総　　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **94**〔7〕, 192–195 (2021)

近赤外多波長応答ソフトデバイスのための希土類セラミックス顔料

渡邉　智*,†

*熊本大学大学院先端科学研究部物質材料科学部門有機高分子材料分野　熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1（〒860-8555）
† Corresponding Author, E-mail: watasato@kumamoto-u.ac.jp

（2021年5月14日受付，2021年5月19日受理）

要　　旨

「白色」および「着色」という相反するユニークな特徴を合わせもつ希土類セラミックス顔料を紹介する。希土類のモル吸光係数の小ささ，吸収線幅の狭さに加えて，近赤外光を可視光に変換する「アップコンバージョン発光」，近赤外光を熱に変える「光熱変換」を利用する。この希土類ナノ材料を透明ポリマーや感温ポリマーと組み合わせることで，透明ディスプレイやソフトアクチュエータなどの新しいソフトデバイスの構築への道が切り開かれた。

キーワード：希土類ナノ粒子，アップコンバージョン発光，光熱変換，多波長応答

1. はじめに

顔料や染料などの色材の大きな役割は，「カラーリング（着色）」と「ペインティング（塗布）」である。通常，カラーリングには光吸収が大きい着色材料，もしくは光吸収がない白色材料が選ばれる。ごく小さい光吸収帯をもつ希土類材料はどちらの用途にも向かない。本稿では，希土類ナノ粒子の「多波長応答性」に着目することで，フレキシブルディスプレイやソフトロボットなどのソフトデバイスの構築に欠かせない色材であることを示す。

2. 希土類発光デバイスの作製

2.1　発光特性と化学構造の関係

ユニークな発光特性，安定性，生体に無害などの特長からフォトニクス分野から医療・生命分野の広い領域で希土類発光材料が利用されている[1,2]。希土類イオンをセラミックスにドープする希土類ナノ粒子，希土類イオンを有機配位子と反応させる希土類錯体の二つに分けられる。ここでは主に希土類ナノ粒子について扱う。

希土類はf軌道の電子が光吸収と発光にかかわっており，吸収帯が可視光だけでなく近赤外領域にも存在し，吸収線幅が狭く，外部環境の影響を受け難い。可視光の吸収帯の間にf軌道の準位が存在するために，近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン発光の発光効率が高いのも特徴である。希土類の発光効率は，フォノン振動と化学結合の非対称性で決まる。フォノン振動に関しては，光吸収によるエネルギーが発光か，発熱に使われるかは，基底状態と励起状態の間の振動準位の有無で決まる。セラミックスマトリックスの結晶性を高めた重元素にすることで熱失活を抑える。また，粒子やフィルムのサイズを大きくし表面の影響を小さくする。

希土類の非対称性は発光の有無を決める重要なファクターである。希土類のf軌道の遷移は禁制のために，光吸収が起こらない。この禁制を破るために，低濃度ドープやナノシート化など希土類元素に非対称的な結合を導入するさまざまな工夫が行われている。発光効率と発熱効率はトレードオフの関係があるために，発光効率を高める工夫を逆に行えば，そのまま発熱効率が高くなる。

2.2　希土類発光フィルムのパターニング

発光デバイスの作製には，ゾルゲル法による成膜とパターニングが主流である[3]。パターニングには光リソグラフィー，ソフトリソグラフィー，スクリーンプリンティングなどが行われてきた。しかし，成膜後の結晶化に300度以上の高温焼結を必要とするために，ポリマー基板や有機半導体デバイスなどと組み合わせるのが難しかった。

筆者らは，ゾルゲル法であらかじめ合成した希土類ナノ粒子を成膜することで，成膜後の高温焼結を除くことを目指した。通常の電子デバイスなどの場合，粒子界面はデバイス性能の低下に繋がるが，希土類の場合は100 nm以上の粒子サイズに保っていれば発光特性にほとんど影響ない。リフトオフ光リソグラフィー法で希土類ナノ粒子膜をパターン化するために，ナノ粒子のマトリックス材料の種類とサイズを調節し，ナノ粒子が分散媒へは分散し，リフトオフ溶媒へは分散しない条件を調べた。これにより，フレキシブルプラスチック基板上へ希土類ナノ粒子膜のマイクロパターンを作製することに成功した（**図-1**a，b）[4]。この方法を応用することで，自己組織化膜の形成する濡れ性パターン化テンプレート[5]，シリコーンスタンプ

〔氏名〕わたなべ　さとし
〔現職〕熊本大学 大学院先端科学研究部(工) 助教
〔趣味〕ストリートダンス，居合道，競技かるた
〔経歴〕2004年東京理科大学理工学部工業化学科卒業，2007年同大学院修士課程修了，2010年東京理科大学基礎工学研究科材料工学専攻博士課程修了博士（工学）。2010年東京理科大学基礎工学部材料工学科助教，2015年熊本大学工学部物質生命化学科助教，現在に至る。

© 2021 Journal of the Japan Society of Colour Material