

# ゾルゲルガラスによる Eu 錯体の封止機能

## Encapsulation of Eu-Complex by sol-gel glasses

金 永模<sup>1\*</sup>、原田 竜仁<sup>1</sup>、鎌田 憲彦<sup>1</sup>、小原 秀彦<sup>2</sup>、木島 直人<sup>2</sup>  
Eimo Kin<sup>1</sup>, Tatsuhito Harada, Norihiko Kamata<sup>1</sup>, Hidehiko Ohara<sup>2</sup> and Naoto Kijima<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 埼玉大学 工学部機能材料工学科

Department of Functional Materials Science, Saitama University

<sup>2</sup> 三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group, Science and Technology Res. Center, Inc.

### Abstract

Transparent glass films with light emissive complexes can be prepared by sol-gel process. Dense glass network can protect the complexes from free oxygen and water in an ambient and improve durability without decreasing light output. We fabricated Eu(TTA)<sub>3</sub>phen-doped glasses and studied their light emission characteristics. By adding the molecule beyond the limit of solubility in a starting solution, we exemplified that glass encapsulation is effective for preventing oxidation of Eu(TTA)<sub>3</sub>phen molecule as well as preserving its excitation intensity at 400nm wavelength.

**Key Words:** Sol-gel glass, Rare-earth complex, Hybrid materials

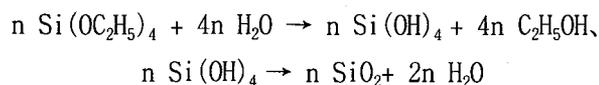
### 1. はじめに

ガラスは透明性、加工性に優れ、発光性分子、イオンの高濃度添加に適した材料系である。高温で酸化物を溶かす熔融法と異なり、金属アルコキシドを加水分解・重縮合反応させることでガラスを得るゾルゲル法は、比較的低温での溶液プロセスであるため、ガラス中に有機分子イオンを均一に添加できるという利点を持っている[1-3]。これまで我々は、希土類イオン添加ガラスにおけるイオン間の共鳴選エネルギー移動過程[4,5]の非線形性を定量化し[6]、また還元熱処理不要の青色 (Eu<sup>2+</sup>) 蛍光ガラスを開発してきた[7]。ゾルゲルガラスの本質的な利点を活用して無機有機ハイブリッドの可能性を拡大するために、水溶性ポリシラン [8-10] に引き続き

Eu(TTA)<sub>3</sub>phen (Eu 錯体) の封止機能を調べたところ良好な結果が実証された。

### 2. ゾルゲル法によるシリカガラスの作製

ゾルゲル法とは、金属の有機および無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる製法である。テトラエトキシシラン (TEOS) を原料にして加水分解・重合反応を進める場合の反応式は、



したがって、これらの式から TEOS の加水分解・重合反応は、次式で表される。



低温合成で均質性、生産性の向上、新組成での合成

\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255  
電話：048-858-3529 FAX：048-858-9131  
Email：m04kf026@fms.saitama-u.ac.jp

等が可能である反面、原料が高価、細孔の残留、炭素や水酸基の残留、プロセッシングに長時間を要する等の短所がある。

(1) 酸触媒を用いた場合：酸性溶液では  $\text{Si}(\text{OR})_4$  の一つ目の OR 基がとれる反応は急速で、溶液中の  $\text{Si}(\text{OR})_4$  分子は、出発溶液を調整した時点でほとんどなくなっている。しかし、反応に  $\text{H}_2\text{O}$  が使われるために残りの OR 基の反応は遅い。水含有量が少ない場合には、単量体が完全に加水分解を受ける前に重縮合が起こるので、架橋結合が生じる割合が少なく、線状の高分子が生じやすくなる。逆に水含有量が多い場合には、分子中の OR 基で加水分解される部分の割合が多くなって架橋結合が増し、網目構造になる。

(2) 塩基触媒を用いた場合：塩基性溶液では  $\text{Si}(\text{OR})_4$  の最初の加水分解は起こりにくいが、一旦ある OR 基が OH 基に置換されると、加水分解反応を受けやすくなり残りの OR 基は急速に OH 基に置換される。したがって、溶液中には加水分解の完了したケイ酸分子  $\text{Si}(\text{OH})_4$  と共に、全く加水分解を受けていない  $\text{Si}(\text{OR})_4$  分子がそのままの形で残る。ケイ酸分子は重縮合可能な部分が 4 個あるので、重合は三次元的に進み、架橋結合の著しい重合体になる[1]。

### 3. Eu 錯体の添加

#### 3.1 希土類錯体の重要性

近年、次世代白色照明として長寿命、低消費電力、水銀不使用の白色 LED が期待されている。高品質な白色発光のためには、LED の近紫外光で R, G, B 三原色を生じる蛍光体、特に色純度の高い高効率赤色蛍光体が望まれている。

希土類錯体では、 $\pi$  共役系配位子が吸収効率を増大させ、そのエネルギーを希土類イオンに移動する。また希土類イオンを外部の消光因子から隔離し濃度消光を起こしにくくするため、高効率発光に有望である。以下では、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  (Mw. 995.7g/mol) の Eu 錯体 (図 1) を発光性分子として用いる。Eu 錯体は吸収波長が近紫外域にあり、また 100℃ 程度の熱処理が可能である。しかし耐久性に課題を残し、ま

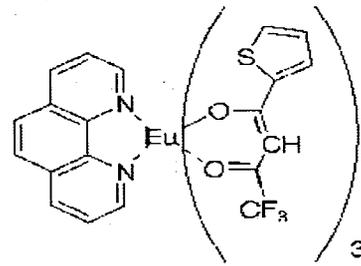


図 1  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$  の分子構造

たスピコート薄膜では PLE スペクトルの短波長シフトがみられる (図 2)。

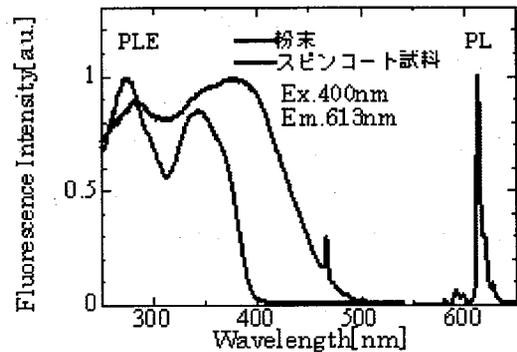


図 2 Eu 錯体の粉末、スピコート試料の PL 及び PLE スペクトル

#### 3.2 Eu 錯体添加ガラスの作製と蛍光特性

母体となる Tetraethoxysilane (TEOS)、もしくは Tetramethoxysilane (TMOS) を、 $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  と一定の割合の半分量と混合したものを出発溶液とし、室温で反応を進めたところでさらに二段階目の反応として残りの  $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{DMF}$ , Eu 錯体を添加、さらに室温で反応を進めた後、溶液を 40℃ に保ち攪拌する。ある程度粘度が出てきたところで石英基板上に成膜 (約  $1 \mu\text{m}$ ) し、大気中で焼成乾燥し、作製した。実際の実験では、TEOS を用いた試料作製過程で溶液の分離が起こり、ゾルゲル反応が進まなかった。また、溶媒として  $\text{MeOH}$  を用いた試料は石英基板へディップしても膜となら

ず凝集してしまい、うまく基板にのらない現象が起こり、TEOS の代わりに TMOS を使用した結果、試料が分離せずゾルゲル反応も進み、基板へうまく成膜できるようになった。

PL, PLE スペクトルへのゾルゲルプロセスでの焼成温度依存性を調べるため、焼成温度を 80℃～140℃まで 20℃ずつ上げ作製を行った。焼成時間の長さによる PL, PLE スペクトルへの影響をみるため、焼成温度 80℃で、焼成時間を 2 時間、12 時間の 2 パターンとし、PL, PLE スペクトルを測定した。過飽和度の PL, PLE スペクトルへの影響をみるためには、Eu 錯体添加量の違う試料を作製し、PL, PLE スペクトルを測定した。

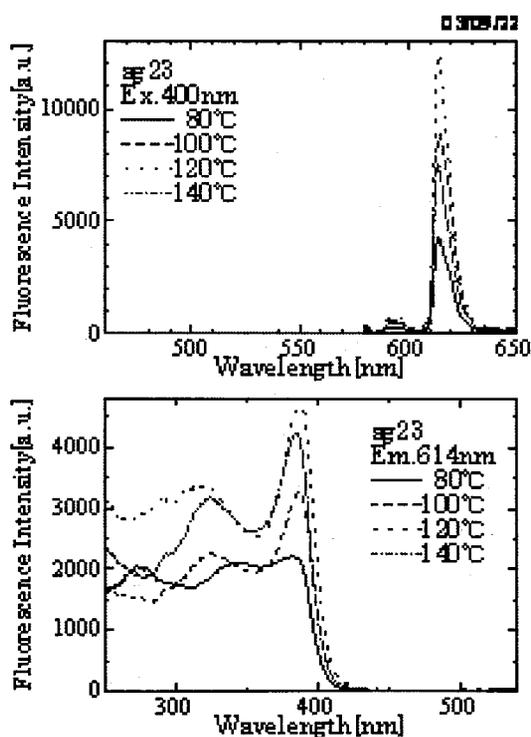


図3 Eu 錯体添加ガラスの PL 及び PLE スペクトル (熱処理温度依存性)

PL, PLE スペクトルの焼成温度 (80℃～140℃まで 20℃間隔) 依存性を調べたところ、全ての焼成温度条件で Eu<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 発光 (613nm) がみられ、また、400nm 近傍での励起が可能であることがわか

った。(図3は PL, PLE を比較した図である) しかし、その PL 強度に関しては焼成温度により異なり、100℃焼成の試料がもっとも PL 強度が高く、つづいて 80℃、120℃、140℃の順に強度は低下していく。なお、100℃焼成試料に比べ、140℃焼成試料の PL 強度は 1/10 以下であった。また、PLE スペクトルも、140℃焼成のものは 400nm 付近の PLE 強度が小さく、その形状が焼成温度に依存することが分かる。塩基触媒においても酸触媒同様、140℃以上の焼成処理により Eu 錯体の輝度が低下することが証明された。

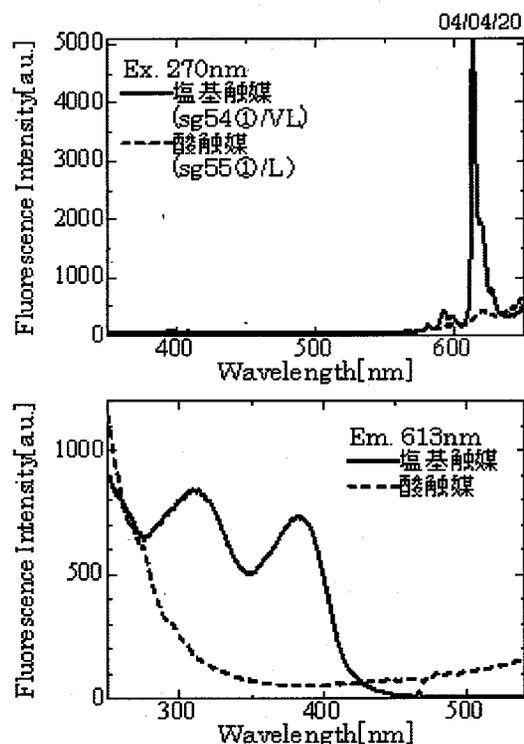


図4 3%Eu 錯体添加ガラスの PL 及び PLE スペクトル (触媒依存性)

酸性触媒の場合、400nm 励起での PL 強度は極端に低く、Eu<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 発光 (613nm) はほとんど観測されなかった。また、PLE スペクトルに 400nm

資料 1

近傍のピークはなく、吸収端には著しい短波長シフトがみられる。(図 6 は塩基と酸触媒で作った試料の PL, PLE を比較した図である)これらは、Eu 錯体自体が酸に弱く、Eu 錯体の飽和による微結晶化が起こらなかったことが原因だと考えられる。Eu 錯体添加ガラスの作製において、錯体添加量比を考慮に入れると塩基触媒による作製のほうが酸触媒よりも発光効率の観点から有利であることがわかった。

3.3 ガラスによる封止効果

ゾルゲル法によるガラスの封止効果を調べるために、スピコート試料とガラス封止試料の PL 強度の時間変化を比較した。(右はスピコート試料とガラス封止試料の劣化を比較した図 5 である)スピコート試料は 80 分後初期値の 55% まで低下しているのに対して、ガラス封止試料 (80 度で 2 h 熱処理) の劣化はほとんど見られず劣化制御効果が現れたと考えられる [11、12]。

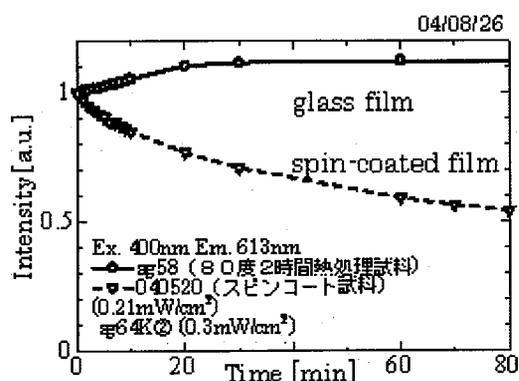


図 5 Eu<sup>3+</sup> 蛍光強度の時間依存性

4. 結論

低温プロセスであるゾルゲル法によって、発光性分子を透明性、加工性に優れたガラスで封止することを試みた。水溶性ポリシラン、Eu 錯体を添加したところほぼ透明なガラス薄膜を作製することができ、封止により発光強度低下を顕著に抑制可能

であることがわかった。特に Eu 錯体では、出発溶液中で過飽和状態とすることによって励起スペクトルの短波長シフトを抑え、波長 400nm で励起可能となった。これは微結晶状態でガラス中に分散しているためと考えられる。

ゾルゲル法を活用すると、有機分子の優れた機能性を損なわずに無機ガラスで封止・補強し、発光は損失なしに外部へと導くことができる。こうした相乗的な効果を通して、無機・有機ハイブリッド化の可能性が広がるものと考えられる。

参考文献/References

- [1] 作花 清夫：ゾルゲル法の科学 (アグネ承風社)
- [2] 作花 清夫：ゾルゲル法の応用 (アグネ承風社)
- [3] 作花 清夫：ガラス科学の基礎と応用(内田老鶴圃)
- [4] Th. Forster, Ann. Physik, 2, 55, 1948.
- [5] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [6] K. Tonooka et al., J. Lumin., 50, 139, 1991.
- [7] N. Kamata, C. Satoh, K. Tosaka, K. Yamada, J. Non-Crystalline Solids, 293-295, 595, 2001.
- [8] S. Aihara, N. Kamata, W. Ishizaka, M. Umeda, A. Nishibori, D. Terunuma, K. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 4412, 1998.
- [9] H. Satoh, N. Kamata, K. Kanazaki, S. Aihara, Y. Yaoita, D. Terunuma, Springer Proc. In Physics, 87, 1669, 2001.
- [10] N. Kamata, D. Terunuma, R. Ishii, H. Satoh, S. Aihara, Y. Yaoita, S. Tonsyo, J. Organometallic Chem., 685, 235, 2003.
- [11] 原田、鎌田、小原、木島、第 302 回蛍光体同学会講演会、3B29、2004.
- [12] 金、原田、鎌田、尾島、幡野、照沼、小原、木島、電子情報通信学会シリコンフォトンクス研休会、SIPH2004-8、2005.