

ナノ粒子蛍光体

Nanophosphor

Key-words : Rare earth, White LED, Hydrothermal, Nanoparticle

石垣 雅・戸田 健司・
上松 和義・佐藤 峰夫

Tadashi ISHIGAKI, Kenji TODA, Kazuyoshi UEMATSU
and Mineo SATO (Niigata University)

1. はじめに

蛍光灯やブラウン管テレビに使われている蛍光体を“従来型（もしくは古典的）”蛍光体と呼ぶならば、そのほとんどは微粒子化、つまりナノ化するとあまり光らなくなるという仮説がこれまで一般的である。これは、蛍光体粒子を小さくしていくと、表面原子は粒子内部とは異なり、表面原子の隣は空隙となるためである。この表面は欠陥を生成しやすく、発光光率の低い結晶表面の割合が増加して、発光光率を著しく低下してしまう¹⁾。この現象は、サブミクロン以下の蛍光体において特に顕著であり、ディスプレイや、ランプなどの多くの応用用途において、通常は数ミクロン以上の蛍光体を用いられてきた。付け加えるならば、可視光や長波長紫外線により励起される場合（LEDやバイオ分野での利用）に、これらの励起光のエネルギーは蛍光体母体のバンドギャップより小さく、蛍光体母体の内部まで光が侵入するので大きな蛍光体の方が効率が良い。すなわち、現状のナノ蛍光体は照明やディスプレイ用途のような高輝度が要求される用途には適していない。ただし、実用上の理由で蛍光体サイズを制限することはある。一般的な白色LEDでは、チップに塗布する樹脂中に高温で合成した粗大な蛍光体粒子を粉碎して練り込むが、蛍光体が沈降して発光にムラが出るという問題点がある。また、バイオ用途では早い拡散と均一な分布が必要であるためサイズの大きな蛍光体は使用されない。そのため、輝度を犠牲にしても小さい蛍光体を利用することはあり得る。

本稿では、ナノ粒子蛍光体の最近の研究を取り上げ、蛍光体におけるナノサイズ効果とともに、ナノクリスタルならではの応用について紹介する。

2. 蛍光体のナノサイズ効果

ナノ粒子蛍光体を考えた場合に、その発光機構は大

きく2種類に分類できる。1つは半導体ナノ粒子そのものが発光を示す「半導体型蛍光体」であり、もう1つは母体としてのナノ粒子に添加した発光イオンが発光を示す「局在中心型蛍光体」である。半導体型蛍光体におけるバンドギャップ以上の光による電子励起は、バンド間遷移であり、結晶運動量が変化しない電子励起である直接遷移と結晶運動量が変化する電子励起である間接遷移に分類される。多くの場合に、励起前後で電子の結晶運動量は、ほぼ変化しないので、光吸収スペクトルのほとんどは直接遷移を考える。このような半導体をナノ構造にして電子を閉じこめた場合には、そのバンド構造が大きく変化する（図1）。三次元すべての方向に電子の移動が制限されるような数nmサイズのナノ半導体粒子を作成した場合に、電子はその領域に閉じこめられるので電子の状態密度は離散化される。このようなナノ構造半導体としては、CdSeやZnS半導体ナノ粒子が新しい発光材料として期待されている。サイズが変わることによりバンド構造が変化し、同一組成の半導体からさまざまな発光色を発することができる。ナノ化により、発光特性をコントロールできることは学術的にも、実用的にも興味深い。そのため、多くの研究者がこの種の「半導体型蛍光体」の開発に取り組んできた。これらは、金光、磯部らの報告が詳しい^{2), 3)}。いわゆる「半導体型蛍光体」の致命的な欠点は、効率が低いということである。数nmサイズで閉じ込めるといっても、実際には電子とホールが比較的に広がっており、発光に対する再結合の確率は高くない。また、表面欠陥に捕らえられる確率が高く、さまざまな修飾を施しても、量子収率で50%以下という効率に過ぎない。

従来まで量子効果による発光特性の変化が観測されている蛍光体は、半導体としての特徴が強い蛍光体である。現状では、ナノ半導体蛍光体の効率は、一般的に70から95%の量子収率を持つ実用高輝度蛍光体よ

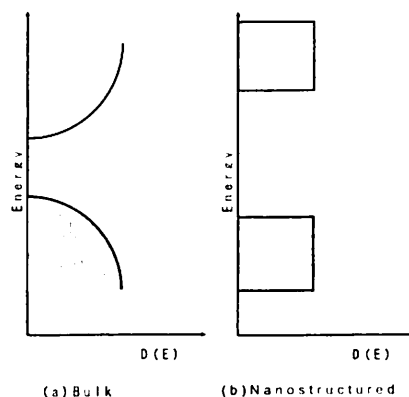


図1 バンド構造の模式図

りもかなり低い。現在の蛍光体の主流は、発光効率の高い希土類イオンを発光中心として含む蛍光体である。局在中心型蛍光体をエネルギーの小さな領域にある近紫外や青色の光で励起した場合に、発光イオンの光の吸収や放出は、発光イオンとその周囲のイオンだけの比較的狭い範囲で生じる。それゆえ、母体の半導体的な特徴は、蛍光特性にはほとんど反映されない。また、希土類の4f軌道は原子核に近い内部に存在するため、外部から比較的遮蔽されており、ナノ粒子において量子効果を示しにくい。実際に、ナノサイズの希土類蛍光体に関して多くの報告があるが、表面積の増大や低温反応による結晶性の低下、欠陥の増大に伴わずかな蛍光特性の変化はあるものの、ナノ化に伴う量子効果による発光輝度の大幅な改善は見られていない。これは、希土類の4f軌道が外側の電子軌道により遮蔽されているという事実に基づく原理的なものであり妥当な結果である。それゆえ、実用蛍光体においてナノ化を試みることはタブーとされていた。

3. ナノ粒子蛍光体の機能

1994年に Philips の Bhargava らが ZnS:Mn^{2+} ナノ蛍光体を有機物で表面修飾すると、粒子サイズが小さくなるほど発光光率が増大することを報告している⁴⁾。ナノ化することによる蛍光体による新たな展開が期待され、この論文の引用はすでに800を超えており、注目の大きさをうかがい知ることができる。(同年に発表された青色発光ダイオードの論文 *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1687-1689 (1994). の半数に匹敵) この報告が注目されたのは、単純に既存の蛍光体を小さくして光ったという現象だけではなく、量子効果により既存の蛍光体とは異なるメカニズムで発光が増大すると説明されたことにある。前述のように、蛍光体の表面は多くの欠陥を持っている。そのため、単純に粒径を小さくして表面積の割合が大きくなると、欠陥に起因するトラップ準位に捕らえられて異なる発光になったり、熱振動としてエネルギーを失ったりする。そこで、表面と結合して、そのような欠陥をキャッピングできる有機層を使用する。2つ目は、表面修飾したナノ蛍光体では量子閉じこめ効果で、 ZnS の s-p 電子と Mn^{2+} の d 電子のカップリングが強くなることにより、エネルギー移動が高速化するという仮説である。Bhargava らは、バルクでの発光寿命が 1.8 msec であるのに対し、ナノ蛍光体では 3.7 nsec および 20.5 nsec という速い成分が観測されることから、この仮説が裏付けられると主張している。この主張に関して

は賛否両論があるが、現在では構造欠陥に基づくという考え方が大勢になっている。モデルの正否は別として、この報告は、局在中心型蛍光体のナノ化研究に対する強い推進力となった。

最近ではナノサイズの蛍光体を利用する新しい試みが報告されている。例えば希土類イオンなどの発光イオンと有機配位子から構成される錯体系蛍光体は、透明性を保持したままプラスチックのような有機マトリックスの中に溶かし込むことができ、成形、加工が容易であることから注目されている⁵⁾。また、アルコキシドを用い、数ナノメートルサイズの希土類元素を含むナノクラスターを有機材料に直接添加した有機無機複合光学材料を開発し、ポリマーへの高濃度の溶解と消光の抑制が可能であるとの報告もある⁶⁾。このほか、液相法で合成した ZnS:Mn^{2+} や $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ のナノ蛍光体を樹脂中に分散させることにより透明な蛍光シートを得ている報告などが挙げられる⁷⁾。光の波長に対して、粒子の大きさが 1/10 以下である場合は、レイリー散乱が支配的になる。レイリー散乱において、散乱強度は粒径の六乗に比例するので、ナノ粒子化することは光散乱を低減するのに非常に有効なためである。これらのナノ粒子は通常液体中に分散させた状態で取り扱われることが多い。これは粉末として使用しようとする、凝集してしまい「ナノ」本来の物性を発揮しなくなることはよく知られている。またこのナノサイズの粒子の分散した液体は、透明もしくは淡い色の付いた液体であることが多い。実用的には、ガラスまたはプラスチックの中に分散させることになる。このときに前述のキャッピングと併せて最適化を行わなければならない。均一に分散できれば、ほぼ透明な蛍光体シートが得られる。しかしながら、単純に透明になれば効率が上がると考えてはならない。屈折率の異なる物質の界面では反射が起きるため、空気中から蛍光体(一般にセラミックスは高い屈折率を持つ)へ入射する励起光の一定量が、屈折率に依存して反射される。それゆえ、球形に近い形態を持たせて、表面反射の影響を軽減しなければならない。完全に平滑な表面を持つ薄膜やガラスでは、反射の影響が大きく出るため、実は端面が主に発光し、効率を低下させるという現象が発生する。藤原らは、励起光を効率よく散乱させて発光強度を増加させるために、ゾル-ゲル法により多孔質蛍光膜を作製している。このような光学面からの検討も、今後のナノ蛍光体開発に重要な課題である。

ナノ粒子蛍光体の合成方法は大きく分けて2つあり、一方は溶液法のような化学的合成手法、他方は機械粉碎

のような物理的な合成手法である。溶液を利用する化学的手法では、低温でナノ蛍光体が得られても結晶化促進のために高温処理が必要な場合、高温処理に伴い焼結や粒成長を促進してしまい、ナノ蛍光体とは言えなくなる。粉碎のような物理的手法では表面を傷つけ、構造欠陥が発生するために発光輝度が低下する。これらの問題点を解決するために、合成手法や表面修飾を工夫することにより、新世代のナノ蛍光体が得られている。

4. ナノ粒子蛍光体の応用

最近特に注目されているナノ蛍光体の応用分野は、白色LEDである(図2)。YAG:Ce³⁺(ヤグ・セリア)と呼ばれる黄色蛍光体はYAG(イットリウムアルミニウムガーネット)と呼ばれるY₃Al₅O₁₂を母体とし、化学的に安定なLED用蛍光体である。このYAG:Ce³⁺蛍光体は青色光で励起され、黄色光を発する。青色発光ダイオードの上にこの黄色発光蛍光体を組み合わせることで補色の関係にある2色は人間の目には白色として認識される。この組み合わせは白色固体素子照明として既に実用化されており⁸⁾、最近では家庭用照明として大手家電メーカーからも電球に代わる「エコ商品」として市場にも流通されるようになってきた。このYAG:Ce³⁺を固相法で作製する場合には1100℃以上の焼成を必要とするほか、反応速度の関係上、長時間焼成が必要であるとされている。これに対し、溶液を反応場とする化学的合成手法では液相反応後700~800℃前後で結晶化し、均一な生成物が得られるとの報告が多数ある^{9)~13)}。しかしこれらはやはり焼成を経る結晶化であるためナノサイズ蛍光体を得ることは難しい。焼成を経ないナノ粒子の作製法として、水熱合成法やソルボサーマル法、グリコサーマル法といったオートクレーブを使った合成法がある¹⁴⁾。オートクレーブを使った結晶成長は人工水晶

が工業化されており、この場合1つの結晶が数十cmと大きな結晶を作ることにより用いられているが、反応時間を短くし、その他の条件を整えることで粒径の揃ったナノサイズの粒子を得られる。オートクレーブ(耐熱容器)内に1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール、アルミニウムトリイソプロポキシド、酢酸イットリウム四水和物、酢酸セリウム一水和物を入れ、300℃で2時間加熱することで一次粒子径が10nm程度の粒子が得られる。

白色LEDへ蛍光体を被せる場合、現在はミクロンサイズの酸化物蛍光体を封止樹脂中に練り込むことでデバイス化が行われているが、これに有機配位基を利用することで有機マトリックスへの添加が可能になる(図3)。しかし、実際の発光過程を考えると、希土類元素で吸収された励起エネルギーが有機物中に存在するCH基により非輻射緩和することにより輝度が上がらない。このため、ナノ粒子より小さいR-Al(R:希土類)ナノクラスターの研究がなされた⁸⁾。R[Al(OR)₂]₃で表されるこのクラスターは希土類元素が酸素を介してAl原子に配位されたダブルアルコキシド構造を有すると考えられており、R=Eu, Tbではそれぞれ1.5と2.3nmのサイズで得られている。この複合ナノクラスターは化学処理することでメタクリル酸メチル(MMA)に可溶になり、容易に有機-無機複合透明体を形成することができる。これを励起光源のLEDと組み合わせることで多色の発光を得られる。

ナノサイズ蛍光体の応用例として生体細胞の観察対象の標識として用いる例も研究されている。これまでのところ、有機物系の蛍光体が実用材料として用いられており、条件にもよるがその蛍光が数十秒で退色するため長時間の観察が難しいという。そこで、励起源に近赤外光を用い、Yb, ErおよびTmをドープしたY₂O₃ナノサイズ蛍光体をバイオイメーキングに用いている例がある¹⁵⁾。表面には生理食塩水中でもよく分散するよう、ポリエチレングリコール(PEG)が修飾

Phosphors for white LEDs

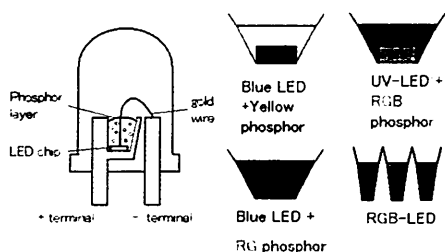


図2 LEDの概略図。励起光源としてLEDを用いる。その上にLED励起に適した蛍光体を配置する。光の3原色を用いることで白色を実現できるほか、青+黄色でも擬似白色が再現できる。

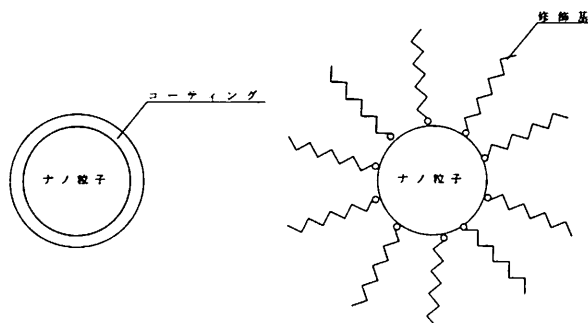


図3 表面修飾されたナノ粒子のモデル図。コアシェル状のものやミセル・逆ミセル状のものなど。

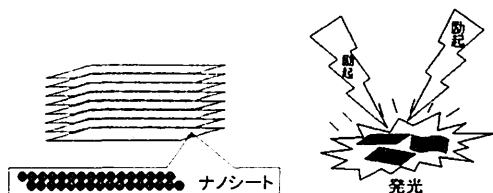


図4 ナノシート：それぞれの層は単結晶様の欠陥のない構造のため、トラップ（欠陥）が少ないため高輝度が期待できる。

されている。PEGは両親媒性、低毒性などの面から薬剤やバイオ関連材料の表面処理剤として利用されており、粒子表面に固定化すると粒子間の反発によって高い分散安定性を示す。表面修飾の方法については、いくつかの化学的反応手法が提案されており、シランカップリング剤を用いる方法や、性質の異なる末端基を使用して複層にする方法、一段階による方法などがある^{16)~18)}。

この応用例の場合、粒径は10~200 nm程度が適切であると考えられている。これは粒径が10 nmより小さくなると励起されたエネルギーが希土類イオンでなく表面欠陥に獲えられる確率が増えてしまい、効率の良い発光が得られない。一方粒子が大きすぎると沈降してしまう。

また、最近ではナノシートと呼ばれる母体を用いた蛍光体もいくつか報告されている。これらは、多結晶のバルク体の蛍光体を固相法などの方法で焼結作製し、水熱処理や化学的処理をすることで溶媒にナノサイズのシート状の粒子として蛍光体を分散させるものである(図4)。これは、多結晶バルク体蛍光体を層状構造をもつ母体にする事で、後の処理工程で簡単にナノシート状に層間から剥離して得られる。この際得られるナノシートは大きさは小さいものの、その1枚1枚は単結晶なので発光を阻害する欠陥が少なく、効率の良い発光が期待できる^{19)~21)}。このような、ナノコンポジットを用いた手法は光学材料の分野で新しい展開が期待される。

5. おわりに

ナノサイズ蛍光体は先にも述べた理由により、現行の蛍光体をすべて置き換えるわけにはいかない。ナノ蛍光体の特徴をうまく生かし、表面修飾を工夫することによって、これからの可能性が広がっていくものと思われる。

文 献

- 1) T. Welker, Ext. Abst. Electrochem. Meeting, 91-2, 973 (1991).

- 2) K. Matsuda, Y. Ito and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 211911 (2008).
- 3) H. Takahashi and T. Isobe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 922 (2005).
- 4) R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Narmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 416 (1994).
- 5) 柳田祥三, 和田雄二, 長谷川靖哉, 第293回蛍光体同学会講演予稿, 15 (2002).
- 6) 福井俊巳, 股木宏至, 希土類, 46, 212 (2005).
- 7) 磯部徹彦, マテリアルステージ, 5, 7 (2005).
- 8) 板東完治, 楠瀬健, 応用物理, 71, 1518 (2002).
- 9) G. Gowda, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 1029 (1986).
- 10) S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang and M.Z. Su, *J. Alloys Compd.*, 72, 275-277 (1998).
- 11) M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer and V. Huch, *J. Mater. Chem.*, 9, 3069 (1999).
- 12) Q. Li, L. Gao and D. Yan, *Mater. Chem. Phys.*, 64, 41 (2000).
- 13) C.H. Lu, H.C. Hong and R. Jagannathan, *J. Mater. Chem.*, 12, 2525 (2002).
- 14) R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma and J. Katano, *J. Phys. Chem. B*, 109, 22126 (2005).
- 15) K. Soga, T. Tsuji, F. Tashiro, J. Chiba, M. Oishi, K. Yoshimoto, Y. Nagasaki, K. Kitano and S. Hamaguchi, *J. Phys. : Conf. Ser.*, 106 (2008). 012023/1-5.
- 16) Y. Saito, K. Shimizu, M. Kamimura, H. Furusho, K. Soga and Y. Nagasaki, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 33, 803 (2008).
- 17) T. Zako, H. Nagata, N. Terada, M. Sakono, K. Soga and M. Maeda, *J. Mater. Sci.*, 43, 5325 (2008).
- 18) M. Kamimura, D. Miyamoto, Y. Saito, K. Soga, Y. Nagasaki, *Langmuir*, 24, 8864 (2008).
- 19) T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, 19, 6575 (2007).
- 20) S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu and Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8956 (2007).
- 21) S. Ida, U. Unal, K. Izawa, O. Altuntasoglu, C. Ogata, T. Inoue, K. Shimogawa and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, 110, 23881 (2006).

筆者紹介

石垣 雅 (いしがき ただし)

2003年東京理科大学修士課程修了。2007年東京工業大学博士課程修了。現在新潟大学超域研究機構 助教。専門分野：セラミックス材料の合成、無機蛍光体。
[連絡先] 〒950-2181 新潟市西区五十嵐二の町8050 新潟大学 超域研究機構
E-mail: tishigaki@eng.niigata-u.ac.jp

戸田 健司 (とだ けんじ)

1988年長岡技術科学大学材料開発工学専攻修士課程修了。同年より1992年日本高度紙工業(株)。1995年新潟大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士後期課程修了。日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業リサーチアソシエート(大阪大学)を経て1997年新潟大学工学部助手。2000年より新潟大学大学院自然科学研究科准教授。専門分野はソフト化学による材料合成および光に関わるセラミックス材料(蛍光体、光触媒)の評価。

上松 和義 (うえまつ かずよし)

新潟大学工学部化学システム工学技術専門職員。博士(工学)。専門分野は新規セラミックス合成手法の開発。

佐藤 峰夫 (さとう みねお)

1981年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了。高知工業高等専門学校助手。1991年新潟大学助教授。1994年同教授。現在に至る。専門は電気化学。