . 9 m m o l) にメタノール (1 5 m L) を加えた溶液をピペットで滴下し攪拌した。翌日に吸引濾過を用いて固体を回収した (この際の粗収率は 8 1 % であった) 。この固体を、熱メタノール (2 0 m L) / 蒸留水で再結晶をおこなったところ、2 時間後には結晶形成し始め、翌日には淡緑色の結晶 (6 . 3 g) が得られた。この結晶を吸引乾燥して回収した (最終的な収率は、7 2 % であった) 。反応式は次の通りである。なお、試料および試薬は和光純薬工業社製のものを使用した (以下特に断らない限り同様である) 。

10

【 数 4 】



なお、得られた前駆体は、以降 $Tb(hfa)_3(H_2O)_2$ と表記することとする。

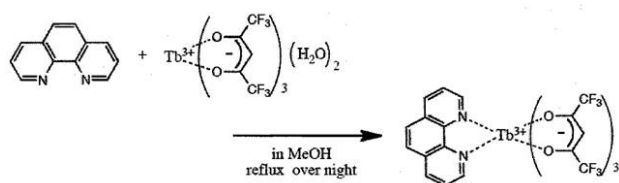
【 0 0 1 9 】

次に、合成した $Tb(hfa)_3(H_2O)_2$ (0 . 4 0 6 g , 4 9 . 8 m m o l) と 1 , 1 0 - フェナントリン (無水) (0 . 1 0 2 g , 5 6 . 7 m m o l) をナスフラスコに移し、メタノールを合計 1 5 0 m l 加えて溶解させ、スターラーで攪拌しながら還流 (r e f l u x) を合計数日おこなった。還流後エバポレーターを用い白色粉末状の固体を回収した。この時点で、回収物質に UV ランプを照射し緑色に発光することを確認した。固体を熱アセトニトリル (6 0 m L) にてすべて溶解させ、還流をおこない、再結晶化をおこなった。最後に結晶の溶媒を取り除き、吸引乾燥させて回収した。反応式は、次の通りである。

20

【 0 0 2 0 】

【 数 5 】



30

【 0 0 2 1 】

なお、ユウロピウムについても、同様の反応により $Eu(hfa)_3(H_2O)_2$ を合成し、その後、集光アンテナである $Eu(hfa)_3(phen)$ を合成した。なお、UV ランプを照射し橙色に発光することを確認した。

【 0 0 2 2 】

得られた $X = Tb, Eu$ について、吸収スペクトルを測定した。また、前駆体および $phen$ についても測定した。結果を図 1 に示す。前駆体の吸収スペクトルは従来知られている類似希土類錯体の吸収スペクトルとの一致が見られ、また $phen$ の吸収スペクトルとの重ね合わせが成立することから、 Tb, Eu 、それぞれについて、設計通りの集光アンテナが合成されていることが確認できた。

40

【 0 0 2 3 】

次に、合成した集光アンテナをオルガノゲルに保持させ、発光特性を評価することとした。オルガノゲルは、0 . 1 0 m o l / L の界面活性剤 AOT (スルホコハク酸ビス (2 - エチルヘキシル) ナトリウム) と 0 . 1 4 m o l / L の p - クロロフェノールを分散媒である m - キシレン中で自己組織化させることで合成した。なお、AOT はフェノール誘導体を特に好適に自己組織化させる物質として知られる。ゲルは、ストランド、ファイバ

50

一、ファイバー束と階層構造的な構造を有し、ゲル構造の隙間にはm - キシレンが満たされている状態になっている。図2に、合成したオルガノゲルの繊維構造を示す。

【0024】

合成したオルガノゲル(以降ではm - キシレンゲルと適宜称する。)を湯煎で液体に戻し、これにEu(hfa)₃(phen), Tb(hfa)₃(phen)、また、前駆体Eu(hfa)₃(H₂O)₂, Tb(hfa)₃(H₂O)₂をそれぞれ適量加えたところ、いずれも良好に溶解することを確認した。

【0025】

これらの溶液試料を、分光蛍光光度計(日本分光社製:FP-6500)を用いて、励起波長335nmとして発光スペクトルを測定した。結果をTbについて図3、Euについて図4に示す。図から明らかなように、半値幅の狭いシャープな単色光を得られることが確認できた。なお、発光量子収量を測定した結果、何れも前駆体に比べて集光アンテナの方が発光強度が2倍程度高まることを確認した。

10

【0026】

なお、m - キシレンは若干の白濁が見られるが、分散媒を透明なシクロヘキサンに換えた透明なオルガノゲル(以降ではシクロヘキサゲルと適宜称する。)を用いてTb(hfa)₃(phen)を溶解させて発光スペクトルを測定した結果を図5に示した。図3と図5を比較すると明らかなように、発光ピーク位置はほとんど変化せず、集光アンテナは分散媒やオルガノゲルによって物性が変化することなく、安定であるといえる。

【0027】

20

また、事前にシクロヘキサン自体にTb(hfa)₃(phen)を溶解させようとしたが難溶であることも分かった。換言すれば、従来の希土類錯体は、極性溶媒に分散させていたところ、本発明の集光アンテナは、無極性ないし極性の小さな難溶である分散媒を用いてもファイバー束構造を有するオルガノゲル中で良好に分散させることができ、発光特性を維持させたまま発光強度を向上させることができるものであるといえる。

【0028】

なお、上記オルガノゲルは自己組織化特性を有することに加えて、安定化合物であるため、ゲル自体が安定であり、退色防止に役立つ。実際、X = Tb, Euとした集光アンテナをm - キシレンゲルに分散させたものを180日放置したのちに紫外線を照射しても分散当初と同程度の発光が観察された。

30

【0029】

最後にカラーチューニングについての試験をおこなった。ここでは、X = Tb, Euの二つの集光アンテナとこれらを混合した計3種類の発光体をクロロホルムに溶解させ、紫外線を照射して発光スペクトルを測定した。結果を図6に示す。図から明らかなように、X = Tb + Euのスペクトルは、X = TbのスペクトルとX = Euのスペクトルとをほぼ重ね合わせたものとなる。すなわち、本発明の集光アンテナは相互作用がほとんど生じず独立して発光し、発色設計が容易となることが確認できた。

【0030】

なお、図7に、3種類の集光アンテナをクロロホルムに溶解させた場合と、m - キシレンゲルに保持させた場合の発光の様子を示した。X = Tbは緑色に、X = Euは橙色に、X = Tb + Euは黄色に発色し、かつ、オルガノゲルに保持させた方が目視でも発光強度が高まることが確認できた。

40

【0031】

以上説明したように、本発明によれば、無極性溶媒を分散媒とした、ファイバー束構造を有するオルガノゲルを用いて、発光特性を維持させつつ発光強度を高めることができる。ここで、前駆体であるX(hfa)₃(H₂O)₂より集光アンテナであるX(hfa)₃(phen)の方が発光強度が高まることも鑑みれば、重疊的に発光強度を高める発光材料であるといえる。また、以上はX = Tb, Euを用いたが、他の希土類元素を用いてもよく、これらを組み合わせて所望の色を容易に発光させることもできる。

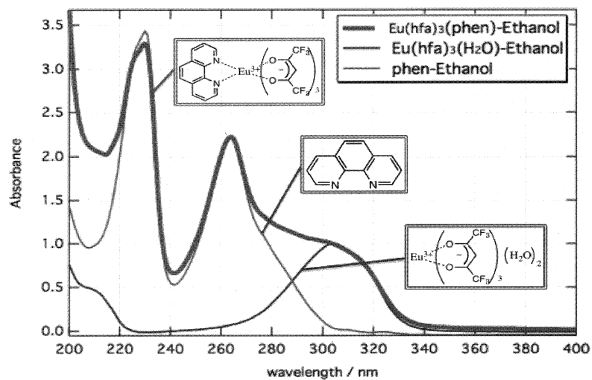
【産業上の利用可能性】

50

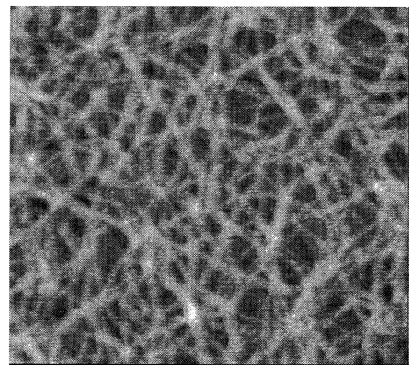
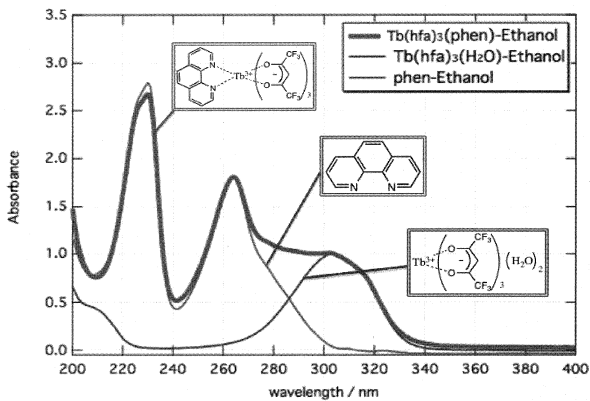
【 0 0 3 2 】

本発明による発光材料は、シャープな単色光を発光させられることから、レーザー媒質への応用が期待できる。また、単色光を発光する発光体を任意の割合で混合することにより任意の色の発光が可能であるため、フラットパネルディスプレイや照明器具など発光体としての多くの用途が期待できる。また本発明の発光体は、紫外線を照射したときのみ発光し、室内灯では発光しないので、セキュリティ材料、例えば有価証券への印刷材料としての応用も可能である。さらに、発光塗料としての応用も期待できる。

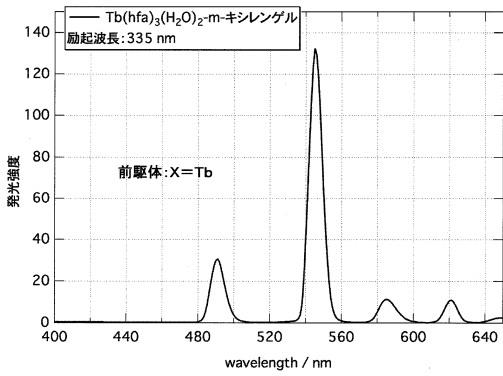
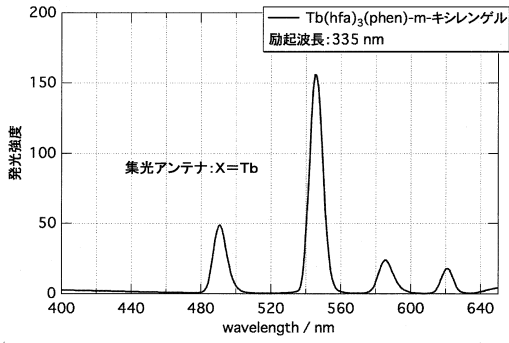
【 図 1 】

【 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{phen})$ 】 および前駆体・配位子の吸収スペクトルの比較

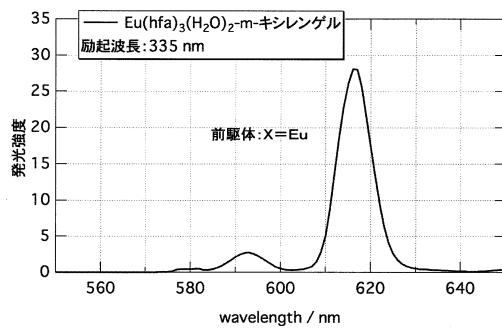
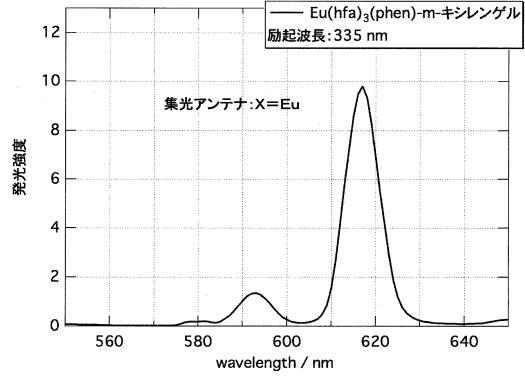
【 図 2 】

10 μm 【 $\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{phen})$ 】 および前駆体・配位子の吸収スペクトルの比

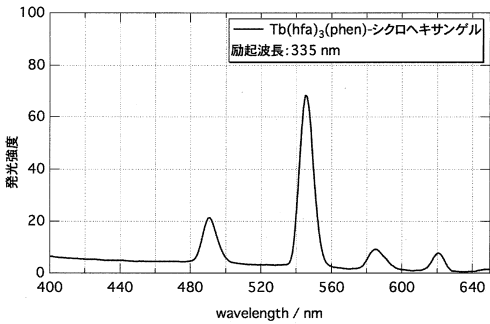
【 図 3 】



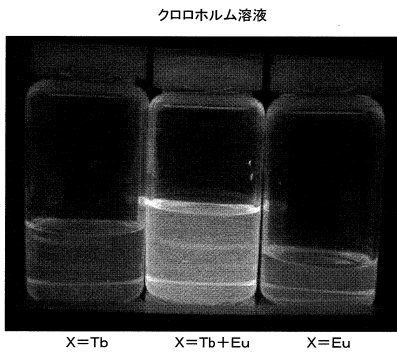
【 図 4 】



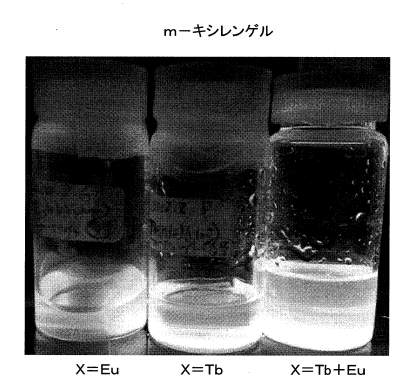
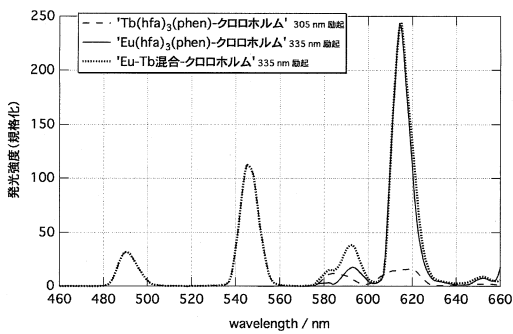
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 1.平成23年度 第45回卒業研究・修士論文発表会予稿集 平成24年2月14日発行 2.平成23年度 第45回卒業研究・修士論文発表会 平成24年2月18日発表 3.日本化学会第92春季年会(2012)講演予稿集III 平成24年3月9日発行 4.日本化学会第92春季年会(2012) 平成24年3月27日発表 5.アジア連携分子研研究会予稿集 平成24年6月1日発行 6.アジア連携分子研研究会予稿集 平成24年6月1日発行 7.アジア連携分子研研究会 平成24年6月1日発表 8.アジア連携分子研研究会 平成24年6月2日発表 9.国際会議(The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules)予稿集 平成24年2月12日発行 10.国際会議(The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules) 平成24年2月12日発表

(出願人による申告)平成23年度独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 渡邊 圭一
島根県松江市西川津町1060 国立大学法人島根大学内

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0185294(US, A1)
中国特許出願公開第1329128(CN, A)
特開2007-177252(JP, A)
Sun, Xu; Li, Bin; Song, Luting; Gong, Jian; Zhang, Liming, Electrospinning preparation and photophysical properties of one-dimensional (1D) composite nanofibers doped with erbium(III) complexes, Journal of Luminescence, 2010年, 130(8), 1343-1348
Ahmed, Zubair; Iftikhar, K., Solution studies of lanthanide (III) complexes based on 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione and 1,10-phenanthroline Part-I: Synthesis, ¹H NMR, 4f-4f absorption and photoluminescence, Inorganica Chimica Acta, 2010年, 363(11), 2606-2615
Topilova, Z. M.; Gerasimenko, G. I.; Kudryavtseva, L. S.; , Complex formation of lanthanide ions with benzoyl derivatives of fluorinated -diketones, Koordinatsionnaya Khimiya, 1990年, 16(10), 1427-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K

C07C

C07F

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)