

プロジェクト名：超臨界ソルボサーマルプロセスを利用したナノ粒子蛍光体の創出

プロジェクト代表者：福田武司（理工学研究科・助教）

## 1 研究目的

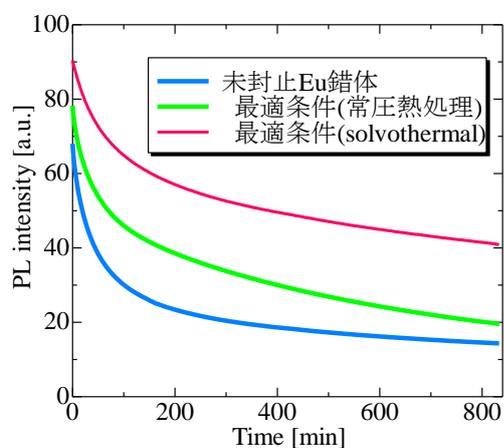
本研究では、蛍光体を作製する新しい手法であるソルボサーマル法を用いて、可視域で発光する希土類フリーのナノ粒子蛍光体を創出することである。また、ナノ粒子蛍光体は表面欠陥の影響で発光特性や長期信頼性が悪いという課題がある。そのため、これまでの研究で多くの知見を有している Eu 錯体の周囲にソルボサーマル法を用いてガラス被膜を行って、長期信頼性の向上が可能かを合わせて検討することも本年度の目的とした。

## 2 研究の進め方

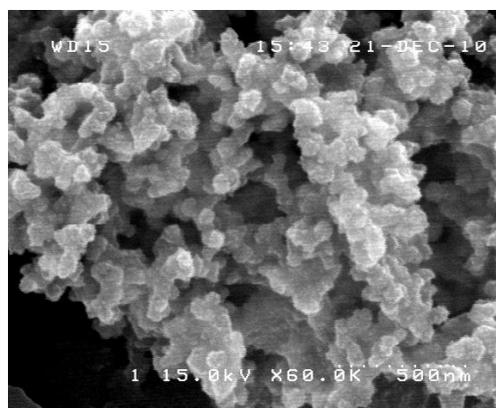
最初の検討として、Eu 錯体の周囲にソルボサーマル法を用いてシリカガラスを被覆する手法を検討した。ここで、シリカガラスはゾルゲル法を用いており、アルコキシシランや有機溶媒、触媒などの種類や混合割合、熱処理条件などを変化させて、Eu 錯体の光劣化特性を向上できる条件を見出した。また、希土類フリーナノ蛍光体として InP を検討した。InP はバンドギャップが近赤外波長域のフォトンエネルギーと同じであり、ナノ粒子化することで量子サイズ効果によって可視光発光を示すと期待される。まずは、表面欠陥の影響を無視できるように有機溶媒中で分散させた状態で評価した。

## 3 研究成果

図 1(a)にシリカガラスで被覆した Eu 錯体に 360nm、0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外光を連続照射したときのフォトルミネッセンス (PL) 強度の経時変化を示す。常圧で熱処理よりも ソルボサーマル法で熱処理を行った場合の方が光劣化を抑制できることが分かった。この結果は、ソルボサーマル法で熱処理を行うことで、シリカガラスが緻密になったために、大気中の酸素や水分の透過率が小さくすることを示している。また、図 1(b)はソルボサーマル法でシリカガラスを被覆した Eu 錯体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。また、一次粒子径が数 10nm 程度の微粒子化した蛍光体が作製可能であることが分かった。



(a)



(b)

図 1 (a)シリカガラスで被覆した Eu 錯体の光劣化特性と(b)SEM 像

InP はゾル-ゲル法とソルボサーマル法を組み合わせた手法で合成した。図 2(a)に合成した InP を有機溶媒中に分散させた状態で紫外光を照射したときのデジカメ写真を示す。出発溶液や熱処理条件などを最適化することで、肉眼でもはっきりとした発光が確認出来る程度の高い発光効率を有する InP ナノ粒子の形成に成功した。また、図 2(b)には InP の PL スペクトルを示す。450 nm にピークを有する幅広い PL スペクトルが得られた。この結果は、InP がナノ粒子化したことで、量子サイズ効果によって PL スペクトルが短波長シフトして可視発光したことを示している。

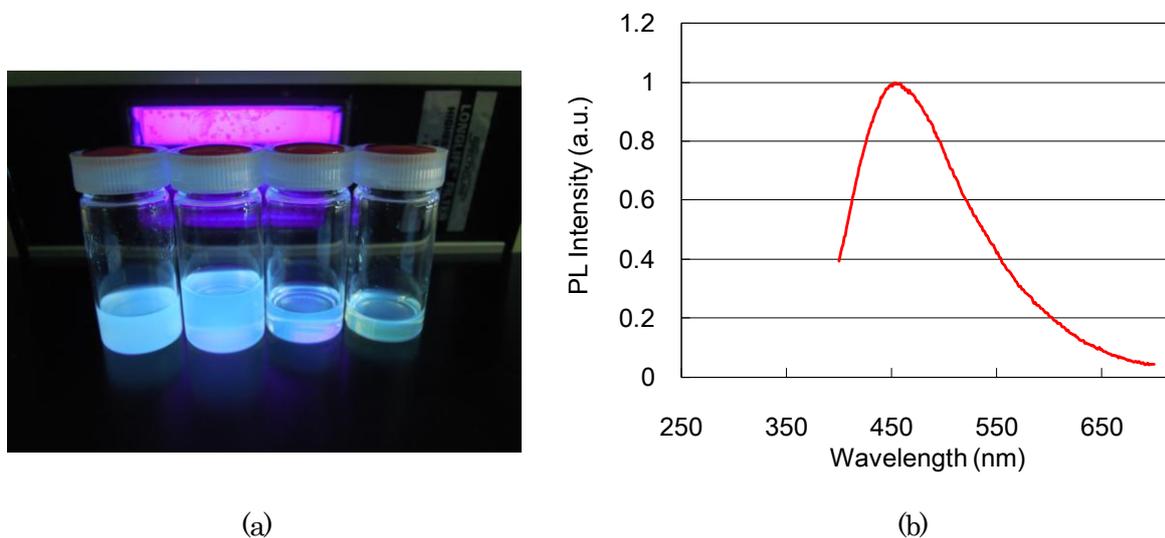


図 2 (a)有機溶媒中に分散させた InP に紫外光を照射した状態でのデジカメ画像と(b)PL スペクトル

#### 4 まとめと今後の展開

ゾル-ゲル法とソルボサーマル法を組み合わせた手法を用いることで、有機溶媒中に分散した状態で高効率な発光を示す InP ナノ粒子蛍光体の合成に成功した。今後は更に発光効率を向上させるために表面コーティングや作製プロセスの最適化を行っていき、固体状態で長期間安定に発光するナノ粒子蛍光体を創出していく。また、将来的には本蛍光体を用いたバイオイメージングへの展開を目指していく。

#### 5 外部発表

1. S. Kato, T. Fukuda, et al., “Improved Optical Degradation Characteristics of Eu-Complex Encapsulated by High Pressure Annealing” Jpn. J. Appl. Phys., vol.50, 01BF02 (2011).
2. S. Kato, S. Akiyama, T. Fukuda, et al., “Improved stability of glass-coated Eu-complex using solvothermal synthesis”, Proceedings of the 17th International Display Workshops, vol.2, pp.1069-1072 (2010).
3. T. Fukuda, et al., “Optical Degradation Characteristics of Eu-Complex-Based Organic-Inorganic Emitting Material Using Solvothermal Synthesis” The Third International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, p.9 (2010).
4. 秋山 真之介, 加藤 さやか, 福田 武司 他, “ソルボサーマル法を用いてガラス被覆した Eu(TTA)<sub>3</sub>phen におけるアルコキシシランの影響”, 第58回応用物理学会関係連合講演会, 26p-BW-18 (2011).
5. 加藤 さやか, 秋山 真之介, 福田 武司 他, “ソルボサーマル法を利用したガラス封止 Eu 錯体におけるジクロロメタンの影響”, 第 71 回応用物理学会学術講演会(長崎大学), 14a-ZM-3 (2010).