

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4997457号
(P4997457)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int. Cl. F I
 C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/08 G
 C09K 11/78 (2006.01) C09K 11/78

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-157167 (P2006-157167)	(73) 特許権者	803000115
(22) 出願日	平成18年6月6日(2006.6.6)		学校法人東京理科大学
(65) 公開番号	特開2007-326900 (P2007-326900A)		東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
(43) 公開日	平成19年12月20日(2007.12.20)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成21年6月4日(2009.6.4)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	曾我 公平
			東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 学校法人東京理科大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法及びポリマー被覆アップコンバージョン材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

近赤外光によって励起されアップコンバージョン発光として可視光又は紫外光を呈するアップコンバージョン材料表面に感光性ラジカル発生剤及び光重合性ポリマー前駆体を含有する液体が介在する領域で、前記アップコンバージョン材料を励起してアップコンバージョン発光を発現させる一方、前記感光性ラジカル発生剤を活性化させない近赤外光を前記アップコンバージョン材料に入射して、前記アップコンバージョン材料のアップコンバージョン発光である可視光又は紫外光によって前記光重合性ポリマー前駆体を重合させることを特徴とするアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法。

【請求項2】

前記アップコンバージョン材料が、希土類イオンをドーブした酸化物焼結体であることを特徴とする請求項1に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法。

【請求項3】

前記アップコンバージョン材料が、ErをドーブしたY₂O₃焼結体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法。

【請求項4】

前記近赤外光が、980nmの波長の光であり、前記アップコンバージョン発光が555nmの波長の光であることを特徴とする請求項3に記載のアップコンバージョン材料表

面のポリマー被覆膜形成方法。

【請求項 5】

前記アップコンバージョン材料が、微粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法によって形成されたポリマー被膜アップコンバージョン材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、アップコンバージョン材料表面にポリマーによる保護膜を形成するのに好適なアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法とこの方法で得られるポリマー被覆アップコンバージョン材料に関する。

【背景技術】

【0002】

アップコンバージョンは、発光源となるイオンや分子の電子準位において、多段階で励起光を吸収し、一段階で励起されるよりも高いエネルギー準位にまで発光源の電子を励起することで、発光において励起光よりも高い光子エネルギーをもつ光、すなわち短い波長の光を得ることを言う。例えば、近赤外光を照射して可視光や紫外光を得ることができる。例えば、発光源として希土類イオンを含有するホストにおいて、第 1 段階における励起準位の寿命が十分に長ければ 2 段階目の励起がおりアップコンバージョンが発現する。高効率にアップコンバージョンを起こす材料が開発されれば、新しいフルカラー立体映像技術が確立する他、バイオイメージング、セキュリティなど様々な用途に用いることができる。

20

【0003】

このアップコンバージョンを発現するためのホスト材料の条件は、フォノン（振動量子）エネルギーが 600 cm^{-1} を下回る低エネルギーであることが必要である。すなわち、フォノンエネルギーが大きいと励起状態のエネルギーが容易にホストの振動に奪われ、基底状態に緩和してしまうため効率よくアップコンバージョンを起こすことができない。

30

【0004】

上記のようなアップコンバージョンを効率的に発現するためにはフォノンエネルギーが小さいことが望ましい。ところが、フォノンエネルギーは結合の強さとホストを構成する原子の質量によって変化するため、一般にフォノンエネルギーが小さいほどそのホストは耐環境性が低下してしまう。例えば、高い発光効率を得られる塩化ランタンなどは大気中の水分によって潮解してしまい、アップコンバージョンを効率的に安定して発現することが困難となる。

【0005】

したがって、これらの耐環境性には劣るが高いアップコンバージョン発光効率を得られる材料を、耐環境性と成形性に優れた物質で被覆することができれば、高い発光効率を示し、実用的なアップコンバージョン材料を得ることができる。

40

【0006】

ポリマー被覆微粒子の製造方法としては、極めて多数の技術が提案されている。

例えば、特許文献 1 には、疎水性の微粒子を有機溶媒に懸濁させ、この懸濁液と親水化物含有溶液を混合して乳化液を得、この乳化液に超音波振動を与えて乳化粒子を微細化しながら有機溶媒を蒸発させて親水化物が吸着した粒子を得、この粒子を水に懸濁してモノマーを添加し、ラジカル重合させてポリマーを得ることが記載されている。また、得られたポリマーは、蛍光・磁性体の応用可能であることが記載されている。

また、特許文献 2 には、下地膜を形成した蛍光体（無機粒子）のスラリーにモノマー、オリゴマーを添加し、ラジカル重合開始剤の存在下に、重合させてポリマーを得る被覆形

50

成することが記載されている。

さらに、特許文献 3 には、光活性を有する酸化物微粒子と光硬化性物質と光重合開始剤を含有し、酸化物微粒子は光触媒であって、この触媒からの発光によって光重合開始剤の存在下で、光硬化性物質は重合し、硬化性被膜を形成することが記載されている。

【0007】

しかしながら、引用文献 1~引用文献 3 に記載の方法は、アップコンバージョン材料の表面を被覆する技術に関するものではなく、引用文献 1 ~ 引用文献 3 に記載の方法では粒子を分散したポリマーの前駆体全体が重合し、粒子状の表面のみに被膜形成物質は得ることができない。

また、引用文献 3 に記載の方法は、酸化物粒子を得る方法ではなく、この酸化物粒子を含む組成物によって被膜対象物を被覆する方法である。

【特許文献 1】特開 2005 - 200643 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 179502 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 307579 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、アップコンバージョン材料、特に粒子状のアップコンバージョン材料表面に局所的にポリマー被覆膜を形成することができるアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法、及びポリマー被覆アップコンバージョン材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法は、
 < 1 > 近赤外光によって励起されアップコンバージョン発光として可視光又は紫外光を呈するアップコンバージョン材料表面に感光性ラジカル発生剤及び光重合性ポリマー前駆体を含有する液体が介在する領域で、前記アップコンバージョン材料を励起してアップコンバージョン発光を発現させる一方で前記感光性ラジカル発生剤を活性化させない近赤外光を前記アップコンバージョン材料に入射して、前記アップコンバージョン材料のアップコンバージョン発光である可視光又は紫外光によって前記光重合性ポリマー前駆体を重合させることを特徴とするアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法である。

< 2 > 前記アップコンバージョン材料が、希土類イオンをドーブした酸化物焼結体であることを特徴とする上記< 1 >に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法である。

< 3 > 前記アップコンバージョン材料が、Er をドーブした Y_2O_3 焼結体であることを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法である。

< 4 > 前記近赤外光が、980 nm の波長の光であり、前記アップコンバージョン発光が 555 nm の波長の光であることを特徴とする上記< 3 >に記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法である。

< 5 > 前記アップコンバージョン材料が、微粒子であることを特徴とする上記< 1 >乃至< 4 >のいずれかに記載のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法である。

本発明のポリマー被膜アップコンバージョン材料は、

< 6 > 上記< 1 >乃至< 5 >のいずれかに記載の方法によって形成されたポリマー被膜アップコンバージョン材料である。

【発明の効果】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明によれば、アップコンバージョン材料の表面のみにポリマーで被覆できるため、アップコンバージョン材料の耐環境性を改善することができ、アップコンバージョン材料の高い発光効率を長期にわたって維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法は、アップコンバージョン材料表面に感光性ラジカル発生剤、光重合性ポリマー前駆体を含有する液体が介在する領域で前記アップコンバージョン材料を励起してアップコンバージョン発光を発現するに必要な波長の光を前記アップコンバージョン材料に入射して前記アップコンバージョン材料のアップコンバージョン発光によって前記光重合性ポリマー前駆体を重合させることを特徴とする。

10

【0012】

本発明においては、アップコンバージョン材料に入射する光は、アップコンバージョン材料を励起してアップコンバージョン発光を発現するに必要な波長の光であるが、この光は、アップコンバージョン材料によっても異なり、600～1600nmの波長の光であり、重合開始剤の光吸収を示さないこと、また、光散乱が弱いことから特に近赤外光が好ましい。

また、アップコンバージョン発光は、アップコンバージョン材料によりそれぞれ異なる波長の可視光や紫外線からなる。

【0013】

20

図1は本発明のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法の原理を簡便に示すもので、図中、10はアップコンバージョン材料、12は光重合性ポリマー前駆体中に含有される感光性ラジカル発生剤、14は近赤外光、16は可視光～紫外光をそれぞれ表している。

【0014】

粒子状のアップコンバージョン材料10周囲に感光性ラジカル発生剤12を含有する光重合性ポリマー前駆体が介在した領域が存在する。この状態で近赤外光14を入射すると、この近赤外光14はアップコンバージョン材料10に到達し、アップコンバージョン材料10は、アップコンバージョン現象により、可視光～紫外光のアップコンバージョン発光16を呈する。

30

【0015】

この可視光～紫外光は、アップコンバージョン材料10の周囲（図中、破線で概略的に示す領域内）にのみ局所的に到達し、その外周領域には到達しない。可視光～紫外光の発光の強度は、発光点（アップコンバージョン材料10）からの距離の二乗に反比例するため、発光領域は、アップコンバージョン材料表面の局所的な領域となる。そのため、アップコンバージョン材料10の周囲（図中、破線で概略的に示す領域内）においては、感光性ラジカル発生剤が活性化してラジカルが発生し、光重合性ポリマー前駆体の重合が進行する。しかし、感光性ラジカル発生剤は赤外光、近赤外光では活性化することがなくラジカルを発生しない。また、アップコンバージョン材料10の周囲（図中、破線で概略的に示す領域内）の外周領域では、可視光～紫外光が到達せず、ラジカルが発生しないため、重合が進行しない。

40

【0016】

したがって、アップコンバージョン材料10の表面にのみ緻密なポリマー被膜を形成することができ、アップコンバージョン材料10の耐環境性の低下を防止することができるため、高い発光効率を示すアップコンバージョン材料の耐食性を向上させることができる。例えば、高い発光効率を示す塩化ランタン等からなるアップコンバージョン材料表面を保護ポリマーで被覆することによって塩化ランタン等が大気中の水分により潮解することを防止し、塩化ランタンの高い発光効率を長期的に維持することができる。

【0017】

次に本発明におけるアップコンバージョン材料、重合性ポリマー前駆体、感光性ラジカ

50

ル発生剤、及びその他の成分について説明する。

【0018】

<アップコンバージョン材料>

本発明のアップコンバージョン材料としては、 Y_2O_3 、 $YAlO_3$ 等の酸化物、 LaF_3 、 YF_3 等のフッ化物、フッ化物ガラス等が代表的であるが、硫化物、セレン化物、テルル化物、フッ化物、塩化物に代表されるハロゲン化物、例えば、臭化物、ヨウ化物等が挙げられる。アップコンバージョン現象を示すための発光源としても希土類イオンとしては、Erが最も一般的であるが、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm等も含まれる。

アップコンバージョン材料の形状としては、粒子状、塊状、その他の任意の形状とすることができる。

10

【0019】

<重合性ポリマー前駆体>

本発明の重合性ポリマー前駆体は、アップコンバージョン発光によって得られる光、望ましくは可視光、紫外光によって固化可能な固体、特にポリマー固体の液体状の前駆体としては、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリルアミド化合物、ポリビニルアルコール等が挙げられ、これらの中で、アップコンバージョン材料の表面に形成される保護被膜の透明性及び膜の耐久性等の点から、アクリル酸エステルとしてのペンタエリスリトールテトラアクリレート、メタアクリル酸エステルとしてのメチルメタアクリレートが好ましいが、更に重合反応が速やかに進行する点からは、ペンタエリスリトールテトラアクリレートが特に望ましい。

20

【0020】

<感光性ラジカル発生剤>

本発明の感光性ラジカル発生剤としては、チタノセン系、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾインアルキルケタール系などの芳香族カルボニル系やチオキサントン系、アントラキノン系が挙げられ、これらの中で、感光波長が最も長波長である点からチタノセン系が特に好ましい。

重合性ポリマー前駆体に対する感光性ラジカル発生剤の混合比(重量比)は、最も効率的に重合が進行するような添加量を選定すべきであるが、重合性ポリマー前駆体：感光性ラジカル発生剤は1000：2～3が好ましい。

【0021】

アップコンバージョン材料が微粒子である場合、分散媒として液状の重合性ポリマー前駆体を用いるが、重合性ポリマー前駆体の濃度及びポリマー前駆体を含む液体の粘度を調整するための液体媒質を使用することができる。液体媒質としては、水、ベンゼン、メタノールやエタノール等のアルコール類、DMF、トルエン、DMAc、THF等を用いることができる。

30

【0022】

本発明において、アップコンバージョン材料は微粒子が好ましく、この場合、重合性ポリマー前駆体等を含む液体中にアップコンバージョン材料の微粒子を分散させ、サーキュレーションセル等の容器に分散させ、この容器外から容器内部にアップコンバージョン材料を励起するに必要な光を、例えば、平面状に入射し、この平面状の領域で容器の下方から上方、あるいは上方から下方に、望ましくは、分散液の移動を均一にできる点から容器の下方から上方に移動させる。

40

これによって、アップコンバージョン材料を励起するに必要な光が入射させた平面状領域を分散液が順次移動し、この移動中に重合性ポリマー前駆体が重合した微粒子表面にのみポリマー保護膜が形成される。

【0023】

また、本発明において、アップコンバージョン材料が微粒子以外の塊状体等の形状を有する場合、アップコンバージョン材料の塊状体を耐環境性の優れたステンレス等の容器に配置し、この容器内に重合性ポリマー前駆体等を含む液体を入れ、少なくとも塊状体等の表面が重合性ポリマー前駆体等を含む液体が介在する状態で容器開口部から、アップコン

50

バージョン材料を励起するに必要な光を入射すると、容器開口部に位置するアップコンバージョン材料の表面にのみポリマー保護膜が形成される。

【0024】

本発明において、アップコンバージョン材料が微粒子の場合、ポリマー保護膜によって、アップコンバージョン材料を外気から保護することができ、また、アップコンバージョン材料表面のポリマー保護膜により、微粒子状のアップコンバージョン材料のハンドリング性が向上する。

【0025】

本発明のアップコンバージョン材料、特に微粒子のアップコンバージョン材料を表面にポリマー保護膜が形成されたアップコンバージョン材料は、3次元空間を浮遊させてレーザーを照射し、フルカラー立体映像装置に適用する場合の他にバイオイメージング、セキュリティ等の様々な用途に適用することができる。

10

【実施例】

【0026】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

Y_2O_3 及び $Er(NO_3)_3$ / EtOH 溶液を混合比 $Y^{3+} : Er^{3+} = 95 : 5$ となるように適量混合し乾燥後、焼結して Er を 5 モル% ドープした Y_2O_3 焼結体を得た。この焼結体へ 980 nm 近赤外光を入射したときのアップコンバージョン材料発光を分光光度計により測定したところ、Er を 5 モル% ドープした Y_2O_3 焼結体は、980 nm の近赤外光を入射することによって、焼結体表面から 555 nm のアップコンバージョン発光を起こすことを確認した。

20

次にピーカ内に Er を 5 モル% ドープした Y_2O_3 焼結体を設置するとともに PETA (ポリマー前駆体: ペンタエリスリトールテトラアクリレート) に対して 0.5 質量% の IRGACUR 784 (チタノセン系感光性ラジカル発生剤: Chiba 社製) を混合した混合溶液を入れた。

この状態でピーカの上部から 980 nm の近赤外光を入射したところ、 Y_2O_3 焼結体を中心として発光していることが確認された。980 nm の近赤外光の入射を1分間継続したところ、Er を 5 モル% ドープした Y_2O_3 焼結体の表面に厚み 0.1 mm のポリマー保護膜が形成されていた。

30

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明のアップコンバージョン材料表面のポリマー被覆膜形成方法を原理的に説明するための説明図である。

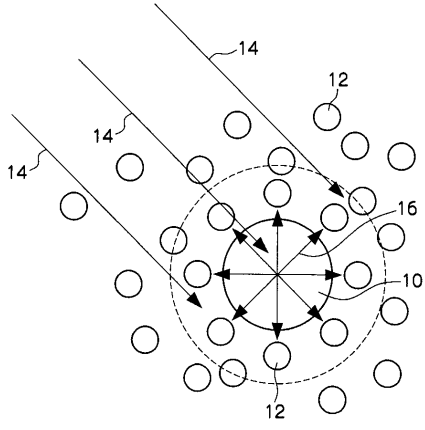
【符号の説明】

【0028】

- 10 アップコンバージョン材料
- 12 感光性ラジカル発生剤
- 14 近赤外光
- 16 可視光～紫外光

40

【図 1】



フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 国際公開第2006/008068(WO, A1)

特開2004-292599(JP, A)

特開平09-208947(JP, A)

特開2004-107612(JP, A)

特開2005-200643(JP, A)

特開2004-307579(JP, A)

特開平04-059886(JP, A)

特開2005-179502(JP, A)

特開平09-125056(JP, A)

特開平02-178387(JP, A)

特公昭59-008310(JP, B1)

特開2006-117864(JP, A)

特開2006-249253(JP, A)

特開2006-249254(JP, A)

特開平05-265145(JP, A)

ACS Nano , 米国 , 2011年 , Vol. 5, No. 10, 7838-7847

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)