

Eu(III)添加ベンゾグアナミンを用いた溶液プロセス用赤色蛍光材料の調製

新美 尚弘^A, 竹村 春輝^A, 小松 啓志^B, 大谷 直毅^A

^A同志社大学大学院理工学研究科 電気電子工学専攻

^B長岡技術科学大学 物質生物学分野

Preparation of red fluorescent materials for solution process using europium-doped benzoguanamine

Takahiro Niimi^A, Haruki Takemura^A, Keiji Komatsu^B and Naoki Ohtani^A

^ADepartment of Electronics, Laboratory for Photonic Devices, Doshisha University

^BDepartment of Material Science and Technology, Nagaoka University of Technology

This study aims to develop a novel, efficient, and stable red-emitting material using benzoguanamine in which europium (Eu) is doped. We have demonstrated a simple, low-cost, gram-scale manufacturing process via an annealing synthesis method. By changing the Eu-doping concentration from 1 to 20 wt%, we found that the sample containing the Eu-doping concentration of 10 wt% shows the excellent red fluorescent properties. We confirmed that the emissive material reveals a sharp red emission with a high color purity and an FWHM of 13 nm. Furthermore, it exhibits high solubility in organic solvents, facilitating its application through wet processes.

1. はじめに

近年、希土類元素をドーブした発光材料が注目されている。希土類元素は、エネルギー吸収が可能な適切な配位子で増感し、放射過程の効率と発光特性の点で特徴的な結果が得られる。その中でもユウロピウム (Eu) は、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移に由来する赤色発光物質として広く研究されている。しかし、従来の Eu 錯体は、錯形成反応の制御が困難であることや、グラムスケールでの合成が困難であることから、通常、少量しか合成されていない[1]。これは、高価で特殊な出発物質が必要であること、錯形成反応の制御が複雑であること、錯体の純度や構造を確認するために必要な分析技術が高度であることなどが原因である。さらに、有機溶媒への溶解性が低いという問題もあり[2]、ウェットプロセスによるデバイスへの応用は困難である。

このような背景から、本研究ではベンゾグアナミンと Eu を用いた新しい赤色発光材料の開発を試みた。ベンゾグアナミンはトリアジン構造を持つ有機化合物で、過去の研究では自己縮合反応により青色発光することが報告されている[3]。一般的に、メラミンや窒化炭素等のトリアジン構造を持つ材料は、有機溶媒に対する

溶解性が極めて低いという課題がある[4]。一方、ベンゾグアナミンは溶解性が高いことが報告されており、発光材料としての可能性を示唆している[5]。しかし、ベンゾグアナミンを用いた赤色発光は、過去の事例では確認されていない。本研究では、Eu 添加ベンゾグアナミンを作製し、その発光特性を評価することで、ウェットプロセスによる応用の可能性を探った。さらに、グラムスケールで赤色発光材料を容易かつ安価に製造できる新しいプロセスを提案する。

2. 実験方法

本研究ではベンゾグアナミンと塩化 Eu 六水和物を原料として用いた。ベンゾグアナミン 3 g に対し、塩化 Eu 六水和物を 1, 5, 10, 15, 20 wt% の割合で混合し、乳鉢・乳棒で均一に混合した。その後、各混合物を蓋付きアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて窒素雰囲気中で加熱処理した。加熱速度は 10°C/分、加熱温度は 200~300°C、熱処理時間は 2 時間とした。焼成後、坩堝を電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。加熱温度がベンゾグアナミンの融点 (228°C) を超えたため、冷却直後は液体状態であったが、室温での自然冷却によ

り固化した。そこで、乳鉢・乳棒を用いて粉末状に加工した。

光学実験において、発光特性の評価には分光蛍光光度計、絶対 PL 量子収率測定装置、ダブルビーム吸光度計を用いた。また材料の構造解析には X 線回折装置、フーリエ変換赤外分光光度計、XPS 分析装置を用いた。

3. 実験結果と考察

図 1 は、複数条件で作製した試料の PLQY を示している。この結果は、温度 260°C で焼成した試料の PLQY が高いことを示唆している。240°C 以下の温度で PLQY 値が低い要因には、ベンゾグアナミンの融点付近の温度であり、Eu との合成反応が十分に進行しなかったことが考えられる。また、Eu 添加濃度が PLQY に大きな影響を及ぼさないことを示唆している。

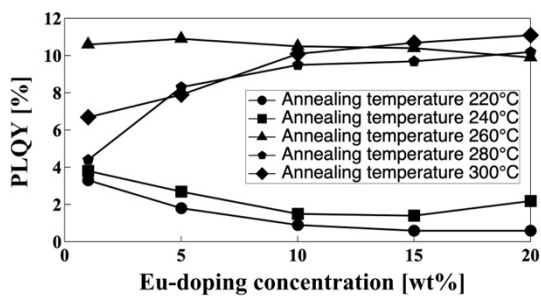


図 1 室温下での絶対 PL 量子収率の測定結果。各線は加熱温度を示しており、220~300°C で変化させている。また、横軸は Eu 添加濃度を示しており、1~20 wt% の間で変化させている。

表 1 は、温度 260°C において Eu 添加濃度を 1~20 wt% と変化させ、焼成した試料の蛍光寿命の測定結果を示している。この結果は、Eu 添加濃度が 1~20 wt% まで増加するにつれて蛍光寿命が減少する傾向を示唆している。Eu 添加は試料中のエネルギー準位の密度を増大させ、電子からのエネルギー放出と基底状態への復帰が加速される。その結果、光子の放出が促進され、蛍光寿命の短縮に繋がると考える。本材料は有機 EL を含む発光素子への応用を見据えているため、高速応答性の観点から短い蛍光寿命が望まれる。一方で、発光効率とのバランスも最大限に考慮する必要があるため、以上の結果より、ベンゾグアナミンと塩化 Eu 六水和物の最適合成条件を加熱温度 260°C、Eu 添加濃度 10 wt% と結論付ける。

表 1 蛍光寿命の測定結果

Eu-doping concentration (wt%)	τ_1 (ms)
1	1.43
5	1.17
10	1.11
15	1.05
20	1.03

図 2 は、最適条件下で作製した試料と、比較のためベンゾグアナミンの吸収スペクトルを示している。結果から吸収スペクトルは概ね一致することが示唆され、Eu(III)イオンとベンゾグアナミンが錯体を形成することで、配位子の電子状態が寄与していることが考えられる。

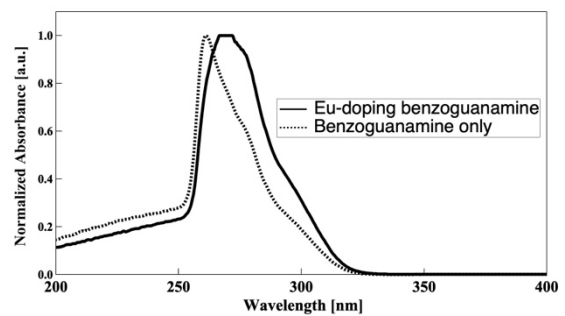


図 2 ダブルビーム吸光度計による測定結果

図 3 は、最適条件下で作製した試料の発光スペクトルと励起スペクトルを示している。発光スペクトル分析により、Eu(III)に特徴的な複数の発光ピークを明確に同定することができた。また、赤色発光を示す 617 nm のピークは、半値幅が約 13 nm と非常にシャープであった。この結果から、260°C の焼成により Eu(III)特有の発光特性を損なうことなく、純度の高い赤色発光が得られたことが示唆できる。

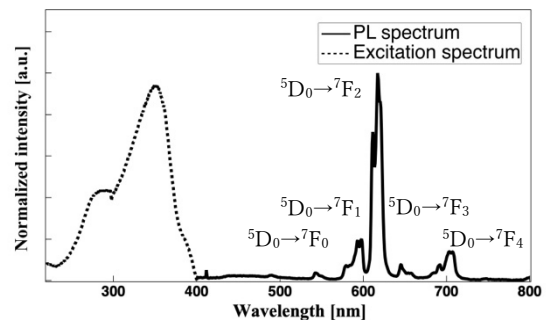


図 3 PL スペクトルと励起スペクトル

図 4 は、Eu 添加濃度 1, 5, 10, 15, 20 wt% 添加した試料と、比較のために同条件で焼成したベンゾグアナミンの XRD パターンを示している。1, 5, 10 wt% の 3 つの試料は、XRD スペクトルが概ね一致した。しかし、こ

れらはベンゾグアナミンとは明らかに XRD パターンが異なることが示唆された。これらの添加量では、Eu が結晶構造に一定の影響を及ぼし、新たな結晶相を形成している可能性が考えられる。その一例として、Eu がベンゾグアナミンと錯体を形成し、それにより結晶構造が変化したことが推測される。また、15, 20 wt% の添加量では XRD スペクトルがさらに変化し、Eu の過剰添加により異なる結晶相が形成された事が推測される。

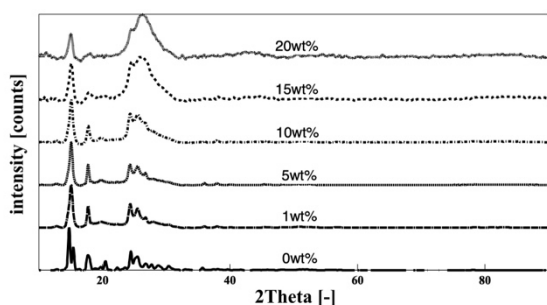


図 4 X 線回折測定の結果

図 5 は、1, 5, 10, 15, 20 wt% 添加した試料の IR パターンを示している。XRD 結果と同様に、1, 5, 10 wt% の 3 つの試料は、スペクトルが概ね一致し、15, 20 wt% の添加量ではさらに変化した。また、 827 cm^{-1} にトリアジン環の面外変角振動、 $1260, 1330, 1420, 1530, 1620\text{ cm}^{-1}$ に複素環に特徴的な伸縮振動が見られた。以上より試料中のベンゾグアナミンの存在が示唆できる。

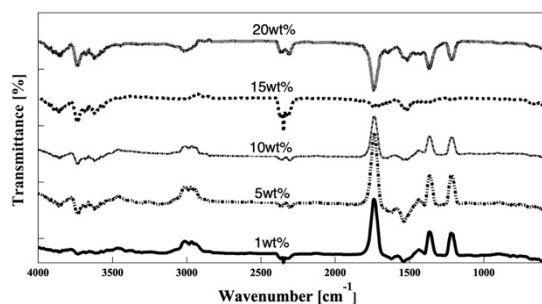


図 5 FTIR 測定の結果

試料の表面元素組成と化学状態を検出するため XPS 測定を行った。図 6(a) の Eu3d スキャンから、Eu $3d_{5/2}$ に帰属する $1125, 1135\text{ eV}$ のピークが確認できた。これは Eu $_2\text{O}_3$ 形態の Eu とよく一致し、添加された Eu が三価の状態が存在することを示唆している。図 6(b) の C1s スキャンから、 284 eV 付近のピークはベンゾグアナミンの C-C 結合または C-N 結合に帰属すると考えられ

る。図 6(c) の N1s スキャンから、 398 eV 付近にベンゾグアナミンのアミン (-NH $_2$) に帰属するピークが確認できた。また、Eu 添加量の増加に伴い、N1s ピークの高エネルギー側へのシフトとピーク強度の低下が確認できた。これは、ベンゾグアナミンの窒素原子と Eu が配位結合し、結合を介して Eu の正電荷が窒素側に引き寄せられることによる、電子密度の低下が原因と考えられる。以上より、三価の Eu がベンゾグアナミンと錯体を形成していると考えられる。

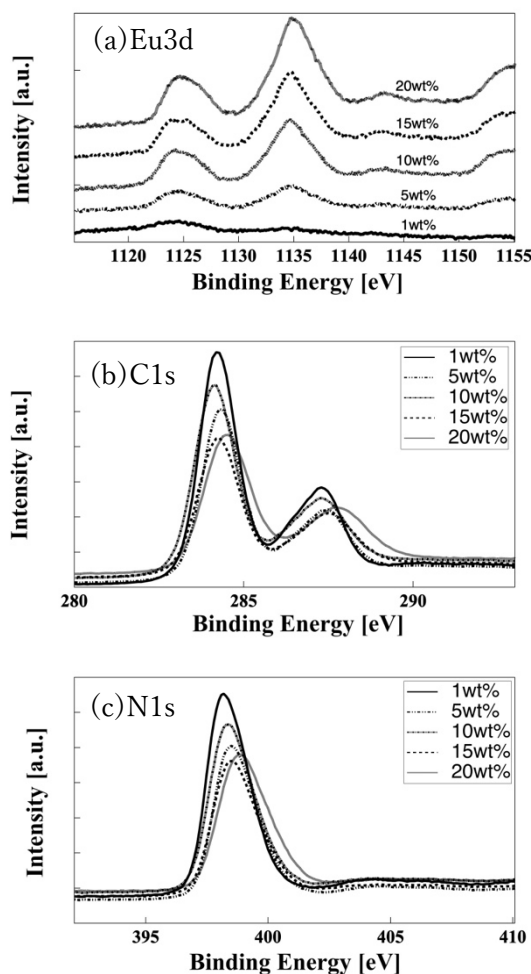


図 6 XPS スペクトル (a)Eu3d(b)C1s(c)N1s

表 2 に溶媒溶解性の評価結果を示す。粉末状態で最も優れた赤色発光を示した Eu 添加濃度 10 wt% の試料は、N,N-ジメチルホルムアミドに高い溶解性を示し、溶解度に関しては溶媒 1 mL あたり 50 mg まで溶解し、それを超えると若干の未溶解残渣が生じることがわかった。粉末試料と N,N-ジメチルホルムアミドに溶解した粉末の PL 特性を比較するために、図 7 にそれらの PL スペクトルを示す。2 つの試料の PL 発光ピークは

617 nm 付近にあり、シフトは見られないことから、溶液に溶解しても発光波長は変化しないことがわかる。しかし、溶液に溶解した試料の発光ピークは分裂している。原因としては、溶液によって Eu 周辺の結晶構造に何らかの変化が生じた可能性が考えられる。今後、単結晶 XRD で結晶構造を評価したい。

表 2 有機溶媒への可溶性評価。表中の○印は可溶（残渣なし）、△印は部分可溶（残渣あり）、×印は不溶を示す。

Solvent	Solubility	
	1 g/L	3 g/L
Deionized water	×	×
Ethanol	△	×
Methanol	△	×
Acetone	×	×
Dichloroethane	×	×
Tetrahydrofuran (THF)	×	×
N,N-dimethylformamide	○	○

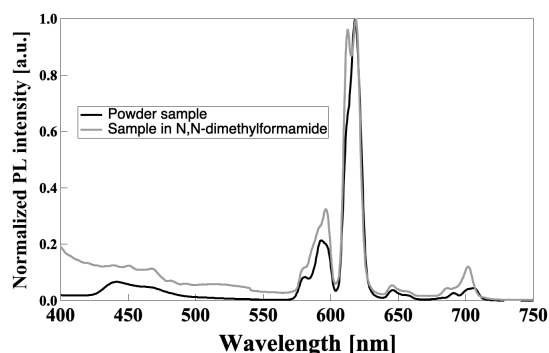


図 7 PL スペクトル結果。励起波長 350 nm で測定しており、縦軸の PL 強度は比較のため規格化されている。

4. まとめ

本研究では、ベンゾグアナミンと Eu を用いた新規赤色発光材料の開発を目指した。具体的には、材料の合成、発光特性の評価、結晶構造解析を行った。最も重要な発見は、加熱温度 260°C、Eu 添加濃度 10 wt% の条件で熱合成することで、優れた赤色発光が得られることである。また、このアプローチは簡便かつ低コストで、グラムスケールでの赤色発光材料の製造が可能であることを示唆している。さらに、この試料の有機溶媒への溶解性を評価した結果、N,N-ジメチルホルムアミドに高い溶解性を示した。このことは、溶液プロセスによる発光素子への応用の可能性を示唆しており、OLED デバイス等の分野における赤色発光材料の需要に対する有望な解決策となる。

参考文献

- [1] P. Meng, C. Han, A. D. Scully, Q. Xiao, A. J. Brock, T. Hirai, M. Skidmore, J. C. McMurtrie, A. S. R. Chesman, J. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 40441 (2021).
- [2] Y. Suzuri, *The Surface Finishing Society of Japan*, **63**, 6, (2012) [in Japanese].
- [3] L. Wang, Y. Yang, Q. Cui, X. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **645**, 128931 (2022).
- [4] S. Minato, H. Nagata, M. Matsuda, and N. Ohtani “Preparation of dispersible carbon nitride powder and fabrication of its thin film by wet-process”, *KJF Int. Conf. Mater. Electro. Matter. 2023*, P1-32, Fukuoka, Japan (Aug. 2023).
- [5] A. Inoue, M. Tajima, *Shimane Prefectural Industrial Technology Center Research Report*, **45**, 15 (2009) [in Japanese].

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金 23K03945 の支援を受けて実施された。記して感謝する。また PLQY および XPS 測定は長岡技術科学大学分析計測センターで行った。施設・設備の利用について感謝する。