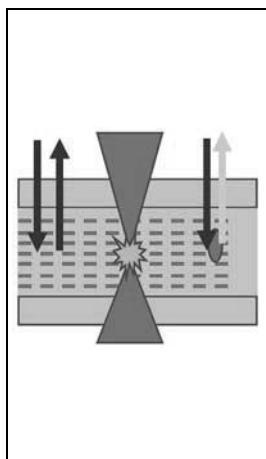


# 近赤外長残光蛍光体の開発

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 of 山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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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( $\text{Cu}^+$ )添加硫化バリウム( $\text{BaS}:\text{Cu}^+$ )がこの実際な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( $\text{ZnS}$ )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<sup>2)</sup>。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( $\text{Eu}^{2+}$ )賦活ストロンチウムアルミネート( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )にジスプロシウム( $\text{Dy}^{3+}$ )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<sup>3)</sup>。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ジングが提案された<sup>4)</sup>。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、バイオイメージング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)。