

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

非会員 山内 修平 (埼玉大学) 非会員 福田 武司 (埼玉大学) 非会員 本多 善太郎 (埼玉大学)
 非会員 木島 直人 (三菱化学科学技術研究センター) 専門会員 鎌田 憲彦 (埼玉大学)

Improved Durability of Eu Chelate Encapsulated by Silica Glass Film Prepared by Sol-Gel Method

Non member **Shuhei Yamauchi** (Saitama University), Non member **Takeshi Fukuda** (Saitama University), Non member **Zentarō Honda** (Saitama University), Non member **Naoto Kijima** (Mitsubishi Chemical Group, Sci. Tech. Res. Center, Inc.) and Fellow member **Norihiko Kamata** (Saitama University)

ABSTRACT

We demonstrated an improved durability of $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ [tris(hexafluoroacetylacetonato)-europium(III) 1,2-phenylenebis(diphenylphosphine oxide)] encapsulated by a sol-gel derived silica glass film. The film was constructed using phenyltrimethoxysilane and diethoxydimethylsilane as a starting solution. Unlike cases in which conventional tetramethoxysilane is used, no decrease in internal quantum efficiency was observed at room temperature. We further improved the thermal and long-term stability of $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ inside the transparent glass film at elevated annealing temperatures when compared to the $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ powder itself: The photoluminescence quantum efficiency of the transparent film was 60% at 160°C and 32% at 200°C. Properly prepared glass networks protect the Eu chelate from free oxygen and water in the transparent glass film, which is promising for future practical applications.

KEYWORDS : sol-gel process, Eu chelate, thermal durability, organic-inorganic hybrid material

1. はじめに

白色発光ダイオード(LED: Light Emitting-Diode)は、広く一般家庭に普及している白熱灯や蛍光灯と比較して、高い発光効率や低い消費電力、そして長寿命といった利点を有しており、次世代の光源として幅広い分野での応用が期待されている。この白色LEDを実現する一つの方法として、青色LEDと蛍光体を組み合わせた方式が主流になってきている¹⁾。この方式では、蛍光体が青色LEDの発光を吸収して赤色から緑色の光を出し、この光と蛍光体を通過してきた青色の光と合成することで擬似的に白色発光を実現できる²⁾³⁾。

この方式を利用した白色LEDは、蛍光体を通過する青色光の割合を正確にそろえることが難しいため、LED製造時の色温度の個体差が大きくなるという欠点がある。また、色温度の制御も難しく高い演色性の白色LEDを実現することが困難である。そのため、最近では蛍光灯と同様に赤色・緑色・青色の発光を示す蛍光体を近紫外LEDで励起して、白色光を発生させるという方式が検討されており、様々な蛍光体が検討されている⁴⁾⁵⁾。近紫外LEDで励起して純度の高い赤色発光を示す蛍光体としてはEu錯体のグループがあり^{6)~8)}、特にtris(hexafluoroacetylacetonato)europium(III) [Eu(HFA)₃(TPPO)]は波長変換の効率がよく、白色LED用の蛍光体として期待されている。

Euイオンなどを用いた希土類錯体では、共役系配位子が光の吸収効率を増加させて、そのエネルギーを希土類イオンに移動する¹¹⁾。また、希土類イオンの周囲に配位子があり、中心部分の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、高効率の発光が期待される⁹⁾。特に、本研究で用いたEu(HFA)₃(TPPO)₂はEu³⁺単体より吸収効率が高く濃度消光も少ないため、色純度や波長変換効率の高く近紫外LEDで励起可能な赤色蛍光体として期待されている。

Eu錯体の実用化へ向けた課題は、有機配位子が光や熱などの外部の作用に対して敏感で有機配位子の構造変化により発光強度の低下が起こるといふ点である。これまでに我々の研究グループではEu錯体をゾルゲルプロセスで形成したガラス中に添加し、封止機能を付与する研究を行ってきた¹⁰⁾。しかし、ゾルゲルプロセスの出発溶液に用いる各種有機溶媒の影響によって、Eu錯体の発光特性が劣化してしまうという問題に直面している。そこで、ゾルゲル出発溶液の組成をEu錯体の光学特性に影響を与えないように選定する必要があった。また、蛍光薄膜は幅広いアプリケーションが期待され、この薄膜をゾルゲルプロセスで形成するシリカガラス(以下、ゾルゲルシリカ)で形成することで封止性能を有する蛍光薄膜を実現することが出来ると期待される。

本論文では、Eu(HFA)₃(TPPO)₂を含有したゾルゲル法により形成したシリカガラス薄膜(以下、ゾルゲルシリカ薄膜)で封止した蛍光薄膜の耐熱性及び光劣化特性を評価した。ここで、熱処理中に発生するクラックの生成を抑えて薄膜化を実現するために、フェニル基を有する剛直な構造のPTMS(phenyltrimethoxysilane)とポリマー状の構造のDEDMS(diethoxydimethylsilane)¹¹⁾のアルコキシシランを混合したものをゾルゲルプロセスの出発溶液に用いた。その結果、Eu錯体を化学構造を損なうことなくゾルゲル法により形成したシリカガラスに添加し、熱や光に対する劣化を抑制し安定性を向上させることに成功したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 Eu(HFA)₃(TPPO)₂添加蛍光薄膜の作製

表1にゾルゲルガラスでEu(HFA)₃(TPPO)₂を封止した蛍光薄膜の出発溶液の組成を示す。また、図1と図2にそれぞれサン

プル1及び2の作製フローチャートIとIIを示す。ゾル-ゲルガラスの作製には3種類のアルコキシシランとしてサンプル1ではTMOS (tetramethoxysilane), またサンプル2ではPTMSとDEDMSをモル比で1:0.5の割合で混合したものを使用した。それぞれのアルコキシシランに対して表1の組成比で超純水(H₂O)とethanol(EtOH)を混合し反応を開始させる。ここで、アルコキシシラン1 molに対してEu(HFA)₃(TPPO)₂は0.0015 mol添加した。マグネティックスターラーを用いて一定時間攪拌した後、石英基板上にスピンコート法を用いて成膜した。その後、Eu(HFA)₃(TPPO)₂の熱劣化特性を評価するために窒素置換したグローブボックス中で120から220℃の条件で2時間熱処理を行った。

表1 Eu(HFA)₃(TPPO)₂含有蛍光薄膜出発溶液の組成
Table 1 Compositional ratio of starting solution for Eu(HFA)₃(TPPO)₂ encapsulated by sol-gel glass.

	出発原料のモル比	作製フローチャート
サンプル1	TMOS:H ₂ O:EtOH=1:5:10	I
サンプル2	PTMS:DEDMS:H ₂ O:EtOH=1:0.5:25:10	II

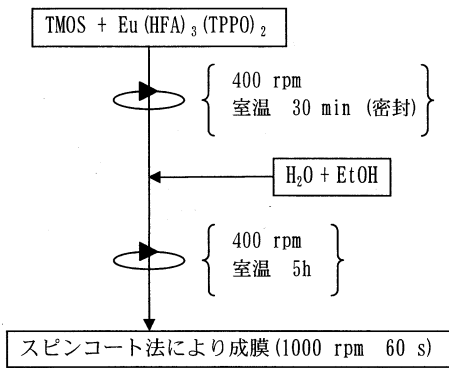


図1 作製フローチャートI
Fig. 1 Fabrication flowchart I.

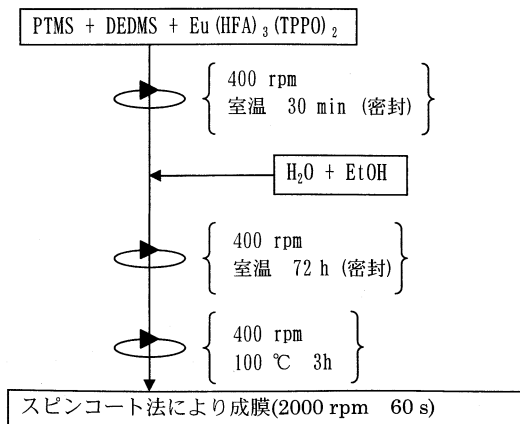


図2 作製フローチャートII
Fig. 2 Fabrication flowchart II.

2. 2 評価

作製した蛍光薄膜のPL励起スペクトル、PL量子効率及び紫外線照射時におけるPL強度の経時変化をそれぞれ測定した。PL励起スペクトルとPL強度の経時変化は共に蛍光分光光度計(FluoroMax-3, Horiba Jovin Yvon)を用いて測定した。PL励起スペクトル測定時のモニタ波長はEu(HFA)₃(TPPO)₂の発光スペクトルの中心波長である614 nm⁹⁾とし、PL強度の経時変化は中心波長350 nm、強度6.95 mW/cm²の紫外光で励起した状態で測定した。また、PL量子効率は積分球を有する発光量子効率測定装置(QEMS-2000, Systems Engineering)を用いて、励起波長は375 nmとした。

3. 結果

3. 1 PL励起スペクトル

図3に120℃で熱処理を行ったサンプル1と2のPL励起スペクトルを示す。アルコキシシランとしてTMOSを用いたサンプル1では、300 nm付近のPL励起スペクトルが大きく減少するという結果になった。この結果は、ゾル-ゲル反応中でEu(HFA)₃(TPPO)₂がTMOSによって劣化したことを示している。また、サンプル1ではサンプル2と比較して380から400 nmのPL励起スペクトルが低下した。これはサンプル2ではEu(HFA)₃(TPPO)₂がPTMSに溶解した状態で熱硬化されるのに対して、TMOSには溶解されないので蛍光薄膜中に均一分散されていないことが原因であると考えられる。

近紫外光によってEu(HFA)₃(TPPO)₂励起を行う場合にはサンプル2の方が好ましく、図3に示した結果よりアルコキシシランとしてPTMSとDEDMSの混合溶液を用いることで良好な特性を実現できることが分かった。ここで、250 nm以下のPL励起スペクトルの低下はゾル-ゲルシリカ自体の吸収によるものである。

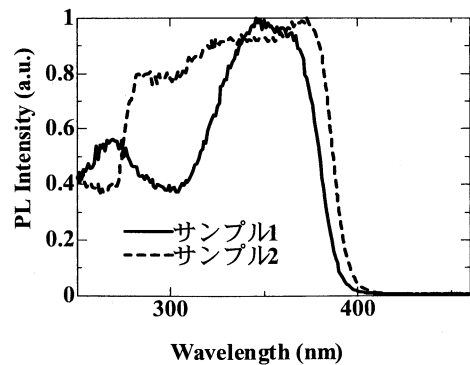
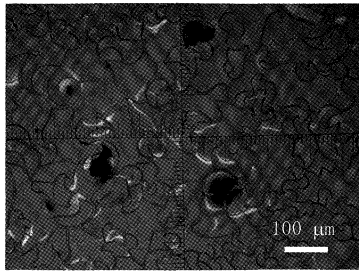


図3 ゾル-ゲルシリカで封止したEu(HFA)₃(TPPO)₂のPL励起スペクトル

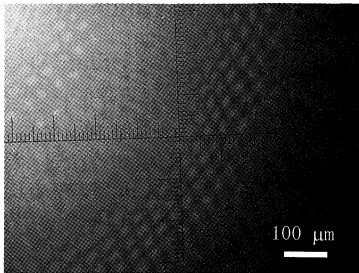
Fig. 3 PL excitation spectra of Eu(HFA)₃(TPPO)₂ encapsulated by sol-gel glass.

3. 2 表面の顕微鏡観察

図4にサンプル1と2の光学顕微鏡写真を示す。サンプル1では数100 μm程度のクラックが多数発生しており、Eu(HFA)₃(TPPO)₂がゾル-ゲルシリカ封止膜内で凝集している形状が観測された。黒い部分は紫外線照射時に他の部分よりも明るく光るために、Eu(HFA)₃(TPPO)₂がアルコキシシランであるTMOSに溶解するのではなく、エタノールに溶解または分散していたため、最後の熱処理の段階でエタノールが蒸発する際に錯体同士が凝集したものだと考えられる。しかし、アルコキシシランにPTMSとDEDMSを用いたサンプル2ではEu(HFA)₃(TPPO)₂がPTMSに直接溶解するので、熱処理工程においてもEu(HFA)₃(TPPO)₂が溶解(均一分散)した状態を保っていたものと推測される。その結果、透明な蛍光薄膜が実現した。



(a)



(b)

図4 (a) TMOS 及び (b) PTMS/DEDMS を用いた蛍光薄膜の顕微鏡写真
Fig. 4 Optical microscope images of light-emissive films using (a) TMOS and (b) PTMS/DEDMS used as a starting solution of sol-gel process.

3. 3 紫外光照射時の PL 強度の経時変化

図5に120度で熱処理を行ったサンプル1と2に対する紫外光の連続照射時におけるPL強度の経時変化の測定結果を示す。TMOSを用いて封止したサンプル1ではEu(FHA)₃(TPPO)₂よりも若干の光劣化を抑制する効果が見られたが、紫外光照射によってPL強度が急速に減少した。一方、PTMSとDEDMSを用いたサンプル2では90分の紫外光照射後も初期強度の90%程度のPL強度を有しており、Eu(FHA)₃(TPPO)₂単体よりも光劣化を抑えることに成功した。

劣化の機構は一般に、放熱・放射の物理的失活過程、エネルギー移動過程、化学反応過程である。今回の劣化要因としてこれらの中でも化学反応過程、いわゆる光酸化が主な原因であると考えている。図5の結果より、ゾル-ゲルガラスでEu(FHA)₃(TPPO)₂を均一分散した状態で封止することで、光酸化を効果的に抑制し、また低振動状態にEu錯体を置くことで振動励起失活過程、エネルギー移動失活過程も抑えていることが考えられる。

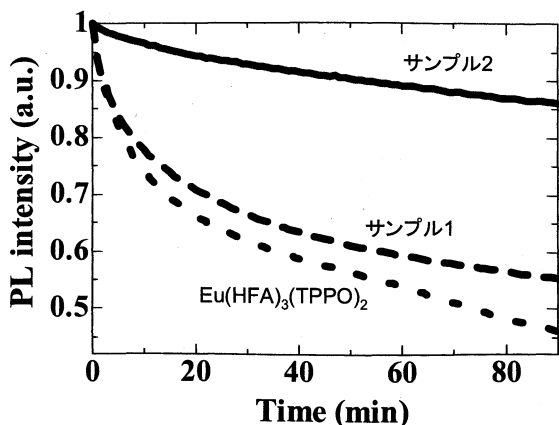


図5 紫外光照射時におけるPL強度の経時変化
Fig. 5 Aging characteristics of PL intensity under irradiation with 350 nm.

3. 4 PL量子効率の熱処理温度依存性

図6にサンプル1及び2のPL量子効率の熱処理温度依存性を示す。ここで、熱処理温度は120度から220度の範囲で変化させた。ここで比較のためにEu(HFA)₃(TPPO)₂をテトラヒドロフランで希釈した溶液をスピコート法で薄膜化したサンプルの結果も併せて示す。サンプル1では120度の熱処理条件でもスピコートしたサンプルより低い量子効率になった。この結果は、ゾル-ゲルプロセスに用いたTMOSがEu(HFA)₃(TPPO)₂の発光特性を低下させたことを示している。TMOSはEu(HFA)₃(TPPO)₂を完全に溶かさないが、TMOSと有機錯体が化学反応を起こすことでPL量子効率が劣化する。そのため、図6で示したようにシランアルコキシドとしてTMOSを用いた場合にPL量子効率が低くなったと考えられる。また、160度以上の熱処理時でも若干の熱劣化を抑えることに成功した。

PTMSとDEDMSを用いたサンプル2では120度の熱処理を行った場合にはスピコートしたサンプルと同程度であり、PTMSやDEDMSがEu(HFA)₃(TPPO)₂の発光特性に影響を与えないことが分かる。また、160度の熱処理においてもPL量子効率の劣化を抑えることが出来、熱劣化に対する耐久性が向上した。これは、ゾル-ゲル反応により解離するアルコキシドイオンがEu錯体に影響を与え、PTMS/DEDMSに官能基として導入してあるフェニル基やメチル基によりEu錯体が保護されたと考えられる。

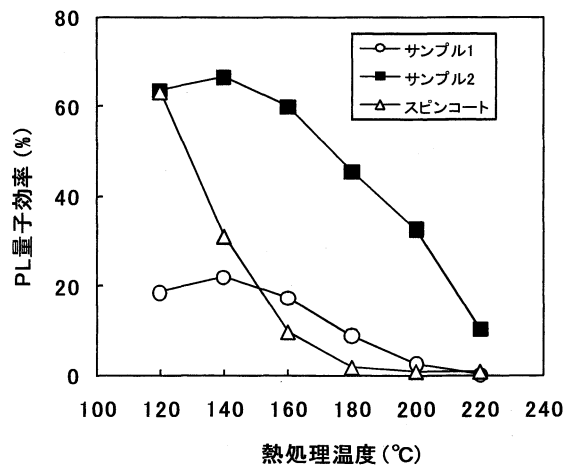


図6 PL量子効率の熱処理温度依存性
Fig. 6 PL quantum yield as a function of annealing temperature.

4 結論

PTMSとDEDMSをアルコキシシランとして用いることで、Eu錯体をゾル-ゲルプロセスで形成したガラス中に均一に溶解(分散)した状態で封止することに成功した。この結果によって、透明なEu錯体添加ガラス薄膜を作製することが可能となった。また、Eu錯体の分子構造を考慮したゾル-ゲル出発溶液の組成を用いる事で発光特性を損なわない条件での封止効果の付与を実現し、ゾル-ゲルガラスで封止したEu錯体の熱や湿度、光による耐久性の向上に成功した。

参考文献

- (1) 清水恵一：白色LEDはどの方式を選ぶべきか，照学誌，89-8B，pp. 508-510 (2005)。

- (2) R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu and Y. Akimune: Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α -SiAlON Ceramics, *J Am Ceram Soc*, 85, pp.1229-1234 (2002).
- (3) N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, K. Asano, N. Hirosaki and R.-J. Xie: Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode, *Appl Phys Lett*, 90, 051109 (2007).
- (4) W. B. Im, H. S. Yoo, S. Vaidyanathan, K. H. Kwon, H. J. Park, Y. I. Kim and D. Y. Jeon: A novel blue emitting silica coated $\text{KBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, *Mater Chem Phys*, 115, pp161-164 (2009).
- (5) G. Gundiah, Y. Shimomura, N. Kijima and A. K. Cheetham: Novel red phosphors based on vanadate garnets for solid state lighting applications, *Chem Phys Lett*, 455, pp. 279-283 (2008).
- (6) X. Yang, B.P. Hahn, R.A. Jones, W.-K. Wong and K.J. Stevenson: Synthesis of octanuclear $\text{Eu}(\text{III})$ cage from $\text{Eu}_4^{2+}:\text{Cl}^-$ chloride anion encapsulation, luminescence, and reversible MeOH adsorption via a porous supramolecular architecture, *Inorg Chem*, 46, pp. 7050-7054 (2007).
- (7) L. C. Cides da Silva, T. S. Martins, M. S. Filho, E. E. S. Teotônio, P. C. Isolani, H. F. Brito, M. H. Tabacniks, M. C. A. Fantini and J. R. Matos: Luminescent europium complex encapsulated in cage-like cubic ordered mesoporous silica, *Micro Meso Mater*, 92, pp. 94-100 (2006).
- (8) K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, Y. Wada and S. Yanagida: High lasing oscillation efficiency of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes having remarkably sharp emission band, *J Alloy Compound*, 408-412, pp. 771-775 (2006).
- (9) H. Li, S. Inoue, K. Machida and G. Adachi: Preparation and luminescence properties of organically modified silicate composite phosphors doped with an Europium(III) β -diketonate complex, *Chem Mater*, 11, pp. 3171-3176 (1999).
- (10) 金 永模, 福田 武司, 鎌田 憲彦, 小原 秀彦, 横尾 敏明, 木島 直人: ソル-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, *照学誌*, 92-8A, pp. 472-477 (2008).
- (11) K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen and C. G. Walrand: A luminescent tris(2-theoyltrifluoroacetato)europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass, *J Mater Chem*, 14, pp. 191-195 (2004).

(受付日 2009年3月31日/採録日 2009年7月3日)



山内 修平 (非会員)

埼玉大学理工学研究科
〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
1984年6月11日生まれ。2007年3月埼玉大学大学院理工学研究科機能材料専攻博士前期課程進学。応用理学会, 日本ソル-ゲル学会会員。



福田 武司 (非会員)

埼玉大学理工学研究科
〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
1976年7月19日生まれ。2001年早稲田大学大学院理工学研究科物理学及応用物理学専攻博士前期課程修了。同年, 株式会社フジクラへ入社。2008年博士(工学)。2008年~埼玉大学工学部機能材料工学科助教。応用物理学会, 電子情報通信学会, 蛍光体同学会, 希土類討論会各会員。



本多 善太郎 (非会員)

埼玉大学理工学研究科
〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
1972年生まれ。2000年, 埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了(博士(理学))。同年より埼玉大学工学部にて有機無機複合材料の磁気, 光物性の研究を行っている。現在, 埼玉大学大学院理工学研究科准教授。



木島 直人 (非会員)

(株)三菱化学科学技術研究センター
〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地
昭和 32 年 1 月 23 日生まれ。昭和 56 年 3 月東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻修了。同年 4 月三菱化成工業株式会社入社。平成元年~3年 Lawrence Berkeley National Laboratory 研究員。平成 4 年理学博士。平成 13 年~東京農工大学客員教授。平成 16 年~大阪大学客員教授。電気化学会蛍光体同学会会員。



鎌田 憲彦 (専門会員)

埼玉大学理工学研究科
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255
1955年5月25日生まれ。1983年3月東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻修了(工学博士)。同年4月NHK放送科学基礎研究所入所。1988年埼玉大学工学部電子工学科, 1990年フィンランド国立半導体研究所招聘研究員。1992年より機能材料工学科担当。専門は光物性, 光素子工学。照明学会, 応用物理学会, 日本物理学会, 電子情報通信学会, 蛍光体同学会会員。