

無機ナノ粒子蛍光体のサイズ制御合成

竹下 覚^{*,†}

*慶應義塾大学理工学部応用化学科 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1 (〒223-8522)

† Corresponding Author, E-mail: takeshita@applc.keio.ac.jp

(2015年1月29日受付, 2015年2月17日受理)

要 旨

可視光に対して吸収も散乱もたないナノ粒子蛍光体は、インビジブル（目に見えない）であることを活かしてさまざまな応用が期待されている。光散乱強度と比表面積の観点から、インビジブル蛍光体には粒子サイズが10～50 nm程度でよく制御され、適切なマトリクス中でよく分散するナノ粒子が求められる。このようなナノ粒子を合成するためには、ソルボサーマル法・ポリオール法などの焼成を経ない低温液相プロセスが有効である。本解説では、セラミックスナノ粒子の液相合成において粒子サイズを決める因子を概観し、ナノ粒子蛍光体のサイズ制御合成の実例を紹介する。

キーワード：ナノ蛍光体, ソルボサーマル合成, 波長変換, 有機-無機複合

1. なぜ粒子サイズ制御が重要か

照明, ディスプレイ, 偽造防止など, 生活のさまざまな場面で蛍光体が利用されている。实用無機蛍光体の大部分は Ce^{3+} や Mn^{2+} などの発光イオンをドーパしたセラミックス蛍光体が使われており, そのほとんどはマイクロサイズの微粒子顔料を利用している。これらの蛍光体の粒子サイズは可視光の波長よりも十分に大きく, 光散乱によって見た目に不透明である。一方, 可視光に吸収もたない蛍光体系を選択し, その粒子サイズを光散乱が無視できる程度までナノサイズ化することで, インビジブル（目に見えない）蛍光体を実現することができる。このようなインビジブル蛍光体はセキュリティ・装飾分野への利用が検討されているほか^{1,2)}, 太陽電池の発電効率を向上するスペクトルダウンスフターなど^{3,4)}, 透明であることを活かした応用が提案されている。

ひとくちにナノ粒子と言っても, シングルナノメートルからサブマイクロサイズまで, 分野や用途によってさまざまな定義が使われている。インビジブル蛍光体として利用するナノ粒子には, どれくらいの粒子サイズが適しているのだろうか? 光の波長よりも十分に小さい微粒子による光散乱はRayleigh散乱として記述され, その散乱強度は粒子径の6乗に比例する⁵⁾。このため光散乱強度は粒子径に非常に敏感であり, 一般に波長の1/10程度（可視光ならば50 nm前後）以下の粒子径になると,

光散乱係数が無視できるほど小さくなり, 透明になるとされている⁶⁾。一方, 比表面積（単位体積当たりの表面積）は粒子径の1乗に反比例し, 粒子が小さければ小さいほど増大する。蛍光体にとって大きな比表面積はネガティブな要素であり, 表面欠陥準位を介した非輻射緩和による蛍光量子効率の低下や, 表面化学反応を介した耐久性の低下をもたらす⁷⁾。なお, 表面の影響の度合いは蛍光体によって異なり, 適切な表面被覆を行うことで大幅に抑制できる場合もある。

以上の光散乱強度と比表面積の二つのファクターを考慮すると, 透明性と発光強度が確保できる粒子径10～50 nm程度の領域で粒子サイズを制御して合成することが求められる。また, 単に平均粒子サイズが50 nm以下というだけではなく, 粒度分布が狭く, 適切な溶媒や樹脂中でよく分散して凝集体を形成しないことも必要である。

2. いかにして粒子サイズを制御するか

マイクロ粒子を機械的に粉碎してナノ粒子化する場合, 粒度の揃ったナノ粒子を得ることは難しく, また, 粉碎によって結晶中に欠陥やひずみが導入されるため発光強度は著しく低下する。ゾルゲル法, 燃焼法, 噴霧熱分解法などの焼成・乾式プロセスを含む合成法では, ナノ結晶の凝集体・焼結体を得ることはできるが, 透明に分散したナノ粒子を得ることは難しい。焼成を経ずに高品質な蛍光体ナノ結晶を合成するため, ソルボサーマル法などの低温液相アプローチが注目されている。

溶液反応で生成する微粒子のサイズは, 過飽和度, 中間体, 表面吸着種, 原料の拡散速度, 凝集・凝結, 系の均一性, 自己集合, 自己組織化など多様な因子に左右されるため, すべての反応系を網羅するような粒子サイズ制御の一般論は確立していない。大雑把なとらえ方をしてもよいならば, 粒子サイズは核生成速度と成長速度によって決まる^{8,9)}。同じ原料濃度からスタートした場合, 生成する核の数が多いほど粒子の個数は増加



〔氏名〕 たけした さとる
〔現職〕 産業技術総合研究所化学プロセス研究部門 研究員
〔趣味〕 水泳
〔経歴〕 2011年3月慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程修了, 博士(工学)取得。同年4月日本学術振興会特別研究員(PD)。2012年4月慶應義塾大学理工学部応用化学科助教(有期), 2015年4月より現職。