

審査結果の要旨

論文題目「液相合成法による希土類ドーブ型酸化物および
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

本論文は、紫外線などの外部エネルギーを受けて発光する蛍光体材料の合成に関する研究成果について述べられたものである。本論文の章構成は全五章からなり、第一章ではセラミックス材料の特徴、セラミックスの合成手法、蛍光体の発光理論といった幅広いトピックスに対して無機合成化学、無機材料科学、光機能物性論などの学術的な観点から広い考察がなされており、無機蛍光体材料の物性制御についての現有の課題が包括的にまとめられ、それを背景として本研究の目的が明確に示されている。本論文では、特に蛍光体の粒子形態に着目し、液相合成法によってその粒子形態を高度に制御することをテーマとして取り上げた。蛍光体は古典的な高温固相反応によって高輝度を示す材料合成が長く行われてきたが、本論文ではそれらと大きく異なる手法を用いることで、蛍光体の特性として輝度以外に粒子の形や大きさなどを制御し、材料としてより利用しやすくすること、および新しい材料用途を開発することを目指しており、極めて独自性の高い研究である。

第二章では均一沈殿法を活用した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の粒子形態制御の成果が述べられている。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体は材料としては非常に古くから知られている物質系であるが、その粒子形態を制御した報告は少なく、球状や棒状粒子の報告があるのみであった。本論文では硝酸イオンを含む状態でヘキサメチレンテトラミンの加水分解反応によって $(\text{Y,Eu})_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ のような組成の結晶性の粒子が形成し、その粒子形態が六角板状となることを見出している。蛍光体は膜状に塗布して利用することが多く、そのため板状粒子にすることで塗布性を改善することができる。この手法で合成した六角板状の $(\text{Y,Eu})_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ を前駆体として、 550°C の焼成によって六角板状の形態を維持したまま $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体粒子の合成に成功している。板状粒子の蛍光体合成は極めて稀な例であり、溶液中での化学反応を制御することでアスペクト比の大きな板状粒子の形成に成功したことは、蛍光体の合成手法に対して輝度以外の重要なパラメータを制御できる新しい手法を提案したことであり、その意義は極めて大きい。

第三章では均一沈殿法を活用した $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 蛍光体の形態制御が述べられている。第二章と同様に蛍光体としては既に知られている化合物であるが、その粒子形態を制御した例は報告されていなかった。これまでの合成では無定形や球形に近い $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 蛍光体が作られていたが、本論文ではマイクロメートルオーダーの立方体型粒子が得られている。これは均一沈殿法によって $(\text{Y,Tb})(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$ の前駆体を合成し、この前駆体が溶液中で立方体型に成長しやすい性質を利用したものである。形状の揃った粒子が得られており、さらに粒度分布が極めて狭く厳密なサイズの制御にも成功している。この前駆体を 800°C で焼成することで立方体型の形状を維持した $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 蛍光体を得られることを報告している。蛍光体の粒子形態制御では塗布性の他に、充填率の向上のために球状粒子が使われることが多

いが、立方体型粒子では球状よりもさらに高い充填率が実現でき、溶液化学プロセスの有用性を示す成果である。また均一沈殿剤を変えることで粒子サイズの縮小にも成功しており、シングルナノオーダーの YBO_3 粒子が得られている。この粒子が放射線ガン治療法の一つであるホウ素中性子捕捉療法（BNCT）のホウ素薬剤として利用できることを動物実験によって実証している。従来のホウ素薬剤に比べてこの手法で合成した YBO_3 ナノ粒子はホウ素濃度が格段に高く、効率的に中性子を捕捉して高い腫瘍増殖抑制効果を示した。この実験は無機ナノ粒子のホウ素中性子捕捉療法への初めての応用であり、均一沈殿法による粒子サイズ制御技術が蛍光体のみならず、医療への応用も期待できる有益な手法であることを広く知らしめた。

第四章では近赤外光の照射によって可視光を発光するアップコンバージョン蛍光体の合成が述べられている。アップコンバージョン蛍光体は励起光となる光が近赤外光のようなエネルギーの低い安全な光であり、そのためバイオ・メディカル分野等への応用が強く期待できる。しかし、高輝度を示すアップコンバージョン蛍光体は少なく、その研究は一部のフッ化物に集中していた。学位申請者は独自の視点から、アップコンバージョン発光を示す材料の探索にあたって、結晶構造からアプローチを行った。種々の材料を調べた結果、酸化物では CeO_2 が、フッ化物では CaF_2 が高輝度を示し、いずれも蛍石型構造をもつことを見出した。さらに、これまでの格子振動を中心とするアップコンバージョン蛍光体の輝度への議論に対し、結晶構造と輝度の関係性を説明する新しい概念を作り出した。そして、 CeO_2 ではケイ素などの異種元素の添加によって輝度が倍増することを見出し、産業上の優位性から申請者が発明者の一人として本学より特許出願がなされた。 CaF_2 では乳酸ソルボサーマル法という新しい合成手法を開拓し、均一で高輝度なアップコンバージョン微粒子の合成に成功するなど、材料合成とそのプロセス開発の両者に貢献する成果を挙げた。

第五章では以上の成果の総括が述べられ、発光材料合成における従来法と比較した液相合成法の優位性がまとめられた。以上の成果は蛍光体材料の新しい合成手法として蛍光体や無機材料合成の分野全体に大きな波及効果をもたらすものであり、さらに粒子形態制御技術によってこれまではなかった新しい応用の可能性を見出すなど、異分野への影響ももたらしたことは極めて大きな意義をもつ。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、申請者 成瀬 則幸 は東海大学博士（理学）の学位を授与されるに値すると判断した。

論文審査委員

主査	博士(工学)	千葉 雅史	開発工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士(理学)	岩岡 道夫	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	工学博士	片山 恵一	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	工学博士	松村 義人	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	理学博士	大場 武	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)