

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



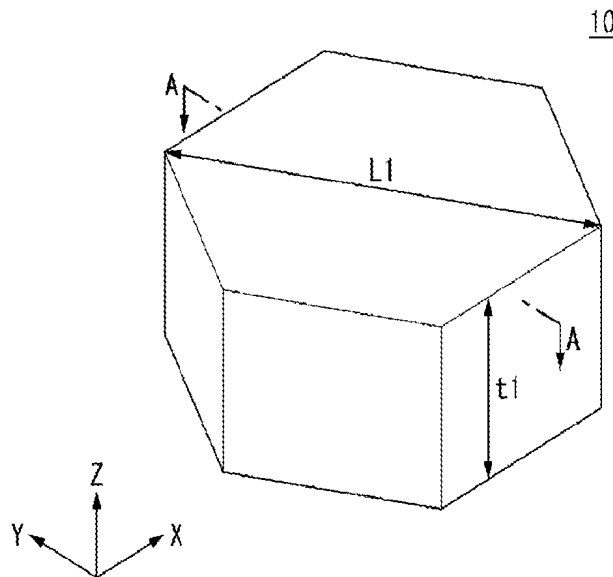
(10) 国際公開番号

WO 2024/202598 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *H10K 30/15* (2023.01)
C01F 17/36 (2020.01) *H10K 30/50* (2023.01)
C09K 11/85 (2006.01) *H10K 30/60* (2023.01)
H01L 31/055 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004677
- (22) 国際出願日: 2024年2月9日(09.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-058703 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 二瓶 あゆみ(NIHEI Ayumi); 〒4090193 山梨県上野原市八ツ沢2525 学校法人帝京科学大学内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: CORE-SHELL TYPE UP CONVERTING MICROPARTICLE, UP CONVERTING MICRO PRE-CURSOR PARTICLE, SENSITIZING CORE-SHELL TYPE UP CONVERTING MICROPARTICLE, TiO₂-COATED CORE-SHELL TYPE UP CONVERTING MICROPARTICLE, NEAR-INFRARED DETECTOR, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL TYPE UP CONVERTING MICROPARTICLE

(54) 発明の名称: コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、TiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法



(57) Abstract: This core-shell type upconverting microparticle is an upconverting particle comprising a core section and a shell section covering the core section. The core-shell type upconverting microparticle has a hexagonal columnar particle shape, a particle diameter of 300 nm or more, a thickness of 100 nm or more, and an aspect ratio, defined as the particle diameter/particle thickness, of at least 1.2 and not more than 5.0.

WO 2024/202598 A1

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: このコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子は、コア部とコア部を被覆するシェル部とを備えるアップコンバージョン粒子であって、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm以上であり、厚さが100nm以上であり、粒子径/前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下である。

明 細 書

発明の名称：

コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、 TiO_2 被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、 TiO_2 被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法に関する。

本願は、2023年3月31日に、日本に出願された特願2023-058703号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 太陽電池やフォトダイオードといった光電変換素子は、各種分野において、広く用いられている。しかしながら、従来の光電変換素子は、近赤外領域の光に対し、可視光領域の光よりも検出感度が低いという問題がある。近赤外領域の光についても可視光と同様に検出感度を上げることができれば、例えば、太陽電池において、光電変換効率を向上することができる。そのため、近赤外領域の光についても可視光と同様に高い検出感度を備える光電変換素子が求められている。

[0003] 特許文献1では、発電層である有機無機複合ペロブスカイト型化合物を担持させるための無機多孔質としてアップコンバージョン粒子を用いた技術が開示されている。ここで、アップコンバージョンとは、低いエネルギーの光（長波長光、例えば、赤外線）を高いエネルギーの光（短波長、例えば、可

視光、紫外線など)に変換する現象をいう。アップコンバージョン粒子とは、赤外線等の長波長の光を可視光や紫外線等の短波長の光へ変換(アップコンバージョン発光)する機能を有する粒子をいう。この技術は、無機コアシェル粒子が吸収した近赤外光等の長波長の光を、可視光・紫外線等の短波長の光に変換し、これを有機無機複合ペロブスカイト結晶に再吸収させることにより、エネルギー励起し、起電力を生じさせるものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2015-92563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現在、太陽光照射のような低い励起光下においても、アップコンバージョン発光を示し、かつ、長波長の弱い光に対し高い増感特性を示すアップコンバージョン粒子が求められている。また、従来、多くのアップコンバージョン粒子は、水熱法で製造されていたが、当該方法は高温高圧条件下で合成されることから、より容易で低コストな製造方法を用いることが求められている。

[0006] このような状況下において、本願発明者は、ゾルゲル方法を採用し、かつ、結晶粒子のサイズおよび形状とコアシェル構造とに着目しながら鋭意努力を行うことにより、高い発光量子収率を示すアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子を見出し、さらにまた、欠陥のない結晶構造の構築とシェル形成によるエネルギー失活の抑制とを可能とする手法を見出し、本発明に至った。

[0007] 本発明は、上記の事情を鑑みなされた発明であり、太陽光照射のような低い励起光下においても、アップコンバージョン発光が可能であり、長波長の弱い光を用いてより高い増感特性を得られ、かつ安価に製造可能なコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、増感コアシェル型アップコンバー

ジョンマイクロ粒子、TiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法を提供することを目的とする。尚、以下の説明では、上記の「コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子」のことを、単に「アップコンバージョン粒子」と記載することもある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提案している。

<1>本発明の態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子は、

コア部と前記コア部を被覆するシェル部とを備えるアップコンバージョン粒子であって、

粒子形状が六角柱状であり、

粒子径が300nm以上であり、

厚さが100nm以上であり、

前記粒子径/前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下である。

<2>本発明の態様2は、態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記粒子径が500nm以上であり、かつ、前記厚さが300nm以上であつてもよい。

<3>本発明の態様3は、態様1または態様2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記アスペクト比が1.2以上3.0以下であつてもよい。

<4>本発明の態様4は、態様1～3のいずれか1つのコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記アスペクト比が1.5以上2.0以下であつてもよい。

<5>本発明の態様5は、態様1～4のいずれか1つのコアシェル型アップ

コンバージョンマイクロ粒子において、前記アップコンバージョン粒子のシェル部の幅長/前記コア部の径長であるシェル/コア比が0.01以上10.00以下であってもよい。

<6>本発明の態様6は、態様5のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記シェル/コア比が0.10以上2.00以下であってもよい。

<7>本発明の態様7は、態様1~6のいずれか1つのコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記コア部のホストとしての結晶格子と前記シェル部のホストとしての結晶格子とが同一成分からなり、前記コア部は、ゲストとしてドープ希土類原子を含み、前記シェル部は、ドープ希土類原子を含まなくてもよい。

<8>本発明の態様8は、態様7のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記シェル部が、エネルギー転移を生じなくてもよい。

<9>本発明の態様9は、態様7のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記ドープ希土類原子として、前記コア部が光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含んでもよい。

<10>本発明の態様10は、態様9のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記光吸収増感原子は、

f軌道のエネルギー準位を有し、かつ、

近赤外光を吸収し、基底状態の電子が前記f軌道のエネルギー準位まで励起される、3価の希土類原子であり、

前記発光活性化原子は、

複数のエネルギー準位を有し、かつ、

前記励起後の前記光吸収増感原子が有する前記f軌道のエネルギー準位にあるエネルギーが受け渡されることにより多光子多段階励起し、

その結果、電子が可視光領域の発光に必要となる、前記多光子多段階励起により前記f軌道のエネルギー準位以上のエネルギーに相当する高エネルギー

一準位へ励起し、

ついで前記高エネルギー準位に励起された電子が基底状態に戻る際に発光を伴うことで、前記f軌道のエネルギー準位以上のエネルギーの光として可視光領域の発光を起すことができる、3価の希土類原子であってもよい。

<11>本発明の態様11は、態様9のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記結晶格子が NaYF_4 であり、前記光吸収増感原子がYbおよびNdからなる群から選択される1種以上であり、かつ、前記発光活性化原子がTm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上であってもよい。

<12>本発明の態様12は、態様7のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記ドープ希土類原子として、Ndを含んでもよい。

<13>本発明の態様13は、態様7のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記ドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであってもよい。

<14>本発明の態様14は、態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記コア部のホストとしての結晶格子と前記シェル部のホストとしての結晶格子とが同一成分からなり、

前記コア部はゲストとして第1ドープ希土類原子を含み、

前記シェル部はゲストとして前記コア部の前記第1ドープ希土類原子とは異なる第2ドープ希土類原子を含んでもよい。

<15>本発明の態様15は、態様14のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記シェル部が、エネルギー転移を生じてもよい。

<16>本発明の態様16は、態様14のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記第1ドープ希土類原子または前記第2ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含んでもよい。

<17>本発明の態様17は、態様16のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記光吸収増感原子がYbおよびNdからなる群から選択される1種以上であり、かつ、前記発光活性化原子がTm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上を含んでもよい。

<18>本発明の態様18は、態様14のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記第1ドープ希土類原子または前記第2ドープ希土類原子がNdを含んでもよい。

<19>本発明の態様19は、態様14のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記結晶格子が NaYF_4 であり、

前記第1ドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであり、

前記第2ドープ希土類原子がNdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のうち、前記第1ドープ希土類原子と異なるペアであってもよい。

<20>本発明の態様20は、態様14のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、前記第1ドープ希土類原子から、前記第2ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、前記第1ドープ希土類原子のエネルギー準位である第一のエネルギー準位は、前記第2ドープ希土類原子のエネルギー準位である第二のエネルギー準位と異なってもよい。

<21>本発明の態様21は、態様20のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記第1ドープ希土類原子および前記第2ドープ希土類原子とは異なるドープ希土類原子である第3ドープ希土類原子が、前記コア部および前記シェル部の少なくとも一方のゲストとして更に存在し、かつ、

前記第3ドープ希土類原子のエネルギー準位である第三のエネルギー準位が、前記第1ドープ希土類原子のエネルギー準位と、前記第2ドープ希土類原子のエネルギー準位との間に位置してもよい。

< 2 2 >本発明の態様 2 2 は、態様 2 1 のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記第 2 ドープ希土類原子は、前記第 1 ドープ希土類原子、または、前記第 3 ドープ希土類原子から転移されたエネルギーを受け取った励起前のエネルギー準位よりも高い位置に複数の励起後のエネルギー準位を有し、かつ、

前記励起前のエネルギー準位と、前記励起後のエネルギー準位の 1 つとの間におけるエネルギーギャップは、前記転移されたエネルギーと等しくてもよい。

< 2 3 >本発明の態様 2 3 は、態様 1 のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

ドープ希土類原子を含み、

前記ドープ希土類原子が、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者であり、

前記光吸収増感原子は、

f 軌道のエネルギー準位を有し、かつ、

近赤外光を吸収し、基底状態の電子が前記 f 軌道のエネルギー準位まで励起される、3 価の希土類原子であり、

前記発光活性化原子は、

複数のエネルギー準位を有し、かつ、

前記励起後の前記光吸収増感原子が有する前記 f 軌道のエネルギー準位にあるエネルギーが受け渡されることにより多光子多段階励起し、

その結果、電子が可視光領域の発光に必要となる、前記多光子多段階励起により前記 f 軌道のエネルギー準位以上のエネルギーに相当する高エネルギー準位へ励起し、

ついで前記高エネルギー準位に励起された電子が基底状態に戻る際に発光を伴うことで、前記 f 軌道のエネルギー準位以上のエネルギーの光として可視光領域の発光を起すことができる、3 価の希土類原子であってもよい。

< 2 4 >本発明の態様 2 4 は、態様 2 3 のコアシェル型アップコンバージョン

ンマイクロ粒子において、

前記光吸収増感原子がY bで、前記発光活性化原子がE rであり、前記多光子多段階励起が2光子2段階励起であってもよい。

<25>本発明の態様25は、態様23のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記光吸収増感原子がY bで、前記発光活性化原子がT mであり、前記多光子多段階励起が3光子3段階励起であってもよい。

<26>本発明の態様26は、態様23のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記光吸収増感原子がY bで、前記発光活性化原子がT mであり、前記多光子多段階励起が2光子2段階励起であってもよい。

<27>本発明の態様27は、態様23のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記光吸収増感原子の一つがN dで、他の前記光吸収増感原子がE r、T mおよびH oからなる群から選択される1種以上であってもよい。

<28>本発明の態様28の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子は、コア部と前記コア部を被覆するシェル部とを備えるアップコンバージョン粒子であって、

粒子形状が六角柱状であり、

粒子径が500nm以上であり、

厚さが300nm以上であり、

前記粒子径/前記厚さであるアスペクト比が1.2以上3.0以下であり、

、

前記コア部はN dおよびY bの両原子またはT mおよびY bの両原子のいずれか1つのペアを含み、かつ、

前記シェル部は、N dおよびY bの両原子またはT mおよびY bの両原子のうち、前記コア部に含まれる前記ペアと異なるペアを含む。

<29>本発明の態様29は、態様28の増感コアシェル型アップコンバー

ジョン粒子において、

前記コア部が、NdおよびYbの両原子を含み、かつ、

前記シェル部がTmおよびYbの両原子を含んでもよい。

<30>本発明の態様30は、態様28の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子において、

前記コア部が、TmおよびYbの両原子を含み、かつ、

前記シェル部がNdおよびYbの両原子を含んでもよい。

<31>本発明の態様31の光電変換素子は、

陰極である透明導電膜と、態様28の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を含む、TiO₂層と、電解質層と、ホール輸送層と、陽極であるAg層とが、この順に積層されてなる。

<32>本発明の態様32のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子は、態様28の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、または、態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の最表層がTiO₂からなるTiO₂層である。

<33>本発明の態様33の近赤外ディテクターは、態様32のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子からなる層を光電変換層内に含む。

<34>本発明の態様34の近赤外ディテクターは、態様28の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、または、態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のいずれかの粒子を含むTiO₂層を光電変換層内に含む。

<35>本発明の態様35の光電変換素子は、陰極である透明導電膜と、態様32のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子からなる層と、電解質層またはホール輸送層と、陽極であるAg層とが、がこの順に積層されてなる。

<36>本発明の態様36のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法は、態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子

の製造方法であって、

ゾルゲル法により、 50°C ～ 500°C の範囲の条件下で結晶成長させることで、前記コア部を形成する第一工程と、

前記コア部の表面に、前記シェル部を構成する結晶を、ゾルゲル法により、 50°C ～ 500°C の範囲の条件下で結晶成長させる第二工程と、を含む。

<37>本発明の態様37は、態様36のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法において、

前記第一工程における結晶成長が、立方晶の形成、および、立方晶から六方晶への相転移を含む加熱操作によりなされてもよい。

<38>本発明の態様38は、態様37のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法において、

前記第一工程における前記加熱操作において、前記相転移のための加熱条件としての積算温度が前記立方晶の形成のための加熱条件としての積算温度を超えるまで行われてもよい。

<39>本発明の態様39は、態様37のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法において、

前記第一工程における加熱操作が予め設定された真空度を維持するための脱気操作を伴いながら行われてもよい。

<40>本発明の態様40は、態様36のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法において、

前記コア部を構成する結晶格子と、前記シェル部を構成する結晶格子とが、同一成分であってもよい。

<41>本発明の態様41のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子は、

態様1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれる前記コア部となり得る中心粒子であって、

粒子形状が六角柱状であり、

粒子径が 300nm 以上であり、

厚さが 100nm 以上であり、

前記粒子径／前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下である。

<42>本発明の態様42は、態様41のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子において、

ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長されてなくてもよい。

<43>本発明の態様43は、態様42のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子において、

ゾルゲル法においてゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、加熱操作による結晶成長後においても、粒子の表面に残留または付着して存在してもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の上記各態様によれば、太陽光照射のような低い励起光下においても、アップコンバージョン発光が可能であり、長波長の弱い光を用いてより高い増感特性を得られ、かつ安価に製造可能なアップコンバージョン粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョン粒子、TiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョン粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、アップコンバージョン粒子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第1実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の模式図である。

[図2]図1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のA-A線に沿った断面模式図である。

[図3]第1実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法のフローチャートである。

[図4]第1実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を備えた光電変換素子の断面図である。

[図5]第1実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を備えた光電変換素子100の動作中における、各層のエネルギーバンドの構造を示す図である。

[図6]第1実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を備えた光電変換素子の変形例の断面図である。

[図7]第2実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の模式図である。

[図8]図7のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のB-B線に沿った断面模式図である。

[図9]第2実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法のフローチャートである。

[図10]第2実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を備えた光電変換素子の断面図である。

[図11]第3実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の模式図である。

[図12]図11のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のC-C線に沿った断面模式図である。

[図13]第3実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法のフローチャートである。

[図14]第3実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を備えた本発明の光電変換素子の断面図である。

[図15]実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例2の立方晶（ α 相）粒子のXRDスパターンである。

[図16]実施例1（アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）、比較例1-1（ナノ粒子）および比較例1-2（立方晶（ α 相）粒子）のSEM画像である。

[図17]実施例1（アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例1

－ 2（立方晶（ α 相）粒子）のFT-IRスペクトルである。

[図18]実施例1（アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例1－ 2（立方晶（ α 相）粒子）の発光スペクトルである。

[図19]実施例2－ 2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例2の立方晶（ α 相）粒子のXRDパターンである。

[図20]実施例2－ 1（コア）および比較例2（立方晶（ α 相）粒子）のSEM画像である。

[図21]実施例2－ 1（コア）および比較例2（立方晶（ α 相）粒子）のFT-IRスペクトルである。

[図22]実施例2－ 1（コア）および比較例2（立方晶（ α 相）粒子）の発光スペクトルである。

[図23]実施例3－ 1のコアおよびコアシェルのXRDパターンである。

[図24]実施例3－ 2のコアおよびコアシェルのXRDパターンである。

[図25]実施例3－ 1のコアおよびコアシェルのSEM画像である。

[図26]実施例3－ 2のコアおよびコアシェルのSEM画像である。

[図27]実施例3－ 1および実施例3－ 2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のアップコンバージョン粒子の発光スペクトルである。

[図28]実施例4のSEM画像である。

[図29]実施例5の光電変換素子において得られる光電流の応答速度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を適用した実施形態に係るコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、 TiO_2 被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくす

るために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0012] <第1実施形態>

(アップコンバージョン粒子10)

図1は、第1実施形態に係るアップコンバージョン粒子10の模式図である。図2は図1のアップコンバージョン粒子10のA-A線に沿った断面模式図である。

アップコンバージョン粒子10は、コア部(中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)11と、コア部11を被覆するシェル部(被覆層)12とを備える。本開示のアップコンバージョン粒子10は、コアシェル構造を有する粒子である。アップコンバージョン粒子10の粒子形状は、六角柱状である。

[0013] 「アップコンバージョン粒子10の粒子径」

アップコンバージョン粒子10の粒子径L1は300nm以上である。アップコンバージョン粒子10の粒子径L1は、数十ナノメートル以下のサイズにナノ化されてなる粒子(即ち、いわゆる「ナノ粒子」)ではなく、少なくとも数百ナノメートル以上のサイズにマイクロ化されてなる粒子(即ち、いわゆる「マイクロ粒子」)とするために、下記のアスペクト比を保ちながら大きくすることがよいが、例えば、500nm以上であることが好ましい。より好ましいアップコンバージョン粒子10の粒子径L1は550nm以上である。特に好ましいアップコンバージョン粒子10の粒子径L1は600nm以上である。アップコンバージョン粒子10の粒子径L1は、2000nm以下であることが好ましい。これは、2000nmより大きくなると、粒子の結晶構造中に欠陥が生じやすくなるためである。より好ましいアップコンバージョン粒子10の粒子径L1は1500nm以下である。なお、

コア部11の粒子径は300nm以上であることが好ましい。

ここで、アップコンバージョン粒子10の粒子径 L_1 は、アップコンバージョン粒子10の底面の六角形（面内方向）を内包する最小包含円の直径である。

[0014] 「アップコンバージョン粒子10の厚さ」

アップコンバージョン粒子10の厚さ t_1 は、100nm以上である。アップコンバージョン粒子10の厚さ t_1 は、100nm以上とすることで、アップコンバージョン粒子10に付着する有機分子等の付着量が減り、熱失活を抑制することができる。より好ましいアップコンバージョン粒子10の厚さ t_1 は、300nm以上である。アップコンバージョン粒子10の厚さ t_1A は、600nm以下である。ここで、アップコンバージョン粒子10の厚さ t_1 は、六角柱の高さ方向の長さである。同様に、コア部11の厚さは100nm以上であることが好ましい。

[0015] 「アップコンバージョン粒子10の粒子径 L_1 ／アップコンバージョン粒子10の厚さ t_1 」

アップコンバージョン粒子10の粒子径／アップコンバージョン粒子10の厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下である。アップコンバージョン粒子10の粒子径／アップコンバージョン粒子10の厚さが1.5以上であることが好ましい。同様に、コア部11の粒子径／コア部11の厚さは、1.2以上5.0以下であることが好ましい。

[0016] 「アップコンバージョン粒子10の粒子径および厚さの測定方法」

アップコンバージョン粒子10の粒子径および厚さは以下の方法で測定することができる。例えば、アップコンバージョン粒子10を平坦な基板上に配置し、走査型電子顕微鏡（SEM）で15000倍から30000倍で観察する。観察して得られたアップコンバージョン粒子10を15個任意に選択し、底面の六角形を内包する最小包含円の直径からアップコンバージョン粒子10の粒子径を測定し、最も高い値から降順に5番目までの高い値である5個と、最も低い値から昇順に5番目までの低い値である5個とを除いて

残る中間値である5個についての平均値をアップコンバージョン粒子10の粒子径とする。同様に観察して得られたアップコンバージョン粒子10を15個任意に選択し、六角柱の高さを測定し、最も高い値から降順に5番目までの高い値である5個と、最も低い値から昇順に5番目までの低い値である5個とを除いて残る中間値である5個についての平均値をアップコンバージョン粒子10の厚さとする。

[0017] 「コア部11」

コア部11は、光の波長変換能力を有する。ゾルゲル法により、コア部11は、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長されてなることが好ましい。上記で成長させることで発光効率が改善される。ゾルゲル法においてゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、加熱操作による結晶成長後においても、粒子の表面に残留または付着して存在してもよい。コア部11は、コアシェル型粒子のコアとなる粒子（中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）である。ここで、光の波長変換能力は、入射光の波長を変換して、入射光と異なる波長の光を出射する能力を意味する。本実施形態では、入射した近赤外光が、その波長が変換されて可視光になって出射される場合について、例に挙げて説明する。

[0018] コア部11の材質としては、例えば、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ネオジウム（Nd）、ホルミウム（Ho）、プラセオジウム（Pr）、ガドリニウム（Gd）、ユーロピウム（Eu）、テルビウム（Tb）、サマリウム（Sm）、セリウム（Ce）、ジスプロシウム（Dy）等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素である金属、あるいはそれらの化合物のうち、少なくとも一つを含むものが挙げられる。なお、可視または紫外領域の光としては、波長が700nm未満の光を言う。コア部11としては、例えば、 NaErF_4 、 Tm_2O_3 、 TmCl_3 、 TmF_3 、 Er_2O_3 、 ErCl_3 、 ErF_3 、 Ho_2O_3 、 HoCl_3 、 HoF_3 等の無機微粒子、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーブされる希土類原子（以下、ドーブ希土類原子と称する場合がある）を含む無

機微粒子が挙げられる。コア部11としては、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーパ希土類原子を含む無機微粒子が好ましい。コア部11としては、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーパ希土類原子を含む無機微粒子とすることで、アップコンバージョン発光の効率を改善することができる。

[0019] コア部11が、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーパ希土類原子を含む無機微粒子である場合、ホストとしての結晶格子としては、例えば、 CeO_3 、 Y_2O_3 等の単純酸化物や、 NaYF_4 等の複合ハロゲン化物、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{YT a}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{GdT a}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{MT a}_7\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)等の複合酸化物などが挙げられる。ホストとしての結晶格子としては、例えば、 NaYF_4 等のフォノンエネルギーが低く、励起状態で発光することなくエネルギーを熱に失活する非輻射遷移による励起エネルギーの損失を抑えることができるような複合ハロゲン化物が好ましい。

[0020] コア部11が、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーパ希土類原子を含む無機微粒子である場合、ドーパ希土類元素としては、例えば、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ネオジウム (Nd)、ホルミウム (Ho)、プラセオジウム (Pr)、ガドリニウム (Gd)、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、サマリウム (Sm)、セリウム (Ce)、ジスプロシウム (Dy)等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素などが挙げられる。コア部11の全質量に対して、ドーパ希土類原子の合計含有量は0.5質量%~40質量%であることが好ましい。発光活性化原子の場合は、コア部11の全質量に対して、発光活性化原子の合計含有量が0.5重量%~2.0質量%であることが好ましい。光吸収増感原子の場合は、コア部11の全質量に対して、発光活性化原子の合計含有量が10重量%~40質量%であることが好ましい。コア部11の全質量に対して、ドーパ希土類原子の合計含有量が0.5質量%~40質量%であることで、結晶構造の崩れを抑制し、アップコンバージョン発光の効率を改善することができる。

[0021] コア部11は、ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含むことが好ましい。光吸収増感原子は、光吸収増感原子外からエネルギーを受けて別の原子（例えば、発光活性化原子）にエネルギーを仲介する原子である。発光活性化原子は、発光活性化原子外からエネルギーを受けて所定の波長で発光する原子である。光吸収増感原子は、例えば、YbおよびNdからなる群から選択される1種以上である。光吸収増感原子は、例えば、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子である。コア部11には、Yb、Ndなど1種の希土類原子のみでも含有してもよいが、2種以上の希土類原子を含有することでより発光効率を改善することができるので好ましい。光吸収増感原子は、f軌道のエネルギー準位を有し、かつ、近赤外光（波長800nm～2500nm）を吸収し、基底状態の電子が前記f軌道のエネルギー準位まで励起される、3価の希土類原子であることが好ましい。発光活性化原子は、複数のエネルギー準位を有し、かつ、光吸収増感原子が近赤外光を吸収しf軌道のエネルギー準位まで励起された後の光吸収増感原子が有する軌道のエネルギー準位にあるエネルギーが受け渡されることにより多光子多段階励起し、その結果、電子が可視光領域の発光に必要となる、前記多光子多段階励起により前記f軌道のエネルギー準位以上のエネルギーに相当する高エネルギー準位へ励起し、ついで高エネルギー準位に励起された電子が基底状態に戻る際に発光を伴うことで、光吸収増感原子のf軌道のエネルギー準位以上のエネルギーの光として可視光領域の発光を起すことができる、3価の希土類原子であることが好ましい。なお、多光子多段階励起とは、複数の光子をほぼ同時に分子などが吸収することで、励起された準位や励起後緩和した準位からさらなる励起などが起こる現象をいう。発光活性化原子は、例えば、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上である。光吸収増感原子がYbで、発光活性化原子がErであり、上述の多光子多段階励起が2光子2段階励起であることが好ましい。光吸収増感原子がYbで、発光活性化原子がTmであり、上述の多光子多段階励起が3光子3段階励起または2光子2段階励起であることが好ましい。光吸

収増感原子の一つがNdであり、他の光吸収増感原子がEr、TmおよびHoからなる群から選択される1種以上であることが好ましい。このようなコア部11としては、Yb³⁺およびEr³⁺がドーピングされてなるGd₂O₂S（以下、「Gd₂O₂S : Er, Yb」と称する場合がある）、Yb³⁺およびEr³⁺がドーピングされてなるNaYF₄（以下、「NaYF₄ : Er, Yb」と称する場合がある）、Tm³⁺およびYb³⁺がドーピングされてなるNaYF₄（以下、「NaYF₄ : Tm, Yb」と称する場合がある）などからなる無機微粒子が挙げられる。コア部11のホストとしての結晶格子がNaYF₄であり、ゲストとして、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含み、光吸収増感原子が、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子であり、発光活性化原子が、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上であることが特に好ましい。ドーピング希土類原子として、コア部11は、Ndを含有することが好ましい。

- [0022] 光吸収増感原子がYbで、発光活性化原子がErであり、上述の多光子多段階励起が2光子2段階励起である場合は、(a1) Yb³⁺での光吸収によるエネルギー遷移、(b1) 光吸収によるエネルギー遷移後、Yb³⁺からEr³⁺へのエネルギー転移、(c1) Yb³⁺からEr³⁺へのエネルギー転移後、Er³⁺での多光子多段階励起によるエネルギー遷移、(d1) 多光子多段階励起によるエネルギー遷移後、Er³⁺での発光という(a1)～(d1)の過程を経て発光を生じることが好ましい。なお、(a1)の過程では、Yb³⁺の²F_{7/2}の準位から²F_{5/2}の準位へのエネルギー遷移となる。(b1)の過程では、Yb³⁺の²F_{5/2}の準位からEr³⁺の⁴I_{11/2}の準位へのエネルギー転移となる。(c1)の過程では、Er³⁺の⁴I_{11/2}の準位から⁴F_{7/2}の準位へのエネルギー遷移となる。(d1)の過程では、Er³⁺の赤発光に伴う⁴F_{9/2}の準位から⁴I_{15/2}の準位へのエネルギー遷移、Er³⁺の緑発光に伴う⁴S_{3/2}の準位から⁴I_{15/2}の準位へのエネルギー遷移、Er³⁺の緑発光に伴う²H_{11/2}の準位から⁴I_{15/2}の準位へのエネルギー遷移となる。

- [0023] 光吸収増感原子がYbで、発光活性化原子がTmであり、上述の多光子多

段階励起が4光子4段階励起である場合は、(a2) Yb^{3+} での光吸収によるエネルギー遷移、(b2) 光吸収によるエネルギー遷移後、 Yb^{3+} から Tm^{3+} へのエネルギー転移、(c2) Yb^{3+} から Tm^{3+} へのエネルギー転移後、 Tm^{3+} での多光子多段階励起によるエネルギー遷移、(d2) 多光子多段階励起によるエネルギー遷移後、 Tm^{3+} での発光という(a2)～(d2)の過程を経て発光を生じることが好ましい。なお、(a2)の過程では、 Yb^{3+} の $^2F_{7/2}$ の準位から $^2F_{5/2}$ の準位へのエネルギー遷移となる。(b2)の過程では、 Yb^{3+} の $^2F_{5/2}$ の準位から Tm^{3+} の 3H_5 の準位へのエネルギー転移となる。(c2)の過程では、 Tm^{3+} の 3H_5 の準位から 3F_4 の準位へのエネルギー緩和、 3F_4 の準位から 3F_2 あるいは 3F_3 の準位へのエネルギー遷移、 3H_4 の準位から 1G_4 の準位へのエネルギー遷移、 1G_4 の準位から 1D_2 の準位へのエネルギー遷移となる。(d2)の過程では、 Tm^{3+} の青発光に伴う 1D_2 の準位から 3H_6 の準位へのエネルギー遷移、 Tm^{3+} の青発光に伴う 1G_4 の準位から 3H_6 の準位へのエネルギー遷移、 Tm^{3+} の赤発光に伴う 3H_4 の準位から 3H_6 の準位へのエネルギー遷移となる。

[0024] 光吸収増感原子がNdおよびYbであり、他の光吸収増感原子がEr、TmおよびHoからなる群から選択される1種以上である場合は、(a4) Nd^{3+} での光吸収によるエネルギー遷移、(b4) 光吸収によるエネルギー遷移後、 Nd^{3+} から Yb^{3+} へのエネルギー転移、(c4) Nd^{3+} から Yb^{3+} へのエネルギー転移後、 Yb^{3+} でのエネルギー遷移という(a4)～(c4)の過程を経ることが好ましい。なお、(a4)の過程では、 Nd^{3+} の $^4I_{9/2}$ の準位から $^4F_{5/2}$ の準位へのエネルギー遷移となる。(b4)の過程では、 Nd^{3+} の $^4F_{3/2}$ の準位から Yb^{3+} の $^2F_{5/2}$ の準位へのエネルギー転移となる。(c4)の過程では、 Yb^{3+} の $^2F_{7/2}$ の準位から $^2F_{5/2}$ の準位へのエネルギー遷移となる。

[0025] 光吸収増感原子がNdおよびYbであり、発光活性化原子がTmである場合は、(a4) Nd^{3+} での光吸収によるエネルギー遷移、(b4) 光吸収によるエネルギー遷移後、 Nd^{3+} から Yb^{3+} へのエネルギー転移、(c4) N

d³⁺からYb³⁺へのエネルギー転移後、Yb³⁺からTm³⁺へのエネルギー転移、(d4) Yb³⁺からTm³⁺へのエネルギー転移後、Tm³⁺での多光子多段階励起によるエネルギー遷移、(e5) 多光子多段階励起によるエネルギー遷移後、Tm³⁺での発光という(a4)～(e5)の過程を経て発光を生じることが好ましい。なお、(a4)の過程では、Nd³⁺の⁴I_{9/2}の準位から⁴F_{5/2}の準位へのエネルギー遷移となる。(b4)の過程では、Nd³⁺の⁴F_{3/2}の準位からYb³⁺の²F_{5/2}の準位へのエネルギー転移となる。(c4)の過程では、Yb³⁺の²F_{7/2}の準位から²F_{5/2}の準位へのエネルギー遷移となる。(d4)の過程では、Yb³⁺の²F_{5/2}の準位からTm³⁺の³H₅の準位へのエネルギー転移となる。(c2)の過程では、Tm³⁺の³H₅の準位から¹G₄の準位へのエネルギー遷移、¹G₄の準位から³F₂あるいは³F₃の準位へのエネルギー緩和、³F₂あるいは³F₃の準位から¹D₂の準位へのエネルギー遷移、¹D₂準位から³P₂の準位へのエネルギー遷移となる。(d2)の過程では、Tm³⁺の紫外発光に伴う¹I₆の準位から³H₆の準位へのエネルギー遷移、Tm³⁺の青発光に伴う¹D₂の準位から³H₆の準位へのエネルギー遷移、Tm³⁺の青発光に伴う¹G₄の準位から³H₆の準位へのエネルギー遷移、Tm³⁺の赤発光に伴う³H₄の準位から³H₆の準位へのエネルギー遷移となる。

[0026] コア部11は、ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含む場合、コア部11にゲストとして含有されるドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであることが好ましい。即ち、コア部11はNdおよびYbの両原子をゲストとして含有するか、または、コア部11はTmおよびYbの両原子をゲストとして含有することが好ましい。コア部にドープ希土類原子として、TmおよびYbを含む場合は、TmとYbとのモル比は、10:30～30:10であることが好ましい。より好ましくは、TmとYbとのモル比は、15:25～25:15である。コア部にドープ希土類原子として、NdおよびYbを含む場合は、NdとYbとのモル比は、10:30～30:10であることが好ましい。より好ましくは、NdとYbとのモル比は

、15：25～25：15である。

[0027] コア部11の粒子径（径長）C1は、500nm～1500nmであることが好ましい。コア部11の粒子径C1は、六角柱の高さ方向に対して垂直な面において、六角形を内包する最小包含円の直径である。

[0028] （シェル部12）

シェル部12は、コア部11を被覆する被覆層である。シェル部12を構成する結晶格子は、コア部11のホストとしての結晶格子と同一成分からなることが好ましい。例えば、コア部11のホストの結晶格子が NaYF_4 である場合は、シェル部12の結晶格子も NaYF_4 であることが好ましい。

[0029] 第1実施形態において、シェル部12は、ドープ希土類原子を含まず、シェル部12は、エネルギー転移をしない。第1実施形態のシェル部12は、ドープ希土類原子を含まないので、ドープ希土類原子はコア部11に偏在する。このようにすることで、例えば、アップコンバージョン粒子10の製造時に表面に長鎖有機分子が付着したとしても、前記長鎖有機分子をコア部11から離すことができ、前記長鎖有機分子による振動失活を抑制することができる。

[0030] シェル部12の厚さ（幅長）Sh1は、例えば、100nm～500nmであることが好ましい。尚、後述のとおり、アップコンバージョン粒子10のシェル部の幅長／コア部の径長であるシェル／コア比が0.01以上10.00以下であることが好ましいことから、例えば、前記シェル／コア比が0.01である場合には、コア部11の粒子径（径長）C1に応じて、シェル部12の厚さ（幅長）Sh1を、上記の好ましい範囲の下限値より小さくすることも可能である。具体的には例えば、コア部11の粒子径（径長）C1が、500nmであれば、シェル部12の厚さ（幅長）Sh1は、5nmであってよく、また100nmであれば、シェル部12の厚さ（幅長）Sh1は、1nmであってよい。シェル部12の厚さ（幅長）Sh1は、六角柱の高さ方向に対して垂直な面において、コア部11とシェル部12との界面に垂直な方向のシェル部12の長さである。

[0031] コア部11の表面に対するシェル部12の被覆率は50%以上であることが好ましい。コア部11の表面に対するシェル部12の被覆率は100%であることがより好ましい。

[0032] シェル部12は、単層でもよいし、2層以上であってもよい。層数を多くすることで、例えば、アップコンバージョン粒子10の製造時、具体的には例えば、ゾルゲル法における加熱操作による結晶成長後にゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、前記粒子の表面に残留または付着して存在したとしても、前記長鎖有機分子をコア部11から離すことができ、前記長鎖有機分子による振動失活を抑制することができる。それにより、アップコンバージョン粒子10の発光効率を改善することができる。

因みに、シェル部12が製造プロセス的には2層以上であっても、例えば、第一のシェル層と第二のシェル層とが同一組成であり、かつ、第一のシェル層と第二のシェル層とがその界面を明確にすることなく、両層が一体となってシェル層が形成されるような場合には、第一のシェル層と第二のシェル層とを併せて単層としてみなすこともできる。このような場合は、例えば、透過電子顕微鏡による観察を用いても第一のシェル層と第二のシェル層との間における界面の存在を観察することができないような場合である。

[0033] コア部11の粒子径（径長） C_1 およびシェル部12の厚さ（幅長） S_h は以下の方法で測定することができる。走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、アップコンバージョン粒子10を15個任意に選択する。選択したアップコンバージョン粒子10のコア部11の粒子径とシェル部12の厚さをそれぞれ測定し、最も高い値から降順に5番目までの高い値である5個と、最も低い値から昇順に5番目までの低い値である5個とを除いて残る中間値である5個についての粒子径の平均値と厚さ（幅長）とをそれぞれコア部11の粒子径とシェル部12の厚さ（幅長）とする。

[0034] （アップコンバージョン粒子10のシェル部12の幅長／コア部11の径長である、シェル／コア比）

アップコンバージョン粒子10のシェル部の幅長/コア部の径長であるシェル/コア比が0.01以上10.00以下であることが好ましい。より好ましいシェル/コア比は、0.10以上2.00以下である。さらに特に好ましいシェル/コア比は、0.10以上1.00以下である。例えば、図2で示されるアップコンバージョン粒子の場合には、アップコンバージョン粒子のシェル部の幅長は S_{h1} の値であり、コア部の径長は $C1$ の値である。また、図8で示されるアップコンバージョン粒子の場合には、アップコンバージョン粒子のシェル部の幅長は S_{h1A} の値であり、コア部の径長は $C1A$ の値である。

尚、シェル部が複数層からなる場合には、前記シェル部の幅長は、前記複数層の幅径に相当する。例えば、図12で示されるアップコンバージョン粒子の場合には、アップコンバージョン粒子のシェル部の幅長は S_{h1A} の値と $T1B$ の値との合計値であり、コア部の径長は $C1A$ の値である。

アップコンバージョン粒子10のシェル/コア比が0.01以上10.00以下であることで、例えば、アップコンバージョン粒子10の製造時、具体的には例えば、ゾルゲル法における加熱操作による結晶成長後にゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、前記粒子の表面に残留または付着して存在したとしても、前記長鎖有機分子をコア部11から離すことができ、前記長鎖有機分子による振動失活を抑制することができる。それにより、アップコンバージョン粒子10の発光効率を改善することができる。

[0035] アップコンバージョン粒子10は、アップコンバージョン粒子10の最表面層が TiO_2 からなる TiO_2 層であってもよい。即ち、アップコンバージョン粒子10は、シェル部12の表面に TiO_2 からなる TiO_2 層を備えていてもよい。

[0036] (アップコンバージョン粒子10の製造方法)

次に、本開示のアップコンバージョン粒子10の製造方法について説明する。図3に示すように、本開示のアップコンバージョン粒子10の製造方法は、ゾルゲル法により、 $50^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ の範囲の条件下で結晶成長させる

ことで、コア部11を形成する第一工程S1と、第一工程S1後のコア部11の表面に、シェル部12を構成する結晶を、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させる第二工程S2と、を含む。従来のアップコンバージョン粒子は高温高压条件が必要となる水熱法で製造されていたが、本開示のアップコンバージョン粒子の製造方法は高温高压条件下で製造されないことから、容易かつ低コストにアップコンバージョン粒子を製造することができる。

[0037] 「第一工程S1」

第一工程S1において、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させることで、コア部11を形成する。

具体的には、主原料として、例えば、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Gd_2O_3 および Yb_2O_3 等の希土類原子酸化物、または YCl_3 、 YF_3 、 $ErCl_3$ 、 ErF_3 、 $TmCl_3$ 、 TmF_3 、 $HoCl_3$ 、 HoF_3 、 $GdCl_3$ 、 GdF_3 等の希土類原子ハロゲン化物を用い、トリフルオロ酢酸塩を合成する。目的とする組成比に応じて、各材料の比率を決定する。さらに、トリフルオロ酢酸ナトリウムおよび、例えば、1-オクタデセン、オレイン酸、オレイルアミン、トリオクチルホスフィンオキシド、リノール酸、オクチルアミン等の炭素原子数8～24程度の長鎖炭化水素基1個～3個を有する有機分子またはそのカルボン酸等の長鎖有機分子をゲル化剤として用い、 N_2 またはAr雰囲気下で低温条件（50℃～500℃）で反応させる。反応後の溶液を冷却し、必要に応じてエタノール等の有機溶剤を加えた後遠心分離で、コア部11である中心粒子を分離する。コア部11の主原料は、ホストとしての結晶格子およびゲストとしてのドーパ希土類原子を含むように適宜調整する。例えば、ホストとしての結晶格子が $NaYF_4$ で、ドーパ希土類原子がNdおよびYbである場合は、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 を選択し、求めるコア部11の組成比に応じてその比を決定する。

[0038] 第一工程S1における結晶成長が、(a) α 相（立方晶）の形成、および、(b) α 相（立方晶）から β 相（六方晶）への相転移を含む加熱操作によ

りなされる。例えば、 α 相の形成の加熱操作は常温から $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度域（第1温度域）まで $100^{\circ}\text{C}/4\text{分}\sim 100^{\circ}\text{C}/10\text{分}$ 程度の昇温速度で昇温し、第1温度域で $10\text{分}\sim 40\text{分}$ 程度加熱処理を行うことでなされる。 α 相から β 相への相転移の加熱操作は、第1温度域から $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度域（第2温度域）まで $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}/10\text{分}\sim 15\text{分}$ 程度の昇温速度で昇温し、第2温度域で $20\text{分}\sim 80\text{分}$ 加熱処理を行うことでなされる。第2温度域で 60分 以上加熱処理を行うことで、 β 相のみにすることができる。

[0039] 第一工程S1における上述の加熱操作において、 α 相から β 相への相転移のための加熱条件としての積算温度が立方晶の形成のための加熱条件としての積算温度を超えるまで行われることが好ましい。このようにすることで、粒子径が 500nm 以上であり、厚さが 300nm 以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が 1.2 以上 3.0 以下のアップコンバージョン粒子10を形成しやすくなる。積算温度は、処理温度を所定の時間ごとに合計したものである。例えば、加熱処理中の5分毎の加熱温度（ 100°C ）で30分の加熱処理をする場合は、 $100^{\circ}\text{C}\times 30/5=600^{\circ}\text{C}$ となる。 α 相から β 相への相転移のための加熱条件としての積算温度と、立方晶の形成のための加熱条件としての積算温度と、で積算温度の計算方法を合わせる。加熱温度は、例えば、加熱に用いた加熱炉の設定温度である。

[0040] 第一工程S1における加熱操作が予め設定された真空度を維持するための脱気操作を伴いながら行われる。真空度は例えば、 $0.1\text{MPa}\sim 0.01\text{MPa}$ である。このようにすることで、粒子径が 500nm 以上であり、厚さが 300nm 以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が 1.2 以上 5.0 以下のアップコンバージョン粒子10を形成しやすくなる。

[0041] 「第二工程S2」

次に、第二工程S2で、第一工程S1で形成したコア部11の表面に、シェル部12を構成する結晶を、ゾルゲル法により、 $50^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲の条件下で結晶成長させる。シェル部12を構成する結晶格子の成分が、上

述のコア部11のホストとしての結晶格子と同じ成分となるように、希土類原子酸化物または希土類原子ハロゲン化物を選択して、第一工程と同様にトリフルオロ酢酸塩を合成する。次に、第一工程S1で得たコア部11、トリフルオロ酢酸ナトリウムおよび例えば、1-オクタデセン、オレイン酸、オレイルアミン、トリオクチルホスフィンオキシド、リノール酸、オクチルアミン等の炭素原子数8~24程度の長鎖炭化水素基1個~3個を有する有機分子またはそのカルボン酸等の長鎖有機分子をゲル化剤として用い、 N_2 またはAr雰囲気下で低温条件(50℃~500℃)、30分間以内で反応させる。反応後の溶液を冷却し、必要に応じてエタノール等の有機溶剤を加えた後遠心分離で、アップコンバージョン粒子10を分離する。コア部11の周りに複数層からなるシェル部12を形成する場合は、上記の工程を繰り返すことで、複数層からなるアップコンバージョン粒子10を得ることができる。第一工程S1で形成されるコア部11の結晶格子と第二工程S2で形成されるシェル部12の結晶格子が同一成分であることが好ましい。第一工程S1で形成されるコア部11の結晶格子と第二工程S2で形成されるシェル部12の結晶格子が同一成分であることで、前述のように、例えば、アップコンバージョン粒子10の製造時に、前記粒子の表面に長鎖有機分子が付着したとしても、前記長鎖有機分子をコア部11から離すことができ、前記長鎖有機分子による振動失活を抑制するという効果が期待される。

[0042] (光電変換素子)

図4は、アップコンバージョン粒子10を備えた光電変換素子100の断面図である。光電変換素子100は、主に、正極層(正極部材)101、と、負極層(負極部材)102と、それらの間に挟まれた光電変換層103と、で構成されている。

[0043] 「負極層102」

負極層102と光電変換層103との間には、伝導帯の最も低いエネルギー準位として $E_{c,b}$ が、負極層102と光電変換層103との伝導帯の最も低いエネルギー準位として $E_{c,2}$ と $E_{c,3}$ との間に有する(すなわち $E_{c,2} < E_{c,b} <$

E_{c3} となる) バッファ層107が挟まれていてもよい。バッファ層107の構成材料としては、例えば、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、酸化チタン、酸化スズ等が挙げられる。バッファ層107の構造としては、例えば、前記構成材料の一種以上を前記光電変換層103の負極層102側の表面に積層してなる構造等を挙げることができる。

[0044] 光電変換層103に光を取り込むため、負極層102は、光透過性を有する材料、例えば、アンチモンドープ酸化インジウム (ATO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛、酸化スズ、フッ素ドープ酸化インジウム (FTO) 等の透明導電膜で構成されているものがよい。負極層102としては、耐熱性を有するATOが好ましい。

[0045] 「正極層101」

正極層101は、透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、金 (Au)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn) 等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。透明な正極層101の材料としては、ITOが挙げられる。

[0046] 「光電変換層103」

図4に示すように、光電変換層103は、主に、無機半導体を主成分として含む複数の粒子 (以下、「無機半導体の粒子」と記すこともある。) 20によって構成される第一層 (電子輸送層) 104を有し、第一層104の表面に形成され、無機ペロブスカイト型物質17を主成分として含み、さらにアップコンバージョン粒子10を含む凝集体または薄膜 (複合体) によって構成される第二層105と、有機あるいは無機半導体 (金属錯体を含む) を主成分として含む複数の粒子またはその凝集体あるいは薄膜によって構成される第三層106と、を積層してなるとよい。つまり、光電変換素子100は、正極層101、第三層106、第二層105、第一層104、負極層102の順に並び、少なくとも、正極層101から負極層102への電流パス

が形成されるように構成されているとよい。光電変換層103は、アップコンバージョン粒子10と無機ペロブスカイト型物質17とを含有する。ここで、「無機半導体を主成分として含む」とは、無機半導体の粒子20中において、無機半導体が本発明での機能を発揮可能な量を含むことを意味し、具体的には例えば、無機半導体の含有量が50体積%超であることをいう。好ましくは、90体積%超であり、より好ましくは、実質的に無機半導体からなることがよい。「無機ペロブスカイト型物質17を主成分として含む」とは、第二層105の全質量に対して、無機ペロブスカイト型物質17が本発明での機能を発揮可能な量を含むことを意味し、具体的には例えば、無機ペロブスカイト型物質17の含有量が、50体積%超であることをいう。好ましくは、70体積%以上である。さらに「有機あるいは無機半導体（金属錯体を含む）を主成分として含む」とは、第三層106の全質量に対し、アップコンバージョン粒子10を含む凝集体または薄膜（複合体）が本発明での機能を発揮可能な量を含むことを意味し、具体的には例えば、アップコンバージョン粒子10を含む凝集体または薄膜（複合体）の含有量が50質量%超であることをいう。好ましくは、90体積%超であり、より好ましくは、実質的に有機あるいは無機半導体（金属錯体を含む）からなることがよい。形成される電流パスの数は多いほど好ましいが、隣接する電流パス同士は、電氣的に、互いに接続されていてもよいし、接続されていなくてもよい。なお、本実施形態における「層」は、一回または複数回の成膜プロセスで形成される膜を意味しており、平坦なものに限定されることはなく、また、一体でなくてもよいものとする。

[0047] さらに、三つの層104~106の材料・組成については、最も低い伝導帯のエネルギー準位、またはLowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)のエネルギー準位が、第一層104、第二層105、第三層106の順で高くなるように決定される。例えば、第一層104については、最も高い価電子帯のエネルギー準位を -8 eV 以上とし、最も低い伝導帯のエネルギー準位を -4 eV 以下とすることが

できる。このとき、第二層105については、最も高い価電子帯のエネルギー準位を -6.0 eV 以上とし、最も低い伝導帯のエネルギー準位を -3 eV 以下とすることができる。また、第三層106については、最も低い伝導帯のエネルギー準位を -2 eV 以下とするのが好ましい。

[0048] 第一層104は、負極層102上に形成された複数の無機半導体の粒子20の集合体であり、無機半導体の粒子20間の空隙を複数有する多孔質膜であることが好ましい。第二層105に接する無機半導体の粒子20は、負極層102と電氣的に接続されるように、負極層102に対し、直接、または他の無機半導体の粒子20を介して間接的に接触している。多孔質膜である第一層104があることで、第二層105との接触面積を増やすことができる。

[0049] 無機半導体の粒子20に含まれる無機半導体としては、吸収波長が、紫外領域に含まれるものであることが好ましく、例えば、酸化チタン(IV) (TiO_2)、酸化亜鉛等が挙げられる。無機半導体の粒子20として例えば、酸化チタン(IV)である。この場合、光電変換素子100は、酸化チタン(IV)からなる電子輸送層を備えることになる。第一層104の厚みは、約 10 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましく、さらに約 50 nm 以上 500 nm 以下であることがより好ましい。

[0050] 第二層105は、その製造段階において、無機半導体の粒子20の表面のうち露出している部分、すなわち、負極層102、無機半導体の粒子20のいずれとも接していない部分を覆う薄膜である。第二層105は、この露出している部分の全体を覆う必要はないが、上記電流パスを形成するために、少なくとも正極層101側を覆っていることが好ましい。

[0051] 第二層105を構成する無機ペロブスカイト型物質17は、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等の金属カチオン、 I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲン化アニオン、 CH_3NH_3^+ (MA)、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ (FA)、 C_5^+ 等の有機カチオン、からなる複数の分子によって構成されるものである。金属カチオン、ハロゲン化物アニオン、有機カチオンのそれぞれから選択するイオンの数によって、バンド

ギャップの大きさ・形を変えることができる。無機ペロブスカイト型物質17にスズを添加すると、バンドギャップが狭められ、近赤外光等の長波長の光に対して応答するようになるが大気下において容易に酸化されてしまい、特性は劣化する。無機ペロブスカイト型物質17を構成するそれぞれの分子において、ハロゲン化アニオンは、金属イオンを中心とする正八面体の頂点に配され、有機カチオンは、金属イオンを中心とし、正八面体を内在させた立方体の近傍に配されている。具体的には、金属イオンとハロゲン化アニオンで形成された正八面体が三次元の格子を形成し、その隙間に有機カチオンが入り込んだような構造となる。アップコンバージョン粒子10で可視光に変換された光は、無機ペロブスカイト型物質17に吸収される。これによって、光電変換素子100の近赤外領域の光の変換効率を向上することができる。

[0052] 第二層105中のアップコンバージョン粒子10が、5wt%以上であれば、近赤外領域の光の感度が向上するので、好ましい。第二層105中のアップコンバージョン粒子10が30wt%超であると、ペロブスカイト型物質が形成しにくくなるので、30wt%以下が好ましい。

[0053] また、第二層105の最も高い価電子帯のエネルギー準位は、第三層106の最も高い価電子帯のエネルギー準位よりも低く、かつ同エネルギー順位と断続的に接続されていることが好ましい。これらの条件を満たす第二層105（無機ペロブスカイト型物質17）の組成としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 、 CsPbI_3 等が挙げられる。この他に、ハロゲン化物アニオンのうち、IとClあるいはBrとの組成比を変えたものも挙げられる。

[0054] 第三層106は、第一層104、第二層105によって構成される光電変換素子前駆体のうち、第二層に含まれる、無機ペロブスカイト型物質17の表面（露出面）を覆う薄膜であるとよい。第三層106は、p型の有機半導体、無機半導体、有機金属錯体のいずれかによって形成される。第三層106の厚さは、例えば、1nm以上100nm以下であることが好ましい。

- [0055] 第三層を構成するp型有機半導体としては、バソクプロイン (BCP)、
2, 2', 7, 7' - tetrakis (N, N' - di-p-methoxyphenylamine) - 9, 9' - spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)、poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)、N, N, N', N' - tetrakis (4-methoxyphenyl) - benzidine (TPD) などが挙げられる。
- [0056] 第三層106を構成するp型無機半導体としては、CuI、CuSCNなどが挙げられる。
- [0057] 光電変換素子100は、ホール輸送層と、電子輸送層と、を備え、本開示の光電変換素子用部材が、ホール輸送層と電子輸送層との間に配置されてもよい。
- [0058] (エネルギーバンド構造)
図5 (a) ~ (c) は、本実施形態に係る光電変換素子100の動作中における、各層のエネルギーバンドの構造を示している。
- [0059] 光を照射していない状態では、第三層106の最も低い伝導帯のエネルギー準位が、正極層101側で、正極層101のフェルミ準位より高くなっており、図5 (a) に示すように、正極層101から負極層102に向かう電流はブロックされている。
- [0060] 光電変換素子100に700nm以上の波長をもつ光が照射されると、第二層105を構成するアップコンバージョン粒子10が、その光を吸収し、波長を可視光に変換する。次に、無機ペロブスカイト型物質17が、波長変換された光を吸収する (図5 (b))。なお、図5 (b) 中のアップコンバージョン粒子10の破線矢印と、実線の矢印は同じ大きさのエネルギーを示す。光を吸収することで無機ペロブスカイト型物質17は電子eと正孔hを発生させ、電子eは伝導帯 E_{c1} に移り、正孔hは価電子帯 E_{v3} に移る (図5 (c))。

[0061] 光電変換素子は上記の構成に限定されない。図6は、図1のアップコンバージョン粒子10を備えた光電変換素子の變形例100xの断面図である。光電変換素子100xは、正極層（正極部材）101、と、負極層（負極部材）102と、それらの間に挟まれた光電変換層103xと、で構成されている。光電変換層103xは、層状の第二層105、層状の第三層106から構成されている。光電変換素子100xのように、第二層105、第三層106は均一な膜状に形成されていてもよい。

[0062] （光電変換素子100の製造方法）

光電変換素子100の製造方法は、特に限定されない。真空蒸着法、スピコーティング法、ディップ法等の公知の方法を用いて、各層を形成することで、光電変換素子100を製造することができる。

[0063] 以上、第1実施形態に係るアップコンバージョン粒子10、第1実施形態に係るアップコンバージョン粒子10に含まれるコア部11（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）、および光電変換素子100について説明した。アップコンバージョン粒子10は、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm以上であり、厚さが100nm以上であり、粒子径／厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、アップコンバージョン発光の効率が低い。そのため、アップコンバージョン粒子10を用いた光電変換素子100は、光電変換特性が高い。

また、コア部11は、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm以上であり、厚さが100nm以上であり、前記粒子径／前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、高い発光量子収率を示す。そのため、コア部11を含むアップコンバージョン粒子10は、アップコンバージョン発光の効率が低い。

[0064] <第2実施形態>

（アップコンバージョン粒子10A）

図7は、本発明の一実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Aの模式図である。図8は図7のアップコンバージョン粒子10AのB-B線に沿

った断面模式図である。アップコンバージョン粒子10Aは、コア部（中心粒子）11Aと、コア部11Aを被覆するシェル部（被覆層）12Aとを備える。本開示のアップコンバージョン粒子10Aは、コアシェル構造を有する粒子である。アップコンバージョン粒子10Aの粒子形状は、六角柱状である。

[0065] 「アップコンバージョン粒子10Aの粒子径」

アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1Aは300nm以上である。アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1Aは、500nm以上であることが好ましい。より好ましいアップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1Aは550nm以上である。特に好ましいアップコンバージョン粒子10の粒子径L1は600nm以上である。アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1Aは、2000nm以下であることが好ましい。より好ましいアップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1は1500nm以下である。ここで、アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1Aは、アップコンバージョン粒子10の底面の六角形を内包する最小包含円の直径である。

[0066] 「アップコンバージョン粒子10Aの厚さ」

アップコンバージョン粒子10Aの厚さt1Aは、100nm以上である。より好ましいアップコンバージョン粒子10の厚さt1Aは、300nm以上である。アップコンバージョン粒子10の厚さt1Aは、600nm以下である。ここで、アップコンバージョン粒子10の厚さt1Aは、六角柱の厚さ方向の長さである。

[0067] 「アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1A／アップコンバージョン粒子10Aの厚さt1A」

アップコンバージョン粒子10Aの粒子径／アップコンバージョン粒子10Aの厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下である。アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1A／アップコンバージョン粒子10Aの厚さt1Aが1.5以上であることが好ましい。アップコンバージョン粒子10Aの粒子径L1A／アップコンバージョン粒子10Aの厚さt1Aと

してのアスペクト比が1.2以上5.0以下であることで、長波長の光を変換した後の可視光または紫外光をより高輝度化することができる。アップコンバージョン粒子10Aの粒子径および厚さはアップコンバージョン粒子10と同じ方法で測定することができる。

[0068] 「コア部11A」

コア部11Aは、アップコンバージョン粒子（コアシェル型粒子）10Aのコアとなる粒子（中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）である。

コア部11Aは、例えば、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イットルビウム（Yb）、ネオジウム（Nd）、ホルミウム（Ho）、プラセオジウム（Pr）、ガドリニウム（Gd）、ユーロピウム（Eu）、テルビウム（Tb）、サマリウム（Sm）、セリウム（Ce）、ジスプロシウム（Dy）等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素である金属、あるいはそれらの化合物のうち、少なくとも一つを含む。コア部11Aとしては、例えば、 NaErF_4 、 Tm_2O_3 、 TmCl_3 、 TmF_3 、 Er_2O_3 、 ErCl_3 、 ErF_3 、 Ho_2O_3 、 HoCl_3 、 HoF_3 等の無機微粒子、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーブされる希土類原子（以下、第1ドーブ希土類原子と称する場合がある）を含む無機微粒子が挙げられる。コア部11Aとしては、ホストとしての結晶格子にゲストとして第1ドーブ希土類原子を含む無機微粒子が好ましい。コア部11Aとしては、ホストとしての結晶格子にゲストとして第1ドーブ希土類原子を含む無機微粒子とすることで、アップコンバージョン発光の効率を改善することができる。

[0069] コア部11Aがホストとしての結晶格子にゲストとしてドーブ希土類原子を含む無機微粒子である場合、コア部11のホストとしての結晶格子としては、例えば、 NaYF_4 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ などが挙げられる。コア部11のホストとしての結晶格子としては、例えば、 NaYF_4 が好ましい。コア部11Aの結晶格子は誘電体であることが好ましい。

[0070] コア部11Aが、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーブ希土類原

子を含む無機微粒子である場合、第1ドープ希土類元素としては、例えば、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ネオジウム (Nd)、ホルミウム (Ho)、プラセオジウム (Pr)、ガドリニウム (Gd)、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、サマリウム (Sm)、セリウム (Ce)、ジスプロシウム (Dy) 等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素などが挙げられる。コア部11Aの全質量に対して、第1ドープ希土類原子の合計含有量は0.5質量%~40質量%であることが好ましい。コア部11Aの全質量に対して、第1ドープ希土類原子の合計含有量が0.5質量%~40質量%であることで、結晶構造の崩れを抑制し、アップコンバージョン発光の効率を改善することができる。

[0071] コア部11Aは、第1ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含むことが好ましい。光吸収増感原子は、例えば、YbおよびNdからなる群から選択される1種以上である。光吸収増感原子は、例えば、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子である。発光活性化原子は、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上である。コア部11Aとしては、YbおよびErがドープされてなる Gd_2O_2S (即ち、「 $Gd_2O_2S:Er, Yb$ 」)、 Yb^{3+} および Er^{3+} がドープされてなる $NaYF_4$ (即ち、「 $NaYF_4:Er, Yb$ 」)、TmおよびYbがドープされてなる $NaYF_4$ (即ち、「 $NaYF_4:Tm, Yb$ 」)、NdおよびYbがドープされてなる $NaYF_4$ (即ち、「 $NaYF_4:Nd, Yb$ 」) などからなる無機微粒子が挙げられる。コア部11Aとしては、ホストとしての結晶格子が $NaYF_4$ であり、ゲストとして、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含み、光吸収増感原子が、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子であり、発光活性化原子が、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上であることが特に好ましい。第1ドープ希土類原子として、コア部11Aは、Ndを含有することが好ましい。

[0072] コア部11Aは、第1ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活

性化原子との両者を含む場合、コア部11Aにゲストとして含有されるドーブ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであることが好ましい。即ち、コア部11AはNdおよびYbの両原子をゲストとして含有するか、または、コア部11AはTmおよびYbの両原子をゲストとして含有することが好ましい。コア部にドーブ希土類原子として、TmおよびYbの両原子を含む場合は、TmとYbとのモル比は、10:30~30:10であることが好ましい。より好ましくは、TmとYbとのモル比は、15:25~25:15である。コア部にドーブ希土類原子として、NdおよびYbを含む場合は、NdとYbとのモル比は、10:30~30:10であることが好ましい。より好ましくは、NdとYbとのモル比は、15:25~25:15である。

[0073] コア部11Aの粒子径(径長)C1Aは、500nm~1500nmであることが好ましい。コア部11Aの粒子径C1Aは、六角柱の高さ方向に対して垂直な面において、六角形を内包する最小包含円の直径である。

[0074] (シェル部12A)

シェル部12は、コア部11Aを被覆する被覆層である。シェル部12Aの材質としては、例えば、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ネオジウム(Nd)、ホルミウム(Ho)、プラセオジウム(Pr)、ガドリニウム(Gd)、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、サマリウム(Sm)、セリウム(Ce)、ジスプロシウム(Dy)等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素である金属、あるいはそれらの化合物のうち、少なくとも一つを含むものが挙げられる。シェル部12Aとしては、例えば、 NaErF_4 、 Tm_2O_3 、 TmCl_3 、 TmF_3 、 Er_2O_3 、 ErCl_3 、 ErF_3 、 Ho_2O_3 、 HoCl_3 、 HoF_3 等の無機微粒子、ホストとしての結晶格子にゲストとしてドーブされる希土類原子(以下、第2ドーブ希土類原子と称する場合がある)を含む被覆層が挙げられる。シェル部12Aとしては、ホストとしての結晶格子にゲストとして第2ドーブ希土類原子を含む被覆層が好ましい。シェル部12Aに含有

される希土類原子（例えば、第2ドープ希土類原子）は、コア部11Aに含有される希土類原子（例えば、第1ドープ希土類原子）とは異なる。シェル部12Aに含有される希土類原子（例えば、第2ドープ希土類原子）は、コア部11Aに含有される希土類原子（例えば、第1ドープ希土類原子）とは異なることで、エネルギー転移が生じやすくなり、アップコンバージョン発光の特性が改善される。シェル部12Aは、コア部11Aとエネルギー転移を生じることが好ましい。具体的にはシェル部12Aの第2ドープ希土類原子と、コア部11Aの第1ドープ希土類原子との間でエネルギー転移が生じることがよい。

[0075] シェル部12Aがホストとしての結晶格子にゲストとして第2ドープ希土類原子を含む被覆層である場合、シェル部12Aのホストとしての結晶格子としては、例えば、 CeO_3 、 Y_2O_3 等の単純酸化物や、 NaYF_4 等の複合ハロゲン化物や、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{YT a}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{GdT a}_7\text{O}_{19}$ 、 $\text{MT a}_7\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)等の複合酸化物などが挙げられる。シェル部12Aの結晶格子は誘電体であることが好ましい。シェル部12Aのホストとしての結晶格子としては、 NaYF_4 等のフォノンエネルギーが低く、励起状態で発光することなくエネルギーを熱に失活する非輻射遷移による励起エネルギーの損失を抑えることができるような複合ハロゲン化物が好ましい。

[0076] シェル部12Aが、ホストとしての結晶格子にゲストとして第2ドープ希土類原子を含む被覆層である場合、第2ドープ希土類元素としては、例えば、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ネオジウム (Nd)、ホルミウム (Ho)、プラセオジウム (Pr)、ガドリニウム (Gd)、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、サマリウム (Sm)、セリウム (Ce)、ジスプロシウム (Dy)等の可視または紫外領域において励起光を発光可能な希土類元素などが挙げられる。シェル部12Aの全質量に対して、第2ドープ希土類原子の合計含有量は0.5質量%~40質量%であることが好ましい。

[0077] シェル部12Aは、第2ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含むことが好ましい。光吸収増感原子は、例えば、YbおよびNdからなる群から選択される1種以上である。光吸収増感原子は、例えば、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子である。発光活性化原子は、例えば、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上である。このようなシェル部12Aとしては、Yb³⁺およびEr³⁺がドープされてなるNaYF₄（即ち、「NaYF₄:Er, Yb」）、Tm³⁺およびYb³⁺がドープされてなるNaYF₄（即ち、「NaYF₄:Tm, Yb」）、Nd³⁺およびYb³⁺がドープされてなるNaYF₄（即ち、「NaYF₄:Nd, Yb」）などからなる無機層が挙げられる。シェル部12Aのホストとしての結晶格子がNaYF₄であり、ゲストとして、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含み、光吸収増感原子が、Yb、あるいはYbおよびNdの両原子であり、発光活性化原子が、Tm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上であることが特に好ましい。第2ドープ希土類原子として、シェル部12Aは、Ndを含有することが好ましい。

[0078] シェル部12Aは、第2ドープ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含む場合、シェル部12Aにゲストとして含有される第2ドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであることが好ましい。即ち、シェル部12AはNdおよびYbの両原子をゲストとして含有するか、または、シェル部12AはTmおよびYbの両原子をゲストとして含有することが好ましい。シェル部12Aに第2ドープ希土類原子として、TmおよびYbの両原子を含む場合は、TmとYbとのモル比は、10:30~30:10であることが好ましい。より好ましくは、TmとYbとのモル比は、15:25~25:15である。シェル部12Aに第2ドープ希土類原子として、NdおよびYbを含む場合は、NdとYbとのモル比は、10:30~30:10であることが好ましい。より好ましくは、NdとYbとのモル比は、15:25~25:15である。

[0079] シェル部12Aの厚さ(幅長) Sh_{1A} は、例えば、100nm~500nmであることが好ましい。尚、後述のとおり、アップコンバージョン粒子10のシェル部の幅長/コア部の径長であるシェル/コア比が0.01以上10.00以下であることが好ましいことから、例えば、前記シェル/コア比が0.01である場合には、コア部11の粒子径(径長) C_1 に応じて、シェル部12の厚さ(幅長) Sh_{1A} を、上記の好ましい範囲の下限値より小さくすることも可能である。具体的には例えば、コア部11の粒子径(径長) C_1 が、500nmであれば、シェル部12の厚さ(幅長) Sh_{1A} は、5nmであってよく、また100nmであれば、シェル部12の厚さ(幅長) Sh_{1A} は、1nmであってよい。

シェル部12Aの厚さ(幅長) Sh_{1A} は、六角柱の高さ方向に対して垂直な面において、コア部11Aとシェル部12との界面に垂直な方向のシェル部12Aの長さである。

[0080] コア部11Aの表面に対するシェル部12Aの被覆率は50%以上であることが好ましい。コア部11Aの表面に対するシェル部12Aの被覆率は100%であることがより好ましい。

[0081] シェル部12Aは、単層でもよいし、2層以上であってもよい。層数を多くすることで、例えば、アップコンバージョン粒子10の製造時、具体的には例えば、ゾルゲル法における加熱操作による結晶成長後にゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、前記粒子の表面に残留または付着して存在したとしても、前記長鎖有機分子をコア部11から離すことができ、前記長鎖有機分子による振動失活を抑制することができる。それにより、アップコンバージョン粒子10Aの発光効率を改善することができる。例えば、シェル部12Aが複数層の場合、シェル部12Aの最外層を $NaNdF_4$ 、 $NaYF_4$ としてもよい。このようにすることで、光吸収増感およびエネルギー失活の抑制という効果が得られる。因みに、シェル部12が製造プロセス的には2層以上であっても、例えば、第一のシェル層と第二のシェル層とが同一組成であり、かつ、第一のシェル層と第二のシェル層とがその界面を明確にする

ことなく、両層が一体となってシェル層が形成されるような場合には、第一のシェル層と第二のシェル層とを併せて単層としてみなすこともできる。このような場合は、例えば、電子顕微鏡による観察を用いても第一のシェル層と第二のシェル層との間における界面の存在を観察することができないような場合である。

[0082] (アップコンバージョン粒子10Åのシェル部12の幅長/コア部11の径長である、シェル/コア比)

アップコンバージョン粒子10Åのシェル部の幅長/コア部の径長であるシェル/コア比が0.01以上10.00以下であることが好ましい。より好ましいシェル/コア比は、0.10以上2.00以下である。

[0083] (コア部11に含有される第1ドープ希土類原子とシェル部12Aに含有される第2ドープ希土類原子との関係)

第1ドープ希土類原子から、第2ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、第1ドープ希土類原子のエネルギー準位である第一のエネルギー準位は、第2ドープ希土類原子のエネルギー準位である第二のエネルギー準位と異なることが好ましい。具体的には、第2ドープ希土類原子が発光する場合は、第1ドープ希土類原子から、第2ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、第1ドープ希土類原子の赤外光等の外部エネルギー照射により励起された後の励起状態でのエネルギー準位である第一のエネルギー準位(励起後第一のエネルギー準位)が、第2ドープ希土類原子が発光するために受け取るエネルギー準位である第二のエネルギー準位(発光第二のエネルギー準位)よりも高いことが好ましい。第1ドープ希土類原子が発光する場合は、第2ドープ希土類原子から、第1ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、第2ドープ希土類原子の赤外光等の外部エネルギー照射により励起された後の励起状態でのエネルギー準位である第二のエネルギー準位(励起後第二のエネルギー準位)が、第1ドープ希土類原子が発光するために受け取るエネルギー準位である第一のエネルギー準位(発光第一のエネルギー準位)よりも高いことが好ましい。このよ

うにすることで、エネルギー転移（エネルギー移動）が生じることで、アップコンバージョン発光の効率を改善することができる。

[0084] 第1ドープ希土類原子および第2ドープ希土類原子とは異なるドープ希土類原子である第3ドープ希土類原子が、コア部11Aおよびシェル部12Aの少なくとも一方のゲストとして更に存在することが好ましい。第3ドープ希土類原子のエネルギー準位である第三のエネルギー準位が、第1ドープ希土類原子のエネルギー準位と、第2ドープ希土類原子のエネルギー準位との間に位置することが好ましい。

[0085] 具体的には、コア部11Aまたはシェル部12Aが第3ドープ希土類原子を含有し、かつ、第2ドープ希土類原子が発光する場合は、第1ドープ希土類原子から、第2ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、第1ドープ希土類原子の赤外光等の外部エネルギー照射により励起された後の励起状態でのエネルギー準位である第一のエネルギー準位（励起後第一のエネルギー準位）が、第2ドープ希土類原子が発光するために受け取るエネルギー準位である第二のエネルギー準位（発光第二のエネルギー準位）よりも高く、かつ、第3ドープ希土類原子のエネルギー移動を仲介するエネルギー準位である第三のエネルギー準位（第三のエネルギー準位）が、第1ドープ希土類原子のエネルギー準位（励起後第一のエネルギー準位）と、第2ドープ希土類原子のエネルギー準位（発光第二のエネルギー準位）との間に位置することが好ましい。励起後第一のエネルギー準位と、第三のエネルギー準位との間のエネルギー差が0.3 eVであり、第三のエネルギー準位と発光第二のエネルギー準位との間のエネルギー差が0.3 eV以下であれば、エネルギー移動が生じ、より効率的な発光が可能となる。

[0086] コア部11Aまたはシェル部12Aが第3ドープ希土類原子を含有し、かつ、第1ドープ希土類原子が発光する場合は、第2ドープ希土類原子から、第1ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、第2ドープ希土類原子の赤外光等の外部エネルギー照射により励起された後の励起状態でのエネルギー準位である第二のエネルギー準位（励起後第二のエネルギー

準位)が、第1ドープ希土類原子が発光するために受け取るエネルギー準位である第一のエネルギー準位(発光第一のエネルギー準位)よりも高く、かつ、第3ドープ希土類原子のエネルギー移動を仲介するエネルギー準位である第三のエネルギー準位が、第1ドープ希土類原子のエネルギー準位(発光第一のエネルギー準位)と、第2ドープ希土類原子のエネルギー準位(励起後第二のエネルギー準位)との間に位置することが好ましい。励起後第二のエネルギー準位と、第三のエネルギー準位との間のエネルギー差が0.3 eVであり、第三のエネルギー準位と発光第一のエネルギー準位との間のエネルギー差が0.3 eV以下であれば、エネルギー移動が生じ、より効率的な発光が可能となる。

[0087] コア部11Aの第1ドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子、あるいは、TmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであり、シェル部12Aの第2ドープ希土類原子がNdおよびYbの両原子、あるいは、TmおよびYbの両原子のうち、第1ドープ希土類原子と異なるペアであることが好ましい。具体的には、コア部11Aの第1ドープ希土類原子が、NdおよびYbである場合は、シェル部12Aの第2ドープ希土類原子がTmおよびYbである。即ち、この場合は、コア部11Aが、NdおよびYbの両原子を含み、シェル部12Aが、TmおよびYbの両原子を含む。コア部11Aの第1ドープ希土類原子がTmおよびYbである場合は、シェル部12Aの第2ドープ希土類原子は、NdおよびYbである。即ち、この場合は、コア部11Aが、TmおよびYbの両原子を含み、シェル部12Aが、NdおよびYbの両原子を含む。なお、本明細書において、TiO₂被覆で被覆されたアップコンバージョン粒子を、TiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョン粒子と称する場合がある。

[0088] コア部11Aの第1ドープ希土類原子が、NdおよびYbの両原子、あるいは、TmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであり、シェル部12Aの第2ドープ希土類原子がNdおよびYbの両原子、あるいは、TmおよびYbの両原子のうち、第1ドープ希土類原子と異なるペアである場合に

おけるアップコンバージョン発光について説明する。外部から光の照射を受けた場合、コア部11Aまたはシェル部12AのNdが励起される。励起後のNdからコア部11Aおよびシェル部12Aに含有されるYbにエネルギー転移が生じる。次に、YbからTmにエネルギー転移が生じる。エネルギーを受け取ったTmが紫外発光することで、紫外光へのアップコンバージョン発光が可能となる。この場合、Ndの $^2H_{9/2}$ からYbの $^2F_{5/2}$ にエネルギー転移が起こり、Ybの $^2F_{5/2}$ からTmの 3H_5 にエネルギー転移が起こることによって紫外発光する。

[0089] 第2ドープ希土類原子が発光する場合は、第2ドープ希土類原子は、第1ドープ希土類原子、または、第3ドープ希土類原子から転移されたエネルギー（転移エネルギー）を受け取った励起前のエネルギー準位（励起前第二のエネルギー準位）よりも高い位置に複数の励起後のエネルギー準位（励起後第二のエネルギー準位）を有し、かつ、励起前のエネルギー準位と励起後のエネルギー準位の1つとの間におけるエネルギーギャップ（即ち、遷移エネルギー）は、転移エネルギーと等しいことが好ましい。

[0090] 第1ドープ希土類原子が発光する場合は、第1ドープ希土類原子は、第2ドープ希土類原子、または、第3ドープ希土類原子から転移されたエネルギー（転移エネルギー）を受け取った励起前のエネルギー準位（励起前第一のエネルギー準位）よりも高い位置に複数の励起後のエネルギー準位（励起後第一のエネルギー準位）を有し、かつ、励起前のエネルギー準位と励起後のエネルギー準位の1つとの間におけるエネルギーギャップ（即ち、遷移エネルギー）は、転移エネルギーと等しいことが好ましい。

[0091] なお、上記の説明では、第1ドープ希土類原子がNdおよびYbのペアまたはTmおよびYbのペアとし、第2ドープ希土類原子が、NdおよびYbのペアまたはTmおよびYbのペアのうち、第1ドープ希土類原子のペアと異なるペアとして説明した。上記の説明のアップコンバージョン粒子10Aは、コア部11Aが第1希土類原子としてNdまたはTmを含有し、かつ、第3希土類原子としてYbを含有し、シェル部12Aが第2希土類原子とし

てNdまたはTmのうち、第1希土類原子と異なる原子を含有し、かつ、第3希土類原子としてYbを含有するアップコンバージョン粒子10Aとしても把握することができる。

[0092] (アップコンバージョン粒子10Aの製造方法)

次に、本開示のアップコンバージョン粒子10Aの製造方法について説明する。図9に示すように、本開示のアップコンバージョン粒子10Aの製造方法は、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させることで、コア部11Aを形成する第一工程S1と、第一工程S1後のコア部11Aの表面に、シェル部12を構成する結晶を、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させる第二工程S2Aと、を含む。

[0093] 「第一工程S1」

第一工程S1において、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させることで、コア部11を形成する。

具体的には、主原料として、例えば、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 等の希土類原子酸化物、または YCl_3 、 $ErCl_3$ 、 ErF_3 、 $TmCl_3$ 、 TmF_3 、 $HoCl_3$ 、 HoF_3 等の希土類原子ハロゲン化物を用い、トリフルオロ酢酸塩を合成する。目的とする組成比に応じて、各材料の比率を決定する。さらに、トリフルオロ酢酸ナトリウムおよび、例えば、1-オクタデセン、オレイン酸、オレイルアミン、トリオクチルホスフィンオキシド、リノール酸、オクチルアミン等の炭素原子数8～24程度の長鎖炭化水素基1個～3個を有する有機分子またはそのカルボン酸等の長鎖有機分子をゲル化剤として用い、 N_2 またはAr雰囲気下で低温条件(50℃～500℃)で反応させる。反応後の溶液を冷却し、必要に応じてエタノール等の有機溶剤を加えた後遠心分離で、コア部11である中心粒子を分離する。コア部11の主原料は、ホストとしての結晶格子およびゲストとしてのドーパ希土類原子を含むように適宜調整する。例えば、ホストとしての結晶格子が $NaYF_4$ で、ドーパ希土類原子がNdおよびYbである場合

は、 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 を選択し、求めるコア部11の組成比に応じてその比を決定する。

[0094] 第一工程S1における結晶成長が、(a) α 相(立方晶)の形成、および、(b) α 相(立方晶)から β 相(六方晶)への相転移を含む加熱操作によりなされる。例えば、 α 相の形成の加熱操作は常温から 80°C ~ 150°C の温度域(第1温度域)まで $100^\circ\text{C}/4\text{分}$ ~ $100^\circ\text{C}/10\text{分}$ 程度の昇温速度で昇温し、第1温度域で10分~40分程度加熱処理を行うことでなされる。 α 相から β 相への相転移の加熱操作は、第1温度域から 200°C ~ 500°C の温度域(第2温度域)まで 100°C ~ $300^\circ\text{C}/10\text{分}$ ~ 15分 程度の昇温速度で昇温し、第2温度域で20分~80分加熱処理を行うことでなされる。第2温度域で60分以上加熱処理を行うことで、 β 相のみにすることができる。

[0095] 第一工程S1における上述の加熱操作において、 α 相から β 相への相転移のための加熱条件としての積算温度が立方晶の形成のための加熱条件としての積算温度を超えるまで行われることが好ましい。このようにすることで、粒子径が 500nm 以上であり、厚さが 300nm 以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が1.2以上3.0以下のアップコンバージョン粒子10Aを形成しやすくなる。

[0096] 第一工程S1における加熱操作が予め設定された真空度を維持するための脱気操作を伴いながら行われる。真空度は例えば、 0.1Pa ~ 0.01Pa である。このようにすることで、粒子径が 500nm 以上であり、厚さが 300nm 以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が1.2以上3.0以下のアップコンバージョン粒子10Aを形成しやすくなる。

[0097] 「第二工程S2A」

次に、第二工程S2Aで、第一工程S1で形成したコア部11Aの表面に、シェル部12を構成する結晶を、ゾルゲル法により、 50°C ~ 500°C の範囲の条件下で結晶成長させる。シェル部12Aを構成する結晶格子の成分が、上述のコア部11のホストとしての結晶格子と同じ成分であり、ゲスト

としての第2ドーブ希土類原子が異なるように、希土類原子酸化物または希土類原子ハロゲン化物を選択して、第一工程と同様にトリフルオロ酢酸塩を合成する。シェル部12Aの主原料は、ホストとしての結晶格子およびゲストとしての第2ドーブ希土類原子を含むように適宜調整する。第2ドーブ希土類原子は、コア部11Aの第1希土類原子と異なるように調整する。例えば、コア部11Aのホストとしての結晶格子が NaYF_4 であり、第1ドーブ希土類原子がNdおよびYbであり、シェル部12Aのホストとしての結晶格子が NaYF_4 であり、ドーブ希土類原子が Tm およびYbである場合は、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 を選択し、求めるシェル部12Aの組成比に応じてその比を決定する。次に、第一工程S1で得たコア部11、トリフルオロ酢酸ナトリウムおよび、例えば、1-オクタデセン、オレイン酸、オレイルアミン、トリオクチルホスフィンオキシド、リノール酸、オクチルアミン等の炭素原子数8~24程度の長鎖炭化水素基1個~3個を有する有機分子またはそのカルボン酸等の長鎖有機分子をゲル化剤として用い、 N_2 またはAr雰囲気下で低温条件(50°C~500°C)で反応させる。反応後の溶液を冷却し、必要に応じてエタノール等の有機溶剤を加えた後遠心分離で、アップコンバージョン粒子10Aを分離する。コア部11の周りに複数層からなるシェル部12Aを形成する場合は、上記の工程を繰り返すことで、複数層からなるアップコンバージョン粒子10Aを得ることができる。第一工程S1で形成されるコア部11Aの結晶格子と第二工程S2Aで形成されるシェル部12Aの結晶格子が同一成分であり、シェル部12Aの第2ドーブ希土類原子がコア部11Aの第1ドーブ希土類原子と異なることが好ましい。

[0098] (光電変換素子)

以下の説明では、アップコンバージョン粒子10Aが紫外発光する場合を例に挙げて説明する。図10は、アップコンバージョン粒子10Aを備えた光電変換素子100Aの断面図である。光電変換素子100Aは、主に、正極層(正極部材)101と、負極層(負極部材)102と、それらの間に挟まれた光電変換層103Aと、光電変換層103Aと、正極層101との間に

挟まれた中間層111と、で構成されている。

[0099] 「負極層102」

光電変換層103に光を取り込むため、負極層102は、光透過性を有する材料、例えば、アンチモンドープ酸化インジウム (ATO)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛、酸化スズ、フッ素ドープ酸化インジウム (FTO) 等の透明導電膜で構成されていることが好ましい。負極層102としては、耐熱性を有するATOが好ましい。

[0100] 「正極層101」

正極層101は、透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、金 (Au)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)、白金 (Pt) 等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。正極層101としては、Pt (特に電解質が溶液である場合)、あるいは、AuまたはAg (特に電解質が固体である場合) 好ましい。

[0101] 「光電変換層103A」

図10に示すように、光電変換層103Aは、アップコンバージョン粒子10Aを含有するTiO₂層を光電変換層103Aに含む。第2実施形態に係る光電変換素子100Aは、TiO₂からなる無機半導体粒子30と、アップコンバージョン粒子10Aとを含有する光電変換層103Aを有する。

[0102] アップコンバージョン粒子10Aの含有量は、光電変換層103Aの全質量に対して、10質量%~90質量%であることが好ましい。アップコンバージョン粒子10Aの含有量は、光電変換層103Aの全質量に対して、10質量%~90質量%であることで、光電変換素子100Aの光電変換特性が向上する。

[0103] 無機半導体粒子30の含有量は、光電変換層103Aの全質量に対して、10質量%~90質量%であることが好ましい。無機半導体粒子30の含有量は、光電変換層103Aの全質量に対して、10質量%~90質量%であ

ることで光電変換素子100Aの光電変換特性が向上する。無機半導体粒子30の平均粒子径は、10nm~1000nmである。

[0104] アップコンバージョン粒子10Aと無機半導体粒子30との合計は90質量%~100質量%である。光電変換層103Aは、アップコンバージョン粒子10Aおよび無機半導体粒子30以外にバインダ等の材料を含有していてもよい。

[0105] 光電変換層103Aにおいて形成される電流パスの数は多いほど好ましいが、隣接する電流パス同士は、電氣的に、互いに接続されていてもよいし、接続されていなくてもよい。なお、本実施形態における「層」は、一回または複数回の成膜プロセスで形成される膜を意味しており、平坦なものに限定されることはなく、また、一体でなくてもよいものとする。

[0106] 「中間層111」

中間層111は、光電変換層103Aと、正極層101との間に配置される。中間層は、例えば、電解質またはホール輸送層となる。電解質層の場合、中間層111の材質はヨウ素である。ホール輸送層としては、中間層111の材質はSpiro-OMeTADやトリフェニルアミン誘導体である。中間層111があることで、光電変換の高効率化や光電変換素子の長寿命化に寄与する効果が得られる。

[0107] 以上、第2実施形態に係るアップコンバージョン粒子10A、第2実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Aに含まれるコア部11A（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）、および光電変換素子100Aについて説明した。アップコンバージョン粒子10Aは、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm以上であり、厚さが100nm以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、アップコンバージョン発光の効率が低い。そのため、アップコンバージョン粒子10を用いた光電変換素子100Aは、光電変換特性が高い。

また、コア部11Aは、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm

以上であり、厚さが100nm以上であり、前記粒子径/前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、高い発光量子収率を示す。そのため、コア部11Aを含むアップコンバージョン粒子10Aは、アップコンバージョン発光の効率が低い。

[0108] 光電変換素子100Aでは、近赤外の光を照射された場合、アップコンバージョン粒子10Aが紫外発光する。この紫外光は、 TiO_2 に吸収され、起電力が発生する。光電変換素子100Aでは、アップコンバージョン粒子10Aを用いることで、色素増感などをしなくても無機半導体(TiO_2)に直接吸収させることができる。そのため、優れた光電変換特性を有する。

[0109] <第3実施形態>

(アップコンバージョン粒子10B)

以下、第3実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Bについて説明する。アップコンバージョン粒子10Bは、第2実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Aのシェル層12Aの表面上に更に TiO_2 層が設けられている。アップコンバージョン粒子10Aと同じ要素については、同じ符号を付し、説明を省略する。

[0110] 図11は、本発明の一実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Bの模式図である。図12は図11のアップコンバージョン粒子10BのC-C線に沿った断面模式図である。

アップコンバージョン粒子10Bは、コア部(中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)11Bと、コア部11Bを被覆するシェル部(被覆層)12Bと、シェル部12Bを被覆する TiO_2 層13と、を備える。本開示のアップコンバージョン粒子10Bは、コアシェル構造を有する粒子である。アップコンバージョン粒子10Bの粒子形状は、六角柱状である。アップコンバージョン粒子10Aは、紫外光でアップコンバージョン発光するアップコンバージョン粒子となる。

[0111] 「 TiO_2 層」

TiO_2 層13は、 TiO_2 からなる層である。コア部11Aまたはシェル

部12Aで発光した光が、TiO₂層13で吸収される。これによって、直接光電変換することができる。

[0112] TiO₂層13の厚さT1Bは、例えば、1nm~100nmである。

[0113] シェル部12Aの表面に対するTiO₂層13の被覆率は50%以上であることが好ましい。シェル部12Aの表面に対するTiO₂層13の被覆率は100%であることがより好ましい。

[0114] (アップコンバージョン粒子10Bの製造方法)

次に、本開示のアップコンバージョン粒子10Bの製造方法について説明する。図13に示すように、本開示のアップコンバージョン粒子10Bの製造方法は、ゾルゲル法により、50℃~500℃の範囲の条件下で結晶成長させることで、コア部11Aを形成する第一工程S1と、第一工程S1後のコア部11Aの表面に、シェル部12を構成する結晶を、ゾルゲル法により、50℃~500℃の範囲の条件下で結晶成長させる第二工程S2Aと、シェル部12Aの表面にTiO₂層13を形成する第三工程S3を含む。アップコンバージョン粒子10Aの製造方法と同じ工程については、同じ符号を付し、説明を省略する。

[0115] 「第三工程S3」

第三工程S3では、シェル部12Aの表面にTiO₂層13を形成する。シェル部12Aの表面にTiO₂層13を形成する方法は特に限定されない。例えば、第2実施形態のアップコンバージョン粒子10Aに対し、Ti化合物(例えば、チタンジイソロプロポキシドビス(アセチルアセトナート)([(CH₃)₂CHO]₂Ti(C₅H₇O₂)₂)、または塩化チタン(TiCl₄)と所定の温度条件(例えば、70℃で60分)で反応した後、1時間450℃で焼結することでTiO₂層13を形成してもよい。

[0116] (光電変換素子)

以下の説明では、アップコンバージョン粒子10Bが紫外発光する場合を例に挙げて説明する。図14は、アップコンバージョン粒子10Bを備えた光電変換素子100Bの断面図である。光電変換素子100Bは、主に、正極

層（正極部材）101と、負極層（負極部材）102と、それらの間に挟まれた光電変換層103Bと、光電変換層103Aと、正極層101との間に挟まれた中間層111と、で構成されている。光電変換層103Aと同じ機能を有する要素は同じ符号を付し、説明を省略する。

[0117] 「光電変換層103B」

図14に示すように、光電変換層103Bは、アップコンバージョン粒子10Bを含有する層を含む。アップコンバージョン粒子10Bの含有量は、光電変換層103Bの全質量に対して、10質量%~90質量%であることが好ましい。アップコンバージョン粒子10Bの含有量は、光電変換層103Bの全質量に対して、10質量%~90質量%であることで、光電変換素子100Bの光電変換特性が向上する。

光電変換層103Bは、アップコンバージョン粒子10B以外にバインダ等の材料を含有していてもよい。

[0118] 光電変換層103Bにおいて形成される電流パスの数は多いほど好ましいが、隣接する電流パス同士は、電氣的に、互いに接続されていてもよいし、接続されていなくてもよい。なお、本実施形態における「層」は、一回または複数回の成膜プロセスで形成される膜を意味しており、平坦なものに限定されることはなく、また、一体でなくてもよいものとする。

[0119] 以上、第3実施形態に係るアップコンバージョン粒子10B、第3実施形態に係るアップコンバージョン粒子10Bに含まれるコア部11A（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）、および光電変換素子100Bについて説明した。アップコンバージョン粒子10Bは、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm以上であり、厚さが100nm以上であり、粒子径/厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、アップコンバージョン発光の効率が低い。そのため、アップコンバージョン粒子10Bを用いた光電変換素子100Bは、光電変換特性が高い。

また、コア部11Aは、粒子形状が六角柱状であり、粒子径が300nm

以上であり、厚さが100nm以上であり、前記粒子径/前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、高い発光量子収率を示す。そのため、コア部11Aを含むアップコンバージョン粒子10Bは、アップコンバージョン発光の効率が低い。

[0120] 光電変換素子100Bでは、近赤外の光を照射された場合、アップコンバージョン粒子10B中のコア部11Aまたはシェル部12Aが紫外発光する。この紫外光は、TiO₂層13に吸収され、起電力が発生する。光電変換素子100Bでは、アップコンバージョン粒子10Bを用いることで、色素増感などをしなくても無機半導体に直接吸収させることができる。そのため、優れた光電変換特性を有する。また、コア部11Aまたはシェル部12Aで発生した紫外光がTiO₂層13に吸収されるため、光電変換素子100Aよりもより光電変換特性が高くなる。

[0121] 以上のように、本実施形態に係るアップコンバージョン粒子10、10A、10Bおよび光電変換素子100、100A、100Bは、太陽光照射のような低い励起光下においても、アップコンバージョン発光が可能であり、長波長の弱い光を用いてより高い増感特性を得られ、かつ安価に製造可能である。

[0122] 本実施形態に係るアップコンバージョン粒子10、10A、10Bは、液晶ディスプレイ、固相レーザー、センサー、太陽電池、バイオマーカーなどに用いることができる。本実施形態に係る光電変換素子100、100A、100Bは、太陽電池、近赤外ディテクターに用いることができる。

[0123] 本実施形態に係るアップコンバージョン粒子において、コア部11がドーパ希土類原子を含む構造（例えば、ErYF₄）とし、シェル部12をペロブスカイト構造の2層構造（例えば、CsPbI₃/CsPbI₃）とすることもできる。シェル部12をペロブスカイト構造とすることで、コア部11で波長変換した光をペロブスカイト構造で直接吸収することができる。そして、上記のアップコンバージョン粒子が、本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子が有する特定の粒子サイズおよび粒子形状ならびに

コアシェル構造であることから、優れた可視光（内部）量子効率や、近赤外光量子収率を示すことができる。

[0124] 本実施形態に係るアップコンバージョン粒子において、シェル部12の表面に、さらに、近赤外または赤外領域に光吸収を有する有機化合物であり、かつ、少なくとも2以上の配位座を有する多座有機配位子を含有する、第2シェル部を有してもよい。さらに、第2シェル部の表面に、第2シェル部の多座有機配位子と配位結合を形成可能な配位金属を含有する第3シェル部を更に備えていてもよい。このようにすることで、検出感度を高くすることができる。そして、上記のアップコンバージョン粒子が、本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子が有する特定の粒子サイズおよび粒子形状ならびにコアシェル構造であることから、優れた可視光（内部）量子効率や、近赤外光量子収率を示すことができる。

[0125] 本実施形態に係るアップコンバージョン粒子において、コア部11が $E r^{3+}$ を含有し、シェル部12が複数の層から構成されていてもよい。さらに、コア部11が $E r^{3+}$ を含有し、シェル部12のコア部11に隣接する層（隣接層）が $Y b^{3+}$ を含有し、隣接層の表面に設けられた層が $E r^{3+}$ を含有していてもよい。このような構成とすることで、エネルギー移動を介在させることができ、効率よく発光させることができる。そして、上記のアップコンバージョン粒子が、本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子が有する特定の粒子サイズおよび粒子形状ならびにコアシェル構造であることから、優れた可視光（内部）量子効率や、近赤外光量子収率を示すことができる。

[0126] 本発明の趣旨に逸脱しない範囲で、前記実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能であり、また、前記した構成要素を適宜組み合わせてもよい。

実施例

[0127] 以下、実施例により本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲

で適宜変更して実施することができる。

[0128] (アップコンバージョン粒子の製造)

上述したアップコンバージョン粒子の製造方法に沿って、具体的には次の条件で、アップコンバージョン粒子を製造した。

[0129] (実施例1) (本発明の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)

コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコア部(即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)は、ゾルゲル法によって合成した。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.975 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.25 mmol、Er酸化物(Er_2O_3) 0.025 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 2.5 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後(α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330°Cで60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01 Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子($NaYF_4$:Yb, Er)を分離した。前記アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は600 nmであり、厚さは150 nmであった。

[0130] (比較例1-1) (ナノ粒子)

Y酸化物(Y_2O_3) 0.975 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.25 mmol、Er酸化物(Er_2O_3) 0.025 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 5.0 mmolを加えた。これとオレイン酸

7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後(α相の形成)、ついで前記混合物をα相からβ相に相転移させるために、減圧下330°Cで15分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01 Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により比較例1-1のナノ粒子($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$)を分離した。前記ナノ粒子の粒径は100 nmであり、厚さは50 nmであった。

[0131] (比較例1-2)

(立方晶(α相)粒子)No. 1

Y酸化物(Y_2O_3) 0.975 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.25 mmol、Er酸化物(Er_2O_3) 0.025 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム(NaCOOCF_3) 2.5 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られ混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後(α相の形成)、ついで前記混合物を、減圧下330°Cで10分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01 Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により比較例1-2の立方晶(α相)粒子($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$)を分離した。

[0132] (実施例2-1) 本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子(No. 1: 第一シェルの形成、No. 2: 第二シェルの形成)における、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子

Y酸化物(Y_2O_3) 0.7375 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.50 mmol、Tm酸化物(Tm_2O_3) 0.0125 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧

しながら80℃で加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaCOOCF_3) 2.65 mmol を加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100℃で30分攪拌した後 (α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330℃で60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例2-1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子 ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Tm}$ (コア)) を分離した。前記アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は850 nmであり、厚さは570 nmであった。

[0133] (実施例2-2)

本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子No. 1

上記で分離した実施例2-1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子に対する第一被覆層の形成は、ゾルゲル法によって行った。具体的には、Y酸化物 (Y_2O_3) 0.5 mmol と、トリフルオロ酢酸5 mLおよび水5 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80℃で加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末に前記中心粒子1.0 mmol およびトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaCOOCF_3) 2.0 mmol を加え、これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100℃で30分攪拌した後、ついで、前記混合物を減圧下300℃で60分攪拌した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から、遠心法により実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子 ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Tm}$ (コア)、 NaYF_4 (シェル) $\times 1$) を分離した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径および厚さは、上記の測定方法に従い、SEM観察から得られたS

EM像を分析することにより得た。実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は1000nmであり、厚さは590nmであった。また、シェル/コア比は5.7であった。

[0134] (実施例2-3)

本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子No. 2

上記で分離した第一被覆層を含む実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に対する第二被覆層の形成は、ゾルゲル法によって行った。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.5mmolと、トリフルオロ酢酸5mLおよび水5mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末に前記中心粒子1.0mmolおよびトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 2.0mmolを加え、これとオレイン酸7.5mL、1-オクタデセン7.5mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後、ついで、前記混合物を減圧下300°Cで60分攪拌した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20mLを加えた。得られた混合物から、遠心法により実施例2-3のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子($NaYF_4 : Yb, Tm$ (コア)、 $NaYF_4$ (シェル) × 2)を分離した。前記減圧は、所定の圧力(0.01Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。実施例2-3のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径および厚さは、上記の測定方法に従い、SEM観察から得られたSEM像を分析することにより得た。実施例2-3のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は1100nmであり、厚さは600nmであった。また、シェル/コア比は3.4であった。

[0135] (比較例2)

α 立方晶(α 相)粒子No. 2

Y酸化物(Y_2O_3) 0.7375mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.50mmol、Tm酸化物(Tm_2O_3) 0.0125mmolと、トリフルオロ酢酸10mLおよび水10mLとを混合した。得られた混合物を、減圧

しながら80℃で加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaCOOCF_3) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100℃で30分攪拌した後 (α 相の形成)、ついで前記混合物を、減圧下330℃で10分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により比較例2の立方晶 (α 相) 粒子 ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Er}$) を分離した。

[0136] (実施例3-1) 本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子 No. 3

コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコア部 (即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子) は、ゾルゲル法によって合成した。具体的には、Y酸化物 (Y_2O_3) 0.744 mmol、Yb酸化物 (Yb_2O_3) 0.50 mmol、Tm酸化物 (Tm_2O_3) 0.00625 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80℃で加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaCOOCF_3) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100℃で30分攪拌した後 (α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330℃で60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例3-1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子を分離した。前記アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は630 nmであり、厚さは420 nmであった。

[0137] 上記で分離した実施例3-1の中心粒子となるアップコンバージョンマイ

クロ前駆体粒子に対する第一被覆層の形成は、ゾルゲル法によって行った。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.30 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.15 mmol、Nd酸化物(Nd_2O_3) 0.05 mmolと、トリフルオロ酢酸5 mLおよび水5 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後(α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330°Cで60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01 Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子($NaYF_4:Yb, Tm$ (コア)、 $NaYF_4:Yb, Nd$ (シェル))を分離した。第一被覆層を含むコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は850 nmであり、シェルの厚さは500 nmであった。

[0138] (実施例3-2)

本発明のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子No. 4

コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコア部(即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)は、ゾルゲル法によって合成した。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.75 mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.375 mmol、Nd酸化物(Nd_2O_3) 0.125 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後(α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330

℃で60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例3-2の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子を分離した。前記アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は300nmであり、厚さは170nmであった。

[0139] 上記で分離した実施例3-2の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子に対する第一被覆層の形成は、ゾルゲル法によって行った。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.295mmol、Yb酸化物(Yb_2O_3) 0.20mmol、Tm酸化物(Tm_2O_3) 0.005mmolと、トリフルオロ酢酸5mLおよび水5mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80℃で加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム($NaCOOCF_3$) 2.65mmolを加えた。これとオレイン酸7.5mL、1-オクタデセン7.5mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100℃で30分攪拌した後(α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330℃で60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力(0.01Pa)以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80℃まで冷却した後、これにエタノール20mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例3-2のコアシェル型のアップコンバージョンマイクロ粒子($NaYF_4:Yb,Nd$ (コア)、 $NaYF_4:Yb,Tm$ (コア))を分離した。第一被覆層を含むコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は400nmであり、厚さは220nmであった。

[0140] (実施例4) 本発明の TiO_2 被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子

コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコア部(即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)は、ゾルゲル法によって合成した。具体的には、Y酸化物(Y_2O_3) 0.744mmol、Yb酸

化物 (Yb_2O_3) 0.50 mmol、 Tm 酸化物 (Tm_2O_3) 0.00625 mmolと、トリフルオロ酢酸10 mLおよび水10 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム ($NaCOOCF_3$) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後 (α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330°Cで60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例4の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子を分離した。前記アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は630 nmであり、厚さは420 nmであった。

[0141] 上記で分離した実施例4の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子に対する第一被覆層の形成は、ゾルゲル法によって行った。具体的には、 Y 酸化物 (Y_2O_3) 0.30 mmol、 Yb 酸化物 (Yb_2O_3) 0.15 mmol、 Nd 酸化物 (Nd_2O_3) 0.05 mmolと、トリフルオロ酢酸5 mLおよび水5 mLとを混合した。得られた混合物を、減圧しながら80°Cで加熱攪拌した。蒸発乾固して得られた粉末にトリフルオロ酢酸ナトリウム ($NaCOOCF_3$) 2.65 mmolを加えた。これとオレイン酸7.5 mL、1-オクタデセン7.5 mLとを混合した。得られた混合物を減圧下100°Cで30分攪拌した後 (α 相の形成)、ついで前記混合物を α 相から β 相に相転移させるために、減圧下330°Cで60分攪拌した。前記減圧は、所定の圧力 (0.01 Pa) 以下になるように、真空ポンプで脱気した。攪拌後、前記混合物を80°Cまで冷却した後、これにエタノール20 mLを加えた。得られた混合物から遠心法により実施例4のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子 ($NaYF_4:Yb, Tm$ (コア)、 $NaYF_4:Yb, Nd$ (シェル)) を分離した。第一被覆層を含むコアシェル型アッ

アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は850nmであり、厚さは500nmであった。

- [0142] 上記で分離した実施例4のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の最表層に対してTiO₂層を被覆形成した。具体的には、チタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトナート) $[(CH_3)_2CHO]_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ 20mmol/Lのエタノール溶液に被覆粒子1mmolを混合した。得られた混合物を70℃で1時間攪拌した。攪拌後、得られた固形物を450℃1時間で加熱することにより、実施例4のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を得た。実施例4のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は860nmであり、厚さは520nmであった。また、シェル(TiO₂層を含まない)/コア比は0.35であり、シェル(TiO₂層を含む)/コア比は0.365であった。またTiO₂の厚さは10nmであった。

- [0143] (実施例5) 本発明光電変換素子の作製

ガラス基板の上にフッ素ドーパ酸化スズ(FTO)が設けられた導電性基板を準備した。実施例4のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子および酸化チタン粉末(粒径1μm以下)を含有する分散液を当該部材の基板の上にスピニングで塗布し、400℃で加熱することにより、陰極基板を得た。ヨウ素0.026gとヨウ化カリウム0.166gをエチレングリコール2mLに溶解し、電解液を調整した。ついで、ガラス基板の上にPtを真空蒸着で成膜することにより、陽極基板を得た。FTOとAgとが対向するように前記陽極基板と前記陰極基板とを配置し、前記陽極基板と前記陰極基板との間に電解質溶液(電解質: I、溶媒: エチレングリコール)を充填することにより、光電変換素子を作製した。

- [0144] X線回折装置を用い、実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子および比較例1-2の立方晶(α相)粒子、比較例2の立方晶(α相)粒子の測定を行った。

[0145] (試験例1) 各粒子の発光スペクトル

実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、実施例2-1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、実施例2-3のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子および比較例1-1のナノ粒子、比較例1-2の立方晶(α 相)粒子、比較例2の立方晶(α 相)粒子に対し、波長980nmの近赤外光を照射した際の発光スペクトルを浜松ホトニクス社製絶対PL量子収率測定装置で測定し、得られた発光スペクトルから各量子効率を求めた。同様に、実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に対し、波長790nmの近赤外光を照射した際の発光スペクトルを浜松ホトニクス社製絶対PL量子収率測定装置で測定し、得られた発光スペクトルから各量子効率を求めた。

[0146] (試験例2) 各粒子のSEM観察

日立ハイテクノロジーズ社製走査型電子顕微鏡を用い倍率150,000倍で、実施例1、実施例2-1、実施例3-1(コア、コアシェル)、実施例3-2(コア、コアシェル)および比較例1-1、1-2、比較例2の各粒子を観察することにより、SEM像を得た。

[0147] (試験例3) 各粒子のFT-IR測定

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用い、各粒子(実施例1、実施例2-1、比較例1-2、比較例2の粒子)のFT-IR測定を行った。測定は透過法を用い、KBrと各粒子とを混合してペレットを作成して測定した。

[0148] (試験例4) 本発明光電変換素子における光電流の応答特性

実施例5の光電変換素子について、光応答特性を測定した。光電変換素子の正極層と負極層との間に印加する電圧を、-0.5Vとした。光電変換素子に照射する光の波長、放射照度を、それぞれ808nm、10mW/cm²とした。

- [0149] 図15は、実施例1および比較例1-2のXRDパターンである。図15の横軸は、 2θ (度)であり、図15の縦軸は、強度 (任意)である。図15(a)は、実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ粒子のXRDパターンであり、図15(b)は、比較例1-2の立方晶 (α 相)粒子のXRDパターンである。図15から、実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ粒子は β 相であり、比較例1-2の立方晶 (α 相)粒子は、 α 相であることが確認された。
- [0150] 図16(a)は、実施例1のSEM像であり、図16(b)は、比較例1-1のナノ粒子のSEM像であり、図16(c)は、比較例1-2の立方晶の粒子である。SEM像から見積もったアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は600nmであり、厚さは150nmであった。SEM像から見積もった比較例2の立方晶 (α 相)粒子の粒径は100nmであり、厚さは50nmであった。
- [0151] 図17は、実施例1 (アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子) および比較例1-2 (立方晶 (α 相)粒子)のFT-IRスペクトルである。横軸は波数 (cm^{-1})であり、縦軸は吸光度 (任意)である。図17(a)は実施例1のFT-IRスペクトルであり、図17(b)は比較例1-2のFT-IRスペクトルである。図17に示すように、実施例1のFT-IRスペクトルにおいて約 $3000\text{cm}^{-1}\sim 2800\text{cm}^{-1}$ および約 $1700\text{cm}^{-1}\sim 1400\text{cm}^{-1}$ における吸光度の減少が確認できた。
- [0152] 図18は実施例1および比較例1-2の発光スペクトルである。図18の横軸は波長 (cm^{-1})であり、縦軸は強度 (任意)である。実線が実施例1の発光スペクトルであり、点線が比較例1-2の発光スペクトルである。図18に示すように、粒径が大きい実施例1の粒子は比較例1-2の粒子よりも発光強度が高かった。

これらの結果を基に得られた実施例1、比較例1-1、および比較例1-2の各粒子の発光量子効率 (%) を表1に示す (励起波長980nm)。実施例1の中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ粒子は、粒子径が3

00 nm以上であり、厚さが100 nm以上であり、粒子径／厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、比較例1-1のナノ粒子および比較例1-2の立方晶 (α 相) 粒子よりも発光量子効率が顕著に高かった。

[0153] [表1]

	実施例 1	比較例 1-1	比較例 1-2
発光量子 収率(%)	5.22	1.05	0.022

励起波長: 980 nm

[0154] 図19は、実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例2の立方晶 (α 相) 粒子のXRDパターンである。図19の横軸は、 2θ （度）であり、図19の縦軸は、強度（任意）である。図19（a）は、実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部（即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）のXRDパターンであり、図19（b）は、比較例2の立方晶 (α 相) 粒子のXRDパターンである。図19から、実施例2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコア部は β 相であり、比較例2の立方晶 (α 相) 粒子は、 α 相であることが確認された。

[0155] 図20（a）は、実施例2-1のSEM像であり、図20（b）は、比較例2の立方晶の粒子である。SEM像から見積もった実施例2-1のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子の粒径は850 nmであり、厚さは570 nmであった。SEM像から見積もった比較例2の立方晶 (α 相) 粒子の粒径は100 nmであり、厚さは50 nmであった。

[0156] 図21は、実施例2-1（アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子）および比較例2（立方晶 (α 相) 粒子）のFT-IRスペクトルである。横軸は波数 (cm^{-1}) であり、縦軸は吸光度（任意）である。図21（a）は実施例2-1のFT-IRスペクトルであり、図21（b）は比較例2のFT

ーIRスペクトルである。図21に示すように、実施例2-1のFT-IRスペクトルにおいて約 3000 cm^{-1} ~ 2800 cm^{-1} および約 1700 cm^{-1} ~ 1400 cm^{-1} における吸光度の減少が確認できた。

[0157] 図22は実施例2-1および比較例2の発光スペクトルである。図22の横軸は波長 (cm^{-1}) であり、縦軸は強度 (任意) である。実線が実施例2-1の発光スペクトルであり、点線が比較例2の発光スペクトルである。図22に示すように、粒径が大きい実施例2-1の粒子は比較例2の粒子よりも発光強度が高かった。

[0158] 表2に、実施例2-1、2-2、2-3および比較例2の各粒子の発光量子効率 (%) を示す (励起波長 980 nm)。実施例2-1、2-2、2-3の各粒子は、粒径が 300 nm 以上であり、厚さが 100 nm 以上であり、粒径/厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であるので、比較例2の立方晶 (α 相) 粒子および比較例1-2の立方晶 (α 相) 粒子よりも発光量子効率が顕著に高かった。また、実施例2-1および2-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子は、シェル部を備えているので、より発光量子効率が向上した。

[0159] [表2]

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2
発光量子 収率 (%)	8.77	11.8	12.6	0.49

励起波長: 980 nm

[0160] 図23は、実施例3-1のコアのXRDパターンとコアシェルのXRDパターンである。即ち、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部 (即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子) およびコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のXRDパターンである。図23の横軸は、 2θ (度) であり、図23の縦軸は、強度 (任意) である。図23 (a) は、実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部 (即ち、中心粒子となる実施例3-

1のアップコンバージョンマイクロ粒子)のXRDパターンであり、図23(b)は、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のXRDパターンである。図23から、実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子およびそのコア部は共に β 相であることが確認された。

[0161] 図24は、実施例3-2のコアのXRDパターンとコアシェルのXRDパターンである。即ち、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部(即ち、中心粒子となるアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子)およびコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のXRDパターンである。図24の横軸は、 2θ (度)であり、図24の縦軸は、強度(任意)である。図24(a)は、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれるコア部(即ち、中心粒子となる実施例3-2のアップコンバージョンマイクロ粒子)のXRDパターンであり、図24(b)は、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のXRDパターンである。図24から、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子およびそのコア部は共に β 相であることが確認された。

[0162] 図25(a)は、実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコアのSEM像であり、図25(b)は、実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のSEM像である。図25(a)および図25(b)のSEM像から見積もった第一被覆層を含むコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は850nmであり、厚さは500nmであった。

[0163] 図26(a)は、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のコアのSEM像であり、図26(b)は、実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のSEM像である。図26(a)および図26(b)のSEM像から見積もった第一被覆層を含むコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は400nmであり、厚さは22

0 nmであった。

[0164] 図27は、実施例3-1および3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の発光スペクトルである。図27の横軸は波長であり、縦軸は強度である。図27において、実線は、シェル部にNdを含有した実施例3-1のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の発光スペクトルである。図27において、点線は、コア部にNdを含有した実施例3-2のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の発光スペクトルである。実施例3-1および実施例3-2は、ともに紫外発光することが確認された。また実施例3-1の発光量子効率 0.06% であり、実施例3-2の外部量子効率は 0.01% であった。NdおよびTmを含有し、かつ、コア部およびシェル部にYbを含有させることで高い量子効率で紫外発光が可能であることが確認された。また、シェル部において、Ndを含有し、コア部において、Tmを含有する方がより高い発光量子効率を示した。

[0165] [表3]

	実施例 3-1	実施例 3-2
発光量子 収率(%)	0.06	0.01

励起波長: 790 nm

[0166] 図28は、実施例4のSEM像である。得られた実施例4のSEM像などから見積もったTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の粒径は860 nmであり、厚さは520 nmであった。また、上述の方法で測定したシェル(TiO₂層を含まない)/コア比は0.35であり、シェル(TiO₂層を含む)/コア比は0.365であった。またTiO₂の厚さは10 nmであった。

[0167] 図29は、実施例5の光電変換素子に対して所定のタイミングで光照射を行うことにより、得られた光電流の応答速度を示すグラフである。グラフの横軸は経過時間(s)を示し、グラフの縦軸は光電流(mA/cm²)を示している。光電流は、電圧のオンオフに合わせた瞬時の立ち上がり、立ち下が

りを示しており、十分な応答速度を実現できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0168] 本開示のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、アップコンバージョンマイクロ前駆体粒子、増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、 TiO_2 被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、近赤外ディテクター、光電変換素子、コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法によれば、太陽光照射のような低い励起光下においても、アップコンバージョン発光が可能であり、長波長の弱い光を用いてより高い増感特性を得られるので、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0169] 10 コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、11 コア部、12 シェル部、100 光電変換素子、101 正極層、102 負極層、103 光電変換層、104 第一層、105 第二層、106 第三層

請求の範囲

- [請求項1] コア部と前記コア部を被覆するシェル部とを備えるアップコンバージョン粒子であって、
粒子形状が六角柱状であり、
粒子径が300 nm以上であり、
厚さが100 nm以上であり、
前記粒子径／前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であることを特徴とするコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項2] 前記粒子径が500 nm以上であり、かつ、前記厚さが300 nm以上であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項3] 前記アスペクト比が1.2以上3.0以下であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項4] 前記アスペクト比が1.5以上2.0以下であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項5] 前記アップコンバージョン粒子のシェル部の幅長／前記コア部の径長であるシェル／コア比が0.01以上10.00以下であることを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項6] 前記シェル／コア比が0.10以上2.00以下であることを特徴とする請求項5記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項7] 前記コア部のホストとしての結晶格子と前記シェル部のホストとしての結晶格子とが同一成分からなり、
前記コア部は、ゲストとしてドープ希土類原子を含み、
前記シェル部は、ドープ希土類原子を含まないことを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

- [請求項8] 前記シェル部が、エネルギー転移を生じないことを特徴とする請求項7記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項9] 前記ドーパ希土類原子として、前記コア部が光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含むことを特徴とする請求項7記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項10] 前記光吸収増感原子は、
f軌道のエネルギー準位を有し、かつ、
近赤外光を吸収し、基底状態の電子が前記f軌道のエネルギー準位まで励起される、3価の希土類原子であり、
前記発光活性化原子は、
複数のエネルギー準位を有し、かつ、
前記励起後の前記光吸収増感原子が有する前記f軌道のエネルギー準位にあるエネルギーが受け渡されることにより多光子多段階励起し、
その結果、電子が可視光領域の発光に必要となる、前記多光子多段階励起により前記f軌道のエネルギー準位以上のエネルギーに相当する高エネルギー準位へ励起し、
ついで前記高エネルギー準位に励起された電子が基底状態に戻る際に発光を伴うことで、前記f軌道のエネルギー準位以上のエネルギーの光として可視光領域の発光を起すことができる、3価の希土類原子であることを特徴とする請求項9記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項11] 前記結晶格子が NaYF_4 であり、前記光吸収増感原子がYbおよびNdからなる群から選択される1種以上であり、かつ、前記発光活性化原子がTm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項9記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。
- [請求項12] 前記ドーパ希土類原子として、Ndを含むことを特徴とする請求項

7 記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項13] 前記ドーパ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであることを特徴とする請求項7記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項14] 前記コア部のホストとしての結晶格子と前記シェル部のホストとしての結晶格子とが同一成分からなり、

前記コア部はゲストとして第1ドーパ希土類原子を含み、

前記シェル部はゲストとして前記コア部の前記第1ドーパ希土類原子とは異なる第2ドーパ希土類原子を含むことを特徴とする請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項15] 前記シェル部が、エネルギー転移を生じることを特徴とする請求項14記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項16] 前記第1ドーパ希土類原子または前記第2ドーパ希土類原子として、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者を含むことを特徴とする請求項14記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項17] 前記光吸収増感原子がYbおよびNdからなる群から選択される1種以上であり、かつ、前記発光活性化原子がTm、Er、およびHoからなる群から選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項16記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項18] 前記第1ドーパ希土類原子または前記第2ドーパ希土類原子がNdを含むことを特徴とする請求項14記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項19] 前記結晶格子が NaYF_4 であり、

前記第1ドーパ希土類原子が、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれかの一つのペアであり、

前記第2ドーパ希土類原子がNdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のうち、前記第1ドーパ希土類原子と異なるペアであることを特徴とする請求項14記載のコアシェル型アップコンバージョン

ジョンマイクロ粒子。

[請求項20] 前記第1ドープ希土類原子から、前記第2ドープ希土類原子に、エネルギー転移を生じさせるために、前記第1ドープ希土類原子のエネルギー準位である第一のエネルギー準位は、前記第2ドープ希土類原子のエネルギー準位である第二のエネルギー準位と異なることを特徴とする請求項14記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項21] 前記第1ドープ希土類原子および前記第2ドープ希土類原子とは異なるドープ希土類原子である第3ドープ希土類原子が、前記コア部および前記シェル部の少なくとも一方のゲストとして更に存在し、かつ、
前記第3ドープ希土類原子のエネルギー準位である第三のエネルギー準位が、前記第1ドープ希土類原子のエネルギー準位と、前記第2ドープ希土類原子のエネルギー準位との間に位置することを特徴とする請求項20記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項22] 前記第2ドープ希土類原子は、前記第1ドープ希土類原子、または、前記第3ドープ希土類原子から転移されたエネルギーを受け取った励起前のエネルギー準位よりも高い位置に複数の励起後のエネルギー準位を有し、かつ、
前記励起前のエネルギー準位と、前記励起後のエネルギー準位の1つとの間におけるエネルギーギャップは、前記転移されたエネルギーと等しいことを特徴とする請求項21記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項23] ドープ希土類原子を含み、
前記ドープ希土類原子が、光吸収増感原子と発光活性化原子との両者であり、
前記光吸収増感原子は、

f 軌道のエネルギー準位を有し、かつ、
近赤外光を吸収し、基底状態の電子が前記 f 軌道のエネルギー準位
まで励起される、3 価の希土類原子であり、
前記発光活性化原子は、
複数のエネルギー準位を有し、かつ、
前記励起後の前記光吸収増感原子が有する前記 f 軌道のエネルギー
準位にあるエネルギーが受け渡されることにより多光子多段階励起し
、
その結果、電子が可視光領域の発光に必要となる、前記多光子多段
階励起により前記 f 軌道のエネルギー準位以上のエネルギーに相当す
る高エネルギー準位へ励起し、
ついで前記高エネルギー準位に励起された電子が基底状態に戻る際
に発光を伴うことで、前記 f 軌道のエネルギー準位以上のエネルギー
の光として可視光領域の発光を起すことができる、3 価の希土類原子
であることを特徴とする請求項 1 記載のコアシェル型アップコンバー
ジョンマイクロ粒子。

[請求項24] 前記光吸収増感原子が Y b で、前記発光活性化原子が E r であり、
前記多光子多段階励起が 2 光子 2 段階励起であることを特徴とする請
求項 2 3 記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項25] 前記光吸収増感原子が Y b で、前記発光活性化原子が T m であり、
前記多光子多段階励起が 3 光子 3 段階励起であることを特徴とする請
求項 2 3 記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項26] 前記光吸収増感原子が Y b で、前記発光活性化原子が T m であり、
前記多光子多段階励起が 2 光子 2 段階励起であることを特徴とする請
求項 2 3 記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項27] 前記光吸収増感原子の一つが N d で、他の前記光吸収増感原子が E
r、T m および H o からなる群から選択される 1 種以上であることを
特徴とする請求項 2 3 記載のコアシェル型アップコンバージョンマイ

クロ粒子。

[請求項28] コア部と前記コア部を被覆するシェル部とを備えるアップコンバージョン粒子であって、

粒子形状が六角柱状であり、

粒子径が500 nm以上であり、

厚さが300 nm以上であり、

前記粒子径／前記厚さであるアスペクト比が1.2以上3.0以下であり、

前記コア部はNdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のいずれか1つのペアを含み、かつ、

前記シェル部は、NdおよびYbの両原子またはTmおよびYbの両原子のうち、前記コア部に含まれる前記ペアと異なるペアを含むことを特徴とする増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項29] 前記コア部が、NdおよびYbの両原子を含み、かつ、

前記シェル部がTmおよびYbの両原子を含むことを特徴とする請求項28記載の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項30] 前記コア部が、TmおよびYbの両原子を含み、かつ、

前記シェル部がNdおよびYbの両原子を含むことを特徴とする請求項28記載の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

[請求項31] 陰極である透明導電膜と、請求項28記載の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子を含む、TiO₂層と、電解質層と、ホール輸送層と、陽極であるAg層とが、この順に積層されてなることを特徴とする光電変換素子。

[請求項32] 請求項28記載の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、または、請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマ

マイクロ粒子の最表層がTiO₂からなるTiO₂層であることを特徴とするTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子。

- [請求項33] 請求項32記載のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子からなる層を光電変換層内に含むことを特徴とする近赤外ディテクター。
- [請求項34] 請求項28記載の増感コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子、または、請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子のいずれかの粒子を含むTiO₂層を光電変換層内に含むことを特徴とする近赤外ディテクター。
- [請求項35] 陰極である透明導電膜と、請求項32のTiO₂被覆コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子からなる層と、電解質層またはホール輸送層と、陽極であるAg層とが、がこの順に積層されてなることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項36] 請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法であって、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させることで、前記コア部を形成する第一工程と、前記コア部の表面に、前記シェル部を構成する結晶を、ゾルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長させる第二工程と、を含むことを特徴とするコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法。
- [請求項37] 前記第一工程における結晶成長が、立方晶の形成、および、立方晶から六方晶への相転移を含む加熱操作によりなされることを特徴とする請求項36記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法。
- [請求項38] 前記第一工程における前記加熱操作において、前記相転移のための加熱条件としての積算温度が前記立方晶の形成のための加熱条件としての積算温度を超えるまで行われることを特徴とする請求項37記載

のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法。

[請求項39] 前記第一工程における加熱操作が予め設定された真空度を維持するための脱気操作を伴いながら行われることを特徴とする請求項37記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法。

[請求項40] 前記コア部を構成する結晶格子と、前記シェル部を構成する結晶格子とが、同一成分であることを特徴とする請求項36記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子の製造方法。

[請求項41] 請求項1記載のコアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子に含まれる前記コア部となり得る中心粒子であって、

粒子形状が六角柱状であり、

粒子径が300nm以上であり、

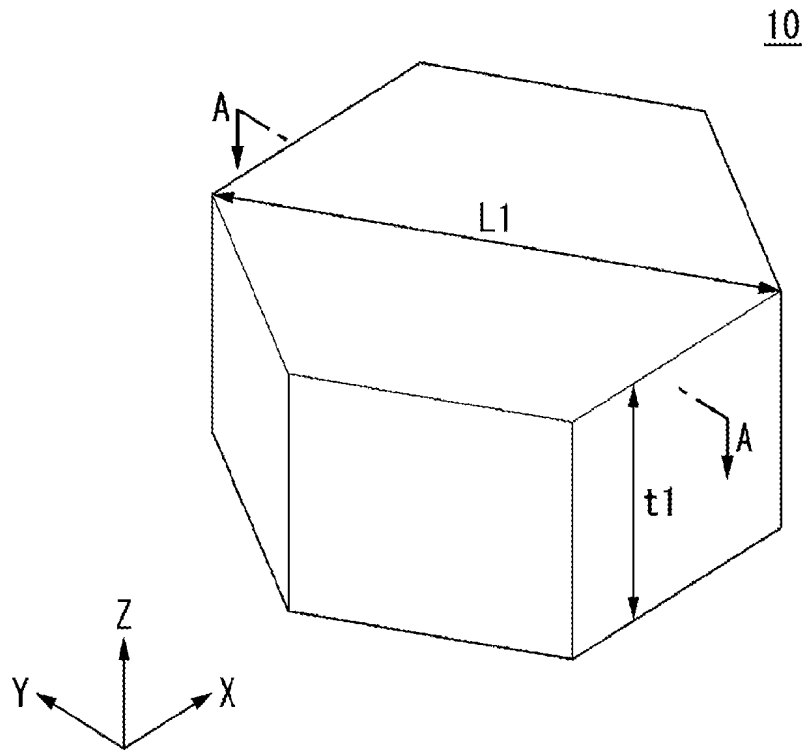
厚さが100nm以上であり、

前記粒子径/前記厚さとしてのアスペクト比が1.2以上5.0以下であることを特徴とするアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子。

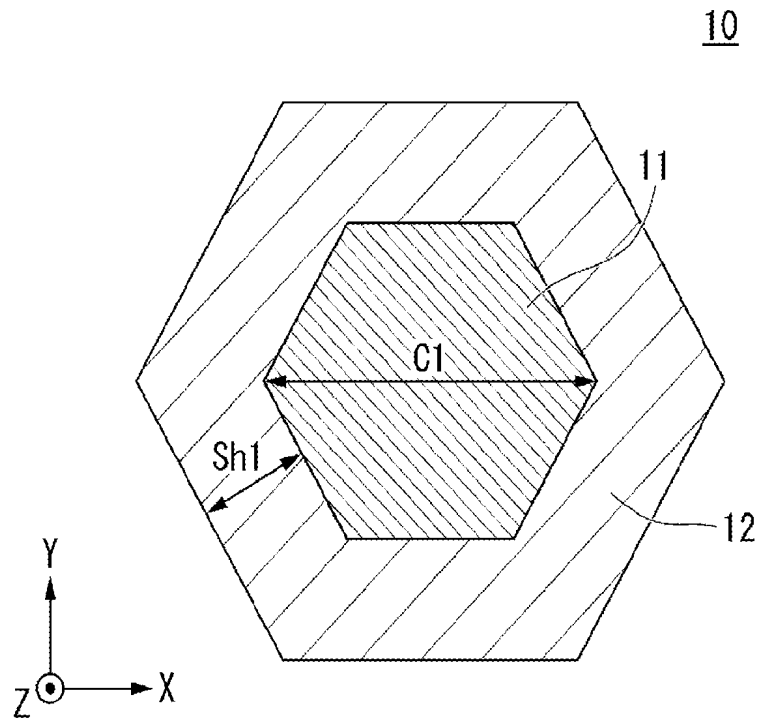
[請求項42] ゼルゲル法により、50℃～500℃の範囲の条件下で結晶成長されてなることを特徴とする請求項41に記載のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子。

[請求項43] ゼルゲル法においてゲル化剤として用いられた長鎖有機分子が、加熱操作による結晶成長後においても、粒子の表面に残留または付着して存在することを特徴とする請求項42に記載のアップコンバージョンマイクロ前駆体粒子。

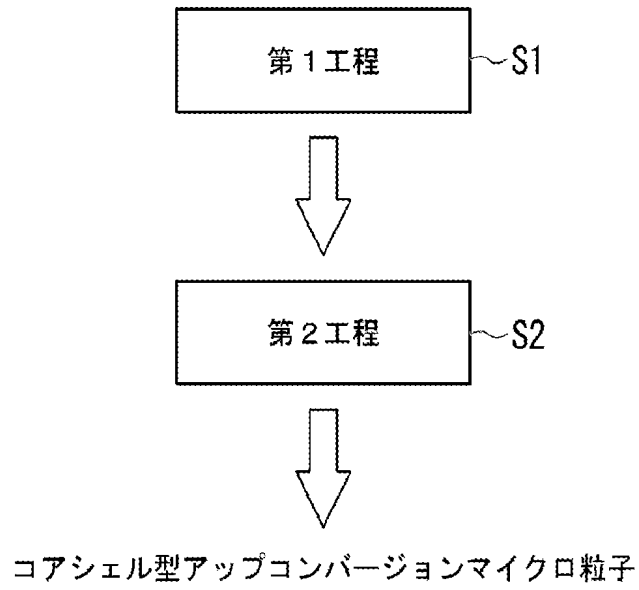
[図1]



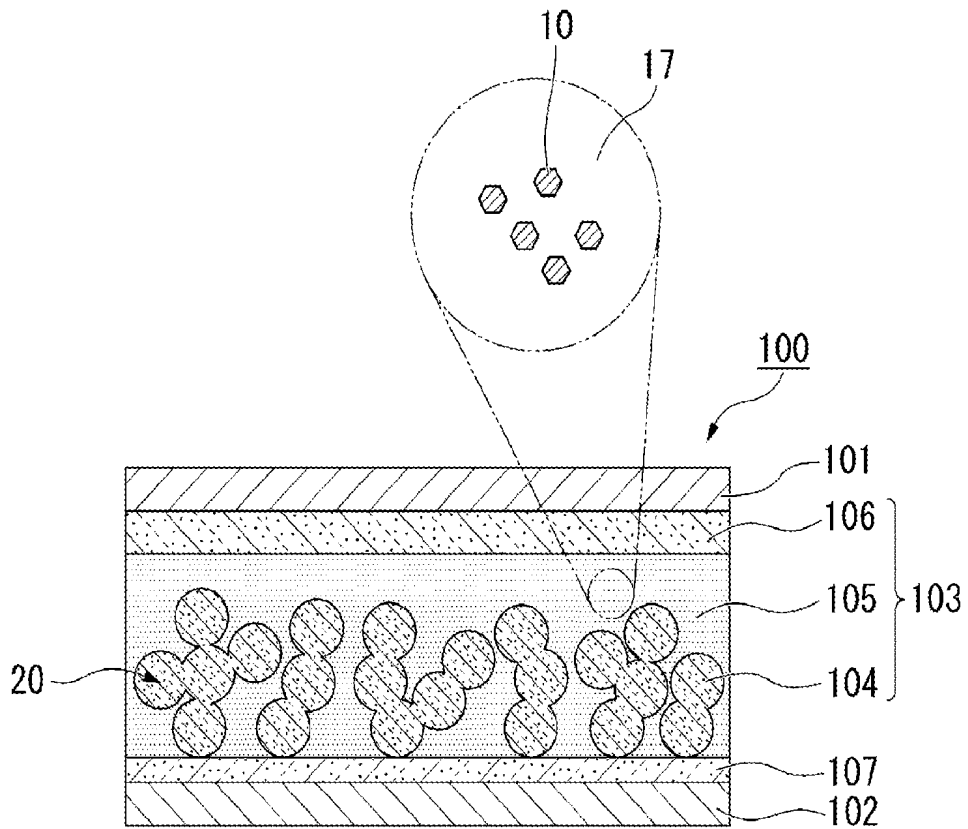
[図2]



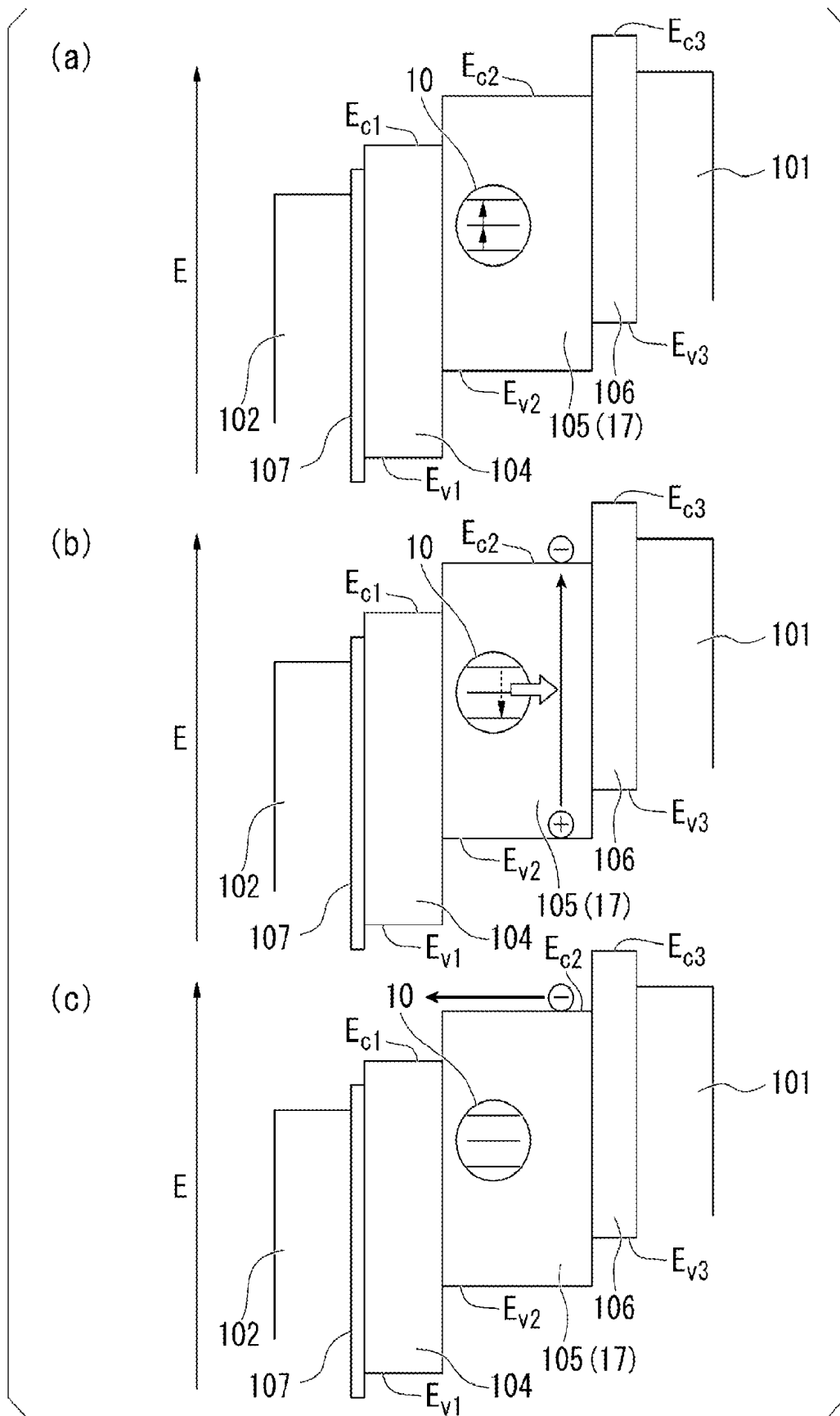
[図3]



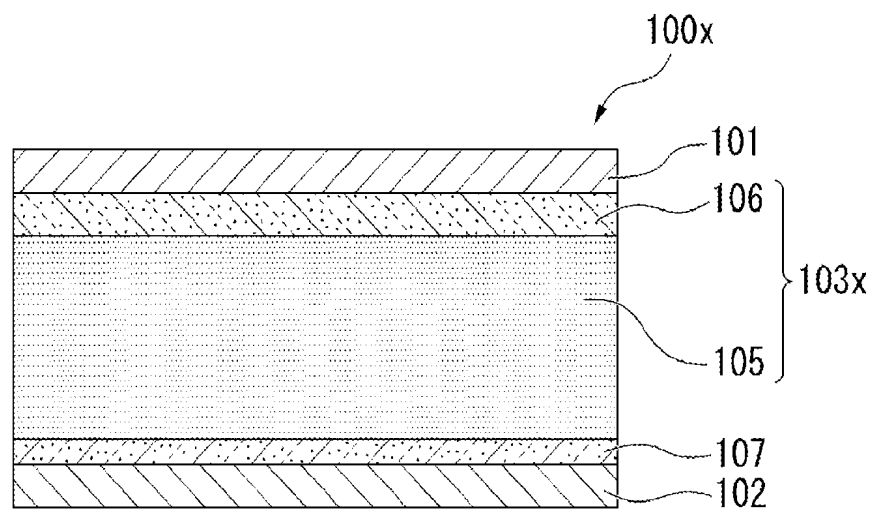
[図4]



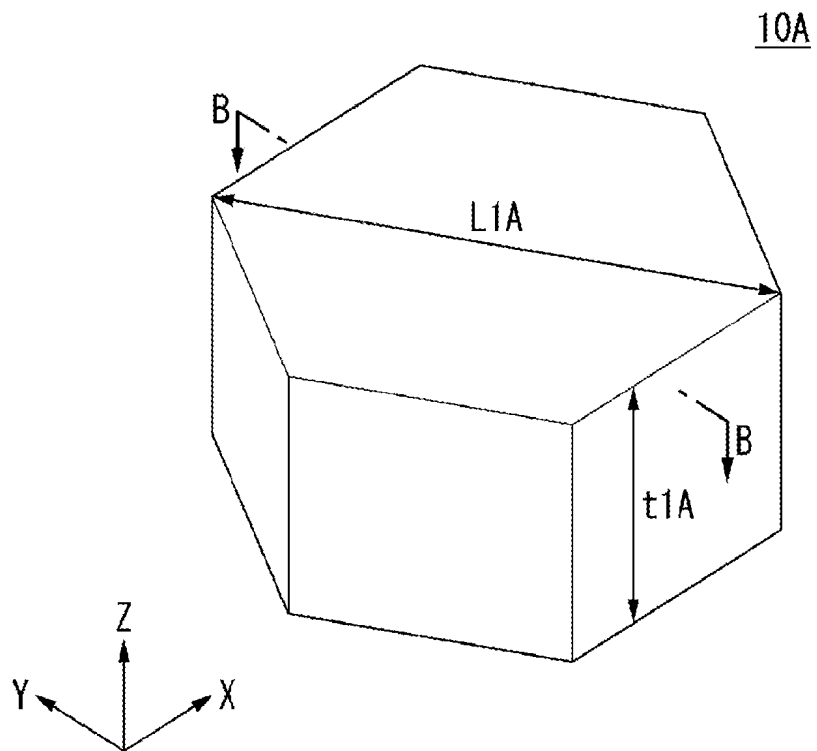
[図5]



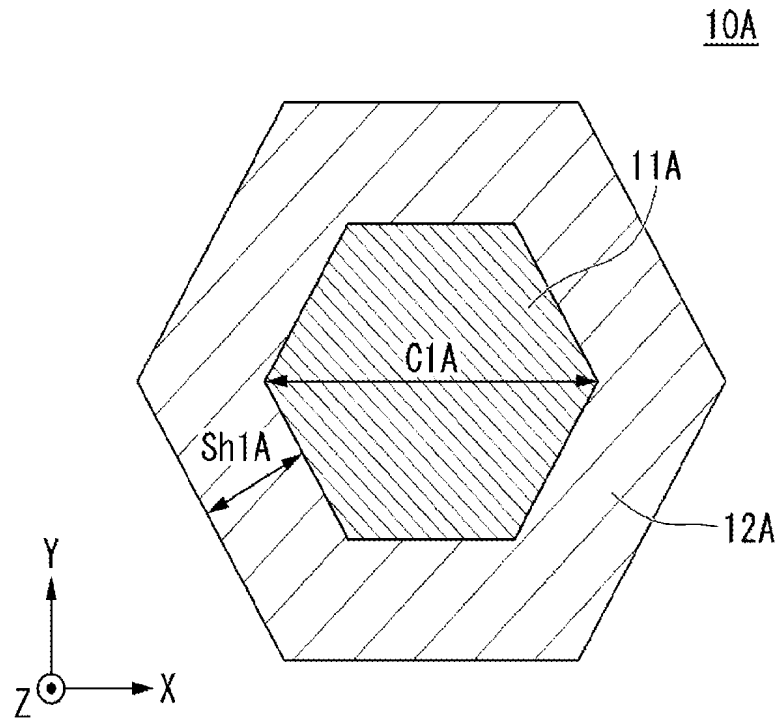
[図6]



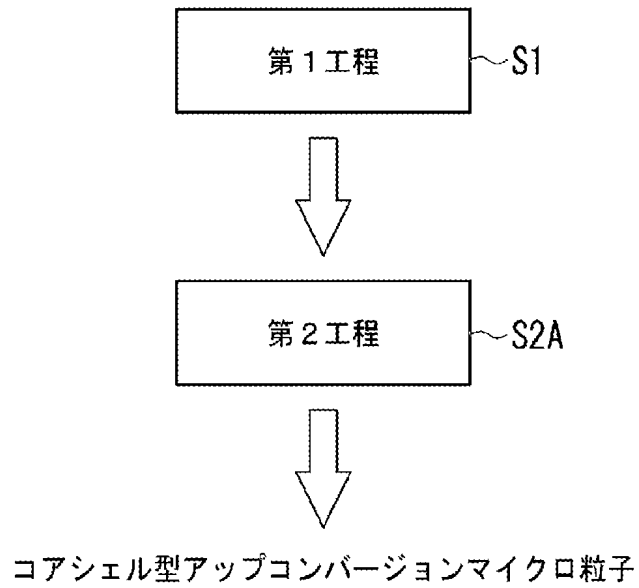
[図7]



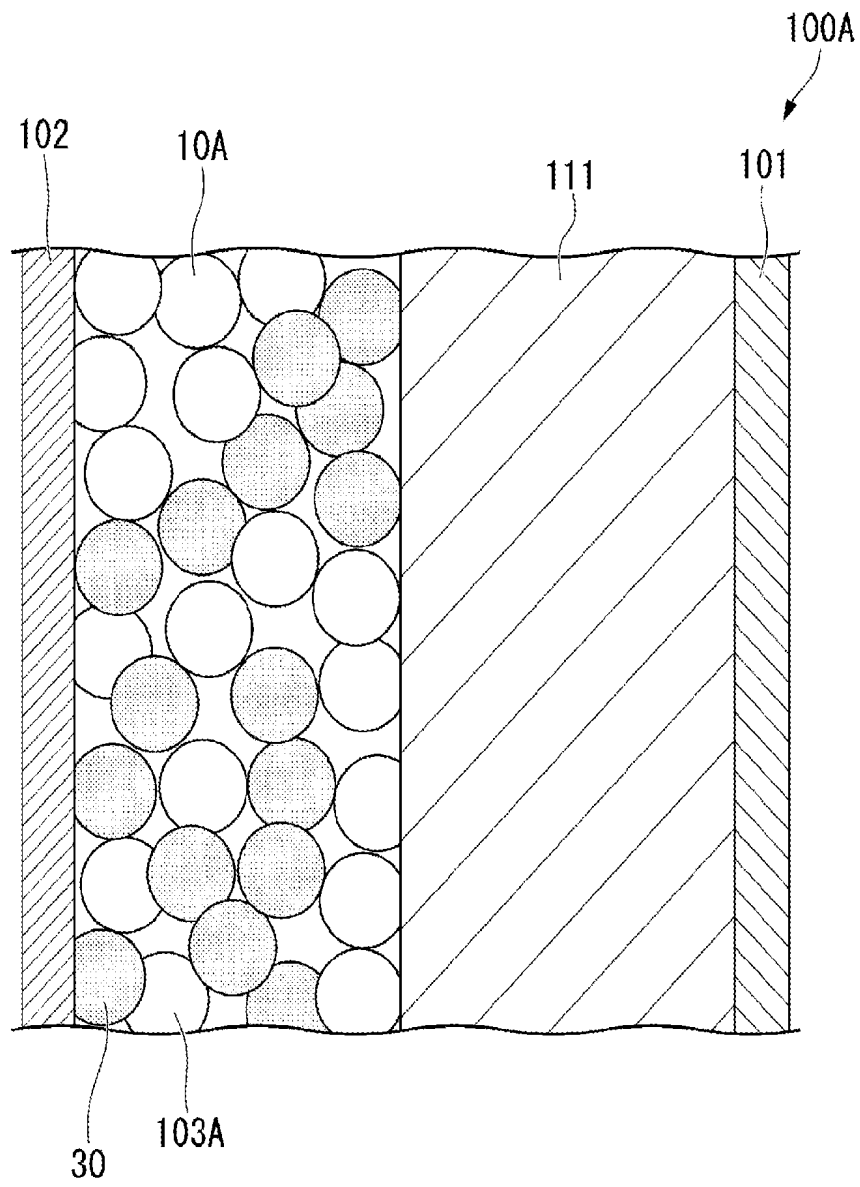
[図8]



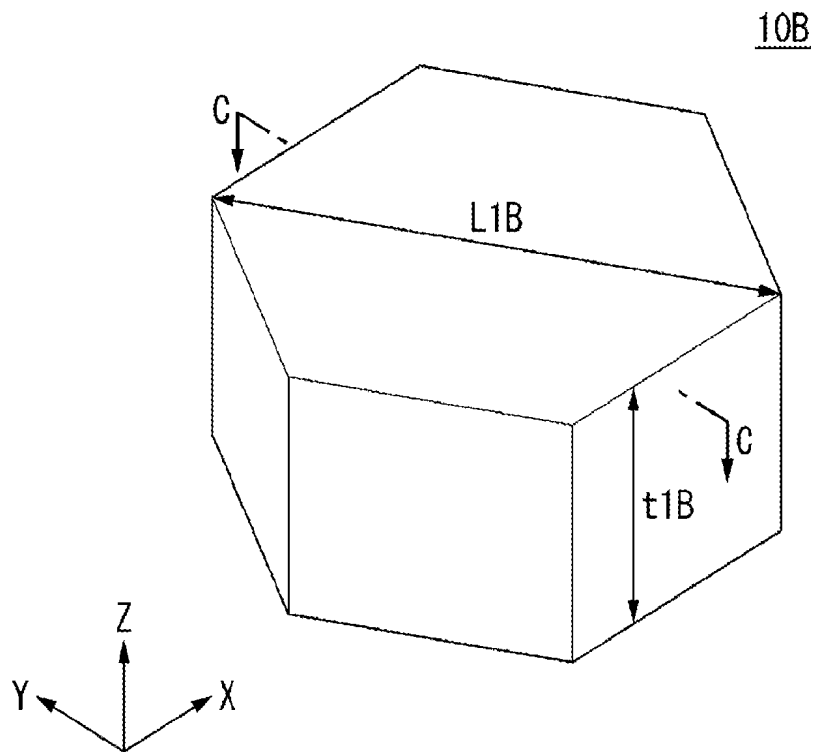
[図9]



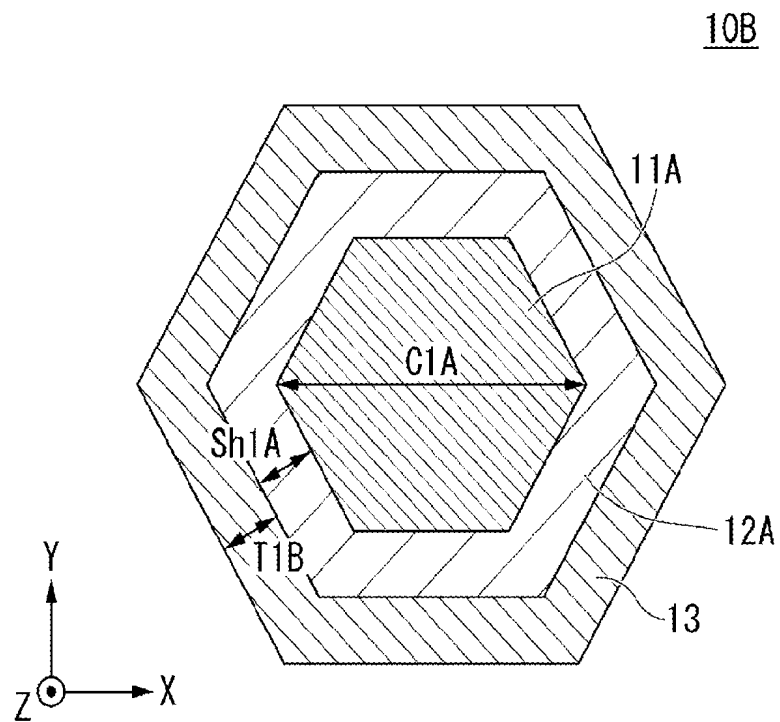
[図10]



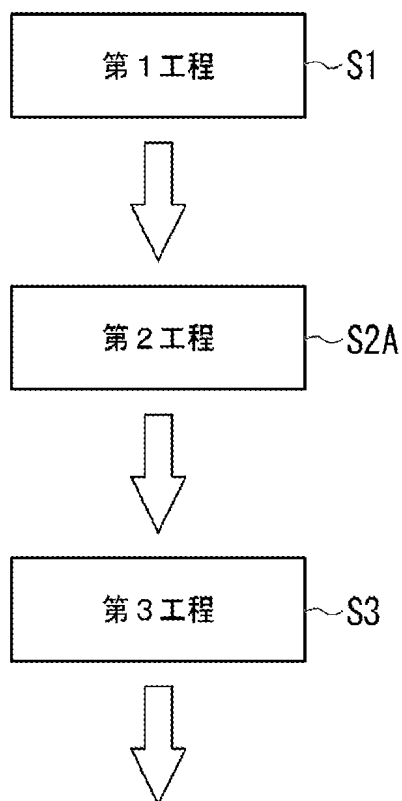
[図11]



[図12]

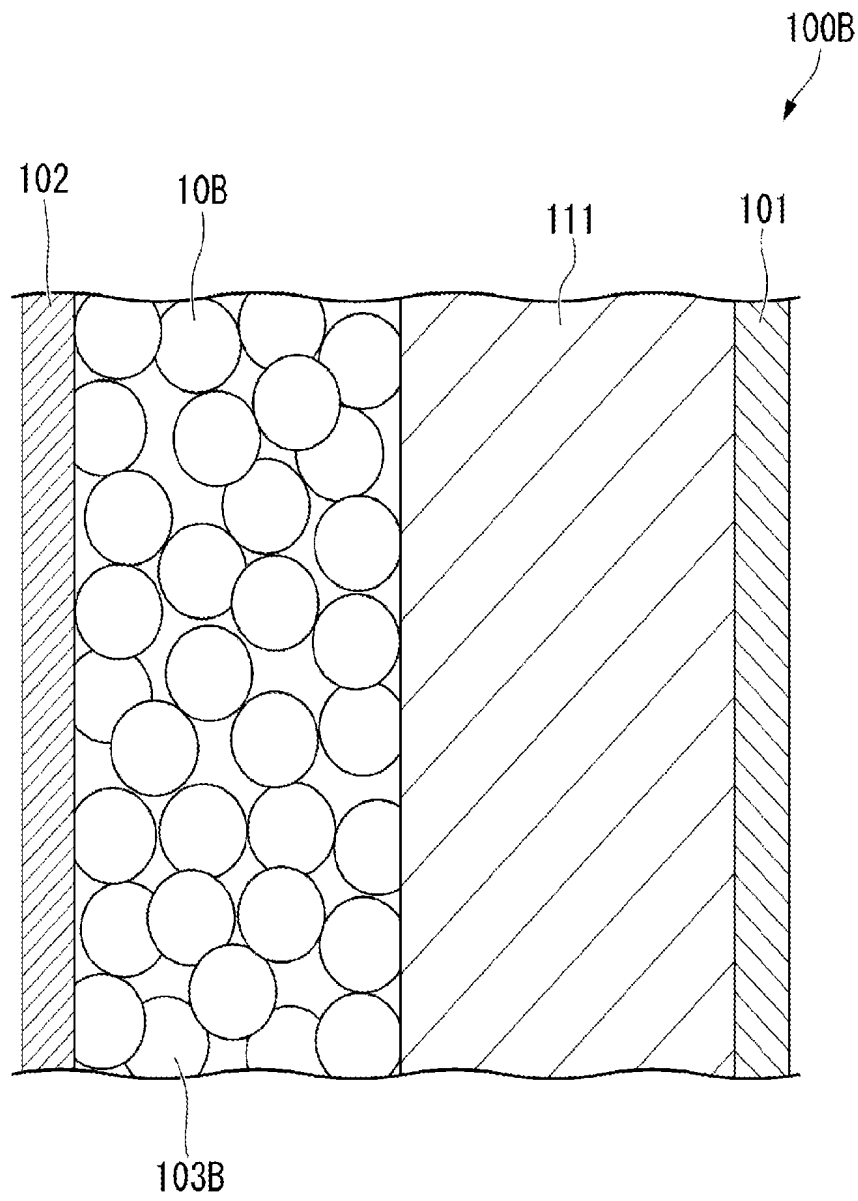


[図13]

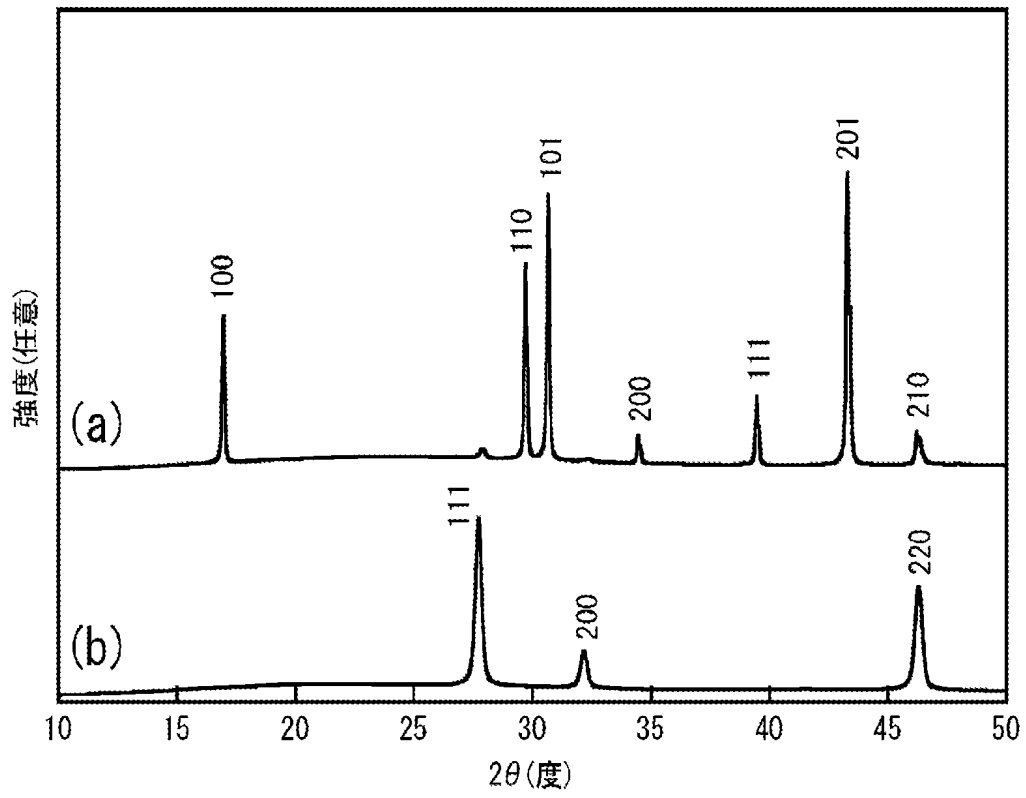


コアシェル型アップコンバージョンマイクロ粒子

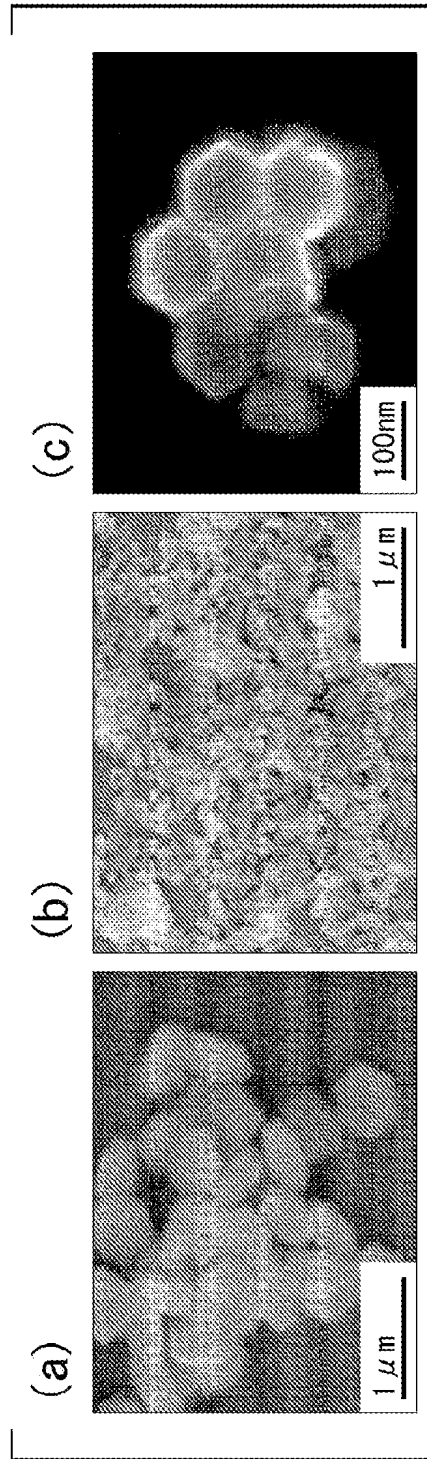
[図14]



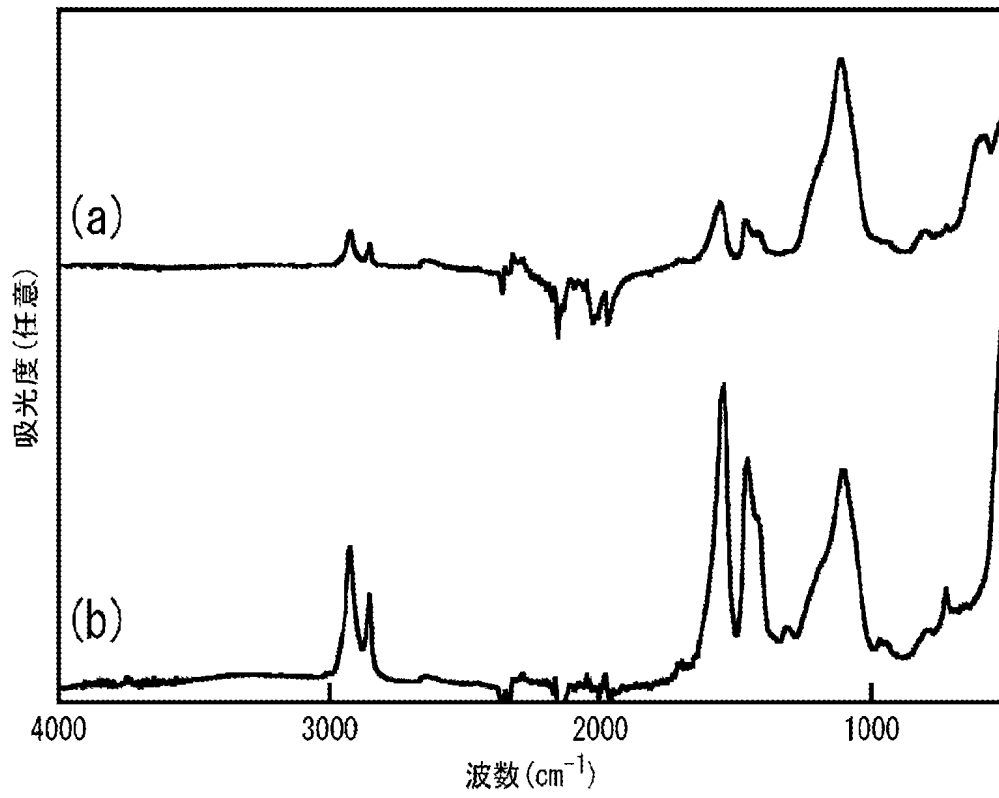
[図15]



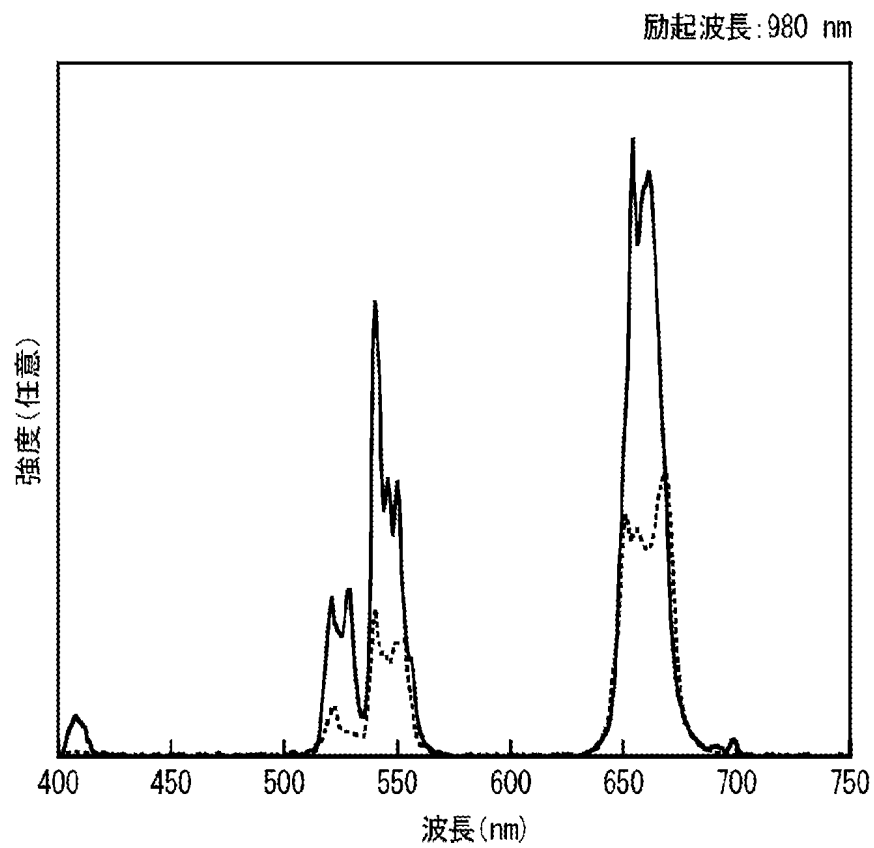
[図16]



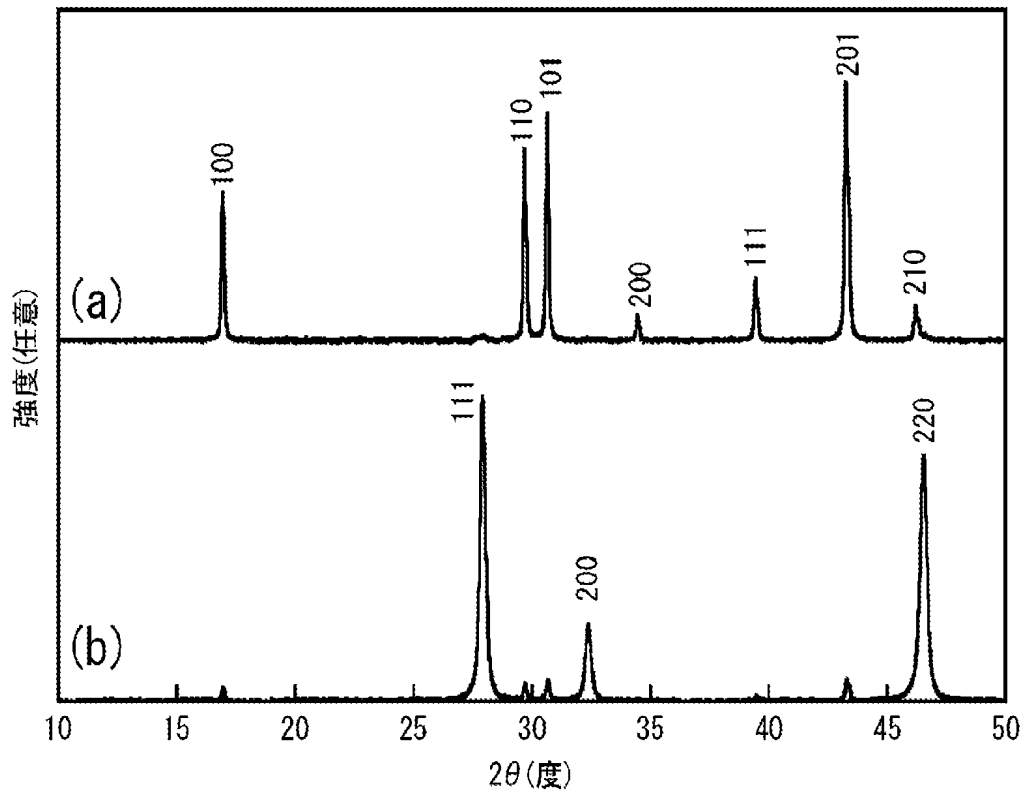
[図17]



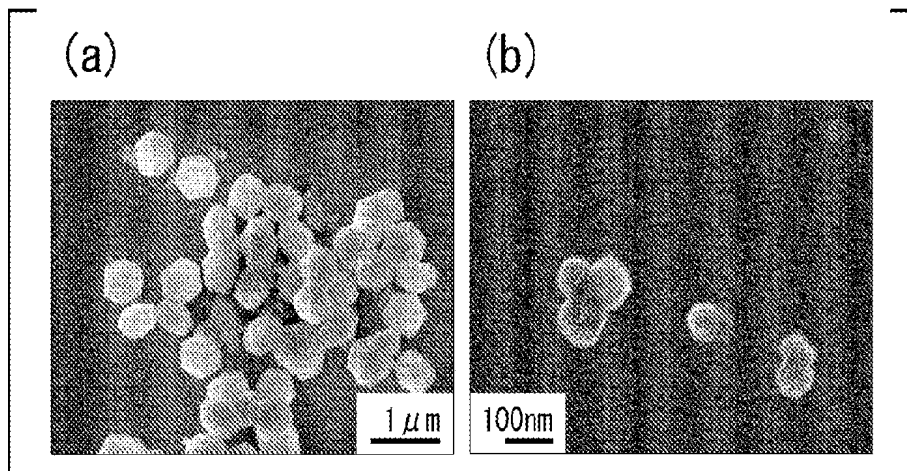
[図18]



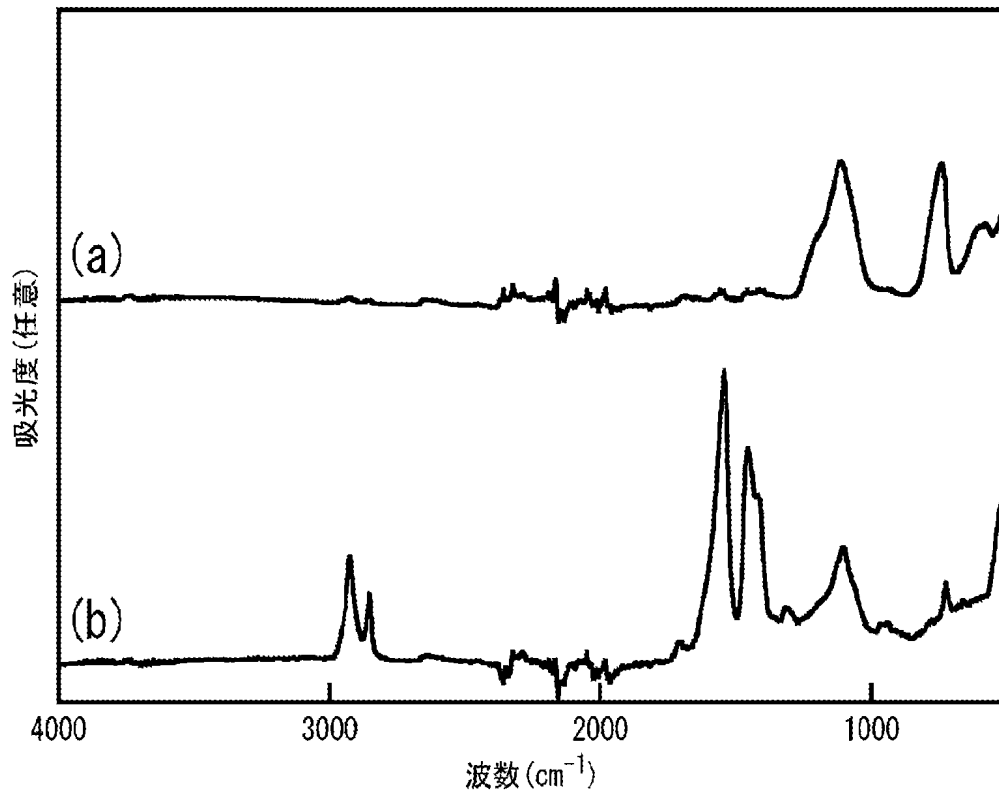
[図19]



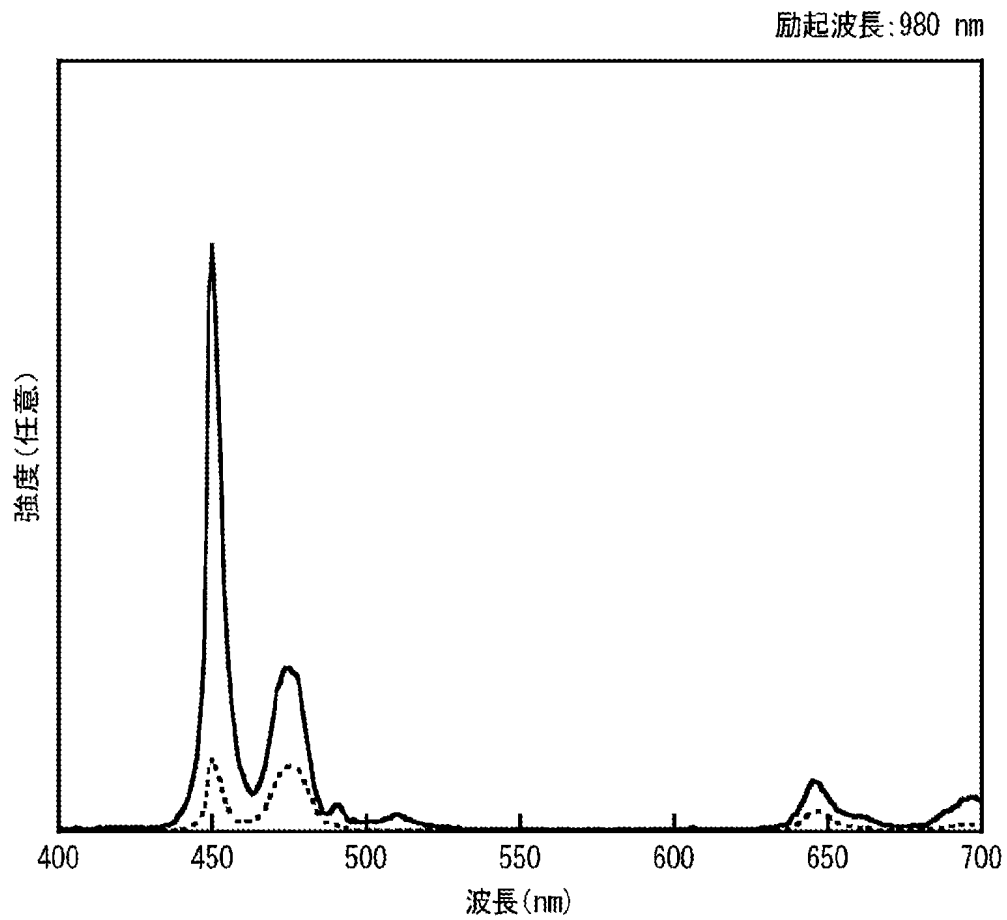
[図20]



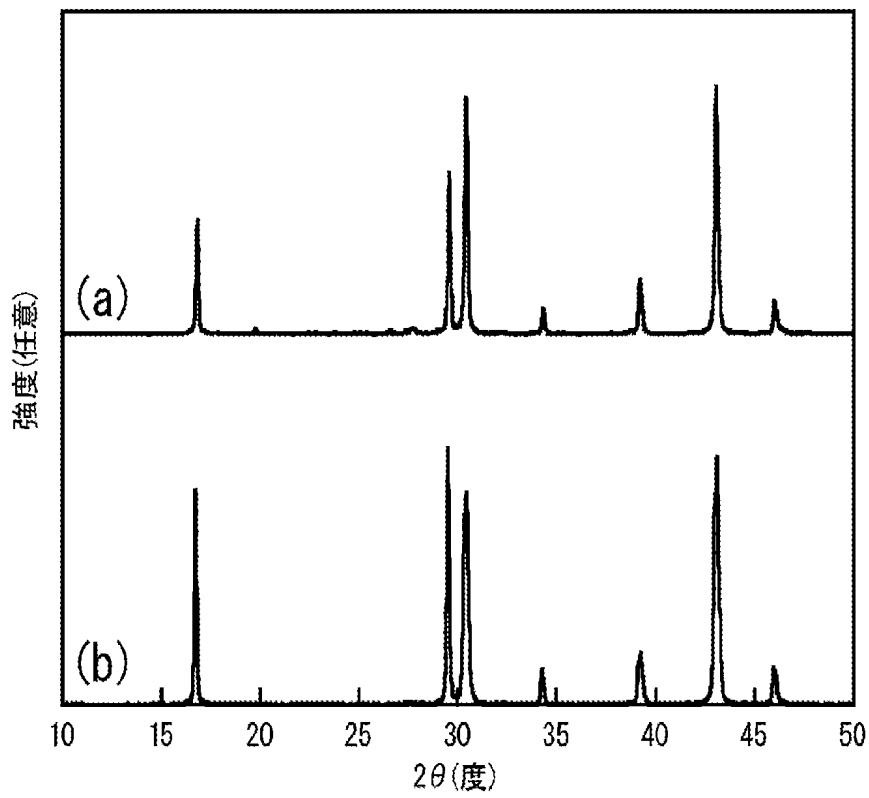
[図21]



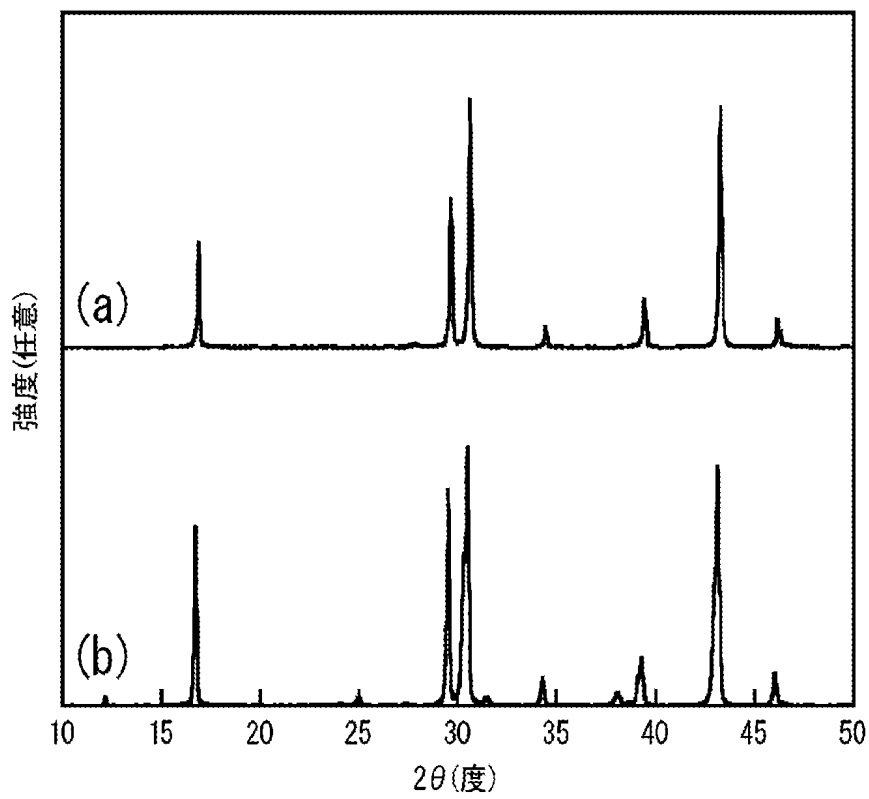
[図22]



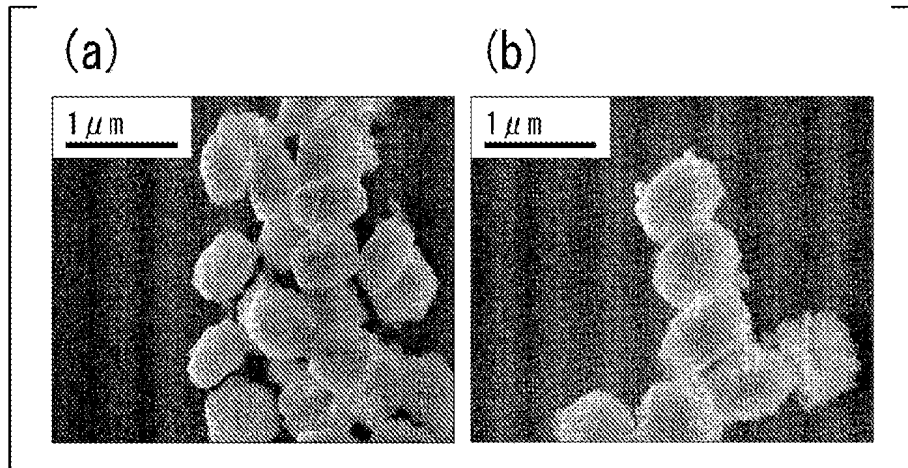
[図23]



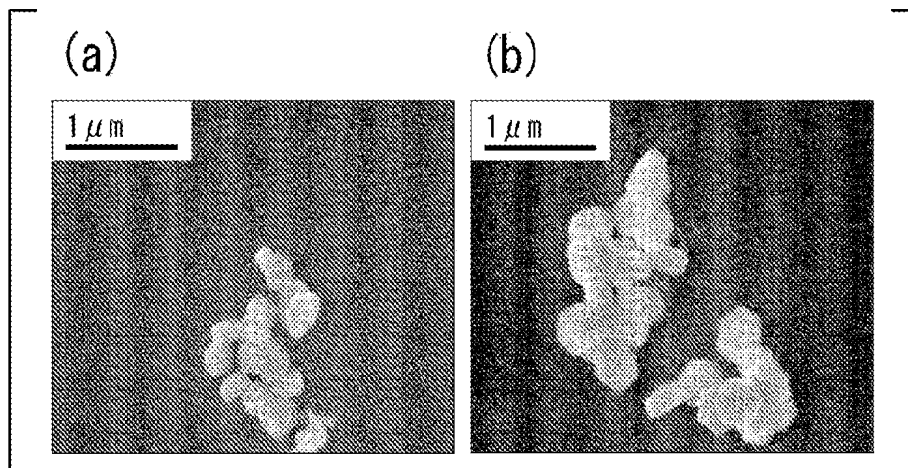
[図24]



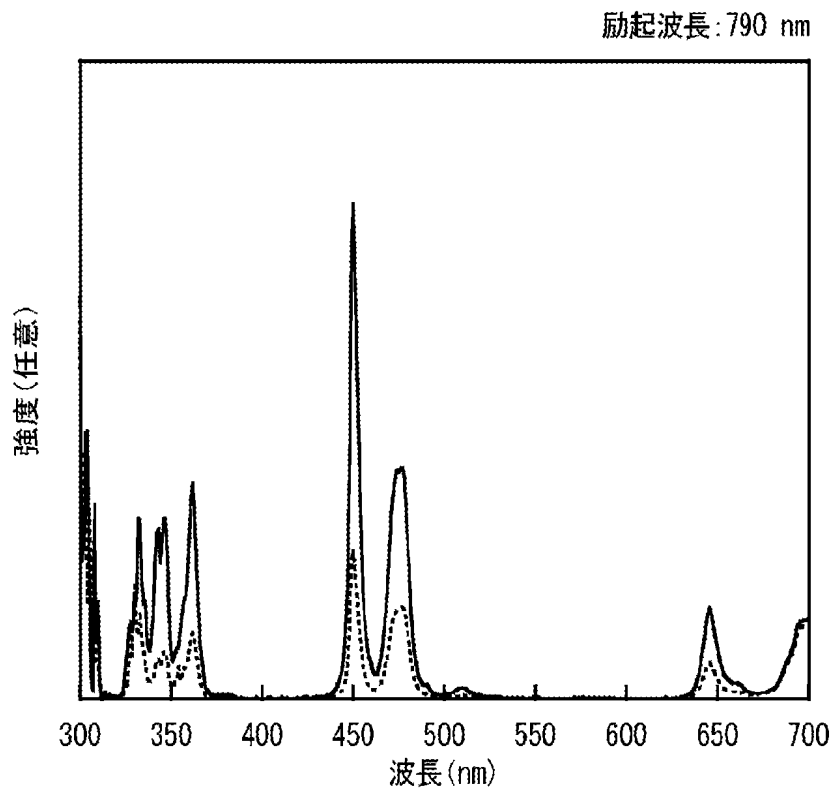
[図25]


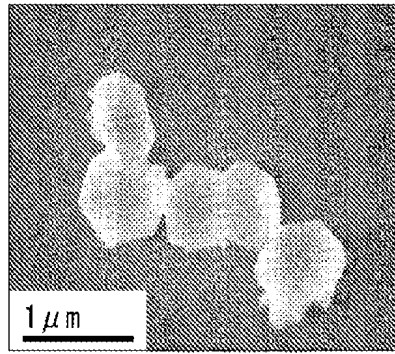

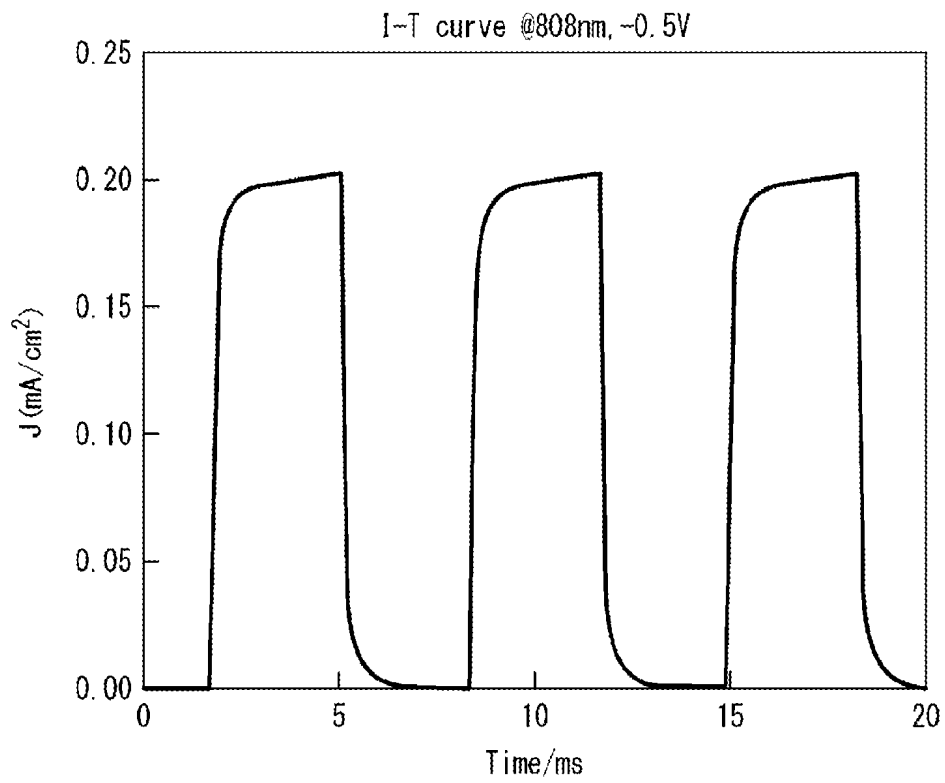


[図26]



[図27]



[28][29]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 11/08(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i; C09K 11/85(2006.01)i; H01L 31/055(2014.01)i; H10K 30/15(2023.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/60(2023.01)i FI: C09K11/08 G: C09K11/85; C01F17/36; H10K30/50; H10K30/15; H01L31/04 622; H10K30/60; C09K11/08 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/08; C01F17/36; C09K11/85; H01L31/055; H10K30/15; H10K30/50; H10K30/60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ULLAH, Sajjad et al., Microwave-assisted synthesis of NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ @TiO ₂ core@shell photocatalysts, CrystEngComm, vol. 19, 2017, pages 3465-3475 abstract, experiments, results and discussion, fig. 1-7, etc.	1-13, 23-27, 36-43
A		14-22, 28-35
Y	EP 3480275 A1 (INNCEINMAT, S.L.) 08 May 2019 (2019-05-08) claims, paragraphs [0029], [0053], [0057], [0094]-[0107], examples 1, 8, etc.	1-43
Y	HUANG, Wenjuan et al., Uniform NaYF ₄ :Yb, Tm hexagonal submicroplates: Controlled synthesis and enhanced UV and blue upconversion luminescence, Materials Research Bulletin, vol. 48, 2013, pages 300-304 abstract, experiments, results and discussion, fig. 2A, etc.	1-43
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004677

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/041402 A1 (INTELLIGENT MATERIAL SOLUTIONS, INC.) 27 February 2020 (2020-02-27) claims, examples, etc.	1-43
A	WO 2020/010133 A1 (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY OF NEW JERSEY) 09 January 2020 (2020-01-09) claims, examples, etc.	1-43
A	CN 102618284 A (JILIN UNIVERSITY) 01 August 2012 (2012-08-01) claims, examples, etc.	1-43
A	CN 105385448 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 09 March 2016 (2016-03-09) claims, examples, etc.	1-43
A	CN 111139063 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 12 May 2020 (2020-05-12) claims, examples, etc.	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/004677

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3480275	A1	08 May 2019	WO	2018/002405	A1	
				CN	109563403	A	
WO	2020/041402	A1	27 February 2020	US	2021/0198570	A1	
WO	2020/010133	A1	09 January 2020	US	2021/0139772	A1	
CN	102618284	A	01 August 2012	(Family: none)			
CN	105385448	A	09 March 2016	(Family: none)			
CN	111139063	A	12 May 2020	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09K 11/08(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i; C09K 11/85(2006.01)i; H01L 31/055(2014.01)i; H10K 30/15(2023.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/60(2023.01)i FI: C09K11/08 G; C09K11/85; C01F17/36; H10K30/50; H10K30/15; H01L31/04 622; H10K30/60; C09K11/08 A</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K11/08; C01F17/36; C09K11/85; H01L31/055; H10K30/15; H10K30/50; H10K30/60</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>ULLAH, Sajjad et al., Microwave-assisted synthesis of NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@TiO₂ core@shell photocatalysts, CrystEngComm, Vol.19, 2017, pages3465-3475 要約, 実験, 結果及び考察, 図1-7等</td> <td>1-13, 23-27, 36-43</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>14-22, 28-35</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 3480275 A1 (INNCEINMAT, S.L.) 08.05.2019 (2019-05-08) 特許請求の範囲, [0029], [0053], [0057], [0094]-[0107], 実施例1, 8等</td> <td>1-43</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>HUANG, Wenjuan et al., Uniform NaYF₄:Yb, Tm hexagonal submicroplates: Controlled synthesis and enhanced UV and blue upconversion luminescence, Materials Research Bulletin, Vol.48, 2013, pages300-304 要約, 実験, 結果及び考察, 図2A等</td> <td>1-43</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	ULLAH, Sajjad et al., Microwave-assisted synthesis of NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ @TiO ₂ core@shell photocatalysts, CrystEngComm, Vol.19, 2017, pages3465-3475 要約, 実験, 結果及び考察, 図1-7等	1-13, 23-27, 36-43	A		14-22, 28-35	Y	EP 3480275 A1 (INNCEINMAT, S.L.) 08.05.2019 (2019-05-08) 特許請求の範囲, [0029], [0053], [0057], [0094]-[0107], 実施例1, 8等	1-43	Y	HUANG, Wenjuan et al., Uniform NaYF ₄ :Yb, Tm hexagonal submicroplates: Controlled synthesis and enhanced UV and blue upconversion luminescence, Materials Research Bulletin, Vol.48, 2013, pages300-304 要約, 実験, 結果及び考察, 図2A等	1-43
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	ULLAH, Sajjad et al., Microwave-assisted synthesis of NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ @TiO ₂ core@shell photocatalysts, CrystEngComm, Vol.19, 2017, pages3465-3475 要約, 実験, 結果及び考察, 図1-7等	1-13, 23-27, 36-43															
A		14-22, 28-35															
Y	EP 3480275 A1 (INNCEINMAT, S.L.) 08.05.2019 (2019-05-08) 特許請求の範囲, [0029], [0053], [0057], [0094]-[0107], 実施例1, 8等	1-43															
Y	HUANG, Wenjuan et al., Uniform NaYF ₄ :Yb, Tm hexagonal submicroplates: Controlled synthesis and enhanced UV and blue upconversion luminescence, Materials Research Bulletin, Vol.48, 2013, pages300-304 要約, 実験, 結果及び考察, 図2A等	1-43															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>"I" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>"Z" 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.04.2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>林 建二 4V 6119</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/041402 A1 (INTELLIGENT MATERIAL SOLUTIONS, INC.) 27.02.2020 (2020 - 02 - 27) 請求の範囲, 実施例等	1-43
A	WO 2020/010133 A1 (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY OF NEW JERSEY) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 請求の範囲, 実施例等	1-43
A	CN 102618284 A (JILIN UNIVERSITY) 01.08.2012 (2012 - 08 - 01) 特許請求の範囲, 実施例等	1-43
A	CN 105385448 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 09.03.2016 (2016 - 03 - 09) 特許請求の範囲, 実施例等	1-43
A	CN 111139063 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 12.05.2020 (2020 - 05 - 12) 特許請求の範囲, 実施例等	1-43

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2024/004677

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
EP 3480275 A1	08.05.2019	WO 2018/002405 A1	
		CN 109563403 A	
WO 2020/041402 A1	27.02.2020	US 2021/0198570 A1	
WO 2020/010133 A1	09.01.2020	US 2021/0139772 A1	
CN 102618284 A	01.08.2012	(ファミリーなし)	
CN 105385448 A	09.03.2016	(ファミリーなし)	
CN 111139063 A	12.05.2020	(ファミリーなし)	