

## 革新的ナノ色材の先導研究

報告者 大学院総合理工学研究科 物質系工学専攻 教授 伊藤征司郎  
共同研究者 工学部応用化学科 准教授 岩崎光伸

### 1. 背景

無機蛍光体は、これまで蛍光灯やテレビなどに幅広く用いられてきているが、最近、従来の蛍光体微粒子を 100 分の 1 以上の大きさのナノメートルサイズまで微細化することで、次世代のプラズマディスプレイパネル(PDP)の蛍光体やナノバイオセンサなど新たな用途が期待されている。しかしながら、蛍光体をナノサイズ化すると表面上の欠陥により蛍光性能が著しく低下するため、実用化するためにはいかに表面欠陥を抑制するかなどが大きな課題となっている。さらには、プロテインなどをコーティングすることで、癌などの病巣部位を細胞レベルで確認、特定できるバイオセンサへの応用も強く求められている。一方、われわれは、独自に開発したナノ粒子合成法によりすでいくつかの無機酸化物ナノ蛍光体（「マルチカラーナノ蛍光体」）の合成に成功しており、このものが青色や赤色に強く発光するという特異な性質を持つことを確認しており、このことは 2006 年 9 月 1 日に日刊工業新聞などで取り上げられている。

われわれは、見る角度により色から赤色に連続的に変化するというフリップフロップ現象を有する色材（「フリップフロップ色材」）を、ナノ構造を駆使することにより世界で初めて作製しており、さらに色彩変化を多様化させることにも見いだしている。

### 2. 目的

「マルチカラーナノ蛍光体」および「フリップフロップ色材」について研究する。マルチカラーナノ蛍光体は、次々世代のプラズマディスプレイ用蛍光粒子として強く望まれている唯一無二の材料であり、なおかつナノバイオセンサとしても期待できる。「フリップフロップ材料」は見る角度により色が異なるという非常にユニークな材料として最近多くの分野で注目を集めている材料である。

### 3. 研究組織

研究代表者である伊藤征司郎および共同研究者の岩崎光伸を中心として、「マルチカラーナノ蛍光体」は（株）ノリタケカンパニーリミテド佐合澄人氏および多木化学（株）黒田武利氏と、「フリップフロップ材料」は日本電気化学工業所（株）長谷川太一氏と精力的に共同研究を進めていく。

#### 4. 研究方法

##### 「マルチカラーナノ蛍光体」

ホスト酸化物となる金属塩とドーパントとなる希土類塩化物を溶解したアルコール溶液に、NaOH を予め溶解させておいたエタノール溶液を加熱還流下で所定量を 1 時間かけて滴下し、さらに所定時間加熱還流を行うことにより合成した。その時の模式図 Fig.1 に示す。その後、遠心分離、洗浄、真空乾燥することで希土類イオンドーパント無機酸化物ナノ蛍光体を得た。さらに、ナノ蛍光体を、シランカップリング剤を溶解させたエタノール溶液中に分散させることで、ナノ蛍光体表面にシリカコーティングを行うことで表面改質をおこなった。

##### 「フリップフロップ色材」

Al 基板の前処理： アセトンにて脱脂した純度 99.85%Al 板 (30W×50L×0.5T(mm)) を電解研磨することで。鏡面研磨した。

アノード酸化： 17wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.4g/L Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 混合浴中、浴温度 20℃、電流密度 1.0A/dm<sup>2</sup> の電解条件下で直流定電流電解を行い、厚さ 0.25 μm~1.0 μm の多孔質アノード酸化皮膜を形成させた。

合金ナノロッドの電析： 多孔質アノード酸化皮膜を形成させた Al 板を貴金属イオン含有浴中、浴電圧 6V、電析時間 3~20 分間と変化させて交流定電圧電解をおこない、Al アノード酸化皮膜の細孔中に貴金属ナノロッドを電析させた。

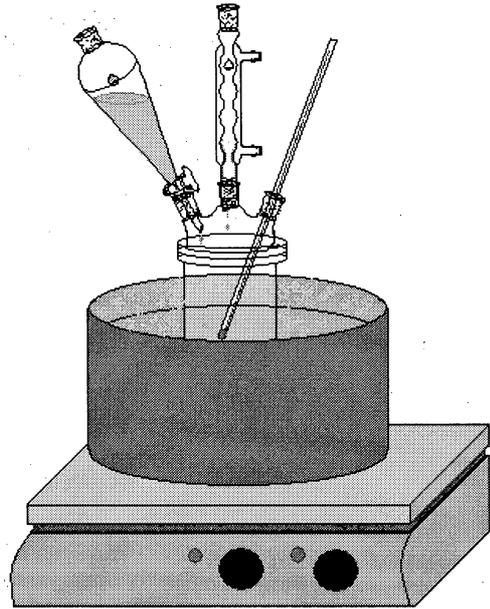


Fig.1 環境調和型合成法による無機酸化物ナノ粒子の合成の模式図

#### 5. 研究成果

##### 5. 1 マルチカラーナノ蛍光体

われわれは、最近、無機酸化物ナノ粒子合成方法として環境負荷の非常に低い合成方法を開発した。この合成方法の特徴は、

1. 100℃以下の低温で合成可能
2. 比較的高結晶性のナノ粒子を合成可能
3. 高比表面積

などである。また、ドーピング(TiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup>)、固溶体(MgO-ZnO)、複合酸化物(InTaO<sub>4</sub>)など多種多様な無機酸化物が合成可能であり、さらに数 nm~数百 nm

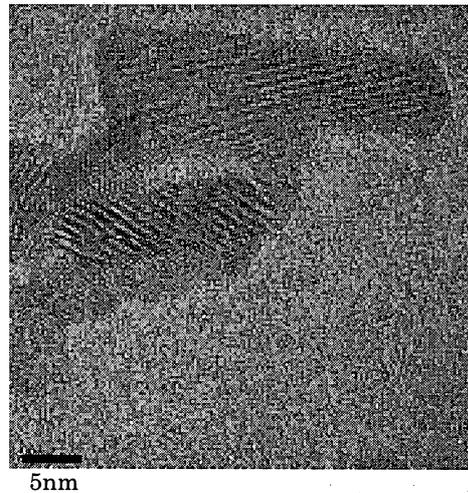


Fig.2 LaPO<sub>4</sub> ナノ粒子

サイズまでナノメートルサイズの単結晶を幅広く制御できる非常に汎用性の広い合成方法であることを報告している。本合成法により合成した  $\text{LaPO}_4$  ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を Fig. 2 に示す。長軸約 30nm, 短軸約 10nm の棒状のナノ単結晶であり, 格子模様ははっきりと確認できることから結晶性の非常に高いものができていることがわかる。現在, この方法を活用してナノメートルサイズの無機酸化物ナノ蛍光体微粒子を作製することに注力している。すでに, さまざまなナノ蛍光体を作製することを成功しており, その一例を Fig.3 に示す。

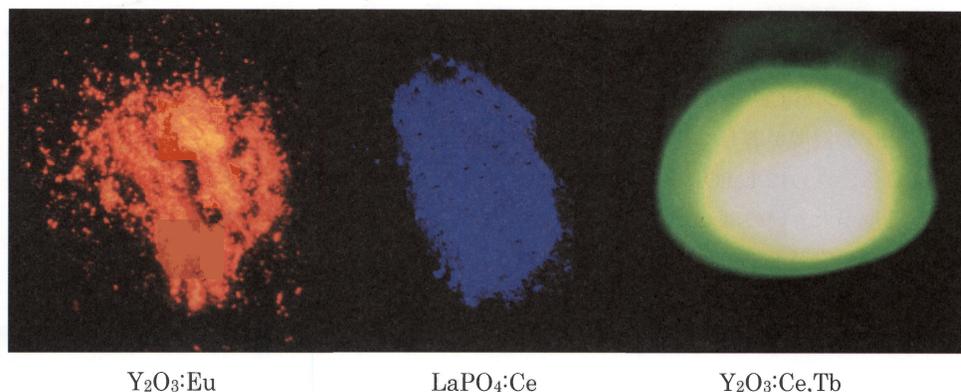


Fig.3 さまざまなナノ蛍光体

光の三原色(赤青緑)に相当するナノ蛍光体が合成順列で, これらを用いることで次々世代のプラズマディスプレイパネル(PDP)の蛍光体への応用が非常に期待されている。このように環境調和型合成法は付加価値の高い無機ナノ粒子が合成可能である。

つぎに, セリウムイオンを 1mol% ドープした各種無機酸化物ナノ粒子( $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4$ : 1Ce ( $\text{M}^{\text{III}}$ : La, Y;  $\text{M}^{\text{V}}$ : V, P)および  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 1Ce)の蛍光スペクトルを Fig.4 に示す。この図から, 無機酸化物ナノ粒子により蛍光ピーク位置が異なることが

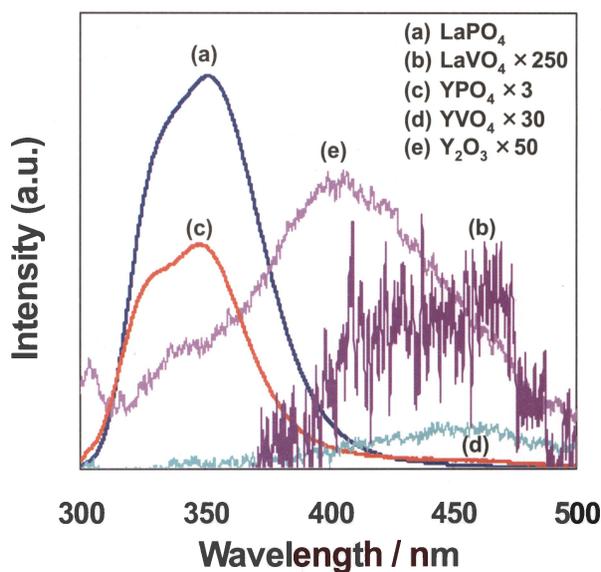


Fig.4 さまざまなナノ蛍光体の蛍光スペクトル

わかる。これは、 $\text{Ce}^{3+}$ イオンの 5d-4f 遷移特有の性質であり、すべてのナノ蛍光体において  $\text{Ce}^{3+}$ イオンがホスト中にドーピングされていることがわかる。さらに、 $\text{LaPO}_4:1\text{Ce}$  の蛍光強度が他のものに比べて著しく大きいことがわかる。バナジウム酸イオン( $\text{VO}_4^{3-}$ )をアニオン種としたものの量子効率が著しく小さかったのは、 $\text{V}^{5+}$ イオンと  $\text{Ce}^{3+}$ イオンとの間で酸化還元反応が起こり、その結果  $\text{Ce}^{3+}$ イオンが  $\text{Ce}^{4+}$ イオンに酸化されて  $\text{Ce}^{3+}$ イオンの濃度が著しく減少したためと考えられる。さらに  $\text{LaPO}_4$ の方が  $\text{YPO}_4$ より蛍光強度が大きいのは  $\text{Ce}^{3+}$ イオンのドーピングによるひずみが  $\text{LaPO}_4$ の方が小さかったためと推測される。これらのことから、ホストの塩基度が蛍光ピーク位置に強く影響を及ぼしているといえる。

つぎに、内部量子効率( $\eta_{\text{int}}$ )の Ce 濃度依存性を Fig.5 に示す。内部量子効率は Ce のドーピング量が 0.5 mol % までは Ce 濃度とともに増加し、0.5 mol % 以上では濃度消光がおこることにより量子効率は下がったと考えられる。最も高い内部量子効率は、 $\text{LaPO}_4:0.5\text{Ce}$  で 36% であった。ナノ蛍光体の量子効率はほとんど測定されておらず、特に青色ナノ蛍光体の効率は測定例がない。今回得られたナノ蛍光体は青色発光ナノ蛍光体としては非常に高い量子効率をもっているといえる。

つぎに、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ナノ蛍光体の表面改質結果について示す。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ナノ蛍光体表面をシランカップリング剤によりコーティングしたものの TEM 観察を Fig.6 に示す。ナノ粒子の表面には膜厚 5nm 程度のアミノプロピル基を有する  $\text{SiO}_2$  層系の有機無機ハイブリッド薄膜が粒子表面全体を覆っていることがわかる。最後に、表面改質処理有無サンプルの蛍

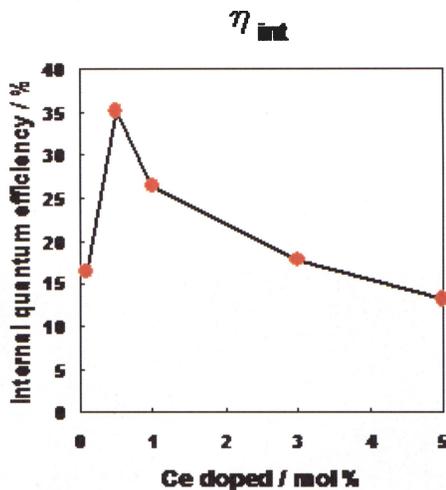


Fig. 5 外部量子収率の Ce 濃度依存性

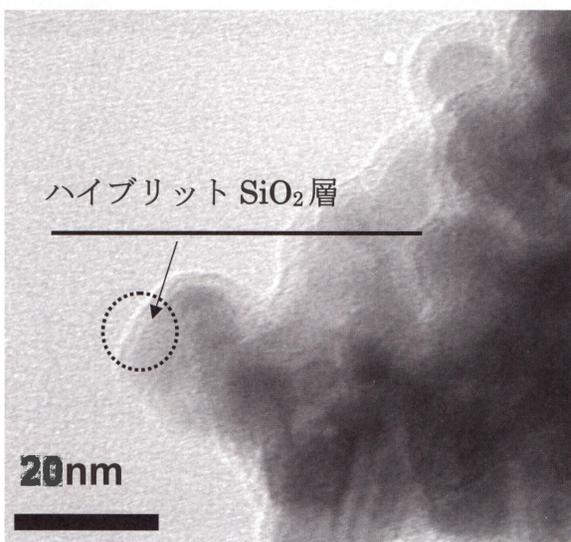


Fig. 6 表面修飾  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  ナノ粒子

光スペクトル結果を Fig.7 に示す。両スペクトルには、Eu<sup>2+</sup>イオンによるブロードな蛍光ピーク(400nm 付近)を中心とした青色発光と、600nm 付近に鋭い赤色発光が見られる。両ピークとも表面改質処理したサンプルのほうが蛍光強度の向上がみられたことから、ナノ蛍光体表面上の欠陥の抑制に成功したといえる。この表面改質が単に蛍光体としての性能向上を達成したということではなく、プロテイン等を付加したバイオセンサ機能を持たせるために必要な技術である。

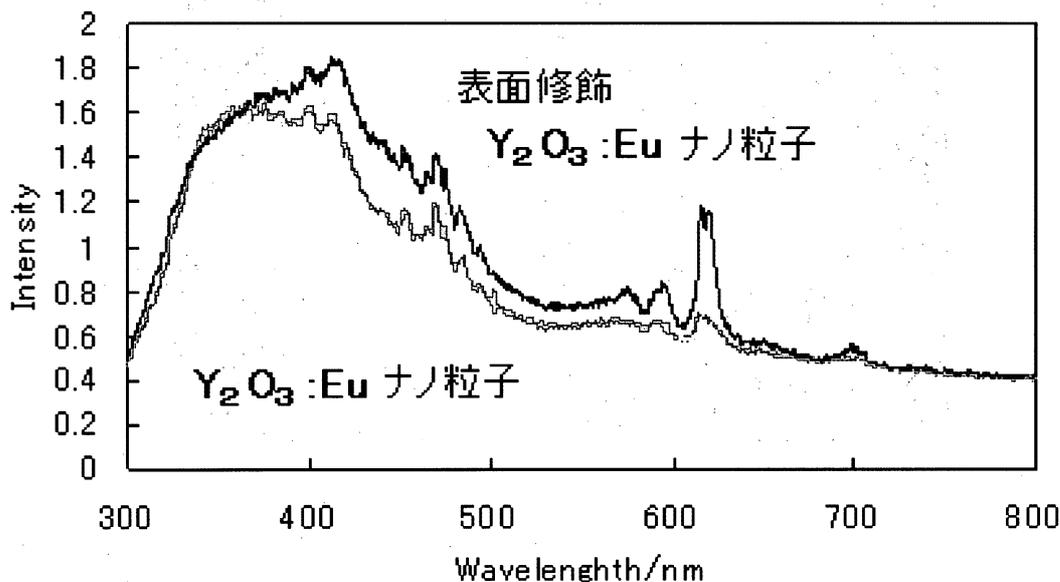


Fig.7 蛍光スペクトル

## 5. 2 フリップフロップ色材

アノード酸化皮膜表面の走査型プローブ顕微鏡による表面観察結果を Fig.8 に示す。この結果、アノード酸化皮膜表面には、直径 20 - 50nm の細孔が皮膜表面全面にみられ、なおかつこれらの細孔中には複数個からなる直径約 10nm の細孔が存在することが確認できる。つぎに、Ag ナノロッドを電析した Al アノード酸化皮膜の断面 FE-SEM 写真を Fig.9 に示す。Ag ナノロッドは、アノード酸化皮膜の孔底から連続して皮膜表面方向に成長しているのがわかる。ナノロッドは皮膜細孔をテンプレートとして成長していることから、直径約 10nm 一定で電析時間を変化させることにより長軸を制御することが可能である。

Ag ナノロッドを電析させた Al アノード酸化皮膜を 30° , 60° に傾けた時の外観写真を Fig.10 に示す。傾ける角度により、色彩が異なることがわかる。この現象はフリップフロップ現象といい、構造色と Ag プラズモン吸収の相乗効果により起こる。さらに、電析時間を変化させることで色調変化も変わる。全体としては視角を変えると淡黄-濃黄系へと変わるが、電析時間により赤色系や緑色系が濃くできる。

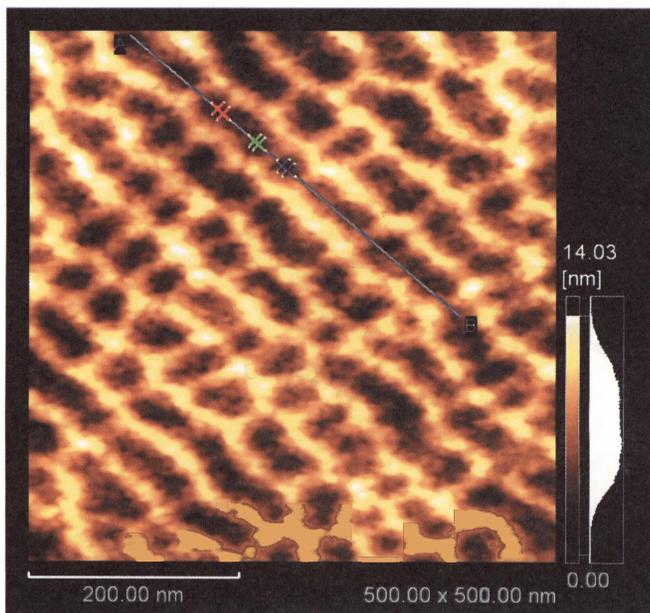


Fig.8 Al アノード酸化皮膜の走査型プローブ顕微鏡観察

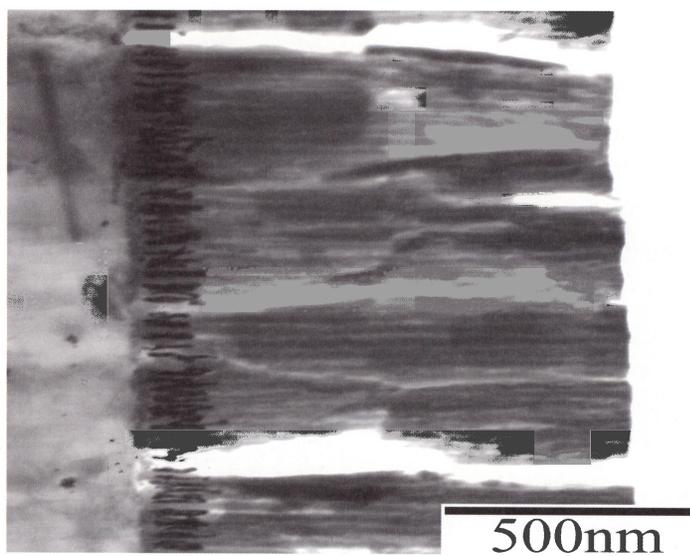


Fig.9 アノード酸化皮膜の断面 FE-SEM 観察

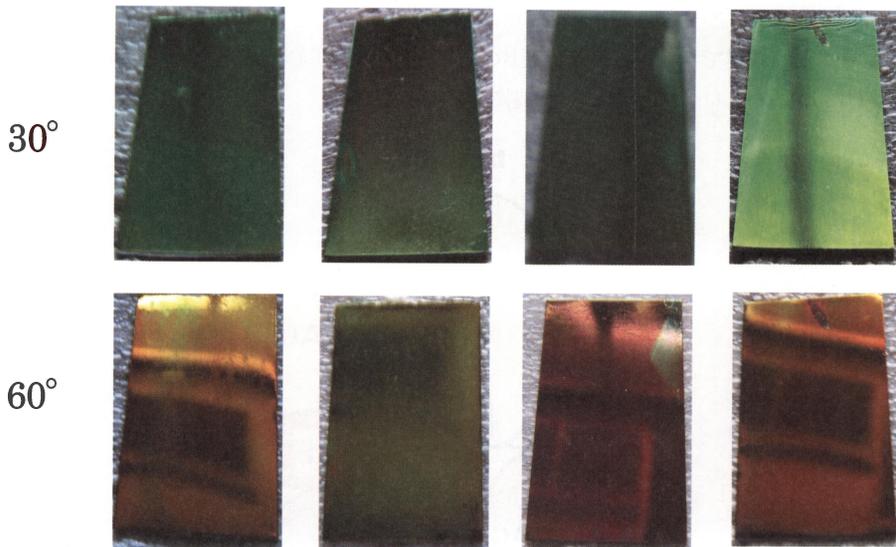


Fig.10 Ag ナノロッド電析皮膜材の外観写真

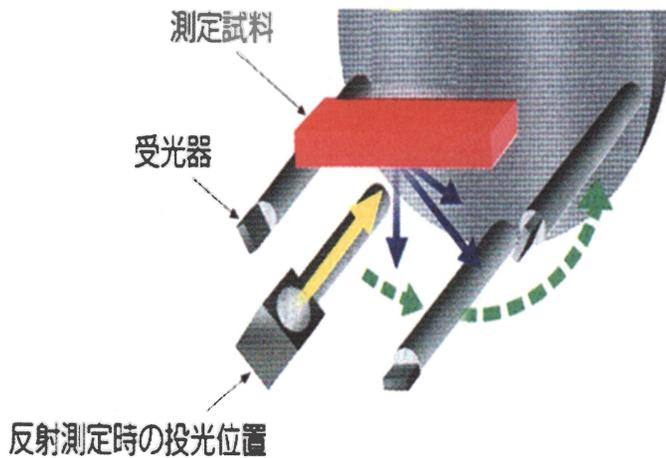


Fig.11 フリップフロップ現象測定機の原理図

このフリップフロップ現象は、投光位置を固定して受光角度を変化させて色彩を測定することにより検証できる (Fig.11)。この測定器により測定した Al アノード酸化皮膜材の色彩変化を Fig.12 に示す Ag は黄色系, AgAu 合金は橙色系, PtAg 合金は黄緑色領域でフリップフロップ現象を発現しているのがわかる。ここには示していないが, AgAu 合金はその合金比率により色彩系が異なり, Au 比率が大きいほど赤色系が強くなることも明らかにしている。最後に、非常に薄い Al アノード酸化皮膜(膜厚:  $0.3\mu\text{m}$ )に

Ag を細孔のみならず，表面にも異常析出させることにより青色系フリップフロップ色材を作製でき，Ag 異常析出の電析量を制御することにより青赤系と青緑系のフリップフロップ色材の作製に成功している。

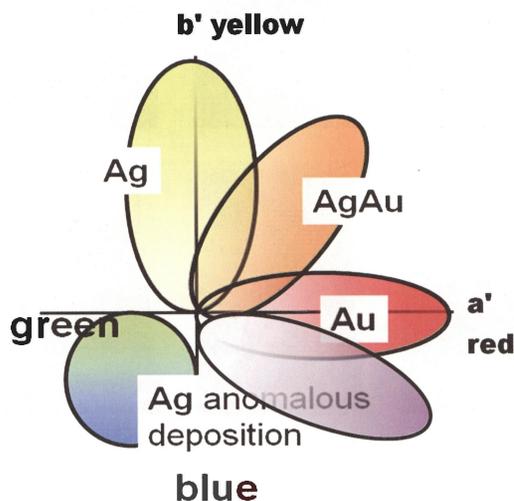


Fig.12 各貴金属ナノロッド電析皮膜材の a\*b\*色度図

## 6. 今後の展開

### 「マルチカラーナノ蛍光体」

希土類イオンドープナノ蛍光体の表面を改質して，表面酸素欠陥を補修することで失活を防ぐにより，発光強度の高い無機ナノ蛍光体を作製する。具体的には，各種希土類イオン( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ など)をドープした  $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Y}$ ;  $\text{M}^{\text{V}} = \text{P}, \text{V}$ )ナノ粒子の表面を改質し，この表面改質薄膜の種類や膜厚を制御することにより量子収率の最適化を図る。さらに，表面改質した無機ナノ蛍光体にガン細胞などと結合できる官能基を有するカップリング剤を化学結合することでナノバイオセンサとしての機能を付加させる。

### 「フリップフロップ色材」

新規の貴金属（合金）ナノロッドを担持した Al アノード酸化皮膜を作製し，見る角度により色調が異なるフリップフロップ色材を構築する。これまでの赤緑色系，赤黄色系に加え，昨年度は青緑色系のフリップフロップ色材の作製に成功したので，本年度は残された赤青系のフリップフロップ色材の作製を試みる。さらに，フリップフロップ色材を多層膜解析することで，所望の色調変化を有するものを定量的に材料設計し，現在問題となっている「全体的に色が薄い」，「色調変化のバラエティが十分でない」などについて，実験および理論の両面から相補的に解析し，最終的に所望のフリップフロップ色材を作製できるよう研究を遂行していく。