

オートクレーブを利用したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の信頼性向上 Improved Stability of Sol-Gel Glass Coated Eu-Complex by Autoclave Process

福田武司*, 加藤さやか*, 本多善太郎*, 鎌田憲彦*, 木島直人**

Takeshi FUKUDA*, Sayaka KATO*, Zentaro HONDA*, Norihiko KAMATA* and Naoto KIJIMA**

Optical degradation characteristic of Eu-complex is one of the most important problems to solve for practical white light-emitting diodes. Eu-complex generates bright red emission by the ultraviolet (UV) irradiation; however, it is easily decomposed by reacting oxygen and vapor when the UV light is irradiated. Therefore the photoluminescence (PL) intensity was reduced by irradiating UV light. In this paper, we demonstrated the drastic improved long term stability by annealing in an autoclave container compared to a conventional annealing in an electric furnace. By optimizing the concentration of starting solution of sol-gel process and the annealing temperature, the PL intensity change of Eu-complex was reduced. In addition, the PL quantum yield of encapsulated sample was almost same as that of Eu-complex without the encapsulation. The most likely cause is that the dense glass network was formed around Eu-complex during the high pressure annealing. These results indicate the autoclave process is useful technique to improve the optical degradation characteristics, and the practical long term stability will be realized in a near future by optimizing the fabrication condition.

Keywords: Eu-Complex, Encapsulation, Autoclave Process, Sol-Gel Process, Silica Glass, Stability

1.はじめに

青色 LED(Light-Emitting Diode)の高効率化に伴って、これと蛍光体を組み合わせた高輝度な白色 LED が実用化した。このような白色 LED では、青色 LED からの青色光と蛍光体が青色光を吸収して発光させた赤から緑に渡る光を合わせることで疑似的に白色光を実現している[1]。しかし、この方式の白色 LED では色

合いを示す平均演色評価指数が低いことが課題となっている。そのため、青色 LED 励起で他の波長で発光する蛍光体を追加する方式や紫外 LED 励起で赤、緑、青で発光する蛍光体を組み合わせる方式が検討されている。前者は青色 LED が低コストであるために、白色 LED 自体のコストも従来品と同程度に抑えられるというメリットがある。しかし、青色光で励起可能な高効率かつ波長制御性の優れた蛍光体の実現が課題となっている。それに対して、後者の白色 LED ではコスト面での課題は多いが、任意の白色光が実現できるために次世代の白色 LED として期待されている。そのため、世界中の多くの研究機関で紫外光励起によってさまざまな波長で発光する蛍光体の研究開発が進められている。

紫外光励起で赤色に発光する蛍光体としては、Eu³⁺イオンを用いたものが期待されるが、Eu³⁺イオンは単体では微弱な発光しか示さない。そこで、Eu³⁺イオン

*埼玉大学 工学部 機能材料工学科

Department of Functional Materials, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

**三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group, Science and Technology Research Center, Inc., 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama, Kanagawa 227-8502, Japan

(原稿受付日：平成22年4月27日)

に有機配位子を結合させることで、紫外光に対する吸収を増大させ、かつ高い効率の赤色発光を示す Eu 錯体を実現している。有機配位子は振動励起失活過程を抑制するために、有機配位子から Eu³⁺イオンへのエネルギー輸送効率が向上する。また、多くの Eu 錯体は分子の立体構造の異なる 2 つの有機配位子で Eu³⁺イオン周囲の配位環境を非対称にしている。そのため、有機配位子から Eu³⁺イオンへの励起エネルギーの遷移確率を増大させ、紫外光照射によって高効率での発光を示す。このような Eu 錯体の一例として (Eu(TTA)₃phen) [tris(2-thenoyltrifluoroacetato)(1,10-phenanthroline)europium(III)] や Eu(HFA)₃(TPPO)₂ bis-triphenylphosphine oxide(tris-hexafluoroacetylacetonato)europium(III) などが高い発光効率を実現している。また、Eu 錯体はその優れた発光特性から有機エレクトロルミネッセンス [2]や太陽電池用波長変換フィルム[3]などの新しい分野での応用も期待されている。

前述のように Eu 錯体は優れた光学特性を示すが、実用化に向けては長期信頼性が大きな課題となっている。例えば、大気中で Eu 錯体に紫外光を照射すると有機配位子の光吸収が減少する。また、有機配位子から Eu³⁺イオンへ光励起エネルギーの移動効率も低下するために、Eu 錯体の PL 量子収率が減少してしまう。一方、真空中では Eu 錯体に紫外光を照射しても PL 量子収率の減少が観測されないことから[4]、Eu 錯体の光劣化には大気中の水分や酸素の影響があることが分かっている。そのため、Eu 錯体の周囲に無機材料で封止する手法が幅広く研究されている。このような手法では無機材料の高い酸素・水分遮断性能を利用して Eu 錯体と大気中の酸素や水分が反応するのを防ぐことが可能になる。特にゾル-ゲルプロセスを用いる手法は耐熱性の低い Eu 錯体に対しても適用可能であり[5]、その将来性が期待されている。

我々のグループはこれまでに、ゾル-ゲルプロセスの出発溶液の pH 制御[6]や重水素化メタノールの添加[7]による Eu 錯体の光劣化特性の向上を報告してきた。また、剛直な構造の phenyltrimethoxysilane と柔軟性

のある diethyldimethoxysilane を組み合わせた薄膜型のゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体も報告してきた[8-10]。しかし、Eu 錯体が劣化しない 100°C 程度のゾル-ゲルプロセスでは、ガラスネットワークの骨格となるシランアルコキドに含まれる残留有機成分が多く、完全なシリカガラスのような高い酸素・水分遮断性能を実現できない。そのため、実用レベルの高い長期信頼性を得るには至っていない。

本研究では、前述の課題に対して数 MPa 程度の高圧下での熱処理を行うオートクレーブプロセスを利用したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の長期信頼性向上を試みている。高圧下で熱処理を行うことで、通常の熱処理とは異なりゾル-ゲルプロセスでガラスを形成するのに必要な加水分解・重縮合反応を効率的に行うことができるかと期待される。そのため、通常の方法で熱処理を行う場合よりも緻密な封止ガラスを形成可能であり、光劣化特性の向上が期待される。本論文では、ゾル-ゲルプロセスの出発溶液の組成や熱処理温度を変化させて形成したサンプルの発光特性や形状、紫外光照射時の光劣化特性を評価した結果を報告する。

2. 実験方法

Eu 錯体の封止プロセスの概略図を Fig.1 に示す。初めに、テトラエトキシシラン (TEOS: Tetraethoxysilane) と Eu(TTA)₃phen をテフロン容器中で十分に攪拌する。次に、水とエタノール、N,N-Dimethylformamide(DMF)を添加した後にアンモニアを滴下した。マグネチックスターラーで 10 分間攪拌し、スライドガラス上に滴下した。また、ここまでのプロセスは全て室温にて行った。最後にオートクレーブもしくは電気炉中で 3 時間の熱処理を行い、Eu(TTA)₃phen 周囲にガラスネットワークを形成した。

ここで、ゾル-ゲルプロセスの出発溶液の組成依存性を評価するために TEOS:水:エタノール:DMF:アンモニア:Eu(TTA)₃phen=1:4:4:0.01:0.06 (条件 1) および 1:35:75:4:2:0.006 (条件 2) とした。また、熱処理温度依存性を評価するために、熱処理温度は 100、120、

150 度と変化させた。

光劣化特性は蛍光分光光度計(Horiba Jovin Yvon 製 FluoroMax-3)を用いて、360nm、5mW/cm² の紫外光を照射時の波長 612nm における PL 強度の経時変化で評価した。また、PL 及び PLE(PL Excitation)スペクトルも同様に蛍光分光光度計で測定した。ゾル-ゲルプロセスによる Eu 錯体の劣化を評価するために、PL 量子収率は 375nm の紫外 LED と積分球を組み合わせた PL 量子収率測定装置(Systems Engineering Inc.製の QEMS-2000)で測定した。作製したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の形状を評価するために走査型電子顕微鏡での観察も行った。

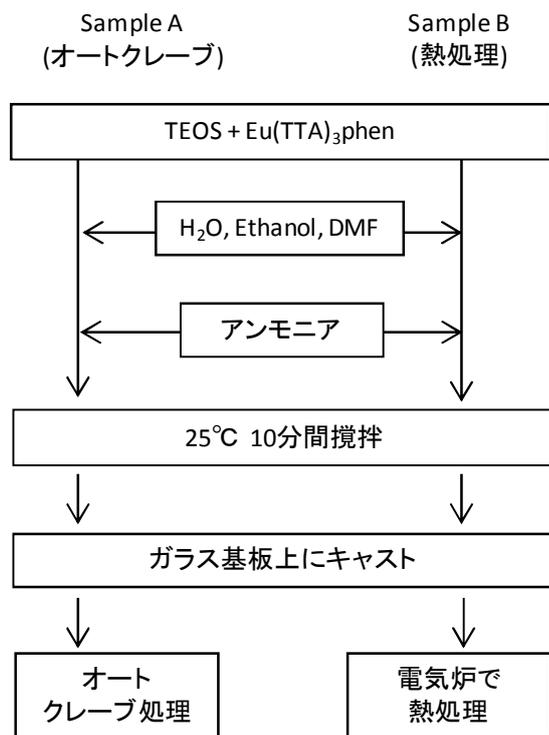


Fig.1 Process flow of encapsulation around Eu-complex.

3. 実験結果

3. 1 PL 量子収率

Fig.2 に熱処理温度を変化させて作製したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の PL 量子収率を示す。通常の電気炉で熱処理を行ったサンプルでは 80%以上の高い

PL 量子効率を得られた。しかし、オートクレーブ中で熱処理を行った場合には条件 1 で 60~70%、条件 2 で 30~60%程度の PL 量子効率に留まった。条件 2 の方が Eu 錯体に対する水や有機溶媒の相対的な割合が多い。そのため、Eu 錯体の有機錯体が構造変化したために、PL 量子収率が低下したと推測される。また、通常の熱処理と比較して全体的に低い PL 量子収率となった。

以上の結果を総合的に判断すると、オートクレーブを利用した封止技術では水や有機溶媒の含有量が少ない方が望ましい。これは通常の熱処理では水や有機溶媒が蒸発して減少していくのに対して、オートクレーブでは密閉容器中に残存していることが主要因であると考えている。いずれにしても、PL 量子収率の低下はゾル-ゲルプロセスの出発溶液の組成を最適化することで解決可能であると考えられる。そのため、今後作製条件を最適化することで未封止の Eu 錯体と同程度の高い PL 量子効率の実現も期待される。

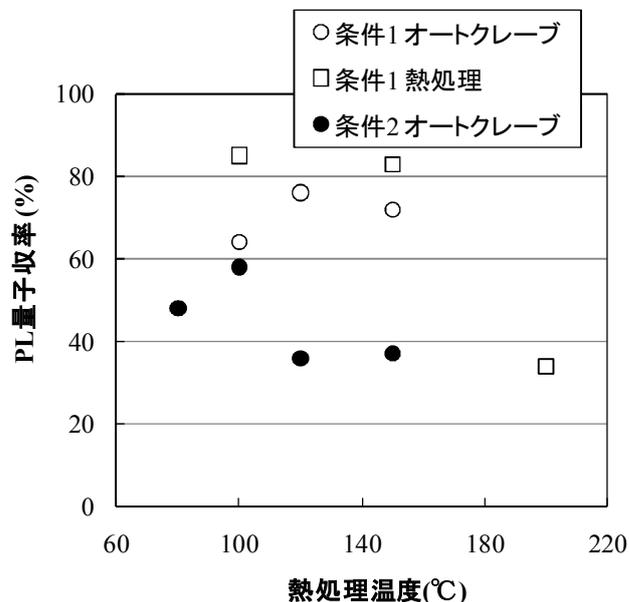


Fig.2 Influence of the annealing temperature on the PL quantum yield of Eu-complex encapsulated by sol-gel derived glass.

3. 2 PL/PLE スペクトル

Fig.3に高いPL量子収率を得た条件1で作製した蛍光体の(a)PLおよび(b)PLEスペクトルを示す。ここで、

熱処理温度は 100、120、150℃として、比較のために通常の熱処理(120℃)を行ったサンプルの結果も合わせて記載する。また、PL スペクトル測定時の励起波長は 360nm、PLE スペクトル測定時のモニタ波長を 612nm とした。

PL スペクトルは全ての条件でほぼ同様の形状を示しており、612nm の Eu(TTA)³phen 特有の鋭い発光ピークを示した。一方、PLE スペクトルはオートクレーブ処理を行ったサンプルでは若干 350nm 付近の PL 強度が低下する傾向が得られた。この波長域の吸収は有機錯体に対応するので、オートクレーブ処理によって有機錯体の分子構造が多少変化していることが推測される。しかし、PL 量子収率の結果と同様に実用レベルで本質的な問題にならない程度の変化である。

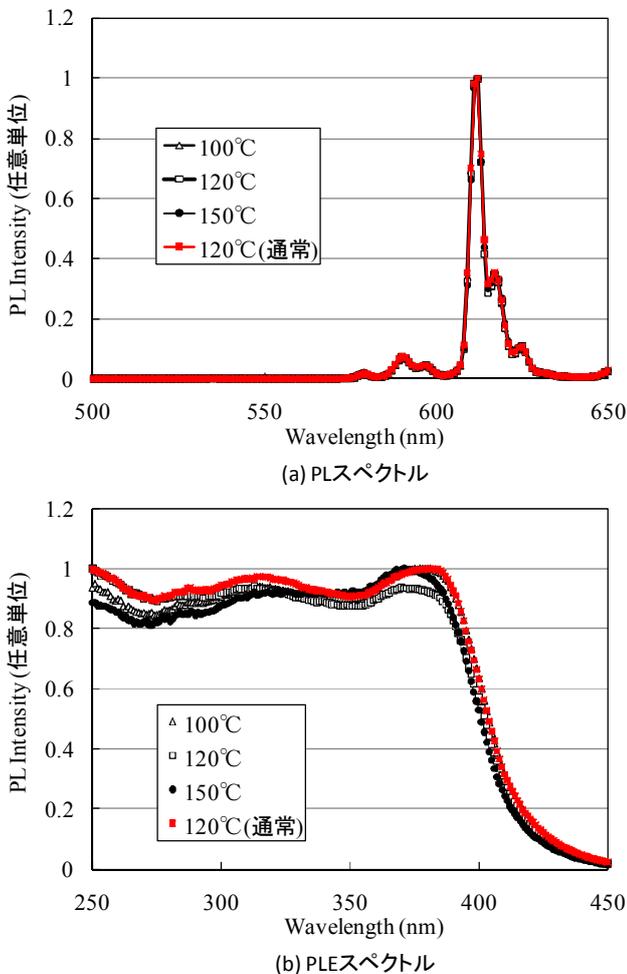


Fig.3 (a) PL and (b) PLE spectra of Eu-complex encapsulated by sol-gel derived glass (condition 1).

3. 3 光劣化特性

Fig.4 に(a)条件 1 および(b)条件 2 で作製したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の光劣化特性を示す。未封止の Eu 錯体を比較して、いずれの条件においても光劣化特性が抑制された。特に、条件 1 で作製したサンプルの方が PL 強度の劣化を抑えることに成功した。

前述のように条件 1 の方が初期の PL 量子収率が高い。つまり、オートクレーブ処理中の Eu 錯体の構造変化が起こっている割合が少ないと推測される。この初期の構造変化が大きいと光劣化がさらに加速されることから、条件 1 と 2 の違いは光劣化特性測定前の初期の分子構造変化に起因すると考えられる。

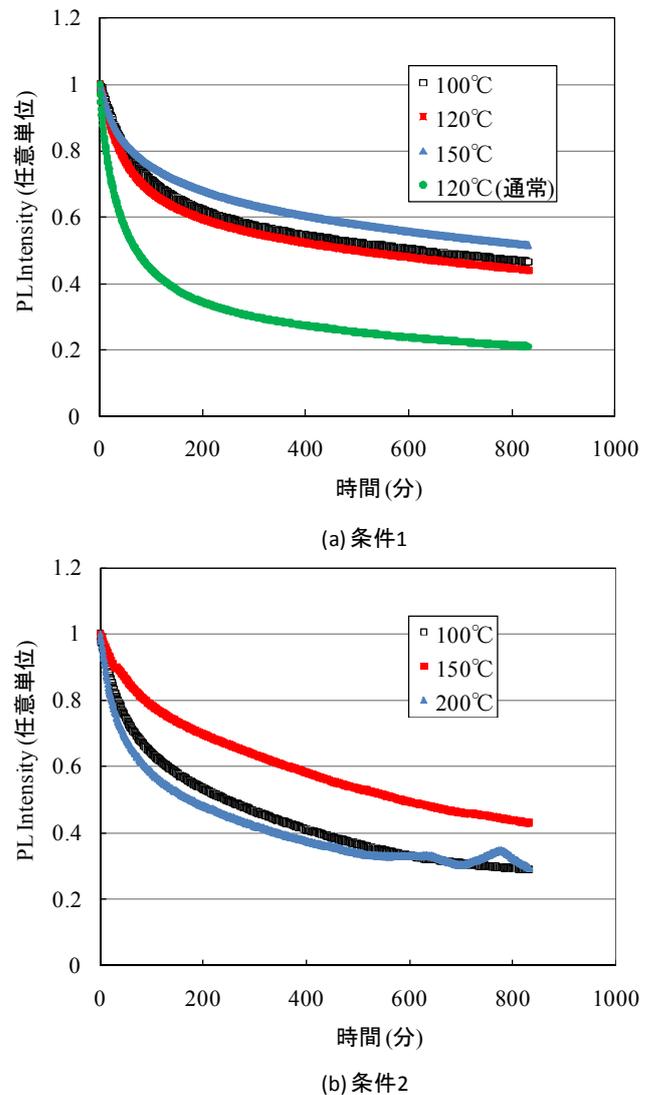


Fig.4 PL intensity change of Eu-complex encapsulated by sol-gel derived glass.

熱処理温度を変化させた場合には、条件1と2の両方の場合において 150°Cの温度で熱処理を行った場合に最も優れた光劣化特性を示した。一般に熱処理温度が高いほど封止しているガラス膜が緻密になり、高い封止性能を示すので、熱処理温度が高いほど光劣化特性が抑制される。しかし、150°Cを超えると Eu 錯体の分子構造が変化してしまうために、今回示したように光劣化特性も悪化してしまったと結論付けられる。

いずれにしても、ここで示した結果は Eu 錯体周囲に形成されたガラス層が Eu 錯体と大気中の水分や酸素と反応することを抑制していることを示している。また、通常の熱処理を比較して高い封止効果が得られていることが分かる。つまり、オートクレーブ中で熱処理することで通常の熱処理では実現できない高い封止性能を有するガラス膜の形成が可能であることを実験的に確認した。

3. 4 SEM 画像

Fig.5 に熱処理温度を 100、120、150°Cとして作製したゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の SEM 画像を示す。条件1と2のいずれの場合においても分散性の良いナノ粒子蛍光体にはならず、数 10µm 程度の凝集体となっている。また、形状に関して明確な出発溶液組成及び熱処理温度依存性は観測されなかった。通常の熱処理で作製したサンプルとも構造が変化していることから、今後オートクレーブプロセス中でのガラスの形成過程の解明が期待される。

4.まとめと今後の展開

オートクレーブ処理を利用してゾル-ゲルガラス封止 Eu 錯体の光劣化特性を抑制するに成功した。通常の熱処理を用いた手法では封止性能が不十分であったが、本手法では条件の最適化途中であるにも関わらず光劣化特性が改善した。今後、PL 量子収率や形状などはゾル-ゲルプロセスの出発溶液組成の最適化によって制御可能であると期待される。そのため、本手法は新しい Eu 錯体の封止として今後の発展が期待される。

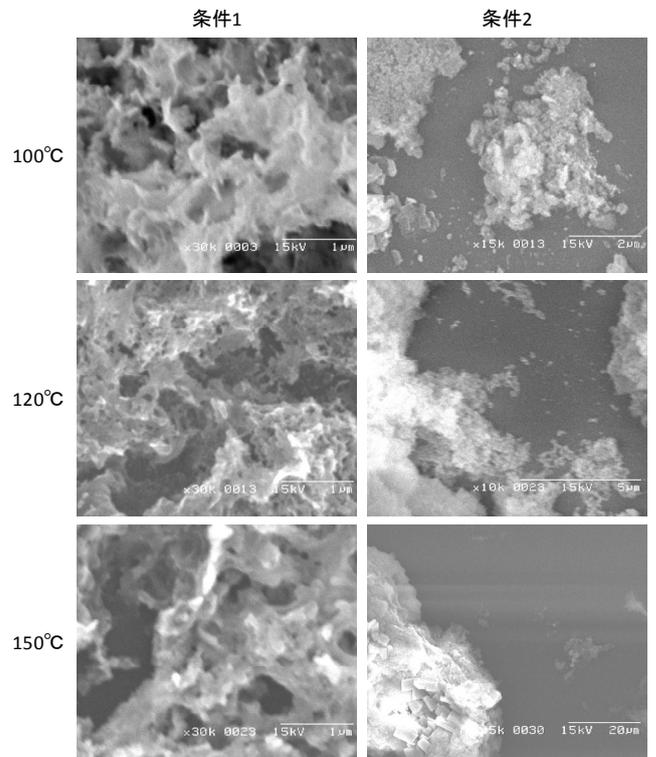


Fig.5 SEM image of Eu-complex encapsulated by sol-gel derived glass using autoclave process.

参考文献

- 1) Yamada, M., Narukawa, Y., Tamaki, H., Murazaki, Y., Mukai, T., A methodological study of the best solution for generating white light using nitride-based light-emitting diodes, IEICE Trans. Electron., Vol.E88-C, pp.1860-1871, 2005
- 2) Adachi, C., Baldo, M.A., Forrest, S.R., Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host, J. Appl. Phys., Vol.87, pp.8049-8055, 2000
- 3) Fukuda, T., Kato, S., Kin, E., Okaniwa, K., Morikawa, H., Honda, Z., Kamata, N., Wavelength conversion film with glass coated Eu chelate for enhanced silicon-photovoltaic cell performance, Opt. Mater., Vol.32, pp.22-25, 2009
- 4) 金 永模, 福田 武司, 鎌田 憲彦, 小原 秀彦, 横尾

- 敏明, 木島 直人, ゼ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, 照明学会誌, Vol.92, pp.472-477, 2008
- 5) Binnemans, K., Lanthanide-based luminescent hybrid materials, Chem. Rev., Vol.109, pp.4283-4374, 2009
 - 6) Kin, E., Fukuda, T., Kato, S., Honda, Z., Kamata, N., pH and concentration dependence of luminescent characteristics in glass-encapsulated Eu-complex, J. Sol-Gel Sci. Technol., Vol.50, pp.409-414, 2009.
 - 7) Fukuda, T., Yamauchi, S., Honda, Z., Kamata, N., Kijima, N., Stability of sol-gel derived glass coated Eu-complex using deuterated methanol, Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett., Vol.3, pp.296-298, 2009
 - 8) 山内 修平, 福田 武司, 本多 善太郎, 木島 直人, 鎌田 憲彦, ゼ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, 照明学会誌, Vol.93, pp.790-793, 2009
 - 9) Fukuda, T., Yamauchi, S., Honda, Z., Kijima, N., Kamata N., Improved Stability of Organic-Inorganic Composite Emitting Film with Sol-Gel Encapsulated Eu-Complex, Opt. Mater., Vol.32, pp.207-211, 2009
 - 10) Kin, E., Fukuda, T., Yamauchi, S., Honda, Z., Ohara, H., Yokoo, T., Kijima, N., Kamata, N., Thermal Stability of Europium(III) Chelate Encapsulated by Sol-Gel Glass, J. Alloys Compd., Vol.480, pp.908-911, 2009