

近赤外長残光蛍光体の開発

京都大学 大学院人間・環境学研究科
許 健, 田部勢津久

1. はじめに

1-1 残光と残光蛍光体の歴史

残光 (Persistent luminescence, PersL) とは、通常の蛍光 (Photoluminescence, PL) と異なり、励起光遮断後も数分から十数時間以上光り続ける発光現象である。古くは1602年のイタリアの Bologna の錬金術師 V. Casciarolo が近くで入手した石から金を得ようとして、炭と混ぜて焼いたところ、暗闇で橙色に光る石ができたという話がある。この石は当時の人々に驚きをもって知られ、「Bologna の夜光石」として有名になった¹⁾。この不思議な現象は 1640 年に F. Licetu は「Litheosphorus Sive de Lapide Bononiensi」という本の中でも紹介されている²⁾。今日では、石の主成分である硫酸バリウムが還元されてできた不純物銅イオン(Cu^+)添加硫化バリウム($\text{BaS}:\text{Cu}^+$)がこの実際の残光蛍光体であることが知られている。20 世紀前半以来、夜光塗料の主流となった残光蛍光体は銅とコバルト添加した硫化亜鉛(ZnS)材料であり、軍事物質としての需要が高まると放射性元素、例えばプロメチウム、ラジウム、トリチウムなどを共添加して、残光継続時間を長くすることが行われるようになった。それは時計の文字盤等として広く 1990 年代まで普及していた²⁾。1993 年に根本特殊化学の松澤らが、緑色蛍光体として知られていた、二価ユウロピウム(Eu^{2+})賦活ストロンチウムアルミネート(SrAl_2O_4)にジスプロシウム(Dy^{3+})を共添加することにより、硫化亜鉛蛍光体よりも 10 倍以上明るく 10 倍以上長く光り続ける $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ 緑色長残光蛍光体を開発した³⁾。この物質は放射性物質や有害物質を一切含んでいないため、夜光塗料として、時計の文字盤や緊急避難用の標識、防災システム等に世界中で広く用いられていることは、読者の皆様も一度は聞いたり、目にしたりしたことがあるであろう。

1-2 近赤外残光蛍光体と生体イメージングへの応用

現在までに多くの長残光蛍光体が報告されているが、発光波長は全て可視域である。人間が持つ明視野、暗視野の視感度曲線によれば、明視野で働く錐体細胞は 555nm に、暗視野で働く桿体細胞は 505nm にピークを持つため、視感度が落ちる赤色長残光蛍光体 (例えば 650nm) は、緑色長残光に比べ、放射輝度で 100 倍強く光らないと人間の目には同程度の明るさに見えない。2007 年フランスのグループにより、深赤色 (700nm) 残光蛍光体を光学プローブに用いたバイオイメーjingが提案された⁴⁾。人間の目に対して、赤色・近赤外残光は敏感ではないが、紫外・可視光により生体透過率はかなり高い。それ以降、赤色残光蛍光体は、バイオイメーjingへの応用が期待されており、新規光学プローブとして、広く研究されている。赤色残光蛍光体を用いた生体イメージングでは、蛍光プローブを生体に注入する前に、紫外線などを照射することで、光エネルギーを材料中に蓄えることができるため、発光を誘起するために生体外部から紫外線などの光励起が不要である。つまり、励起光による細胞の自家蛍光、光散乱、光毒性等といった問題を回避することができ、画像を撮影する際に励起光によるノイズ原因がなくなるため、感度の高いイメージングが可能である(図 1)。

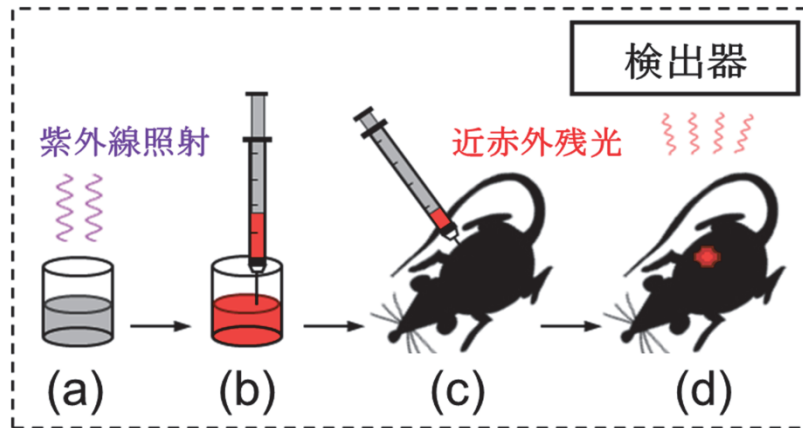


図1 残光蛍光体を用いた生体イメージングの概念図
(a)紫外線照射, (b)近赤外残光を示す, (c)生体に注入する (d)残光生体イメージング⁴⁾

これまでの、シリコン(Si)半導体 CCD 検出器が利用できる第一生体窓(650-950nm)の波長領域に、残光を有する蛍光体においてのみ、バイオイメージングの報告がなされてきた。しかし、1 μm よりさらに長波長の近赤外領域には、2つの生体窓が存在し、1000~1350 nm の波長域を第二生体窓、1500~1800 nm の波長域を第三生体窓と言われる(図 2b)⁵⁻⁷⁾。低損失光ファイバによる 20 世紀末の急速な光通信システムの発達に伴い⁸⁾、1000~1650 nm 波長域における高感度インジウムガリウムヒ素(InGaAs)フォトダイオード検出器が普及発展し、バンドギャップ 1.1 eV のシリコンでは困難であった第二、第三生体窓のバイオイメージングを可能にした(図 2a)。第二生体窓の波長域に発光を示す希土類イオンとして、Yb³⁺、Nd³⁺、Ho³⁺、Pr³⁺などが挙げられる。一方で、第三生体窓の波長域に発光を示す可能性である希土類イオンとして、Er³⁺、Tm³⁺がある。特に Er³⁺の発光波長は 1.5 μm 付近と図 2a に示す InGaAs 検出器の最大感度に位置しており、第二生体窓の波長域に比べ、微弱なシグナルでも検出しやすい利点があり、第三生体窓における残光蛍光体の生体イメージング応用が期待されている。

さらに、第三生体窓(NIR-III)は、第一(NIR-I)、第二生体窓(NIR-II)と比べ、より長波長側にあるため、レイリー散乱損失(波長のマイナス 4 乗に比例)が小さい。図 2c に示すように、第一生体窓、第二生体窓と比べ、第三生体窓におけるマウスの脳血管のイメージング像は、血管の細部まで観察できていることが分かり、高い信号-雑音比を得られ(図 2d)、バイオイメージング応用としては第三生体窓が望ましいと考えられる⁹⁾。また、近年、紫外線に代わって、近赤外レーザ光を励起源として使い、第二、第三生体窓の蛍光を検出するバイオイメージングの研究が行われている。しかし、

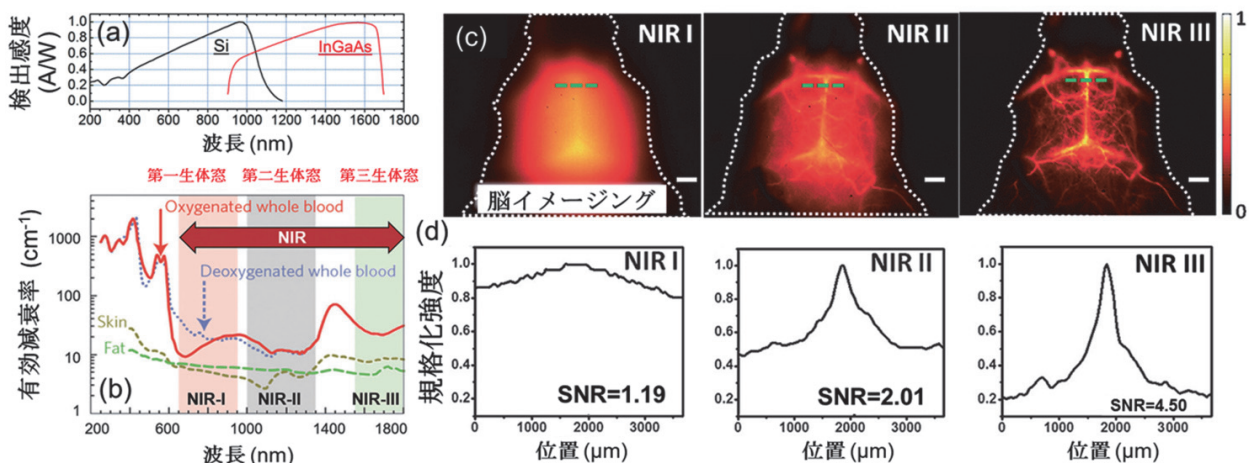


図2 (a) Si と InGaAs 半導体 CCD 検出器の感度曲線, (b)三つの生体窓の波長域と人間の皮膚, 脂肪, 血液の有効減衰率, (c)三つの生体窓の波長域内マウスの脳血管のイメージング像, (d)相関信号-雑音比^{6,9)}

808 nm 近赤外レーザー光励起においても、第三生体窓では生じないものの、第二生体窓の波長域である 1000~1400 nm では、肝臓や腸で自家蛍光が生じることが報告されている¹⁰⁾。さらに励起光である近赤外光をプローブに照射し続けると、水等の光吸収により熱効果が生じ、細胞が死に組織がダメージを受けてしまうことも同者らにより報告されている¹¹⁾。これらのことと InGaAs 検出器の感度などを総合的に考慮すると、生体注入後、第三生体窓の波長域に励起光不要な残光を示す長残光蛍光体の開発が必要不可欠である。

2. 第三生体窓に残光を示す Er³⁺添加ガーネット

SrAl₂O₄:Eu²⁺-Dy³⁺は太陽光や蛍光灯照明下では、優れた蓄光性能を示し、20 年以上チャンピオン材料であったが、近年普及著しい白色 LED (Light Emitting Diode) 照明下では、残光特性が劣ることが指摘されていた。一般的に普及している白色 LED は、青色 LED と黄色蛍光体または赤+緑色蛍光体で構成されているため、蛍光灯の様に紫外線や紫の短波長成分を含んでいない。室内照明の変遷に伴い、長残光蛍光体に求められる特性として、LED スペクトルの構成成分である青色光による蓄光可能な長残光蛍光体の開発が求められている。また、屋外での使用を考えても、少しでも長波長の光で蓄光できた方が良い。なぜならば、太陽光スペクトルのピークは、500 nm 付近に位置しており、紫外線よりも青色や緑色光の方がはるかに強い放射強度を有するからである。以上の背景に基づき、2013 年当研究室の上田らは世界で初めて青色蓄光可能な Ce³⁺-Cr³⁺添加 Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ ガーネット (Yttrium Aluminum Gallium Garnet; YAGG) 緑色長残光蛍光体の開発に成功した^{12,13)}。従来の SrAl₂O₄:Eu²⁺-Dy³⁺長残光蛍光体とは異なり、LED 照明下での蓄光後も非常に強く長い緑色長残光を示すばかりでなく、透光性セラミックスの作製に有利な立方晶系という特徴を併せもつ。通常、長残光蛍光体は、粉末状で合成され、得られた残光蛍光体粉末を塗料や樹脂に混ぜ込み成形することで、蓄光材料が作製されている。しかしながら、これら蓄光材料は、耐水性や機械的強度が高くはなく、また光散乱により試料厚み増による残光輝度の向上(体積効果)が望めない。長残光蛍光体の透光性セラミックスが作製できれば、光散乱が低いため試料内部への蓄光が効率的に行われ、粉末状長残光蛍光体や樹脂コンポジットの蓄光材料と比べて高い残光輝度を実現できる可能性がある。一般の残光蛍光体に目を向けると、例えば SrAl₂O₄:Eu²⁺-Dy³⁺は単斜晶系であるように、立方晶系を有する長残光蛍光体はほとんど存在しないため、これまで透光性セラミックス長残光蛍光体の報告は皆無であった。2015 年我々は、YAGG:Ce³⁺-Cr³⁺長残光蛍光体において、高い光学透過率を持つ透光性セラミックスの作製し、体積効果による残光輝度の著しい向上を実現した(図 3a)。2.8mm 厚の YAGG:Ce³⁺-Cr³⁺透光性セラミックスの励起光遮断後 20 分にお

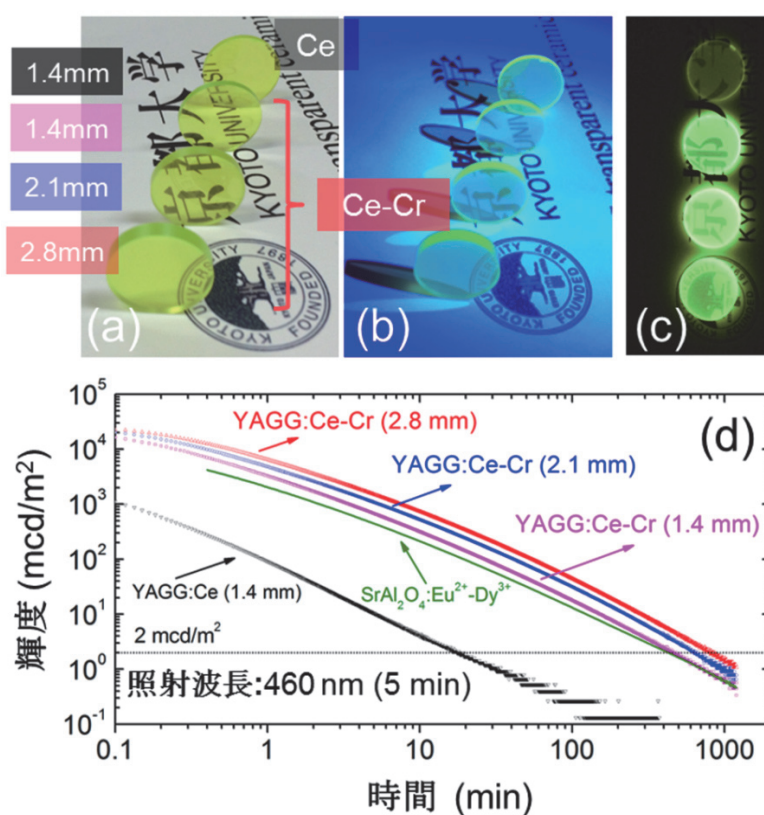


図 3 Ce³⁺単独添加と Ce³⁺-Cr³⁺共添加透光性セラミックスにおける(a)蛍光灯下、(b)青色光(460nm)励起下、(c)青色光励起遮断 5 分後の外観、(d)青色光(460nm)5 分間蓄光後の長残光減衰曲線¹⁶⁾

ける残光輝度は 88mcd/m^2 であり、 $\text{YAGG: Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 不透明セラミックスの 30mcd/m^2 と比較して約 3 倍の残光輝度が向上した。なお、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{: Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ 粉末と比較しても 60 分後に約 3 倍の残光輝度の向上が得られた(図 3b)。このような透光性化は、屈折率異方性のない立方晶系結晶に限られるため、その候補材料は非常に少なく、本長残光蛍光体は稀有な存在といえる。また、透光性セラミックスの更なる厚型化により、これまで以上の残光輝度の向上が可能である¹⁴⁻¹⁶⁾。

このガーネット系緑色長残光蛍光体の開発に立脚して、我々はさらに赤色・近赤外残光ガーネット蛍光体を開発した¹⁷⁻²¹⁾。2016 年に Ce^{3+} (電子ドナー兼可視発光中心)、 Cr^{3+} (電子トラップ)、 Er^{3+} (近赤外発光中心) を添加した $\text{YAGG: Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ガーネットにおいて、 Ce^{3+} から Er^{3+} への持続的エネルギー移動 (Persistent energy transfer) を利用し、 Er^{3+} の $4f4f$ 遷移に由来する $1.5\sim 1.6\ \mu\text{m}$ の近赤外残光の実現に世界で初めて実現した²²⁾。図 4a に示すとおり、 510nm 前後の波長において、 Er^{3+} 吸収波長と $\text{YAGG: Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の Ce^{3+} 蛍光波長が重なっているため、二つの離れた発光中心の間に共鳴が生じエネルギー移動が可能である。そのため、 $\text{YAGG: Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の PL スペクトルにおいて、 Ce^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動が生じ、 Ce^{3+} の蛍光強度が減少し、 $1.45\sim 1.65\ \mu\text{m}$ に Er^{3+} の $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に帰属される蛍光が観測された。青色光励起遮断後 Ce^{3+} の可視残光から Er^{3+} の近赤外残光への残光エネルギー移動によって、可視から近赤外の幅広い長残光スペクトルを得られた(図 4b)。本材料の残光波長 $1.5\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 帯は、既存の長残光蛍光体の中で最長波長であるだけでなく、InGaAs 検出器の感度が最大となる波長でもある。

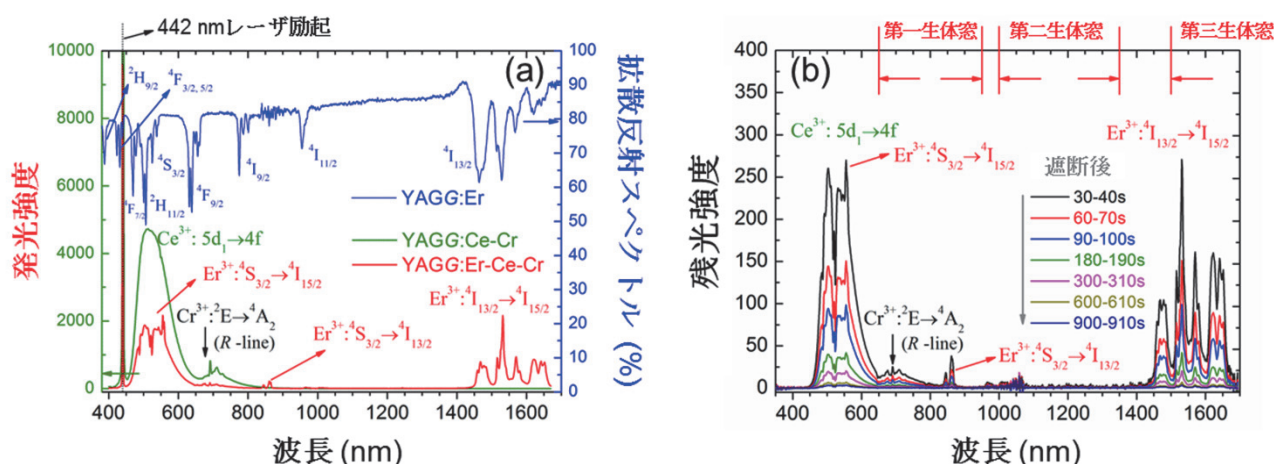


図 4 (a)青色レーザー(442nm)励起下 $\text{YAGG:Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の蛍光スペクトル, (b)青色光励起遮断後 $\text{YAGG:Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の残光スペクトル²²⁾

また、青色励起光遮断 10 分後において、 Ce^{3+} から Er^{3+} へのエネルギー移動のため、 $\text{YAGG: Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の Ce^{3+} による可視残光輝度(58mcd/m^2)は $\text{YAGG: Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ (627mcd/m^2)試料より低い(図 5a)、近赤外波長域での残光光子放出速度は、生体イメージングの代表的参照材料である $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{: Cr}^{3+}$ (波長 $700\ \text{nm}$) 残光蛍光体^{23,24)}の値($3.30 \times 10^{17}\ \text{cps} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)より、本材料の放出速度($8.33 \times 10^{17}\ \text{mW}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)の方が 2 倍以上高い(図 5b)。青色励起光遮断 15 分後、 Ce^{3+} の可視残光(可視光 CCD カメラモニター)だけでなく(図 1c)、近赤外残光を InGaAs 半導体 CCD カメラで十分に検出可能であり(図 1d)、同検出器で、遮断後 10 時間以上近赤外長残光を検出できる。

図 6 に $\text{YAGG: Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ と $\text{YAGG: Er}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の熱ルミネッセンス(TL)温度と波長の二次元(2D)プロットの結果を示す。TL-2D プロットは、低温で光照射後、一定昇温速度で試料温度を上昇させ、その時に生じる TL 発光スペクトルを温度に対してプロットしたものである。このプロットから、電子トラップに捕獲された電子が解放される温度がわかり、加えて、一定温度内の残光スペクトル形でもわかる。図 6a から、 $250\sim 350\ \text{K}$, $\text{YAGG: Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ の Ce^{3+} と Cr^{3+} に帰属される熱ルミネッセンスピークが観測されたが、図 6b では、 $450\ \text{K}$ 以降で見られる強い黒体輻射以外のシグナルは検出され

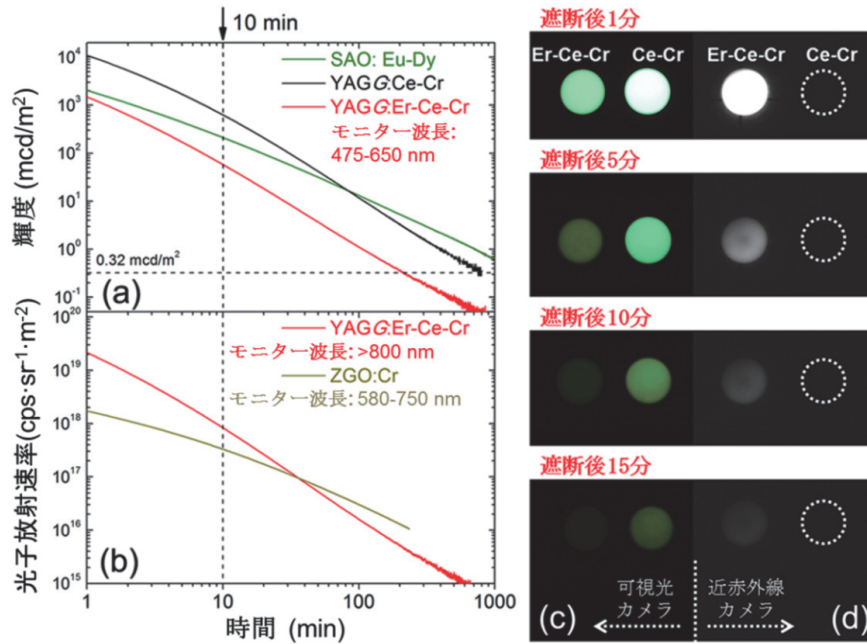


図 5 (a)残光減衰曲線（可視光範囲）(b)残光減衰曲線（近赤外範囲）(c)可視光カメラと (d)近赤外線カメラを用いた青色光蓄光後の YAGG:Ce³⁺-Cr³⁺ と YAGG:Er³⁺-Ce³⁺-Cr³⁺の残光の様子²²⁾

なかった。一方、YAGG:Er³⁺-Ce³⁺-Cr³⁺に対して、Ce³⁺とCr³⁺による熱ルミネッセンスピークに加えて、1.5～1.6 μm 近赤外領域にEr³⁺の熱ルミネッセンスピークが観測された(図 6c,d)。また、図 6c,d においてみられるCe³⁺とEr³⁺による熱ルミネッセンスピーク温度は、人体の体温とほぼ同じ温度である。またピーク温度域が同一であることからCe可視とEr近赤外発光はともにCr³⁺が共通の電子トラップとして働いていると推定される。

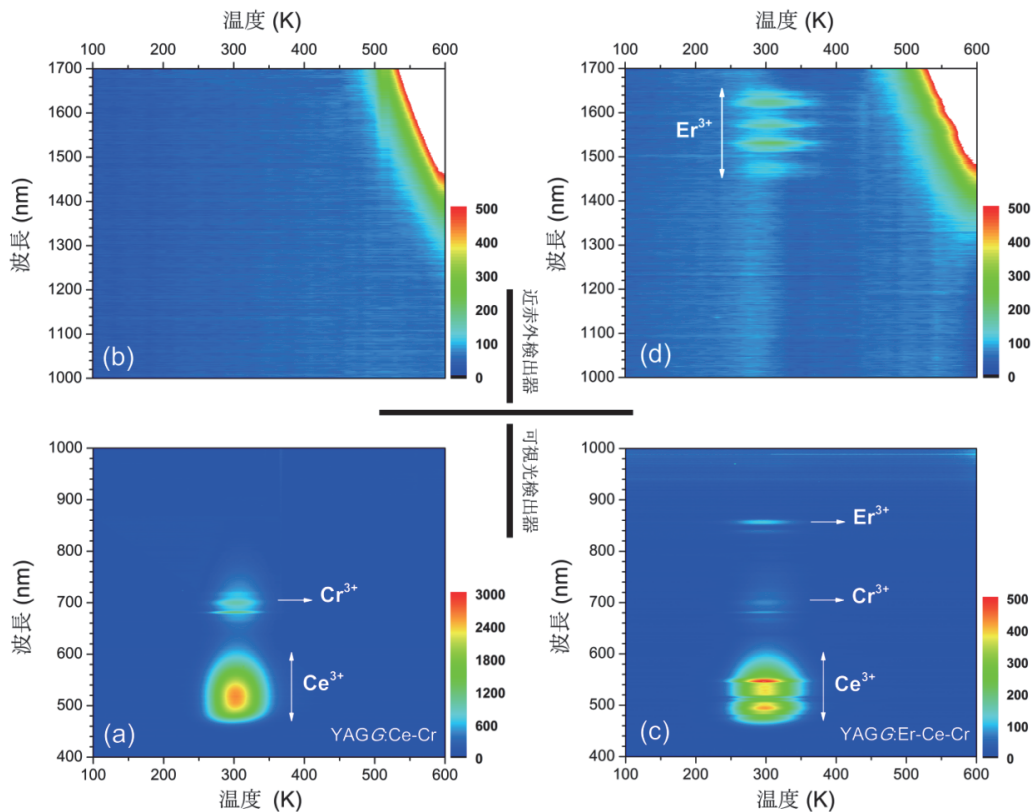


図 6 (a), (b)YAGG:Ce³⁺-Cr³⁺と(c), (d)YAGG:Er³⁺-Ce³⁺-Cr³⁺試料の温度と波長の二次元プロット²²⁾

3. おわりに

今後、YAGG:Er³⁺-Ce³⁺-Cr³⁺材料のナノ粒子化&抗体の表面修飾することにより、マウスを用いて近赤外長残光生体イメージングの実証実験を行う予定である。残光蛍光体を用いた近赤外生体イメージングが可能となれば、新たな研究対象分野が切り開かれ、本材料系に留まらず新しい近赤外長残光蛍光体の研究開発が発展することが期待される。また、本長残光蛍光体の開発手法は、残光蛍光体の発光波長を自由にデザインできることを示した研究の一例でもあり、今後の様々な波長の残光蛍光体の開発が進むと考えられる。

参考文献

- 1) S. Shionoya, and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- 2) 村山義彦, 「日本の夜光史」2007, (日本夜光工業会)
- 3) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2670-2673.
- 4) Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maîtrejean, J. P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, and D. Scherman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 9266-9271.
- 5) E. Hemmer, N. Venkatachalam, H. Hyodo, A. Hattori, Y. Ebina, H. Kishimoto, and K. Soga, *Nanoscale*. **2013**, 5, 11339-11361.
- 6) E. Hemmer, P. Acosta-Mora, J. Méndez-Ramos, and S. Fischer, *J. Mater. Chem. B*. **2017**, 5, 4365-4392.
- 7) J.-C. G. Bünzli, *J. Lumin.*, 2016, 170, 866-878.
- 8) S. Tanabe, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2015, 6, 305-328.
- 9) S. Diao, J. L. Blackburn, G. Hong, A. L. Antaris, J. Chang, J. Z. Wu, B. Zhang, K. Cheng, C. J. Kuo, and H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 14758-14762.
- 10) B. del Rosal, I. Villa, D. Jaque, and F. Sanz-Rodríguez, *J. Biophotonics*. **2016**, 9(10), 1059-1067.
- 11) D. Jaque, C. Richard, B. Viana, K. Soga, X. Liu, and J. G. Sole, *Adv. Opt. Photonics*. **2016**, 8, 1-103.
- 12) J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104, 101904 (4 pp).
- 13) J. Ueda, P. Dorenbos, A. J. J. Bos, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*. 2015, 3, 5642-5651.
- 14) 上田純平, 許健, 田部勢津久, セラミックス, 2017, 52(4), 258-261.
- 15) 田部勢津久, 上田純平, 許健, 化学工業, 2015, 66(9), 677-682.
- 16) J. Xu, J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, *Scr. Mater.*, **2015**, 102, 47-50.
- 17) J. Xu, J. Ueda, Y. Zhuang, B. Viana, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express*. **2015**, 8, 042602 (4 pp).
- 18) J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *Opt. Mater. Express*. **2015**, 5, 963-968.
- 19) J. Xu, S. Tanabe, A. D. Sontakke, and J. Ueda, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107, 081903 (4 pp).
- 20) J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*. **2016**, 4, 4380-4386.
- 21) J. Xu, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2017**, 100, 4033-4044.
- 22) J. Xu, D. Murata, J. Ueda, and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*. **2016**, 4, 11096-11103.
- 23) Y. Zhuang, J. Ueda, and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express*. **2013**, 6, 052602 (4 pp).
- 24) T. Maldiney, A. Bessière, J. Seguin, E. Teston, S. K. Sharma, B. Viana, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman, and C. Richard, *Nat. Mater.*, **2014**, 13, 418-426.



許 健 XU, Jian

京都大学 大学院人間・環境学研究科 田部研究室 JSPS 特別研究員(PD)
〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町



田部勢津久 TANABE, Setsuhisa

京都大学 大学院人間・環境学研究科 教授
〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町