

# 論文の内容の要旨

論文題目「液相合成法による希土類ドーパ型酸化物およびフッ化物蛍光体の  
形態制御と発光特性」

学位申請者 成瀬 則幸

キーワード：無機材料 無機蛍光体 アップコンバージョン蛍光体  
液相プロセス 形態制御

蛍光体は紫外線などの高いエネルギーの光を可視光などの低いエネルギーの光に変換する材料である。蛍光体は蛍光灯や LED などの照明器具、ディスプレイ、シンチレーターや医療技術への応用研究、太陽電池の変換効率向上への応用など、身近なものから先進技術まで盛んに利用、研究されている。近年の先端科学に用いられる無機蛍光体では均一な粒子形態を持つことが望ましく、求められる粒子サイズは用途に応じて様々であり、小さいものでは数十 nm 程度である。また、多くの無機蛍光体では発光中心として賦活剤と呼ばれる微量元素が添加されるが、強い蛍光を持つ蛍光体では母体結晶に対して賦活剤が均一に分布することが必要である。セラミックス材料に該当する無機蛍光体の合成プロセスは、他のセラミックスと同様に固相法が主流とされてきたが、粉体の合成において高温焼成を必須とする固相法では整った粒子形態のセラミックスの合成が困難である。セラミックスの合成プロセスの一種である液相プロセスは溶液原料を用いることを特徴としており、原料にイオンレベルの均一性を持たせることが可能な手法であることから、微量元素の均一拡散に対して有効である。また、液相プロセスの中でも液相内から直接結晶を析出させる手法は、整った粒子形態を持つセラミックスの合成において有効な合成手法である。本研究は無機蛍光体の合成に種々の液相プロセスを用いることにより、蛍光特性だけでなく様々な特性をもつ無機蛍光体の合成を目的とした。本研究では特に、3 波長蛍光灯やディスプレイ用として用いられてきた  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  赤色蛍光体と  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  緑色蛍光体、および蛍石型構造を持つ母体結晶のアップコンバージョン蛍光体に着目した。

液相プロセスの一種である均一沈殿法を用いた  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  の合成は既報として、尿素を均一沈殿剤として用いることにより、球形の粒子が得られることが知られている。これは尿素の加水分解によって生じる  $\text{NH}_3$  および  $\text{CO}_2$  がともに沈殿剤として働くため、前駆体粒子が炭酸水酸化物のアモルファスとして生成し、等方的に成長するためである。本研究では均一沈殿剤として加水分解によって  $\text{NH}_3$  と  $\text{HCHO}$  が生成するヘキサメチレンテトラミン(HMT)を用いた均一沈殿法による  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  の合成を行った。HMT 均一沈殿法によって得られた前駆体粒子は  $(\text{Y,Eu})_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  の六角板状の粒子として得られた。この粒子形態は反応溶液中の各種原料イオン濃度によって容易に変化することが確認された。これは反応溶液中のイオン濃度の変化に伴い、前駆体となる  $(\text{Y,Eu})_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  の  $\text{OH}^-$  および  $\text{NO}_3^-$  の割合が変化するためであると考えられる。この前駆体を  $550^\circ\text{C}$  で焼成することで、前駆体の形態を維持したまま赤色蛍光体  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  が得られた。

均一沈殿法を用いた  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  の合成では均一沈殿剤として尿素を用いることで前駆体として  $(\text{Y,Tb})(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$  のキュービック形態の粒子が得られた。この前駆体粒子を  $800^\circ\text{C}$  で焼成することで、前駆体の形態を維持したまま緑色蛍光体  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  が得られた。また、HMT を均一沈殿剤として用いることにより、粒子サイズが数 nm のアモルファス粒子が得られた。このアモルファス粒子を  $900^\circ\text{C}$  以上で焼成することで緑色蛍光体  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  が得られた。また、 $\text{Eu}^{3+}$  や  $\text{Tb}^{3+}$  がドーパ

されたアモルファスナノ粒子は、高温の焼成を行わなくともそれぞれ赤色および緑色の蛍光を示すことが確認された。任意の希土類元素を用いた同様の合成手法により、様々なホウ素含有希土類アモルファスナノ粒子が得られた。これらのアモルファスナノ粒子はホウ素(B)を含む粒子であり、無機材料特有の高濃度 B 含有微粒子として、がん治療法の一つであるホウ素中性子捕捉療法(BNCT: **Boron Neutron Capture Therapy**)用薬剤としての利用が期待できる。ホウ素含有 Y、Sm、Gd アモルファスナノ粒子を合成し、担がんマウスを使った BNCT 治療効果の評価を行ったところ、Y アモルファスナノ粒子が高い腫瘍増殖抑制効果を示したことから、バイオ・メディカル分野に貢献できる材料として期待できる新規ホウ素無機薬剤が得られた。

アップコンバージョン(UPC)蛍光体は赤外光などの可視光よりも低いエネルギーを持つ励起光を受け、複数の光子を利用した多段階励起によって可視光を放出する特殊な蛍光体である。このような特殊な蛍光機能は、特にバイオ・メディカル分野において生体内で利用できる蛍光材料として期待される。 $\text{CeO}_2$ は他の希土類酸化物とは異なり、蛍石型の結晶構造を持ち、希土類酸化物 UPC 蛍光体の中でも強い蛍光を示す母体結晶である。 $\text{CeO}_2$ に対して発光中心として  $\text{Er}^{3+}$ 、増感剤として  $\text{Yb}^{3+}$ をドープすることで 980nm の励起光照射により緑色域から赤色域の蛍光を示す。この蛍光色の変化は主にドープされた  $\text{Er}^{3+}$ と  $\text{Yb}^{3+}$ の濃度によって蛍光プロセス中の無放射緩和の確率が変わり、蛍光の際に優位に働く準位が変化するためである。本研究ではこの  $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ に対して異種元素の添加を行うことにより蛍光強度の増強を試みた。この結果 Si、Y、Gd、Ca、Zr を添加した試料において蛍光強度の強化が認められ、特に Si、Gd、Ca は  $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の緑色域の蛍光強度を向上させた。

UPC 蛍光体をバイオ・メディカル分野で利用することを考えると、数百 nm 以下の粒子サイズであることが必要である。 $\text{CeO}_2$  UPC 蛍光体では分散性の高い微粒子とすると、蛍光が著しく低下しバイオ・メディカル分野での利用は困難であることから、同じく蛍石型の結晶構造を有する  $\text{CaF}_2$ に着目した。 $\text{CaF}_2$ は  $\text{Er}^{3+}$ あるいは  $\text{Ho}^{3+}$ を発光中心として、 $\text{Yb}^{3+}$ を増感剤として用いることで高い UPC 蛍光特性を示すことが古くから知られている。そこで、液相プロセスの一種であるソルボサーマル法を用いて  $\text{CaF}_2$  UPC 蛍光体の合成を行った。溶媒に水を用いた場合では分散性の高い微粒子が得られたが、賦活剤の偏析が原因となる蛍光強度の低下が見られた。そこで乳酸を溶媒に用いることにより、賦活剤が均一拡散し、かつ粒子の分散性が高い微粒子高輝度  $\text{CaF}_2$  UPC 蛍光体を得られた。

液相プロセスは原料の均一拡散に優れた手法であり、微量元素のドーピングを行う無機蛍光体の合成法として優れた手法である。無機蛍光体は幅広い分野において応用されている材料であり、その用途に応じて求められる粒子形態が異なる。本研究では液相プロセスを用いることにより、ディスプレイ用等に用いられてきた  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は板状粒子として得られ、塗布性の向上が期待される。同じくディスプレイ用として用いられてきた  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ は充填率の向上が期待されるキュービック形態の粒子として得られた。また、本研究で合成法を確立したホウ素含有希土類アモルファスナノ粒子は BNCT 用薬剤としての応用が期待される。蛍石型 UPC 蛍光体は高い蛍光強度を示し、特に  $\text{CaF}_2$ を母体とすることでバイオ・メディカル分野に応用可能な粒子サイズの高輝度 UPC 蛍光体を得られた。

以上の結果より、液相プロセスを用いることにより実用的な粒子形態を持つ無機蛍光体が合成できた。