

東海大学大学院平成 25 年度博士論文

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

指導 岩岡 道夫 教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

成瀬 則幸

論文要旨

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 NH_3 および 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 NH_3 と 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 OH^- および 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°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°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°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、 Eu^{3+} や Tb^{3+} がドーピング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。 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。 CeO_2 に対して発光中心として Er^{3+} 、増感剤として Yb^{3+} をドーピングすることで 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ピングされた Er^{3+} と 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。 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 CaF_2 に着目した。 CaF_2 は Er^{3+} あるいは Ho^{3+} を発光中心として、 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 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 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 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。

目次

第1章	序論	8
1.1	セラミックスの歴史	9
1.2	セラミックスの合成法	11
1.2.1	セラミックスの生成過程	11
1.2.2	固相法	13
1.2.3	気相法	13
1.2.3.1	CVD (Chemical Vapor Deposition)法	14
1.2.3.2	CVT (Chemical Vapor Transport)法	14
1.2.3.3	PVD (Physical Vapor Deposition)法	14
1.2.4	液相法	15
1.2.4.1	共沈法	16
1.2.4.2	均一沈殿法	16
1.2.4.3	水熱法	18
1.2.4.4	ゾルゲル法	19
1.2.4.5	錯体ゲル法	20
1.2.4.6	錯体重合法	20
1.3	蛍光体材料	22
1.3.1	蛍光体材料とは	22
1.3.2	蛍光の原理	22
1.3.3	無機蛍光体材料に用いられる発光中心	25
1.3.3.1	3価希土類イオンの発光特性	26
1.3.3.2	Eu ²⁺ の発光特性	28
1.3.3.3	Mn ²⁺ の発光特性	28
1.3.4	特殊な蛍光体材料	28
1.3.4.1	アップコンバージョン(UPC)蛍光体	28
1.3.4.2	量子カッティング	31
1.4	本研究の背景と目的	32
第2章	均一沈殿法による Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ の合成	34
2.1	緒言	35
2.2	使用試薬、機器一覧	36
2.3	HMT 均一沈殿法による Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ の合成	37
2.3.1	Eu(NO ₃) ₃ ストック溶液の調整	37
2.3.2	HMT 均一沈殿反応法を用いた Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ の合成	38
2.3.3	均一沈殿反応時間を変化させた場合の粒子形態の変化	53

2.4	結論	59
第3章	均一沈殿法による $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の合成	60
3.1	緒言	61
3.2	使用試薬、機器一覧	63
3.3	尿素均一沈殿反応法による緑色蛍光体 $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の合成	65
3.3.1	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ストック溶液の調整	65
3.3.2	尿素均一沈殿反応法による $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 合成	66
3.4	HMT 均一沈殿法による $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の合成	80
3.5	RE-B アモルファスナノ粒子のバイオ・メディカル応用	89
3.5.1	RE-B アモルファスナノ粒子の合成	89
3.5.2	RE-B アモルファスナノ粒子の BNCT 特性評価	91
3.6	結論	96
第4章	液相プロセスによる高輝度 UPC 蛍光体の合成	97
4.1	緒言	98
4.2	使用試薬、機器一覧	100
4.3	Ce 系高輝度 UPC 蛍光体の開発	102
4.3.1	各種ストック溶液の調整	102
4.3.2	異種元素添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の合成	104
4.3.2.1	Mo 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	109
4.3.2.2	Si 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	109
4.3.2.3	5 価金属元素添加による電荷補償の影響	111
4.3.2.4	$\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ に対する $\text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ の置換の影響	112
4.4	水熱法およびソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成	124
4.4.1	各種ストック溶液の調整	124
4.4.2	水熱法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成	125
4.4.3	ソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成	132
4.5	結論	147
第5章	総括	148
	研究業績	151
	参考文献	157
	謝辞	161

第1章

序論

1.1 セラミックスの歴史 [1] [2] [3]

セラミックス(ceramics)は古代ギリシア語で陶工を意味するケラメウス(kerameus)の生み出した製品、およびそれらの材料となる天然粘土を指すケラモス(keramos)を語源とし、現在では陶磁器からシリコン半導体、酸化物、ホウ化物、窒化物等、極めて広い範囲で用いられる無機固体材料全般の総称である。

今から約 1 万 4000 年前、いわゆる縄文土器が開発される。縄文土器は主に粘土と砂を原料とし、成形後に熱処理を行うことで作られた人類初のセラミックスである。おそらく当時の人々は、焚き火の後に地面の一部が硬くなることから、粘土を焼き固める事により器が作れることを発見したものと考えられる。土器の開発以前から人類に用いられてきた道具は石器等の自然に存在する材料を研磨等の加工を行っただけのものであること、青銅器の発明が約 5500 年前であることを考えると、セラミックスは人類初の原料を化学的な処理によって得られた製品といえる。時代が進むと、焼成条件の改善により、より薄く、より硬い弥生土器が開発され、さらに窯の開発によって焼成温度がそれ以前の数百℃から 1000℃へと上昇すると強度の向上、釉薬の開発により水漏れの改善がなされた。このような進化を遂げた焼き物は陶器と呼ばれるようになる。10 世紀ほどになると、原料に石英、長石等を加える事でより緻密な構造をとることが発見され、磁器として用いられるようになる。このように、陶磁器は長い時間をかけて各地で開発・生産が続けられ、やがて日本に伝わってきたこれらの技術は有田焼、瀬戸焼等として長く愛用されることとなる。これら伝統的な工芸品である陶磁器は、似たような手法を用いても各地で若干特徴の異なる製品として生産されてきた。これは長石、石英等の天然鉱物を原料として用いたことによって、それら原料の組成比の違いによって最適である原料比、焼成温度等が異なったためであり、職人たちは様々な試行錯誤の結果、素晴らしい陶磁器を世界に生み出してきた。陶磁器は、その見た目の美しさを追求するため、同時に無機顔料の開発が行われており、Mn、Fe、Co、Cu、Sn、Sb 等様々な元素を含む原料を釉薬等に用いてきた。これらの元素は価数により発色が変化し、使用する釉薬、窯内雰囲気によって変化するため、やはり地方の特色が強い製品を生み出す元となった。これら伝統的セラミックス(traditional ceramics)は先達の知恵の結晶であるが故に作製には熟練した職人の経験、知識が必要であった。また、セラミックスは陶磁器のみならず、セメント、煉瓦等の建材、ガラス等として用いられ、これらも起源は紀元前まで遡る事ができる。

やがて、近代に入ると原料の生成技術が向上したことにより、高純度の原料を用いたセラミックスが作製されるようになる。また、1910 年台に X 線回折(X-ray diffraction, XRD)による構造解析の基礎理論が得られたことにより、近代的なセラミックス研究が急速に広まる事になり、同手法は今日においてもセラミックスの構造情報を得るための最も一般的な手法となっている。原料の高純度化、合成手法の進化は従来のセラミックスには見られない新規の特性を持つものが存在することの発見につながる。ファインセラミックスと呼ばれるようになるこれら機能性セラミックスは電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料、

建築材料、超硬材料等として、20 世紀以降急激な用途の広がりを見せることとなり現在に至る。表 1.1 に機能性セラミックスの分類とその用途を示す。大半の用途は情報・通信および環境・エネルギー、バイオ分野に関係している。

表 1.1 機能性セラミックスの分類と用途 [4]

機能	物性	例	主な用途
電磁氣的機能	電子伝導性 (半導性を含む)	ZnO·Bi ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ ·SnO ₂ , La _{1-x} Ca _x CrO ₃	バリスタ, センサー, 各種電極部材
	イオン伝導性	β-Al ₂ O ₃ , Zr _{1-x} Y _x O _{2-x/2}	電池, 化学センサー
	超伝導性	Ba ₂ YCu ₃ O ₇ , Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	磁気シールド材, 超高速演算素子, 超伝導量子干渉デバイス
	絶縁性	Al ₂ O ₃ , AlN, 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	スパークプラグ, 碍子, IC 基盤
	誘電性	BaTiO ₃ , (Zr, Sn)/TiO ₄	コンデンサー, マイクロ波誘電体
	圧電性	PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ , Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃	着火素子, トランス, 圧電フィルター, 超音波振動子, 遅延素子
	焦電性	PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	赤外線センサー
	磁性	Mn _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₁₉	磁気ヘッド, 高周波鉄心, 永久磁石, テープ, 高磁気記憶媒体
光学的機能	透光性	Al ₂ O ₃ , (Pb, La)(Zr, Ti)O ₃ , CaF ₂	光ファイバー, 赤外線透過窓材, 高圧ナトリウムランプ
	光吸収・発光性	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (FCl) ₂ , WO ₃ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Nd	蛍光体, レーザー発振材, 表示素子, 光メモリ
力学的機能	高温強度性	Si ₃ N ₄ , SiC, Si _{6-x} Al _x O _x N _{8-x}	エンジン部材, ガスタービン部材
	耐摩耗性	c-BN, Al ₂ O ₃ , C(ダイヤモンド)	切削・研削用工具, ボールペンのペン先ボール
	高靱性	ZrO ₂	包丁, はさみ, エンジン部材, ドライバ工具
	快削性	Al ₂ TiO ₅	各種基盤, 軸受け基盤, スペースシャトルの窓材
熱的機能	断熱性	SiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	断熱材
	熱伝導性	C(ダイヤモンド), AlN, Al ₂ O ₃ , SiC	IC 基盤
	耐熱衝撃性	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ , Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	耐熱食器, 自動車排ガス浄化用触媒担体, 熱交換器部材
化学的機能	吸着性	C, Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4.5H ₂ O, SiO ₂ , SnO ₂	各種吸着剤, ガスセンサー
	触媒性	TiO ₂ , MoO ₃ ·Bi ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	各種環境浄化触媒, 光触媒, 石油改質剤
	イオン交換性	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4.5H ₂ O, Zr(HPO ₄) ₂ · nH ₂ O	洗浄用ビルダー, 有用金属捕集材
生体関連機能	生体適合性	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂	人工骨, 人工歯根, 人工関節

1.2 セラミックスの合成法

1.2.1 セラミックスの生成過程

セラミックス材料の合成プロセスは大きく固相法、気相法、液相法に分けることができる。図 1.1 はセラミックス生成反応における概念図である。

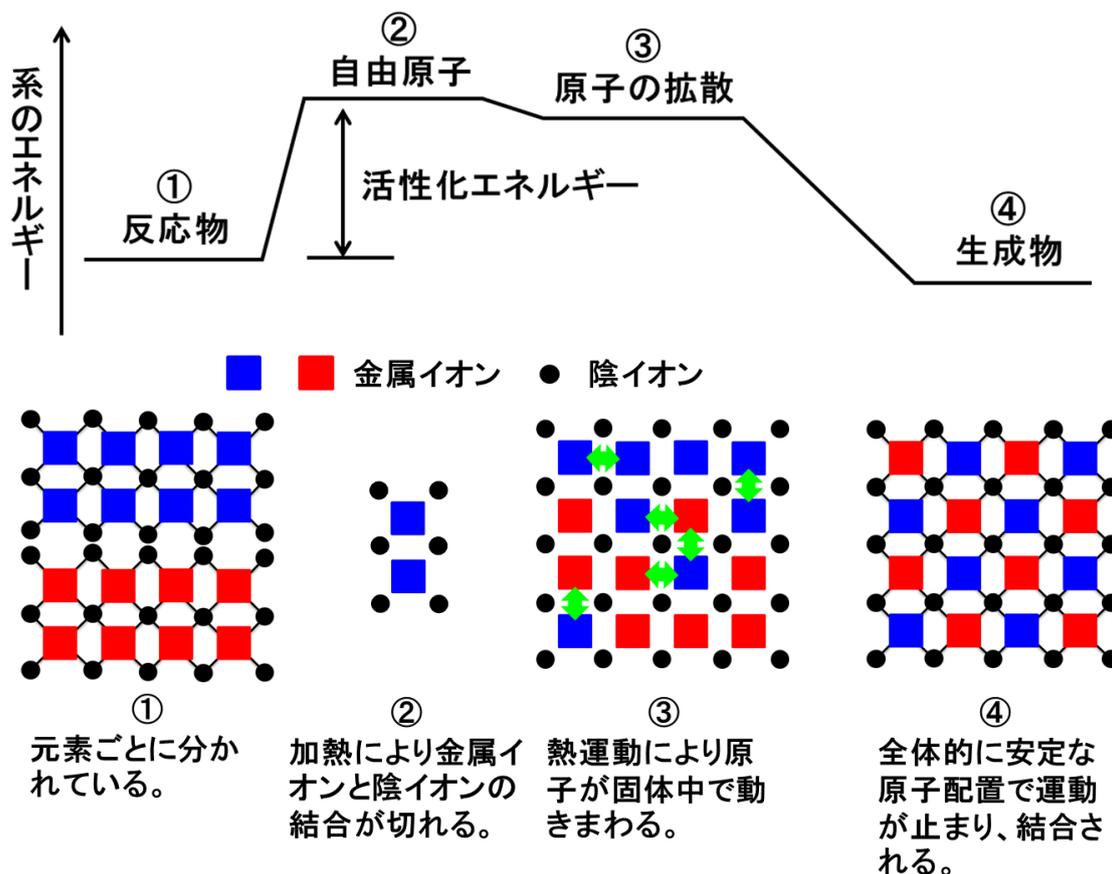


図 1.1 セラミックス生成の概念図

反応前の段階である①では原料物質が元素ごとにわかれている状態にあるが、原料物質を加熱していくことで②のように原料物質の金属イオンと陰イオンの結合が切れ、自由原子が生じる。これら自由原子は熱運動によって固体中で徐々に拡散し、分布を広げていく。この時、拡散の速度は式 1.1 によって表すことができる。

$$D = D_0 \times e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{式 1.1})$$

ここで D は拡散係数、 D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) は拡散定数と呼ばれる振動因子であり、原子が単位時間あたりに単位面積を通過できる距離を表しているため、拡散する粒子の速度と見なすことができる。 E ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) は活性化エネルギー、 $e = 2.718 \dots$ はネピア数、 $R = 8.314$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) は気体定数、 T (K) は絶対温度である。 $e^{-\frac{E}{RT}}$ は E 以上のエネルギーを持つ粒子の割合を表しており、拡散速度は活性化エネルギー以上のエネルギーを持つ原子の移動する量であると見なせる。実際にセラミックスの反応過程を完結させるためには、原料粒子以上の距

離を拡散によって移動しなければならないが、拡散距離は実際に原子の移動した道のりの長さとは異なる。これは原子の移動が実際にはランダムな方向に働くためであり、ある距離に原子が移動するために必要となる時間は式 1.2 に示したように距離の 2 乗に比例する。

$$t = \frac{L^2}{6D} \quad (\text{式 1.2})$$

ここで t はある距離 L を移動するのに必要とする時間、 D は拡散係数であり、配位数 6 のときと仮定している。なお、式 1.2 は隣接するすべてのサイトに拡散することが可能であることを仮定としているため、欠陥は考慮されていない。表 1.2 に金属酸化物の拡散係数を示した [5]。

表 1.2 金属酸化物の温度別拡散係数

元素	化合物	$D_0 (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$E (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	800°C	1000°C	1200°C	1500°C
Al	Al_2O_3	2.8×10^{-03}	477	1.7×10^{-26}	7.5×10^{-23}	3.4×10^{-20}	2.5×10^{-17}
Fe	Fe_2O_3	2.0×10^{-04}	326	2.7×10^{-20}	8.4×10^{-18}	5.5×10^{-16}	5.0×10^{-14}
Co	CoO	5.0×10^{-03}	398	2.1×10^{-22}	2.3×10^{-19}	3.8×10^{-17}	9.4×10^{-15}
Zn	ZnO	1.0×10^{-05}	395	5.9×10^{-25}	6.2×10^{-22}	9.8×10^{-20}	2.3×10^{-17}
Th	ThO_2	5.0×10^{-05}	627	1.5×10^{-35}	9.3×10^{-31}	2.9×10^{-27}	1.7×10^{-23}

セラミックスの生成反応が完結されるためには、原料物質すべてが拡散する必要があり、セラミックス合成において原料物質の粒径は反応完結に必要な時間に対する大きな要素となる。 Fe_2O_3 を原料物質として考えた場合、原料物質の粒径分の原子の移動を考えると、表 1.2 の拡散係数を用いてそれぞれの温度における時間を式 1.2 を用いて計算すると表 1.3 のようになる。

表 1.3 Fe_2O_3 の粒径と温度を変化させた場合の拡散時間

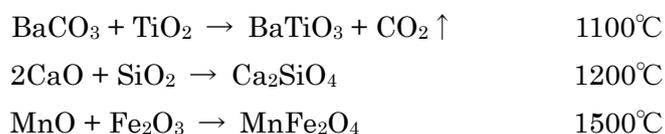
粒径	温度			
	800°C	1000°C	1200°C	1500°C
1nm	6 秒	20m 秒	300 μ 秒	3 μ 秒
100nm	2 時間	3 分	3 秒	30m 秒
1 μ m	71 日	6 時間	6 分	3 秒
100 μ m	1963 年	6 年	34 日	9 時間
1mm	20 万年	634 年	10 年	39 日

実際のセラミックス合成においては拡散だけではなく、結晶化のための距離、より拡散しやすい他の物質との反応であること、反応の進行に伴う原料同士の拡散断面積の変化等、条件が異なってくるが、原料物質の粒径により、拡散に必要な反応温度、時間が大き

く異なることがわかる。固相法、気相法、液相法いずれの合成法においてもセラミックス材料の生成過程は原料物質の結合の切断、熱振動拡散による安定な原子配置への移動という過程をとることは同様であり、このため、ほとんどのセラミックス合成法では高温での熱処理を必要とする。

1.2.2 固相法 [4]

固相内、または固相間で起こる化学反応を固相反応という。固相法は原料となる金属酸化物や炭酸塩を粉碎混合・高温焼成を繰り返す固相反応を利用した手法である。非常に簡易な手法であり、多くのセラミックス材料の合成が可能であること、低コストで工業的に大量生産が容易であるため、世界で最も利用されている優れたセラミックスの合成法である。工業的に利用されている例としては以下のような反応がある。



BaTiO_3 はコンデンサー等に用いられる強誘電体として、 Ca_2SiO_4 はセメントの原料として、 MnFe_2O_4 は磁気ヘッド用のマンガンフェライトとして用いられている。いずれも 1000°C 以上の高温による焼成を行なっているのは前述のように現実的な時間で各成分の拡散、結晶化を行うためである。固体と固体の反応である固相法は原料粉末同士が接触してなければ進まないため、原料粉末を均一に混合することが重要である。また、固体中でのイオン拡散により合成された目的物質は原料粉末の形態に影響された形となることや、高温となることにより焼結され、粗大な粒子に成長しやすく、実際に固相法で粒子形態の制御を行うのは困難である。

1.2.3 気相法 [4]

近年の機能性セラミックスの超高純度化、超微粒子化への要望の高まりから、気相を反応場とした合成法が注目されるようになった。金属化合物を気化・反応させる気相法は高純度化が行い易く、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の高分散性超微粒子も合成可能である。また、酸化物 [6] [7]のみならず、窒化物 [8] [9]や炭化物 [10]のような非酸化物膜や超微粒子の合成も可能である。原料を気化させるには抵抗加熱やレーザー、真空加熱、スパッタリング、イオンビーム、プラズマ加熱等が用いられている。

気相からの結晶析出反応は、気相中で均一核生成・成長させると、高い過飽和状態をつくることによって多数の核を生成し、微粉体として合成が可能である。一方、基板上に不均一核生成・成長させることができ、反応系、析出条件の制御によって薄膜、ウィスカー、結晶粒粉体等の形態で合成できる。気相反応系の生成反応の平衡定数が小さい反応系では気相中での均一核生成は起こりにくいが、基板上での不均一核生成は起こる。

1.2.3.1 CVD (Chemical Vapor Deposition)法

常温で安定な気体を原料とし、凝縮部で気相による化学反応を行わせることによって、固相を析出させる方法であり、凝縮の際に化学反応を伴うため、化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition)あるいは気相反応法と呼ばれる。

反応例 A 単一化合物気体の分解反応による固相の析出



反応例 B 2種類以上の化合物気体間の反応による固相の析出



一般に CVD 法は 2 種類以上の化合物気体間の反応による固相の析出を指す場合が多い。CVD 反応の進行のためには分子の活性化のため、一般的には反応ガスを加熱し、反応を起こす。このような方法を熱 CVD 法と呼び、より高温を必要とする場合や、反応をより精密に制御する場合はプラズマやレーザー光等と組み合わせたプラズマ CVD 法やレーザー CVD 法が用いられる。また、後述の PVD 装置に反応性の気体を導入することで、CVD を行うこともある。反応温度、反応気体の流速、エネルギーの与え方等により析出する固相の形態は薄膜、ウィスカー、結晶粒粉体、単結晶等を取りうることが知られている。

1.2.3.2 CVT (Chemical Vapor Transport)法

固体物質を出発原料とし、輸送剤と呼ばれる気体と化学反応させることで原料を気化させ、次に別の場所に移動した後に逆反応によって固化析出させる方法である。

反応例 Fe_2O_3 の CVT



上記の反応は温度勾配のついた封管内の高温部でおこる反応であり、この反応によって生成した $\text{FeCl}_3(\text{g})$ は低温部分に輸送され、逆反応が進行し Fe_2O_3 の結晶が析出する。CVT 法は単結晶、微粉末、薄膜の合成、物質の生成等において多く利用されている。

1.2.3.3 PVD (Physical Vapor Deposition)法

固体物質を出発原料とし、熱あるいはプラズマ等、物理的な方法で気化させ、生じた気相から凝縮行程によって固相を析出させる方法であり、一般に化学反応を含まない。PVD 法はさらに蒸発・凝縮法、イオンテンプレート法、スパッタ法、プラズマフレーム法等に大別できる。熱を利用した蒸発・凝縮法は固体原料を減圧下あるいは不活性ガス下で加熱することで蒸発させ、低温部で析出させる方法である。イオンテンプレート法は Ar 等のイオン化しやすいガス中で中真空とし、ヒーターや電子線等によって加熱・気

化させ、同時に基板と固体試料間に高電圧をかけることでグロー放電を起こし、蒸発成分をイオン化、基板の上に析出させる方法である。スパッタ法ではイオンテンプレートイング法の固体試料の気化が、グロー放電によって生じる陽イオンの衝突によって行われる。また、 O_2 や N_2 等の反応性ガス中でスパッタリングを行うことで、酸化物や窒化物を合成する化学スパッタリング法と呼ばれる手法もある。プラズマフレーム法は常圧の Ar、He、 N_2 等のガスをアーク放電させ、発生する熱エネルギーによって最高 10000°C 近い高温プラズマ炎の中に原料粉体を導入することで気化プラズマ化させ、冷却して粉体の合成や基板に吹き付けることで膜とする方法である。

1.2.4 液相法

液相法は原料を一度溶液としてから目的のセラミックスを合成する手法であり、そのためのプロセスは数多く存在する。液相法全般の特徴として、原料(塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫化物等)を一度溶解させるため、元は数十 μm ほどの大きさの原料をイオンレベル、すなわち $< 2\text{\AA}$ ($\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)とすることができる。固相中でのイオン拡散と比較すると、溶液はもともと流動性を持つことから、拡散スピードが極めて大きく、溶液中でイオン状態となった原料は迅速に均一な濃度となる。そのような極めて均一性の高い状態からセラミックス材料の前駆体あるいはセラミックス材料を直接結晶核生成・結晶成長を起こすため、目的物生成のために必要となる拡散距離を極端に減らすことが可能となり、拡散に必要となるエネルギーを抑制できることから、セラミックス材料の低温合成が可能となる。また、液相中での結晶析出反応は条件により溶解再析出を繰り返させることが可能となることから、高純度セラミックスの合成が可能となる。さらに液相中から直接結晶を析出させる場合、析出と同時に結晶表面を修飾することにより、超微粒子の作製、特定の結晶面のみを成長させるといった、高度な結晶成長の制御を行うことが可能である。

実際の液相法は大別して沈殿法と溶媒蒸発法がある。沈殿法は原料金属イオンを沈殿剤を加える等の化学的な変化をもたらす事によって液相内における過飽和状態を作り出すことでセラミックス前駆体あるいはセラミックス材料を析出させる方法であり、水溶液中での反応ではリン酸塩、シュウ酸塩等の難溶性の化合物を析出させることが多い。また、これら析出したものを前駆体として熱分解等の化学反応や相変化を利用してセラミックス材料を合成することも多々ある。一方、溶媒蒸発法は原料の溶けた溶媒を蒸発させることにより過飽和状態とすることによってセラミックス前駆体あるいはセラミックス材料を析出させる方法であり、溶媒蒸発過程における金属原料の均一性を如何に保つかが重要となる。実際に液相法に用いられる液相は溶媒として水はもちろんのこと有機溶媒、熔融体等様々な条件があり、手法も多岐にわたる。本論文で実際に用いた合成手法は液相法の内のごく一部であるが、それを含めて液相法の一部を以下に紹介する。

1.2.4.1 共沈法

溶媒中の金属イオン、あるいは錯体に対して沈殿剤の反応、加水分解、酸化還元といった化学反応によって難溶性の物質を生成させる手法を沈殿法という。近年のセラミックス研究において、複数種の金属イオンを含んだ複合酸化物の高純度、微粒子化の研究が数多くなされている。共沈法は複数種金属塩を含む溶液に対して沈殿剤を加え、各成分を液相中でのイオンレベルでの混合下で沈殿を発生させる手法である。沈殿は水酸化物 [11]やシュウ酸塩 [12]、リン酸塩 [13]等の溶媒、特に水溶液中での反応が多いため水に対する溶解度の低い生成物が得られる。酸化物を得たい場合等には更に熱分解を行うことで、微粒子、高純度の目的物を得る [11]。

1.2.4.2 均一沈殿法

共沈法と均一沈殿法の概念図を図 1.2 に示した。共沈法は反応溶液の外部から沈殿剤を導入するため、沈殿剤が導入された箇所は一時的に極めて高い沈殿剤濃度の部分が溶液中に発生する。液相内での沈殿析出は生成物の溶解度に大きく左右されることはこれまでも述べている。実際に水溶液中で次のように溶解する塩



の平衡定数は式 1.3 で表される。

$$K = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]} \quad (\text{式 1.3})$$

この式から明らかなように、沈殿の析出には原料金属イオン濃度、沈殿剤濃度は極めて重要なファクターであり、沈殿剤を入れた直後に生成する沈殿剤濃度が濃い空間で生成された沈殿と反応溶液中で沈殿剤が拡散して生成した沈殿では生成条件が若干異なっている。均一沈殿法は金属イオンを含む反応溶液に均一沈殿剤と呼ばれる、加えた直後では沈殿剤として働かない物質を加え、化学反応によって反応溶液内部で沈殿剤を生成させ、その沈殿剤と金属イオンを反応させる合成手法である。

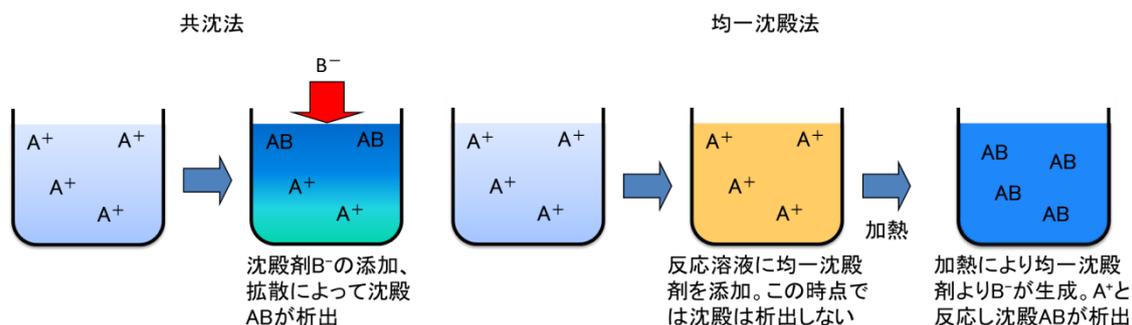
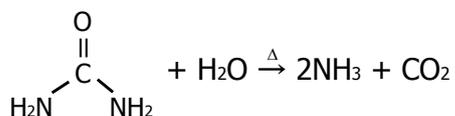


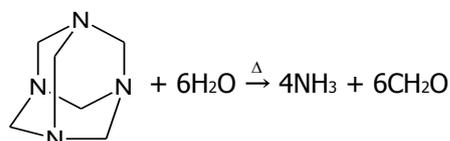
図 1.2 共沈法と均一沈殿法の概念図

反応溶液内で沈殿剤を生成させるため、溶液内の濃度勾配を著しく小さくすることが可能であり、沈殿が析出する際にもほぼすべての析出する粒子を同条件からの析出とすることができるため粒子形態制御には非常に有効である [14]。代表的な均一沈殿剤である尿素及びヘキサメチレンテトラミン(HMT)の加水分解反応式を以下に示す。尿素の場合は加水分解反応によって生成する NH_3 による水溶液の pH 変化あるいは CO_2 が CO_3^{2-} となり沈殿剤として働き、HMT の場合も同様に NH_3 が沈殿剤として作用する。

尿素の加水分解反応



HMT の加水分解反応



また、適当な添加剤を加えることで、特殊な塩の合成も可能である。均一沈殿反応に用いることのできる沈殿剤と合成可能な塩を表 1.4 に示した。

表 1.4 均一沈殿剤と均一沈殿反応によって得られる塩

金属塩	均一沈殿剤と添加剤
硫化物	チオアセトアミド
フッ化物	尿素+ HBF_4
硫酸塩	スルファミン酸
リン酸塩	尿素+リン酸
モリブデン酸塩	尿素+モリブデン酸塩
シュウ酸塩	尿素+シュウ酸塩
フタル酸塩	テトラクロロフタル酸
安息香酸塩	尿素+安息香酸

1.2.4.3 水熱法

水は地球上では最もありふれた常温常圧下で液体として存在する物質であり、中性、各種金属塩を溶解可能な極性溶媒である。水は一般に 100°C で水蒸気圧が大気圧に達するため、開放系では蒸発し、仮に低圧条件下であればより低温で、高圧条件下ではより高温で沸騰する。図 1.3 に飽和水蒸気圧曲線を示す。実際に自然界に於いては、山頂等では水の沸騰は 100°C より低温で起こり、海中では海底火山等の付近の高温条件下で水は 100°C 以上の高温、高圧の溶媒として存在している。100°C 以上の高温で大気圧である 0.1MPa 以上の条件下で液体として存在している水は熱水と呼ばれる。熱水は常温・常圧の水と比較して粘性、表面張力、誘電率が減少し、常温・常圧下の水では溶解しない物質でも溶解させることが可能となる。

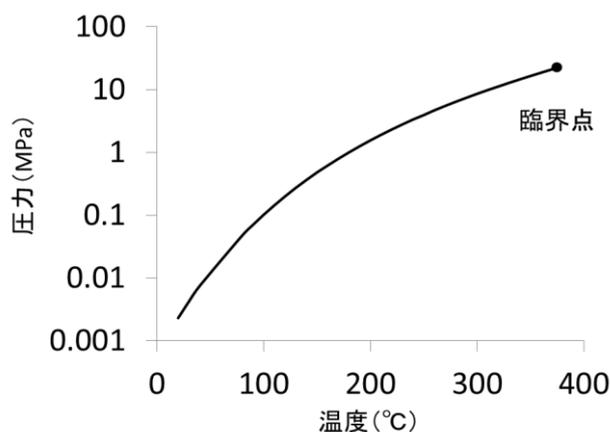


図 1.3 飽和水蒸気圧曲線

水熱法はこのような熱水を図 1.4 に示したオートクレーブ中に作り出し、化学反応に利用して結晶を析出させる手法である。通常水に溶けない物質を溶かすことが可能な熱水中では、多くの難溶性無機化合物が溶解、再析出を繰り返すようになることから、熱水中での無機化合物の生成反応では Fe_2O_3 [15]、 MnFe_2O_4 [16]、 TiO_2 [17]、 ZrO_2 [18]、 $\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ [19]、 $\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$ [20]等の微粒子酸化物、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ [21]といった酸化物前駆体となる水酸化物、 LaPO_4 [22]、 YPO_4 [23]等のリン酸塩等の様々な物質の合成報告例がある。本手法の特徴として、反応溶媒中から通常の水溶液の反応では合成が困難な金属酸化物が得られることがある。さらに、熱水という特別な条件下では同一の化学組成を持ちながら通常の焼成では合成が困難である準安定相が得られる場合もある。また、溶解再析出が起こりやすい環境であるため反応時間や温度等の条件によりシングルナノオーダーの超微粒子から数十マイクロメートルまで成長した単結晶の合成や、キャッピング剤により通常出現しづらい結晶面を多く持つ結晶の合成等が報告されている。水以外の溶媒を加圧下で沸点以上の温度で用いる場合をソルボサーマル法といい、水熱法同様に様々な物質の微粒子合成の報

告がなされている。



図 1.4 オートクレーブ

1.2.4.4 ゾルゲル法 [24] [25] [26]

コロイド粒子(直径 1~100nm)が分散・懸濁している溶液をゾルという。このゾルの溶媒を蒸発させていく過程で濃縮・重合反応等によって、溶質粒子間において架橋構造となり、網目構造中に溶媒を保持したまま流動性を失った状態をゲルと呼ぶ。ゲルから溶媒を蒸発させ、収縮生成する多孔体をキセロゲルといい、これを加熱することで結晶化・焼結させ、目的物を得る。ゲル化させるためにはゾルからの溶媒除去、コロイド粒子間の結合を促進させるゲル化促進剤添加、加熱等によるコロイド粒子間の反応促進等が行われる。ゾルゲル法によく用いられる原料を表 1.5 に示した。一般にはゾル形成の加水分解反応を行いやすく、メタロキサン結合によるポリマーを生じやすい無機金属塩、有機金属錯体、金属アルコキシド等が用いられる。また、反応溶媒の pH や、溶質の濃度等により、生成物の OH 基や OR 基の割合を変化させることによってゲル構造を制御することが可能であり、ファイバー、フィルム、バルク等生成物の形態をコントロールすることが可能である。

表 1.5 ゾルゲル法の出発原料の種類

原料系	物質例
無機金属塩	硝酸塩 $M(NO_3)_n$
	塩化物 MCl_n
	オキシ塩化物 $MOCl_{n-2}$
	酢酸塩 $M(CH_3COO)_n$
	シュウ酸塩 $M(C_2O_4)_{n/2}$
有機金属塩	アルコキシド $M(OR)_n$
	アセチルアセトナート $M(C_5H_7O_2)_n$

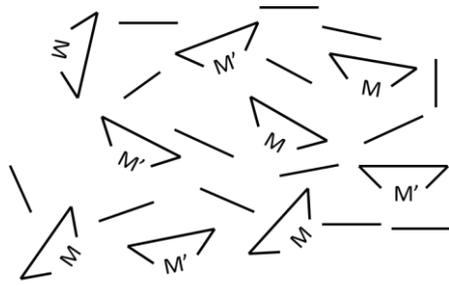
1.2.4.5 錯体ゲル法 [27]

単~複数の金属塩の溶けた溶液にクエン酸等のポリカルボン酸を加えることで、加熱処理による脱水縮合により架橋構造を構築できる有機金属錯体を作ることが可能となる。この時、金属イオンは高分子内に固定された状態となり、均一性の高いゲルが得られる。こうして得られた高粘度のゲル中では金属イオンの移動速度は遅いため、金属錯体の熱分解を行うことによって金属イオンの偏析が抑えられた無機前駆体を作り出すことができ、固相法等と比較して低温焼成で目的物を合成することが可能となる。

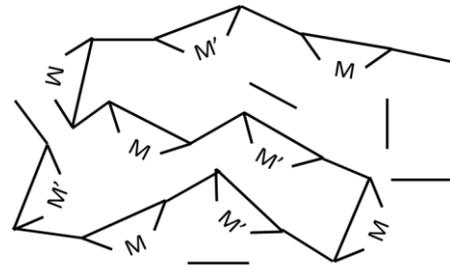
1.2.4.6 錯体重合法

エチレングリコールやプロピレングリコール等を溶媒として硝酸塩等の金属原料とクエン酸等のポリカルボン酸を溶解させ、金属錯体を作り、加熱処理を行うことで金属錯体ーグリコール間に於ける脱水縮合反応によって金属錯体を均一に含むポリマーを作り出す事ができる。図 1.5 に錯体重合法の概念図を示す。金属錯体はエステル結合によってポリマー中に固定されるため、金属イオンは溶媒中での分散状態をほぼ維持した状態で移動できなくなるため、ポリマーを熱分解して金属酸化物を得る際に金属イオンの偏析を防ぐことができ、低温合成が行い易く、高純度サンプルを得やすい [28]。また、グリコールを溶媒として用いた場合、ポリマーはポリエステルとして形成されるが、オルトホウ酸(H_3BO_3)は水溶液下では $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ となることが知られており、さらにグリコール共存下でホウ酸エステルが形成されることが知られている [29]。グリコールのみを溶媒とした場合においても同様にホウ酸エステルを作り、後の熱分解過程において揮発してしまい、ホウ素を含んだ組成の制御が難しいとされてきたが、溶媒としてエチレンジアミンを用いることによって、ポリアミド錯体を用いたポリアミド錯体重合法によるホウ酸塩の合成が報告されている [30]。

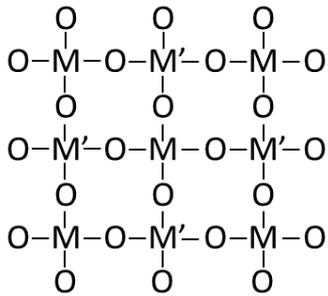
前述の錯体ゲル法と、錯体重合法は原料金属塩を予めストック溶液等の形で用いる事により、容易に組成比の異なる数種類の目的物質の並列合成を行うことが可能となり、少量のサンプルであれば合成は試験管レベルの操作で行うことが可能な合成手法である。図 1.6 に錯体重合法を用いた並列合成の概念図を示す。



① 金属錯体-グリコール溶液



② ポリマーの形成(脱水縮合反応)



③ ポリマーが熱分解され金属酸化物が合成される

図 1.5 錯体重合法の概念図

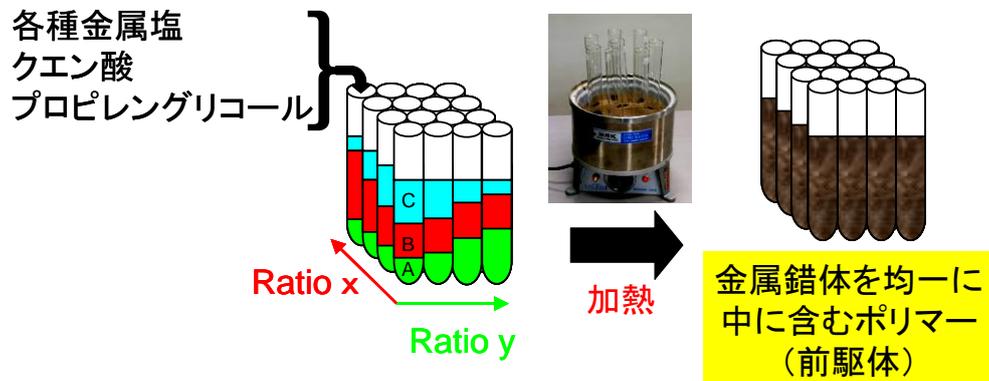


図 1.6 錯体重合法を用いた並列合成の概念図

1.3 蛍光体材料

1.3.1 蛍光体材料とは

一般に蛍光体材料とは電子線や紫外線等の高いエネルギーを可視光に変換する一種の波長変換材料である。蛍光体材料の用途は蛍光灯やLED等の照明器具、ディスプレイ、古くはブラウン管型カラーディスプレイに、近年ではプラズマディスプレイ(PDP)やカラー液晶ディスプレイのバックライト、さらには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等、先進技術への応用が盛んに研究されている。また、蓄光蛍光体あるいは長残光蛍光体と呼ばれる「エネルギーを貯めこむ」ことができる特殊な蛍光体材料は、励起光が閉ざされた後も数時間に渡り発光する物質であり、時計の文字盤、避難誘導標識等、外部光が閉ざされた状態で我々に情報を与える有効なツールとして用いられている。台湾商務印書館に所蔵されている「湘山野録」の巻下 23 に宋の二代皇帝 太宗が所蔵している、昼間は描かれていない牛が夜になると現れる絵の話が記載されている。この絵は励起光の照射を止めてからしばらくしても発光している長残光蛍光体と呼ばれる特殊な蛍光体材料を用いて描かれていると考えられ、倭人つまり日本人の先祖達が海の貝を原料として特殊な絵の具を作り、描いたものであると説明されている。この書物自体が1000年以上昔の書物であることから、当時の人々は残光という蛍光の一現象を芸術に取り入れていたことが分かる。また、現代の蛍光体の開発は日本を始め中国、韓国にて世界的にも数多くの研究が積極的になされており、近年では白色LEDの研究では日本は世界をリードしてきた。

また、蛍光体材料は無機材料だけではなく有機材料でも存在し、例えば蛍光色を発する有機顔料や洗剤に含まれる蛍光染料がある。他には有機EL等に用いられている蛍光体はその名のおり有機物がElectro Luminescenceを示す材料であり、ディスプレイのバックライト等に用いられている。

1.3.2 蛍光の原理 [31] [32]

蛍光体材料は励起光(電子線等を励起源とする場合もあるが、説明の都合上励起光とする。)を受けて可視光を放出する材料であることは先に述べたが、一般に蛍光は励起光に対してより長波長側の発光、すなわち低エネルギー側への波長変換を行っている。このように吸収と発光の波長が異なることをストークスシフト(Stokes shift)といい、蛍石等による紫外線を可視光に変換できることを記した、George Gabriel Stokesの研究成果に由来する。ストークスシフトは物質に吸収された光のエネルギーが蛍光、格子振動等の熱エネルギーに使われていることを述べている、エネルギー保存則の帰結ともいえる。孤立した発光イオン(陽イオン)が結晶中にある場合について、ミクロに考えてみる。光の吸収から発光への過程は時間経過とともに次のように進む。図 1.7 には発光中心である陽イオンと陰イオンの結合距離の変化を模式的に示している。

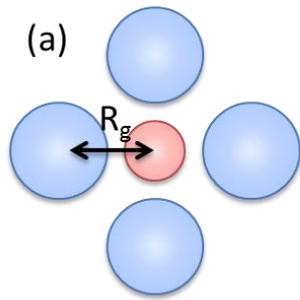
(a) 発光イオン固有の吸収帯に相当する波長の光を照射すると、発光イオンの基底状

態にある電子が励起する。

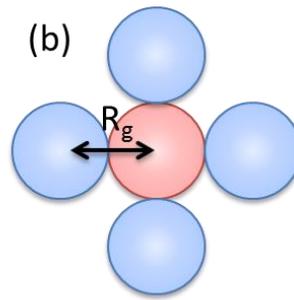
- (b) 励起状態の電子は過剰なエネルギーを持つため、基底状態と比較して原子核から遠い軌道に存在する。そのため、発光イオンと結合している陰イオンに近づき、陰イオンの外殻電子との反発が強まる。
- (c) 発光イオンとの反発の強まりから、陰イオンは発光中心である陽イオンから遠ざかろうとする。しかし陰イオンはさらに別の陽イオンに囲まれているため、ある一定の距離で平衡となる。この際、陽イオンと陰イオンの距離は光の吸収が生じた瞬間(図 1.7(b))よりは長くなる。電子と比較して陰イオンははるかに重いので、電子が光を吸収して励起状態に遷移する時間と比較するとゆっくりと(10^{-15} sec 程度)新しい平衡距離まで移動する。
- (d) 励起状態にある発光イオンの電子が蛍光を生じて基底状態に戻る。この時発光イオンと陰イオンの距離は長いままであるが、陰イオンもゆっくりと最初の位置に戻り(a)に戻る。

これによって発光による過程が終了するが、この過程において陰イオンの移動が2回おこる。電子と比較してはるかに重い陰イオンが移動するため、運動エネルギーが消費されることから蛍光に回されるエネルギーは低くならざるを得ない。このためストークスシフトが発生する。

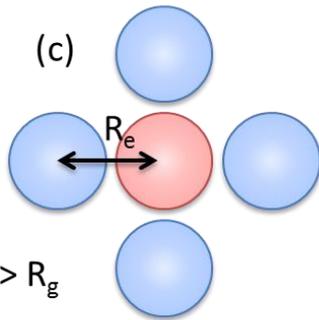
発光過程の全エネルギー変化を単位座標モデルとして図 1.8 に示した。縦軸は光の吸収、放出を行う陽イオン電子の全エネルギー(運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和)を、横軸は配位座標(基底状態における平衡状態の化学結合長からのずれ)を示している。(a)~(d)は前述の発光過程において使用した(a)~(d)に対応している。基底状態と励起状態の平衡位置の差は Franck-Condon offset と呼ばれ、この差が大きいほどストークスシフトは大きくなり、励起状態の電子雲が広がる余地のある配位構造であると、差が大きくなる。



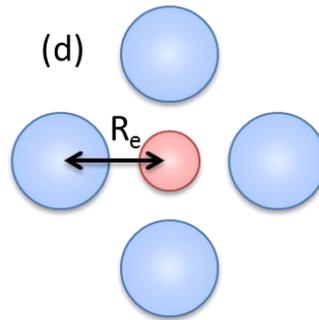
(a) 光を吸収する前の基底状態。
 R_g : 基底状態における陽イオンと陰イオンの原子核の中心距離



(b) 光を吸収した陽イオンの電子が励起した状態。陽イオン最外殻軌道に電子が入るため空間的に広がる。



(c) $R_e > R_g$
 励起状態の陰イオンが陽イオンから離れ、新たなイオン間距離 R_e となる。



(d) 光を放出して陽イオンの電子が基底状態に戻る。このとき陰イオンはまだ移動せずイオン間距離は R_e のままであり、この後陰イオンが最初の位置に戻り(a)に戻る。



図 1.7 発光する陽イオンが光を吸収してから発光するまでの過程を示す模式図

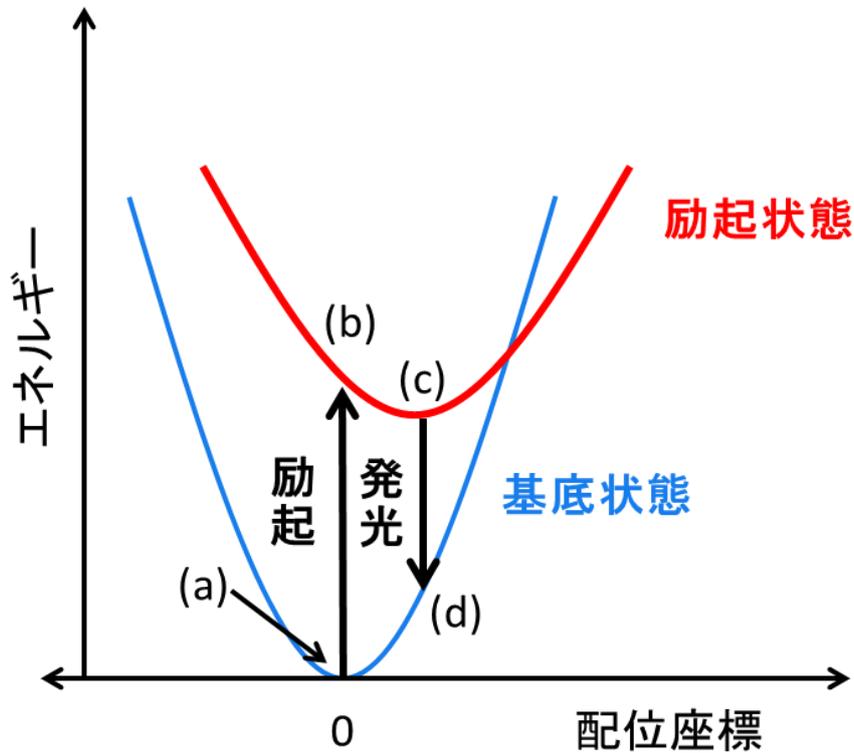


図 1.8 発光イオンである陽イオンが光を吸収してから発光するまでの配位座標モデルの模式図

1.3.3 無機蛍光体材料に用いられる発光中心

無機蛍光体材料の発光は、ミクロな視点で見ると結晶のどの部分からも同様に発光しているのではなく、特定の格子欠陥あるいは不純物イオンが発光中心として作用している。これら発光中心に存在する電子が外部から加えられたエネルギーによって励起され、元の基底状態に戻る際に蛍光を生じるが、この発光のための遷移は一つのイオンあるいは錯イオンの内部で生じる場合と、やや広がった空間内で生じるものに分類できる。このような分類に基づき、表 1.6 にはイオン内の遷移による発光例を、表 1.7 には一つのイオン内に局在しない遷移による発光を行う蛍光体の例を示した。電子軌道につけた上付きの数字および記号 n , $n-1$ はそれぞれの軌道にある電子の個数を表す。また、発光減衰定数は発光イオン濃度、母体の種類、競合する無放射遷移等により変化し、定義により発光ピーク強度の $1/e$ に減衰する時間の場合と $1/10$ に減衰する時間を示す場合とがあり、ここに示された値は概数値である。表 1.6 に示したように、イオン内遷移による発光は様々な種類のイオンが発光中心となる。中でも実用面においては蛍光の強度、発色性等において Eu^{3+} (赤)や Tb^{3+} (緑)等の希土類や Mn^{2+} 等が多く用いられている。また、近年注目を集めている新規照明器具である白色 LED は図 1.9 に示したように、青色 LED の青色光とその青色光によって励起する黄色蛍光体を用いて擬似白色光を作り出している。このような青色励起可能な

発光中心としては Ce^{3+} や Eu^{2+} 等がよく用いられる。

表 1.6 イオン内遷移による発光の例

発光遷移のタイプ	発光イオンの例	室温での発光減衰定数の概数値
$s^1p^1 \rightarrow s^2$	Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}	$10^{-1} \sim 100\mu\text{sec}$
$3d^n \rightarrow 3d^n$	Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}	$10^{-1} \sim 100\text{msec}$
$4f^n \rightarrow 4f^n$	Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}	$10^{-2} \sim 1\text{msec}$
$4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$	Ce^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}	$10^{-3} \sim 10\mu\text{sec}$
電荷移動状態 $\rightarrow 4f^n$	Yb^{3+}	1nsec
錯イオン内電子遷移	VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}	$10^{-1} \sim 1\text{msec}$

表 1.7 一つのイオン内に局在しない遷移による発光の例

発光遷移のタイプ	蛍光体の例	室温での発光減衰定数の概数値
励起子の再結合	$CsI:Na^+$	$10^{-1}\mu\text{sec}$
格子欠陥に捕らえられた電子の遷移	$ZnO:Zn$	$1 \sim 10\mu\text{sec}$
ドナー・アクセプター対	$ZnS:Ag,Cl$, $ZnS:Cu,Al$	$10^{-2} \sim 1\text{msec}$

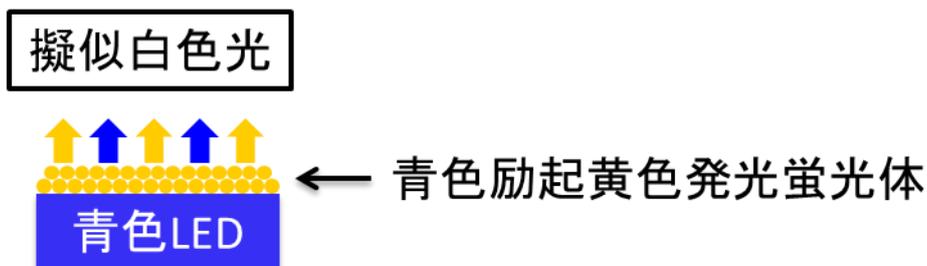


図 1.9 白色 LED の原理

1.3.3.1 3価希土類イオンの発光特性 [32]

希土類元素(レアアース)とは原子番号 21 番のスカンジウム(Sc)、原子番号 39 番のイットリウム(Y)および 57 番~71 番までのランタノイドに分類される、合計 17 元素の総称である。希土類は蛍光体材料、Nd-Fe-B 系や Sm-Co-B 系の希土類磁石、電子材料に用いられ、様々な産業分野において利用されている元素であり、日本の自動車、電気製品等の優れた製品を生み出すために多くの貢献を果たしている。しかしながら、近年希土類の値段は高騰しつつあり、この理由は以下の理由にあげられる。

1. 希土類元素の産出量の 97%は中国によるものである
2. 特に中重希土類(ランタノイド後半の希土類)は中国南部のイオン吸着鉱から生産している。
3. 天然資源であるため希土類鉱床には地域によって希土類の含有量が異なる。
4. ほとんどの希土類鉱床では放射性元素であるトリウム(Th)、ウラン(U)が含まれている。希土類元素を含む鉱床自体は世界規模で見れば約 800 鉱床あると米国地質調査所(USGS)データベースに示されているが、多くは軽希土類(La、Ce、Pr、Nd)を多く含む鉱床である。1980 年代以降、中国において低価格の希土類輸出が始まると、他国の鉱床は競争力を失い、実質中国の独占販売資源となり、2008 年には 97%の生産が中国で行われている。しかし中国の経済・産業規模の発展とともに輸出が制限され始めたこと、環境汚染の防止強化による生産管理が強化されつつあること、日中外交の悪化による輸出規制の強化等により近年の価格高騰の原因となっている。一方、価格が徐々に高騰し始めたところから日本においても省希土類化への研究が開始されており、近年それらの成果が徐々にではあるが現れ始めている [33]。

蛍光体材料においても希土類元素は発光中心として極めて重要性の高い元素であり、特に 4f 電子を持たない Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} および 4f 電子が 14 個あり閉殻構造となっている Lu^{3+} 、放射性物質である Pm^{3+} を除く 3 価希土類元素は強い発光特性を示すことが知られている。特に $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ と $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ はそれぞれ 1 個の電子を外から引き付けるか、放出して安定な 4f 状態に近づこうとする傾向があり、 Eu^{3+} は配位している陰イオンの p 電子が Eu^{3+} の殻の 4f 軌道に励起される電荷移動遷移が、 Tb^{3+} の場合は 4f 電子のうち一つを 5d 軌道に遷移する 4f-5d 遷移が比較的低エネルギーに位置する。 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ は Eu^{3+} と同様に 1 個の電子を外から引き付けて安定な $4f^{14}$ に近づこうとする傾向があり、電荷移動遷移が比較的低エネルギーに、 $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$ は Tb^{3+} と同様に電子を 2 個放出して $4f^0$ に近づこうとする傾向があるため、5d 準位が低エネルギーにある。

これらの励起状態は 4f 電子の励起状態よりもさらに高いエネルギーに位置するため、多くの場合は直接発光を生じない。しかし、基底状態からこれらの励起状態への遷移が許容遷移であるため、励起の際のエネルギーの吸収として有効であり、 Pr^{3+} と Eu^{3+} は赤色、 Tb^{3+} は緑色の蛍光体によく用いられる。また、 Yb^{3+} は 4f 軌道に正孔が一個存在すると考えられ、4f 準位が 2 個のみ存在する。この 2 つの準位間の発光は赤外域(約 1000nm)に存在する。

$\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ は 4f 軌道と 5d 軌道間の遷移が f 軌道内での遷移よりも低エネルギーで起こりうる。5d 準位は外殻軌道であるため、結晶場の影響を受けやすく、結晶場分裂が大きいほど発光は長波長側にシフトする。ハロゲン化物や酸化物中では、ほとんどの場合 Ce^{3+} は紫外～緑色で発光を示すが、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)を母体結晶とした場合は黄色の発光を示すことが知られている。 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ は青色発光ダイオードのピーク波長である 460nm 付近で励起し、強い黄色発光を示すことから、白色発光ダイオード用蛍光体として用いられている [32]。

1.3.3.2 Eu^{2+} の発光特性

$\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ は7個の4f軌道に一つずつスピンの方向を揃えた状態に入った場合(${}^7\text{F}_0$)が基底状態である。この中の一つの電子がスピンの方向を変えて別の4f軌道に移動することで4f電子配置間における励起状態となるが、安定な $4f^7$ の電子配置から $4f\text{-}4f$ 遷移を起こすには、最小エネルギーの遷移でも高いエネルギーを必要とする。一方、5d準位は結晶場の影響を受けて分裂し、ほとんどの母体結晶中で4f電子の第一励起状態よりも低エネルギーに5d準位が位置し、吸収、発光が共に $4f\text{-}5d$ 遷移によって起こる。 Eu^{2+} は許容遷移である $4f\text{-}5d$ 遷移によって、高効率の蛍光体材料を作ることができる。さらに、母体結晶による結晶場分裂の影響により発光色が大きく変わるため $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体 [34]や $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体 [35]、 $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体 [36]等が存在する。また、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は青色光による励起が可能な緑色蛍光体であり、 Dy^{3+} を共ドープすることで適当なトラップ準位が形成され、太陽光や蛍光灯等によって励起可能な長時間の残光を示す長残光蛍光体として有名である。

1.3.3.3 Mn^{2+} の発光特性

古くから数多くの Mn^{2+} を発光中心とする蛍光体が報告されており、現在もなお重要な蛍光体が存在する。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ は Sb^{3+} が青色発光(480nm)を、 Mn^{2+} が橙色(580nm)の発光を示し、全体で白色光を作り出している。また、 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ は緑色蛍光体(525nm)として、プラズマディスプレイパネル用に用いられている。また、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ では Eu^{2+} が405nmの光を吸収し、エネルギー伝達によって Mn^{2+} による赤色発光(620nm)を示すことも報告されている [37]。

Mn^{2+} による発光は上記の様に母体結晶によって波長が大きく変化する。これは母体結晶の結晶場による影響に由来する。 Mn^{2+} は5個の3d電子が存在し、自由イオンの基底状態ではこれらが5個の3d軌道に一つずつスピンの方向を揃えて入っている状態が最も安定となる。この状態は5個の電子が存在確率として全体に等方的(球型)に分布した状態となり、結晶中で配位したアニオンの幾何学的配置によってエネルギー準位が分裂することはない。一方自由イオンの励起状態では3d軌道の電子がスピンの方向を逆転して他の軌道に移り、すでにその軌道にいる電子とペアを作る。この状態の電子分布は等方的では無いため結晶場分裂を起こすことが知られている。

1.3.4 特殊な蛍光体材料

1.3.4.1 アップコンバージョン(UPC)蛍光体 [31]

これまで述べてきた蛍光体材料およびその現象は1光子の励起光によって励起し、励起した電子が格子振動等の緩和の後に可視光を放出するダウンコンバージョン(DWC)発光現象である。通常蛍光体はこのような発光過程を取ることから励起光よりも低いエネルギーの光しか放出できないことは1.3.2で述べたとおりである。しかしながら、 YbPO_4 に約

1000nm 程度の光を照射した場合に、約 500nm の蛍光を生じる現象が報告された [38]。2 光子の吸収により 1 光子を発生させる現象であり、**cooperative luminescence** という名称を持つ。**Er³⁺**や**Tm³⁺**等希土類イオンの 4f 準位には長い平均寿命 (msec 程度)を持つ準位が存在する。このため、この寿命内に再び励起が起こるようなことがあれば、電子はより高エネルギーの軌道に遷移することがある。このような 2 あるいは 3 段階の励起によって高エネルギー状態となった電子が基底状態に戻る際に、励起光よりも高エネルギーの光が放出される事がある。このような現象は量子カウンタ効果(**quantum counter action, QCA**)あるいは**excited state absorption(ESA)**と呼ばれている。しかしこのような現象の効率はかなり低いものであったが、**Yb³⁺**を共ドープすることで高い増感効果が認められた。これは**Yb³⁺**から発光中心である **Er³⁺**や**Tm³⁺**に対してエネルギー伝達が起こり、そのエネルギーによって多段階の励起が可能となっているためである。このような現象は **ESA** と区別するため、**ETU(energy transfer upconversion)**と呼ばれている。通常**の**蛍光体材料の発光現象(ダウンコンバージョン)とアップコンバージョン発光現象の概念図を図 1.10 に示す。このようなアップコンバージョン現象による発光は、その発光過程が 2 光子によるものであれば励起光強度の 2 乗、3 光子によるものであれば励起光強度の 3 乗に比例する。このため、実際に発光を起こすためには一般に集光やレーザー光のように光子密度の高い励起光を用いる。

図 1.11 にはヘモグロビンおよび水に対する光の透過性を示した。このように 700~1000nm の光は生体に対して極めて高い透過性が高いことが知られており生体の窓と呼ばれており、一方紫外光等は透過性が極めて低い。このように生体において高い透過性を示す近赤外光を励起光とすることができるアップコンバージョン蛍光体は近年特にバイオ・メディカル分野において期待されている新規材料の一つである。従来バイオマーカーは蛍光蛋白質等が用いられてきたが、蛍光蛋白質は励起光として紫外光を用いることによって、体内深く等での応用は難しく、また、紫外光を生体組織に当てるとバックグラウンド蛍光が起こるため、蛍光体材料以外の部分が発光してしまうこともある。また、タンパク質であるため、長時間の利用が難しい。一方無機アップコンバージョン蛍光体ではバックグラウンド蛍光が起こらないこと、無機材料であるため高い安定性を持つこと等からより注目を集めている。図 1.12 は無機 DWC 蛍光体と無機 UPC 蛍光体を皮下組織に注入し、体外から励起光を照射した場合の写真であり、UPC 蛍光体のみ発光が確認されている。また、体内深くで可視光を放出できるアップコンバージョン蛍光体の光と、可視光照射により活性酸素を生み出す物質とを組み合わせ、がん細胞等を死滅させる新規の光線療法薬剤としても期待されている [39]。

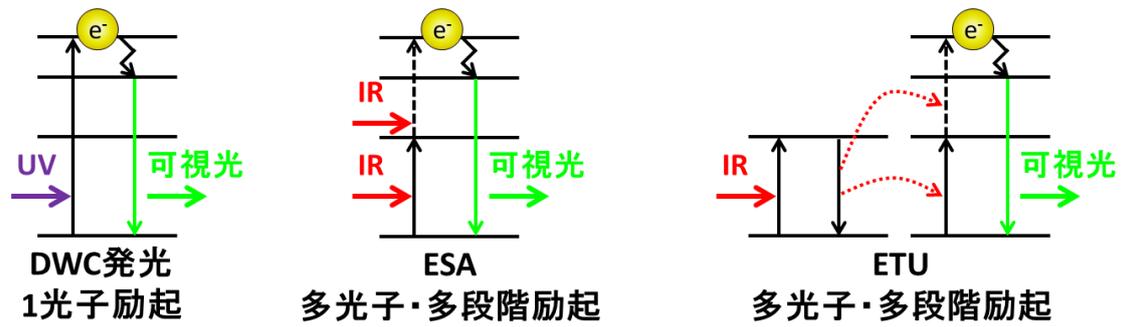


図 1.10 ダウンコンバージョン発光とアップコンバージョン発光の概念図

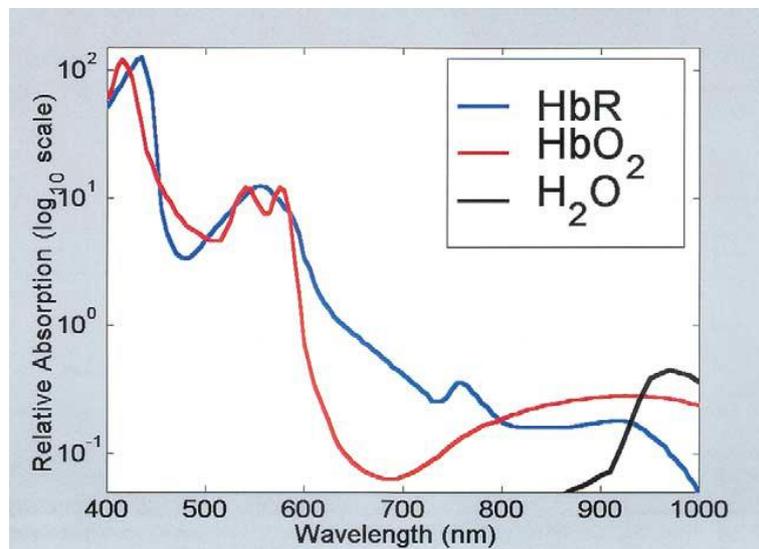


図 1.11 ヘモグロビンおよび水の透過性(生体の窓) [40]

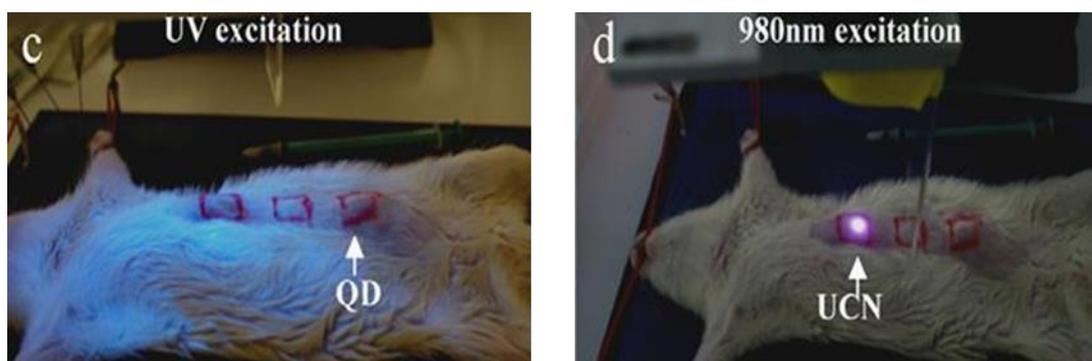


図 1.12 皮下組織に注入された DWC 蛍光体(左)と UPC 蛍光体 (右)によるバイオイメージング [41]

1.3.4.2 量子カッティング [31]

量子カッティング現象とは、アップコンバージョン現象とは逆の、1光子の励起光から2光子の蛍光を得る現象であり、希土類イオンの準位を遷移する際に発現することが知られている。従来の照明器具等において、励起源は水銀ランプに変わり、環境に配慮したキセノンランプ等が用いられてきた。水銀の放電によって生じる光は 254nm の紫外光であり、キセノンの放電で生じる光は 147nm と 172nm の真空紫外(VUV)光である。VUV 光は極めてエネルギーの高い光であり、仮に量子効率 100%の蛍光体による波長変換を行なっても、無放射緩和によるエネルギーロスが大きなものとなり、エネルギー変換効率の低下を招く。そこで注目されたのが量子カッティング現象であり、可視光の 2 倍以上のエネルギーを持つ VUV を用いて、理論上量子効率 200%となる蛍光体の開発が期待されている。また、Si 型太陽電池では、実際の太陽光との分光感度に差があり、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射した場合は電子-正孔対の熱化過程によるエネルギーロスが大きくなるため、紫外・可視光を近赤外光に変換するフォトンカッティング材料に関心が持たれている。

1.4 本研究の背景と目的

蛍光灯やLED等の照明器具、テレビや携帯電話、携帯ゲーム機等のカラーディスプレイ等、我々の日常は「人工的な光」に包まれている。これら人工的な光のほとんどには蛍光体材料が関与している。特に無機蛍光体材料は無機化合物特有の安定性の高さから長期間利用される照明器具やディスプレイに古くから利用されてきた。また、シンチレーターやバイオ・メディカル分野への応用、励起光遮断後も発光を続ける長残光蛍光体を利用した避難誘導灯等非常に幅広いアプリケーションを持つ材料である。当然、アプリケーションによって、求められる特性は大きく異なり、それぞれの分野において日々最適化が続けられている。従来の蛍光体研究の多くは合成操作が容易である固相法による合成であり、実際の工業プロセスにおいても蛍光体材料の生産はその多くが固相法によるものである。固相法は生産性に優れた合成法である一方、蛍光体の発光中心のような極微量成分を均一にドーピングするためには、体積拡散のための高温が必要となるため、微粒子化・粒子形態制御等は困難である。

一般にディスプレイ用等の蛍光体材料であれば、粒子サイズは約 $1\mu\text{m}$ 程度が理想とされ、それ以上大きなサイズでは粒子の密度の問題により、それ以下の小さなサイズでは励起光吸収効率の低下や表面欠陥の増大によって実用面での機能の低下が起これると言われている。また、蛍光体材料の粒子形態は直接的には蛍光特性に影響を与えないが、一定体積に詰める場合の密度の向上、励起光と反対側における蛍光の取り出し効率の向上等が期待できるため(図 1.13)、近年のディスプレイ高解像度化の観点から従来の蛍光体材料と同じ物質でも、より高機能化が期待される。また、蛍光体の粒子形態が微粒子かつ均一であれば、薄膜化しての応用も期待される。液相プロセスによる無機材料合成のうち、液相内における結晶析出反応プロセスは均一な粒子形態を持つ微粒子の合成に対して優れた方法であると同時に、液相プロセスの特徴である原料物質のイオンレベルでの均一な混合は蛍光体材料の合成において有望である。

また近年、近赤外光等の長波長側の光を可視光に変換するアップコンバージョン(UPC)蛍光体はバイオ・メディカル分野において注目を集める材料であり、本研究では優れたUPC蛍光体の液相合成を目指す。UPC蛍光体は通常の蛍光体と比較して研究報告は圧倒的に少なく、高輝度を示す宿主材料も一部のフッ化物に限られている。そこで本研究では液相法を用いた並列合成により宿主材料として最適な組成の探索を行い、新規高輝度UPC蛍光体を合成する。合わせてバイオ・メディカル分野への応用も想定した場合、生体への導入可能なサイズでなければならないため、粒子形態の制御および微粒子化は極めて重要である。以上のことより、本研究では無機蛍光体材料を液相プロセスによって合成を行い、化学的な観点からより高機能性の無機蛍光体材料の合成を試みた。

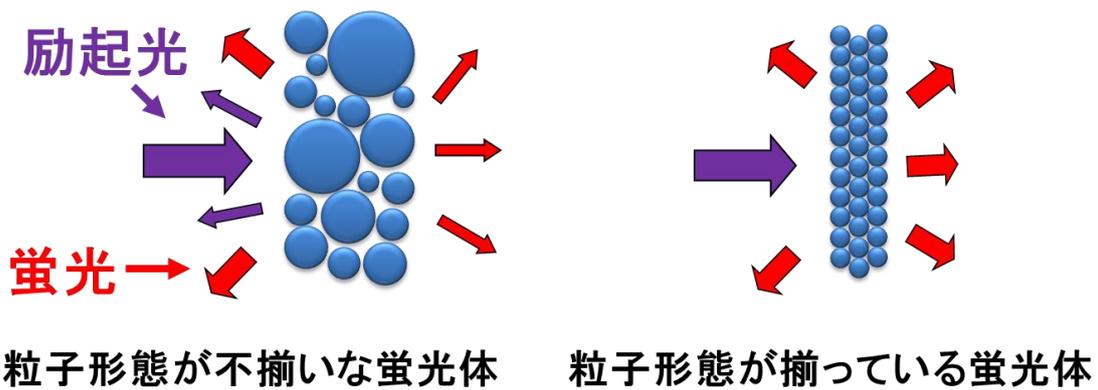


図 1.13 不揃いな蛍光体粒子と形態制御された蛍光体膜による蛍光の取り出し効果の概念図

第2章
均一沈殿法による
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の合成

2.1 緒言

イットリア(Y_2O_3)は重要なエンジニアリング材料の一つとして、光学材料 [42]、磁石 [43]、触媒 [44]等、幅広い分野での応用研究がなされてきた物質である。希土類イオンである Eu^{3+} をドープした $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は古くからディスプレイや 3 波長蛍光灯等に用いられてきた蛍光体材料であり、その化学的安定性の高さと発光波長の鋭さ、輝度の高さ、高い量子効率等優れた特性をもち、古くからブラウン管式カラーテレビや水銀を用いた蛍光ランプ等に用いられてきた。また、輝度向上のための研究の一環として、シリカコート [45]等、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は現在でもさまざまな研究がなされている物質である。さらに近年では、 Eu^{3+} の代わりに Er^{3+} と Yb^{3+} とを共ドープすることで、赤外レーザーによって励起し、可視光を放出するアップコンバージョン蛍光体の母体結晶として Y_2O_3 を用いた報告例もある [46]。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の合成法として、工業的には固相法が用いられることが多いが、そのほかにも形態制御を目的としてパルスレーザー堆積法 [47]、共沈法 [48]、電気化学的合成法 [49]、ゾルゲル法 [50]、熱分解法 [51]、燃焼法 [52]、水熱法およびソルボサーマル法 [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60]等、さまざまな手法が報告されており、これらの研究により、ナノチューブ [49]、ナノワイヤーあるいはナノロッド [54] [60]、中空球形粒子 [55]、ナノディスク [56]、超微粒子球体 [17]等が報告されている。

蛍光体材料において、粒子形態は直接的には発光特性(内部量子効率)に影響を与えないが、均一な粒子形態にすることで蛍光体粒子の充填率や成膜性の向上、蛍光の取り出し効率(外部量子効率)の向上が期待される。本研究は粒子の形態制御に優れた実績のある均一沈殿反応法 [14]によって $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ を合成し、その粒子の形態制御を試みた。これまでに尿素を用いた均一沈殿法により球形粒子が得られることは知られており、この形態は、均一沈殿剤として用いられる尿素が加水分解する際に発生する炭酸イオンが強く影響した前駆体が得られていることによるものと判明している [61]。1.2.4.2 で説明しているように、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)は尿素と異なり炭酸イオンを発生させない均一沈殿剤として知られており、炭酸イオンが関与しない場合の前駆体生成による粒子形態制御が可能となることが予測される。本章では、ヘキサメチレンテトラミンを均一沈殿剤に用いた $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の合成とその粒子形態制御を述べる。

2.2 使用試薬、機器一覧

本章における使用試薬を表 2.1 に、使用機器を表 2.2 に示す。

表 2.1 使用試薬一覧

試薬名	グレード	純度(%)	製造会社
$Y(NO_3)_3$		99.9	日本イットリウム
ヘキサメチレンテトラミン(HMT) $C_6H_{12}N_4$	試薬特級	99	和光純薬工業
Eu_2O_3		99.9	日本イットリウム
HNO_3	特級	60~61	関東化学
$NaNO_3$	和光一級	98.00	和光純薬工業
$NaCl$	和光一級	99.00	和光純薬工業

表 2.2 使用機器一覧

使用機器	備考
XRD:X - Ray Diffraction Gaugerflex RAD-C (株)理学電気	X線源 CuK α 線 出力 40kV-30mA Ni フィルター 走査範囲 10° ~90° 走査速度 4° / min
WET-SEM S-3200 日立	加速電圧 20kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
FE-SEM S-4800(type I) 日立	加速電圧 3kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
TG-DTA:Simultaneous Thermo Gravimetry - Differential Thermal Analysis DTG-60/60H 島津製作所	大気を 50ml / min で流通させ、5°C / min で 室温から 1000°Cまで昇温 α -アルミナを参照に使用
蛍光光度計 FP-6200 JASCO	粉末測定セル PSH-002 測定範囲 220~730nm

2.3 HMT 均一沈殿法による $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の合成

2.3.1 $Eu(NO_3)_3$ ストック溶液の調整

本実験に用いた 0.1M- $Eu(NO_3)_3$ ストック溶液の調整法を表 2.4 に示す。均一沈殿法では共存イオンの存在は沈殿生成時に重要な働きをすることがある。このため、ストック溶液調整時には数回の蒸発乾固による残留 HNO_3 の除去を行なった。

表 2.3 ストック溶液作製に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	ホットスターラー、電子天秤
器具	200ml ビーカー、磁石攪拌子、100ml メスフラスコ
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	Eu_2O_3 、 HNO_3

表 2.4 $Eu(NO_3)_3$ ストック溶液の調整

手順 1	0.01mol の Eu_2O_3 を電子天秤で量りとり 100ml ビーカーに移した。
手順 2	適量の HNO_3 を加え、ラップと輪ゴムで溶液が蒸発しないように封をし、ホットスターラー上で 60°C、300rpm で加熱攪拌を行い、 Eu_2O_3 を溶かした。
手順 3	蒸発乾固し、 $Eu(NO_3)_3$ とした。
手順 4	2~3 回、蒸留水を適量加えて蒸発乾固を行い、余分な HNO_3 を除去した。
手順 5	$Eu(NO_3)_3$ を少量の水に溶かし、100ml メスフラスコに移し、全量を 100ml とした。

2.3.2 HMT 均一沈殿反応法を用いた $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の合成

表 2.6 に HMT 均一沈殿反応法を用いた $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の合成手順を示した。各成分の仕込み量は表 2.7 に示した。 Eu^{3+} の仕込み量を変化させ、本合成法における Eu^{3+} の最適ドーパ量の決定のための操作を行ったサンプルを試料番号 A1~A6、全金属濃度と HMT 濃度による形態変化の影響を調べるための操作を行ったサンプルを試料番号 B1~D6 とした。

表 2.5 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 合成に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	電子天秤、マントルヒーター、遠心分離機、乾燥機、電気炉
器具	2000ml ビーカー、200ml ビーカー、磁石攪拌子、遠沈管、時計皿、アルミナルツボ、アルミナボート
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	$Y(NO_3)_3$ 、0.1M- $Eu(NO_3)_3$ aq.、HMT、 HNO_3 、

表 2.6 HMT 均一沈殿法による $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 合成手順

手順 1	200ml ビーカーに $Y(NO_3)_3$ 、0.1M- $Eu(NO_3)_3$ aq.、HMT を量りとった。
手順 2	蒸留水で全量を 100ml とした。
手順 3	攪拌子を入れ、ラップ、輪ゴムで封をした。
手順 4	水を入れた 2000ml ビーカーをマントルヒーターにセットし、ラップを被せ、沸騰するまで加熱し、湯浴とした。
手順 5	湯浴の中に反応液の入った 200ml ビーカーを入れ、2 時間の加熱攪拌を行った。
手順 6	室温まで冷却した。
手順 7	10000rpm、10min で遠心分離を行い、沈殿と反応液を分けた。
手順 8	蒸留水を遠沈管に加え、もう一度遠心分離を行い、試料の洗浄を行った。
手順 9	試料を時計皿に取り出し、60°C の乾燥機で半日乾燥させた。
手順 10	試料をルツボまたはボートに移し、電気炉で焼成した。

表 2.7 HMT 均一沈殿法による $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 合成時の各成分の仕込み量

試料番号	Y^{3+} (mmol)	Eu^{3+} (mmol)	HMT(mmol)	添加剤
A1	4.95	0.05	3.00	
A2	4.90	0.10	3.00	
A3	4.75	0.25	3.00	
A4	4.50	0.50	3.00	
A5	4.25	0.75	3.00	
A6	4.00	1.00	3.00	
B1	0.90	0.10	0.75	
B2	1.80	0.20	0.75	
B3	2.70	0.30	0.75	
B4	3.60	0.40	0.75	
B5	4.50	0.50	0.75	
B6	5.40	0.60	0.75	
C1	0.90	0.10	1.50	
C2	1.80	0.20	1.50	
C3	2.70	0.30	1.50	
C4	3.60	0.40	1.50	
C5	4.50	0.50	1.50	
C6	5.40	0.60	1.50	
D1	0.90	0.10	2.25	
D2	1.80	0.20	2.25	
D3	2.70	0.30	2.25	
D4	3.60	0.40	2.25	
D5	4.50	0.50	2.25	
D6	5.40	0.60	2.25	
E	3.60	0.40	1.50	HNO_3 1g

図 2.1 に A1~A3 の仕込み量で得られた沈殿の XRD パターンを示す。この前駆体の XRD パターンは $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$ (JCPDS#32-1435)によく似たピークを示すが、完全には一致していない。メインピークが 10° 付近に存在し、 20° 付近のピークは仕込み量によって強度比が若干変化しているが、これは前駆体の OH^- イオンおよび NO_3^- イオンの組成比が異なるためであると予測され、金属イオン濃度と沈殿剤濃度が前駆体の組成比決定に強い影響を与えることを示唆している。図 2.2 および図 2.3 に様々な温度で焼成した試料 A1 の XRD パターンを示した。いずれの焼成温度でも Y_2O_3 (ISCD#16394)に一致するパターンとなり、 Y_2O_3 が単相で得られていることが確認された。各焼成温度におけるメインピークの半値幅は焼成温度の増加によって小さくなる傾向があり、焼成温度の上昇に伴う結晶性の向上が示唆された。また、ISCD#16394 と比較すると、 28° 付近のピークがわずかに低角側にシフトしていることが確認されるが、これは Y^{3+} のイオン半径が 0.9\AA であるのに対して Eu^{3+} が 0.95\AA と大きなイオンに置換されていることに起因したシフトである。

図 2.4 に均一沈殿反応法によって得られた沈殿(試料 A1)の TG-DTA 曲線を示す。先の図 2.1 の XRD パターンが $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot H_2O$ に類似していることから、図の a にあたる部分の重量減少は付着した空気中の水分等の付着水、b にあたる重量減少は沈殿した試料の水酸基および結晶水であると考えられ、c は硝酸基の重量減少であると考えられる。また、d の重量減少は残留硝酸基および HMT が分解した際に生じる有機分が試料に付着したものであると考えられる。減少重量はほぼ $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$ と一致したことから、HMT 均一沈殿反応法によって得られる沈殿はイットリウムの硝酸水酸化物の形をしたものであることが確認された。また、XRD パターンが仕込み量により変化する理由は水酸基や硝酸基等の配位数が非常に変化しやすく、その変化が現れているものと予測される。

図 2.5 に 550°C 焼成を行った試料 A1~A6 の蛍光度測定結果を示した。また、図 2.6 に Eu^{3+} の濃度といずれの試料でも最大強度である 610nm の発光強度との関係を示した。いずれの試料も Eu^{3+} イオンの $^5D_0-^7F_1$ および $^5D_0-^7F_2$ 発光が見られ、特に Eu^{3+} が 10% のとき最も強い発光を示した。15% 以上になると徐々に強度が低下していくのは、 Eu^{3+} 濃度の上昇により濃度消光が起こり始めたためである。このことから Eu^{3+} の最適濃度は 10% とした。図 2.7 は焼成温度による発光強度の変化であり、焼成温度の向上とともに発光強度が向上していることが示唆されている。これは図 2.2 で確認されるように、結晶性の向上が発光強度に影響を与えたものである。

試料 A1~A5 の焼成前の SEM 像を図 2.8 に示す。いずれの試料でも長六角板状形の前駆体が出来ているが、その形態の均一性は低い。また、A1 と A5 の試料を比較すると、A5 のほうが細長い六角板状となり、A5 左側の粒子から、いくつかの粒子が集まって大きな粒子に成長していつている様子がうかがえる。また、試料 A5 に対し EDX による元素分析を行ったところ、Y:85.25%、Eu:14.75% と検出され、反応溶液に対する Eu^{3+} の仕込み量と等しい割合でドーピングが行われていることが確認された。

試料 A3 の焼成温度を変化させた場合の SEM 像を図 2.9 に示す。 550°C から 1200°C の間

で5時間の焼成を行ったところ、550°C以外の温度での焼成では粒子サイズへの変化が見られた。550°C焼成を行った試料 A3 の ZC 像を図 2.10 に示す。ところどころに見られる孔は前駆体を熱処理した際に、NO₃や OH が脱離によって生成すると考えられる。550°Cの焼成では原子の拡散速度が低いため、前駆体粒子の形態を維持した板状粒子に、このような微細な孔が見られるが、高温焼成を行う事により、拡散速度が上昇し、これら微細な孔がなくなるように焼結が起こるため、前駆体粒子の形を維持できなくなるものと考えられる。このため高温になればなるほど前駆体の形態を残すのは難しい事が判明した。このことから、図 2.7 に示したように、最も高い発光強度を示すものではないが、板状粒子という形態的特徴を維持できる 550°Cを本研究における最適焼成温度とした。

試料 B1~6 では HMT 濃度を 0.75mmol に固定し、全金属濃度 1~6mmol に変化させており、同様に試料 C1~6 では HMT 濃度を 1.50mmol、試料 D1~6 では HMT 濃度を 2.25mmol として合成を行った。なお、ここまでの結果より、Eu³⁺のドーブ量は 10%、焼成温度は 550°C に統一している。図 2.11 は試料 B1~6、図 2.12 は試料 C1~6、図 2.13 は試料 D1~6 の 550°C、5 時間焼成後の試料の SEM 像を示す。全金属量と均一沈殿剤である HMT の量を調整することにより、粒子形態に影響が現れることがわかった。特に試料 B4 および C4 はある程度形の揃った六角板状の粒子が得られている。また、全金属濃度が 1mmol となる条件である試料 B1 と C1 および D1 を比較すると粒子の大きさは HMT の量が増えるごとに小さくなる傾向が見られる。これは HMT 濃度の増加に伴い、反応時に pH は急激な変化をするようになり、過飽和に素早く達するようになり、核生成が成長よりも優先され、一つ一つの粒子のサイズは小さくなったと考えられる。同様に金属イオンの量が増えた場合も核の数自体は増えると考えられるが、HMT 濃度が同等の場合は成長に使われる金属量自体も増えることから、本実験内では粒子サイズを大きくする影響のほうが強く見られた。このため、試料 D1、D2 では非常に小さい粒子が、試料 D6 では大きな粒子が得られている。いずれの試料も前駆体の形を反映しており、特に試料 C4 ではきれいな長六角板状の粒子が得られた。

均一沈殿反応は溶液中に存在する各イオン濃度が重要なパラメーターとなる反応である。特に HMT 均一沈殿法による Y₂O₃:Eu³⁺の合成では前駆体が Y₂(OH)₅(NO₃)・H₂O に近い形で得られ、原料の仕込み量によって Y に対する OH⁻および NO₃⁻の配位数が変化し、その粒子形態に影響を与えると予測される。このことから、反応溶液中の NO₃⁻濃度をより高濃度とするため、試料 E では試料 C4 の反応溶液に対して 1g の HNO₃を添加して均一沈殿反応を行った。図 2.14 は試料 E の 550°C焼成後の SEM 像であり、試料 C4 の長六角板状粒子とは異なり、正六角板状粒子として得られ、溶液中の NO₃⁻濃度が粒子形態を決定する大きな要因の一つであることが確認された。

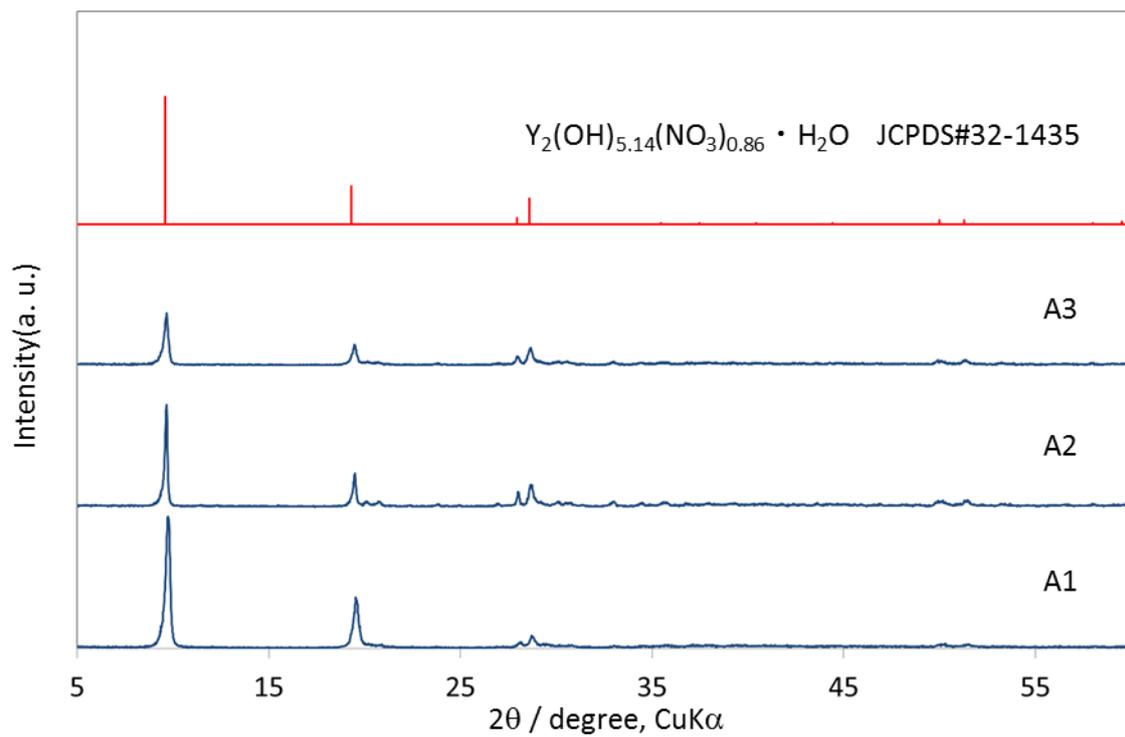


図 2.1 HMT 均一沈殿反応によって得られた沈殿の XRD パターン

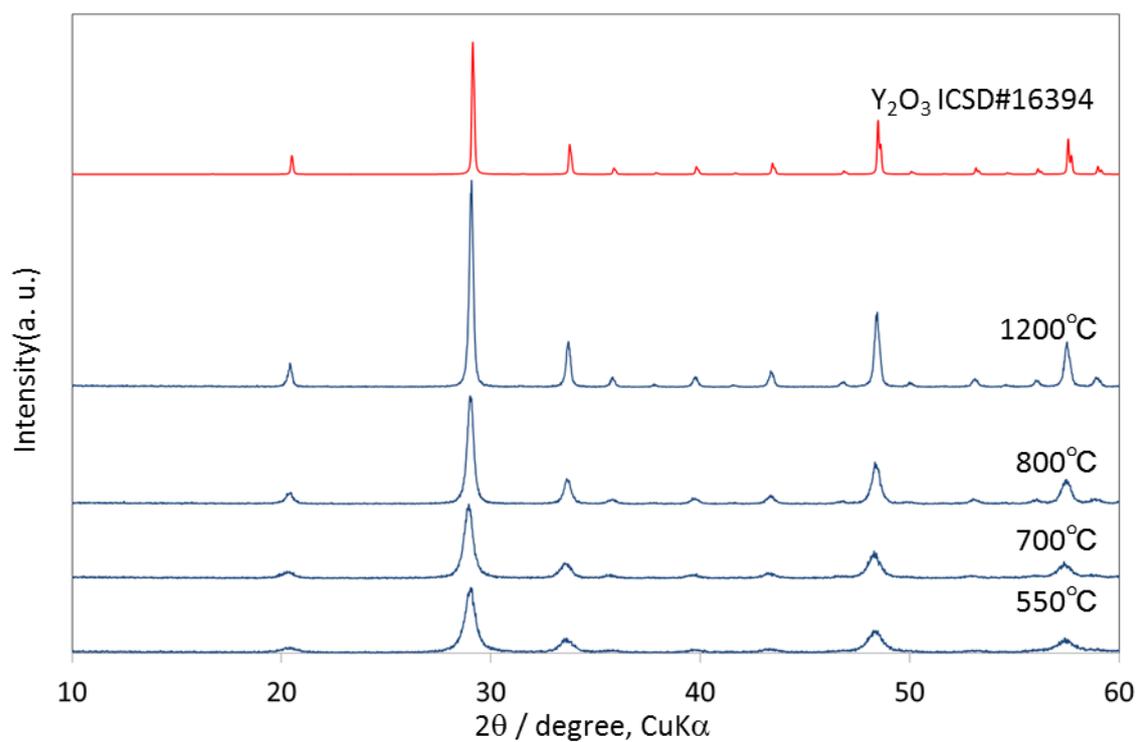


図 2.2 試料 A1 の様々な焼成温度における XRD パターン

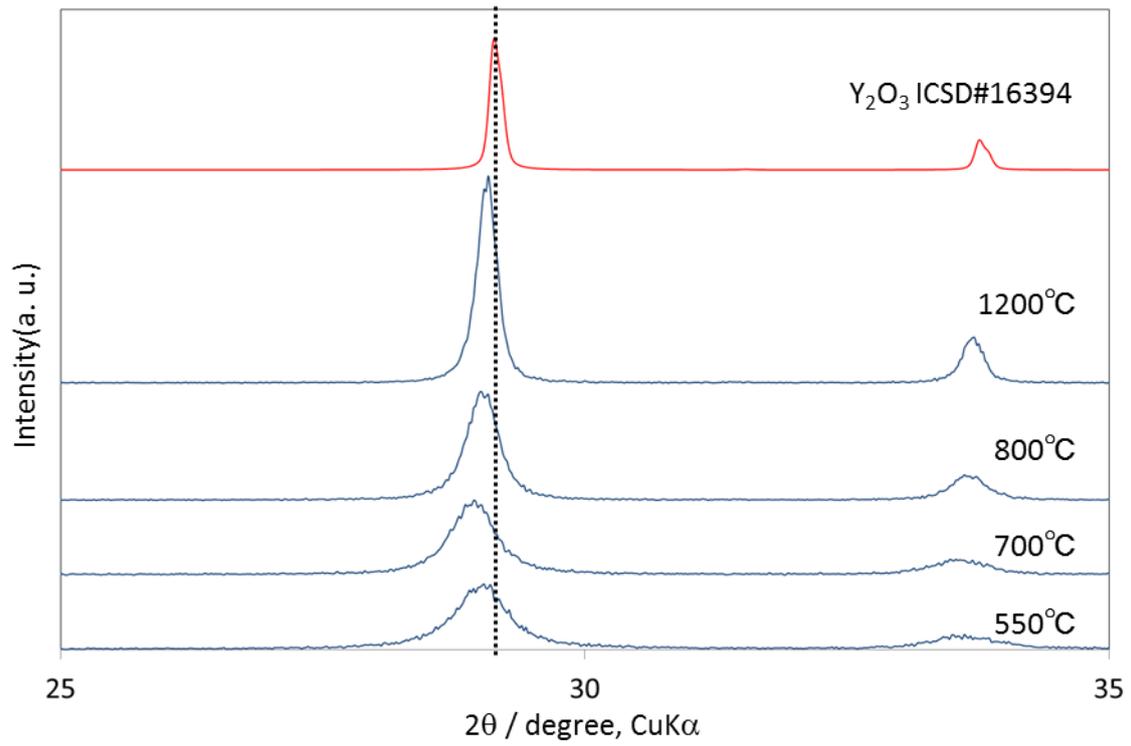


図 2.3 試料 A1 の様々な焼成温度における XRD パターンの拡大図

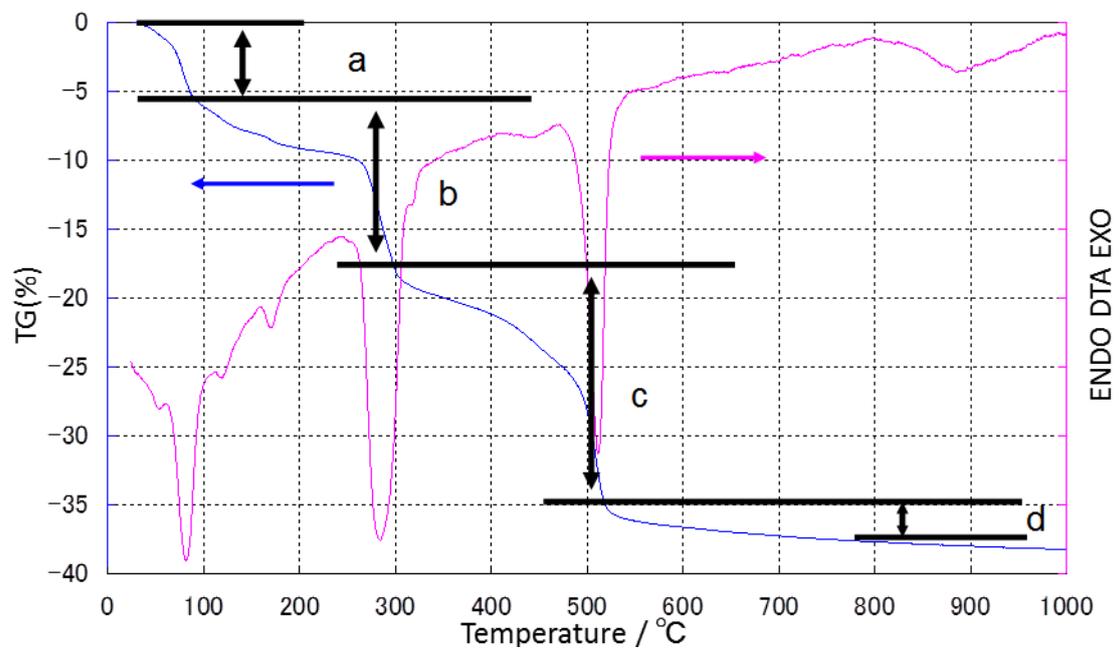


図 2.4 試料 A1 の TG-DTA 曲線

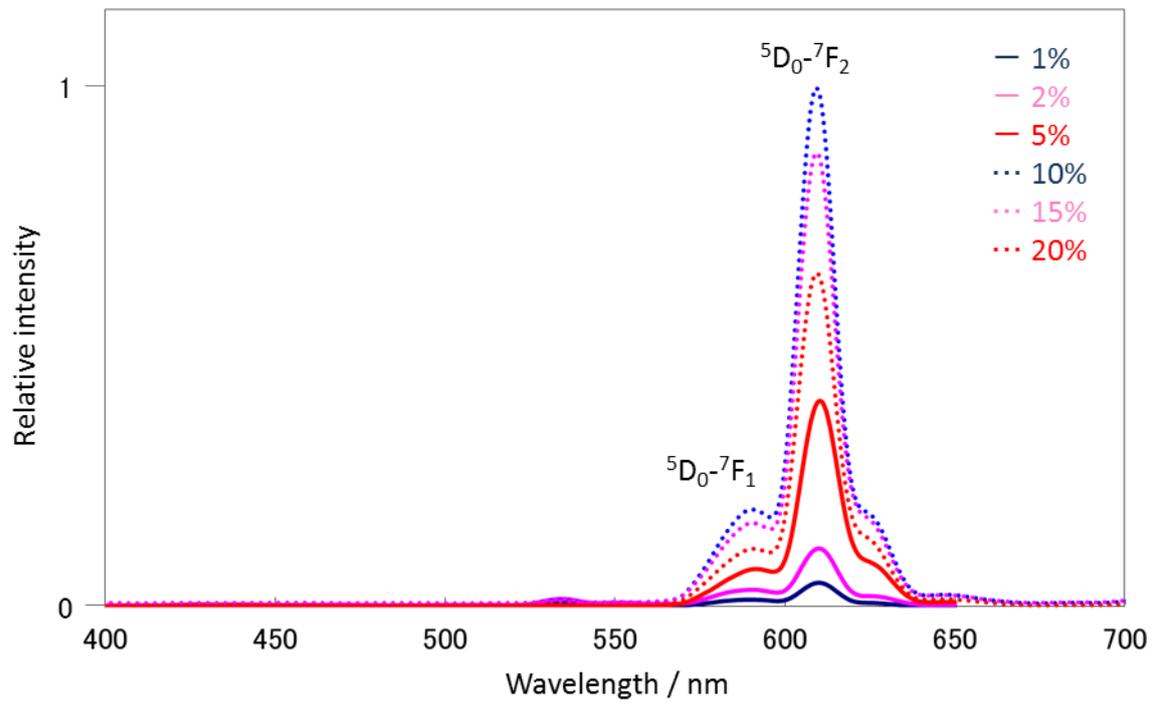


図 2.5 Eu³⁺濃度を変化させた場合の蛍光スペクトル ex:256nm

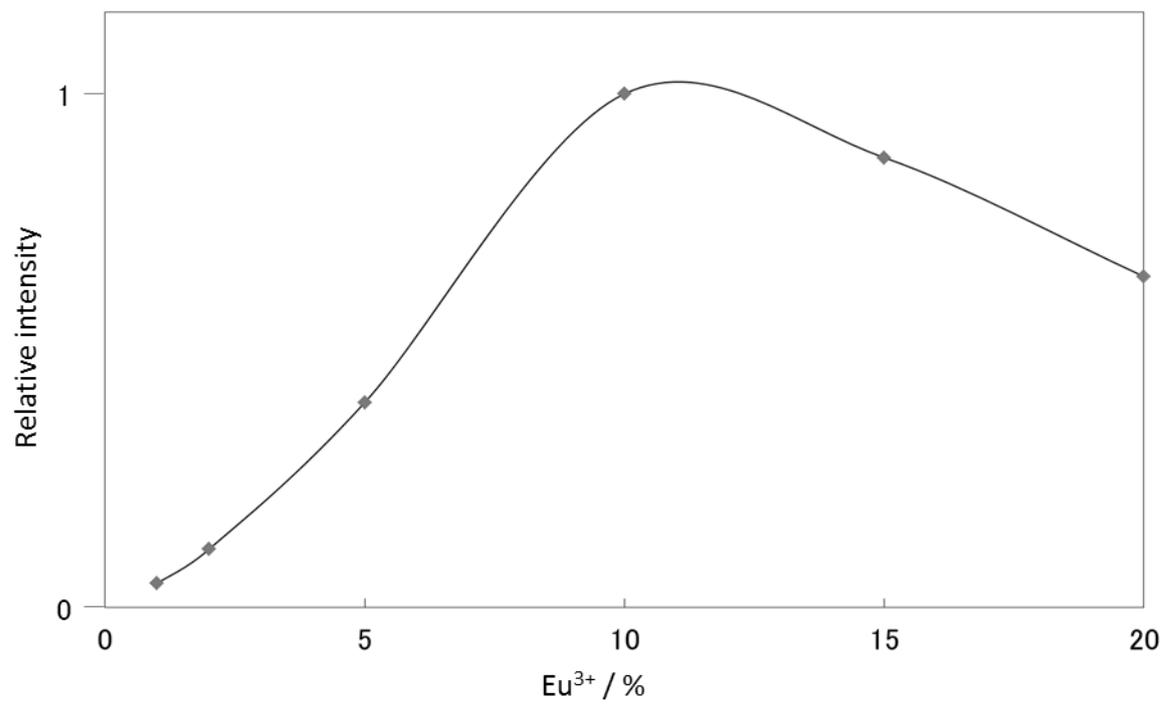


図 2.6 蛍光強度の Eu³⁺濃度依存性

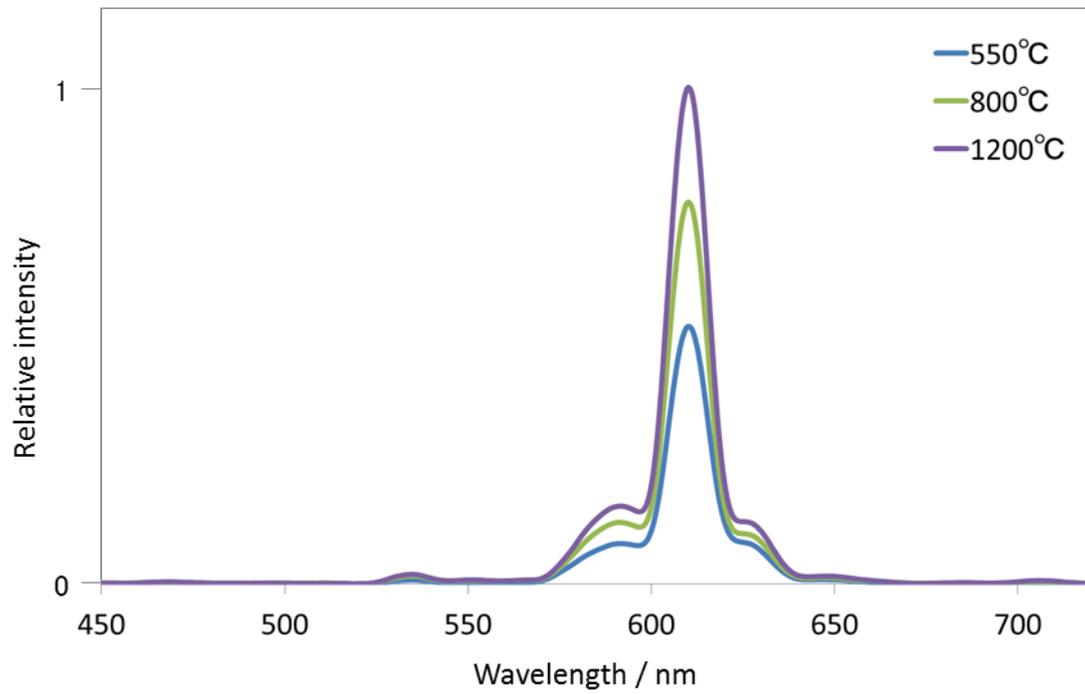
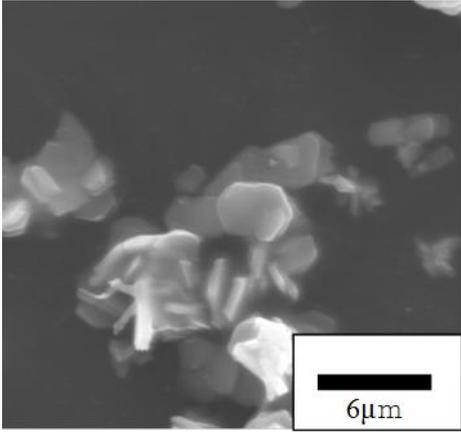
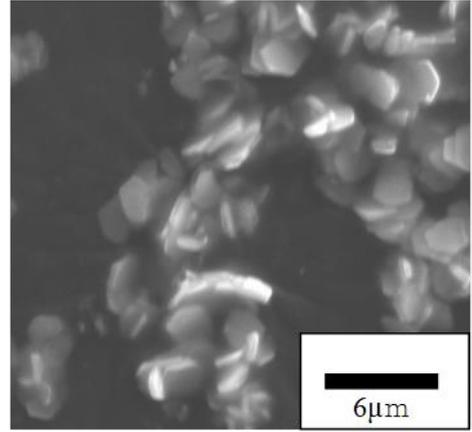


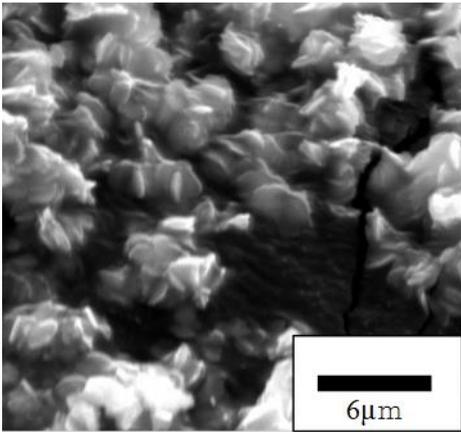
図 2.7 焼成温度による発光強度の変化



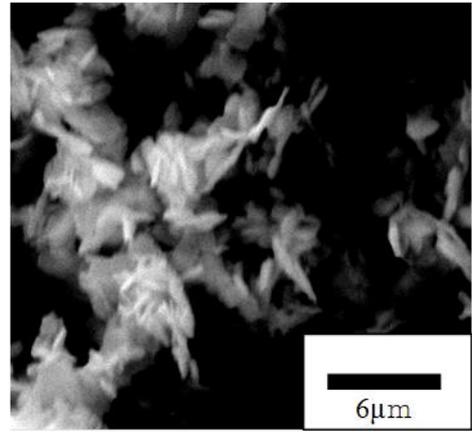
A1



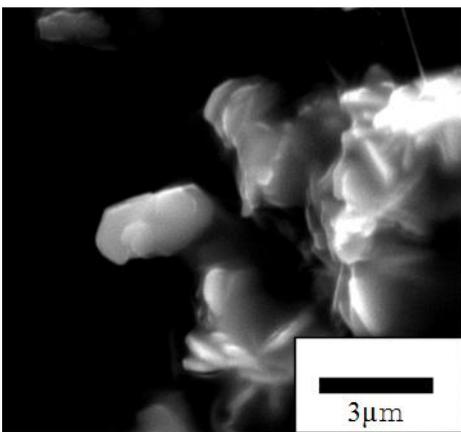
A2



A3

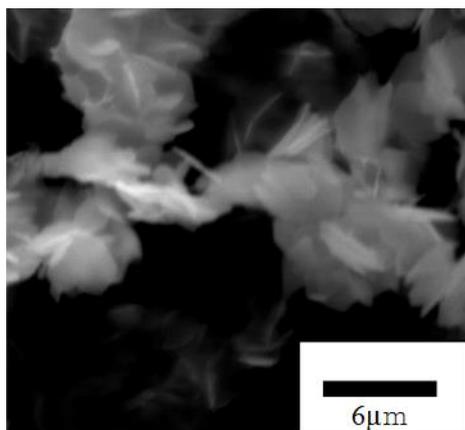


A4

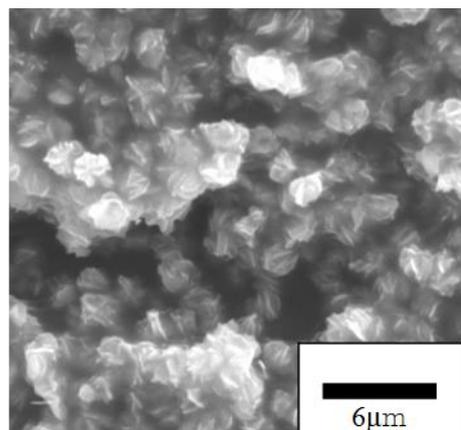


A5

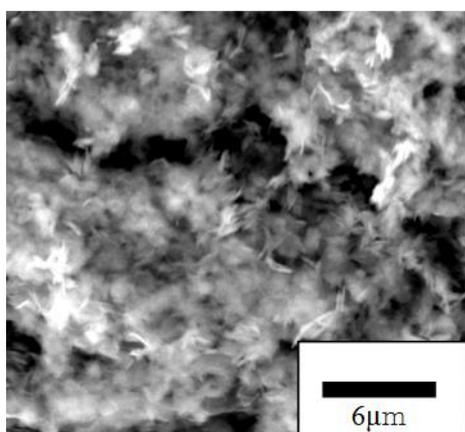
図 2.8 前駆体粒子の SEM 像



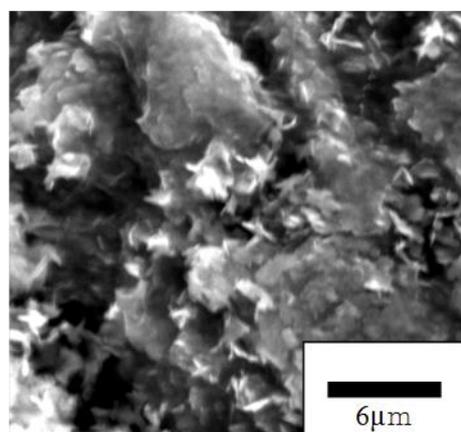
(a) 550°C



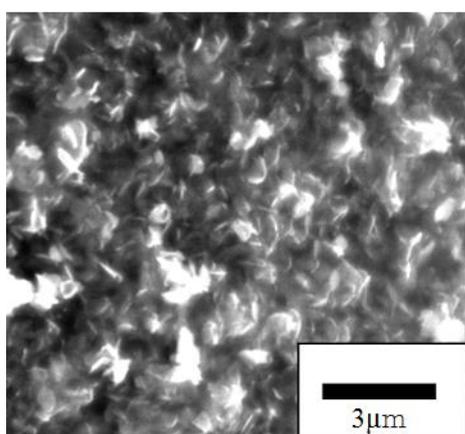
(b) 600°C



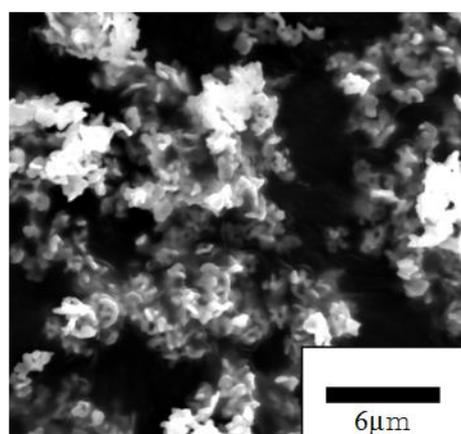
(c) 700°C



(d) 800°C



(e) 1000°C



(f) 1200°C

図 2.9 各焼成温度における試料 A3 の SEM 像

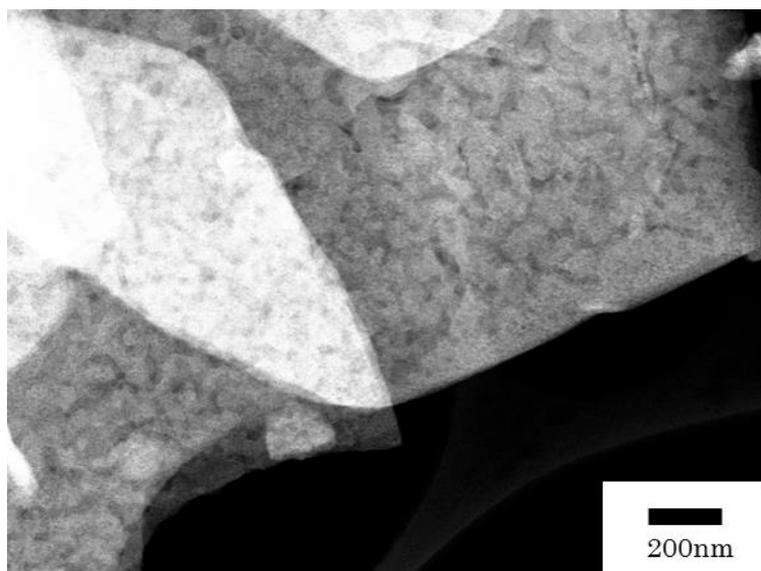
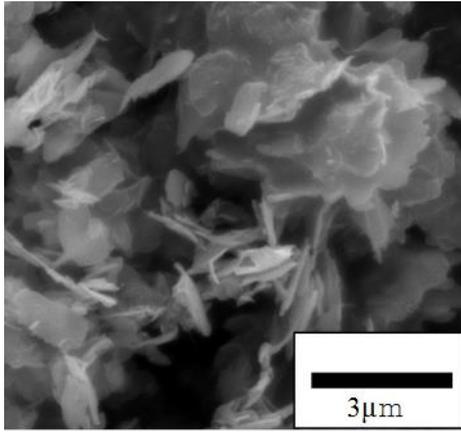
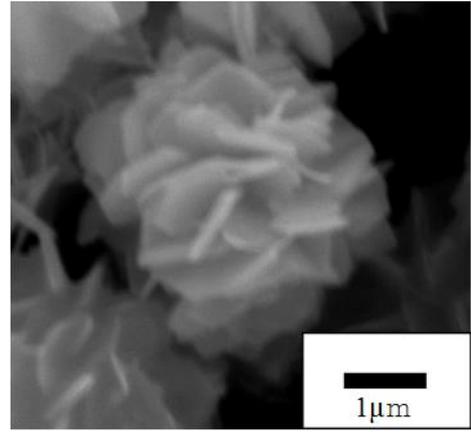


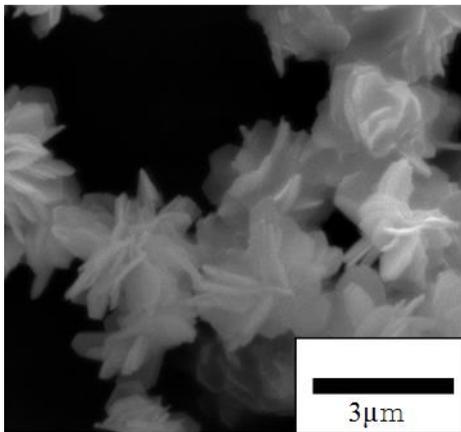
図 2.10 550°Cで焼成を行った試料 A3 の ZC 像



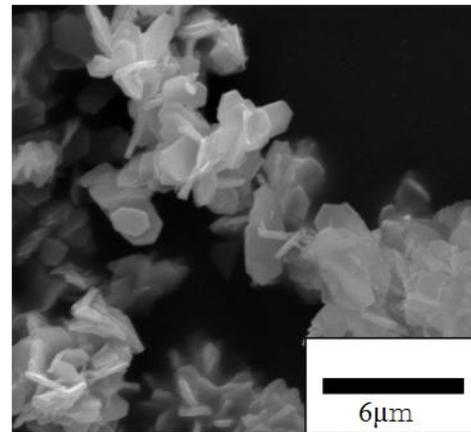
B1



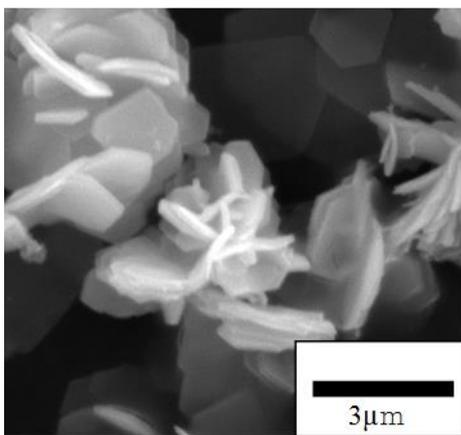
B2



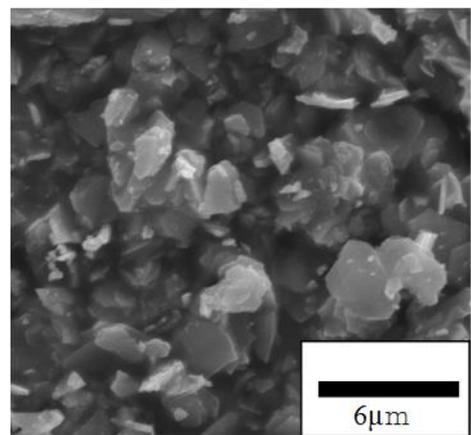
B3



B4

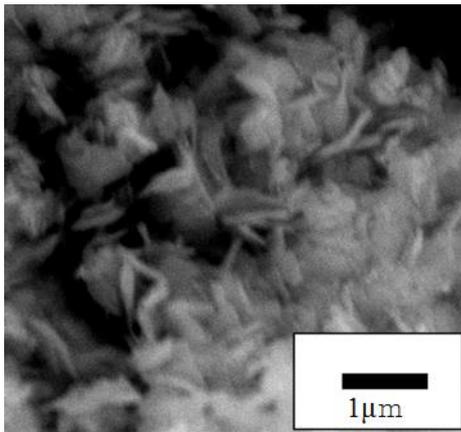


B5

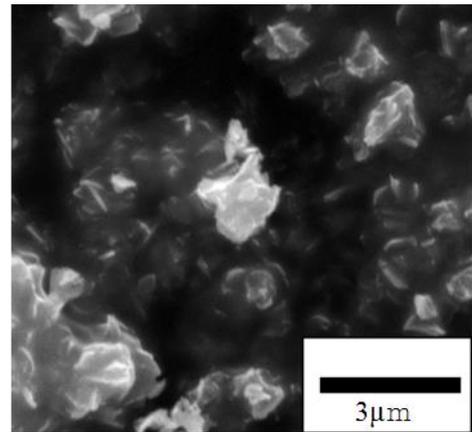


B6

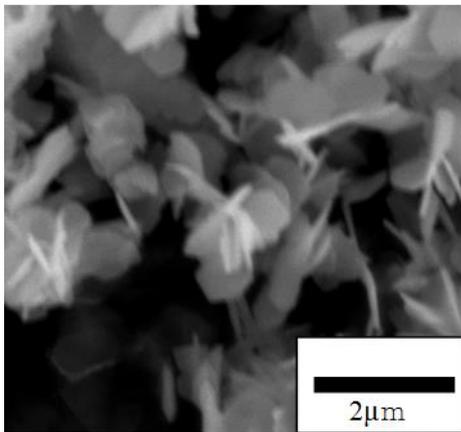
図 2.11 HMT 濃度を 0.75mmol に固定し、全金属濃度を変化させて得られた沈殿の 550°C 焼成後の SEM 像(B1~B6)



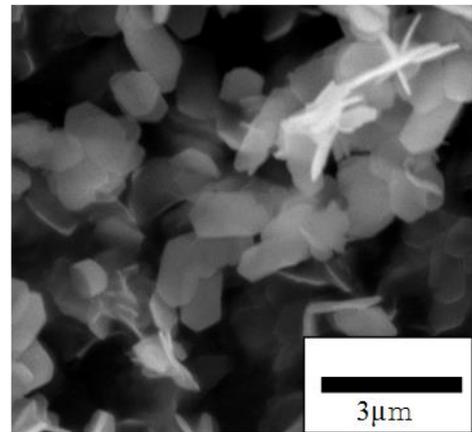
C1



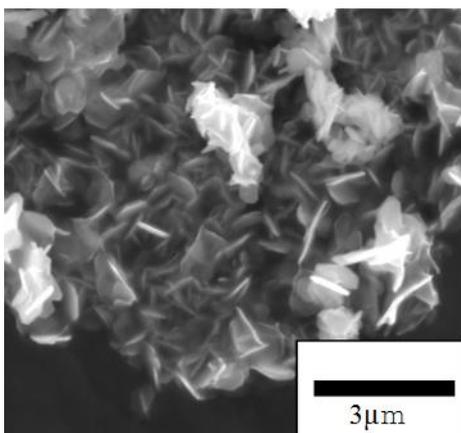
C2



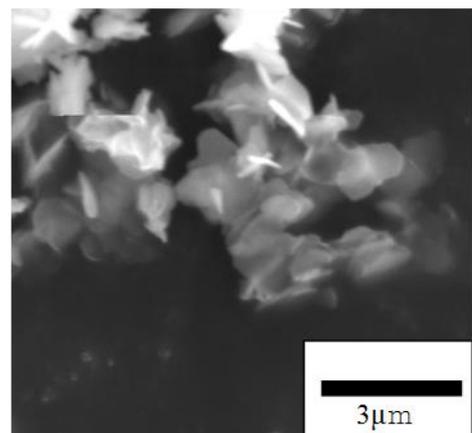
C3



C4

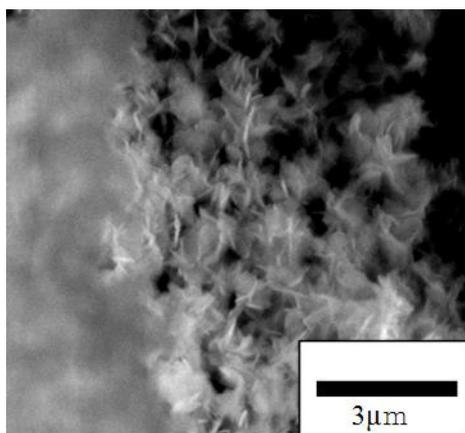


C5

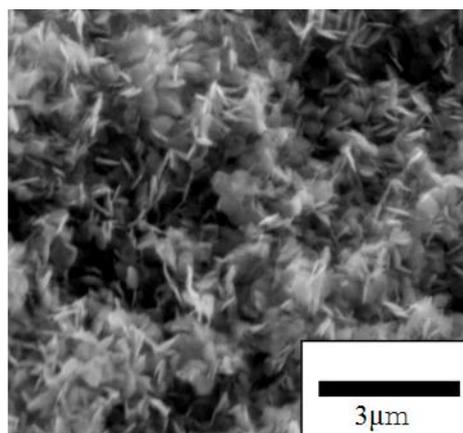


C6

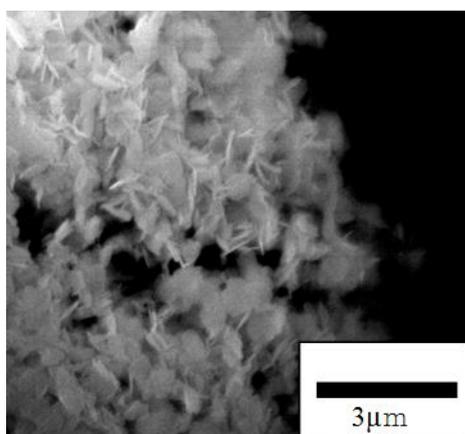
図 2.12 HMT 濃度を 1.50mmol に固定し、全金属濃度を変化させて得られた沈殿の 550°C 焼成後の SEM 像(C1~C6)



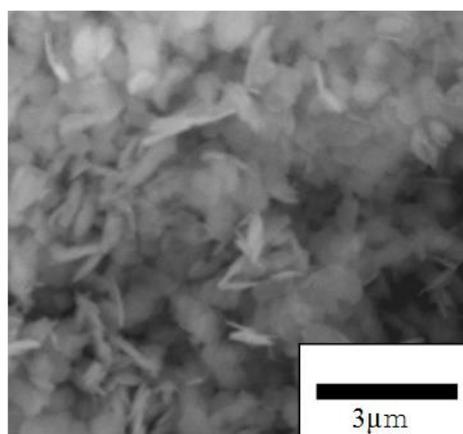
D1



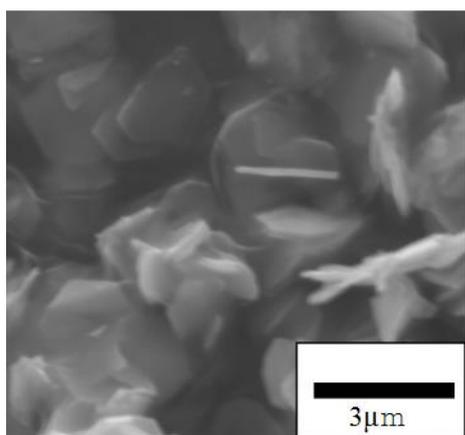
D2



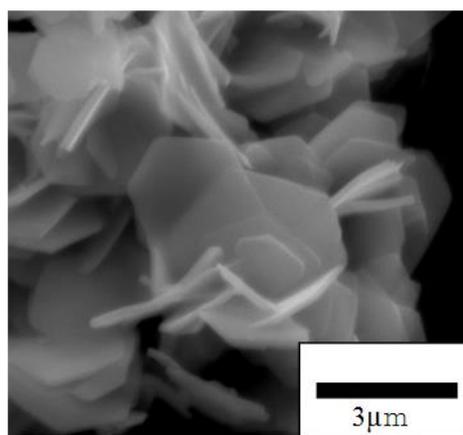
D3



D4



D5



D6

図 2.13 HMT 濃度を 2.25mmol に固定し、全金属濃度を変化させて得られた沈殿の 550°C 焼成後の SEM 像(D1~D6)

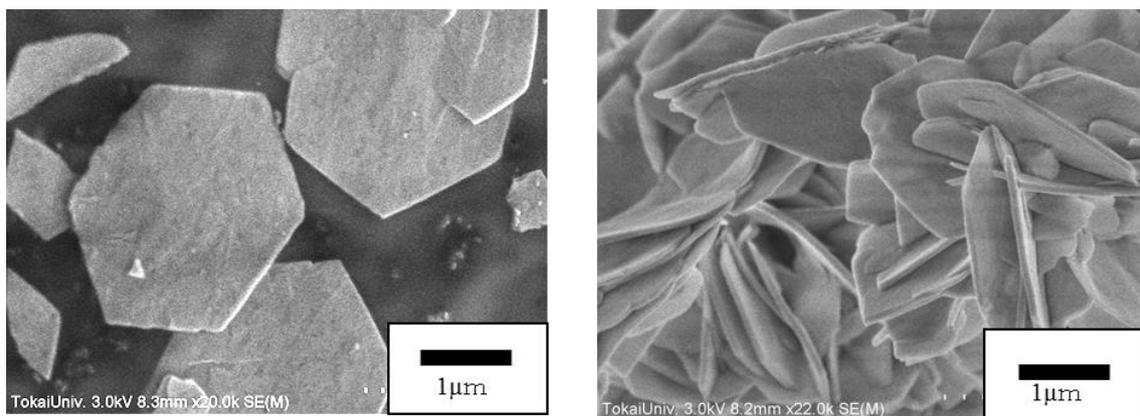


図 2.14 550°C焼成後のサンプルの SEM 像(試料 E)

2.3.3 均一沈殿反応時間を変化させた場合の粒子形態の変化

2.3.2 では均一沈殿反応の時間を加熱開始から 2 時間として実験を行い、粒子サイズの大きな六角板状粒子が得られた。均一沈殿反応法は反応時間の制御が容易な方法であり、反応時間を変化させることにより、pH の変化を反応途中で止めることで粒子サイズの制御も比較的に行い易い方法といえる。そこでより短い反応時間で合成を行い、微粒子 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の合成を試みた。合成操作は表 2.9 に示したとおりであり、各試料の試料番号と仕込み量は表 2.10 に示した。

表 2.8 反応時間を変化させた $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 合成に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	電子天秤、マントルヒーター、遠心分離機、乾燥機、電気炉、粉末 X 線回折計 (XRD)、蛍光光度計、WET-SEM、FE-SEM
器具	2000ml ビーカー、200ml ビーカー、磁石攪拌子、遠沈管、時計皿、アルミナルツボ、アルミナボート
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	$Y(NO_3)_3$ 、0.1M- $Eu(NO_3)_3$ aq.、HMT、 HNO_3

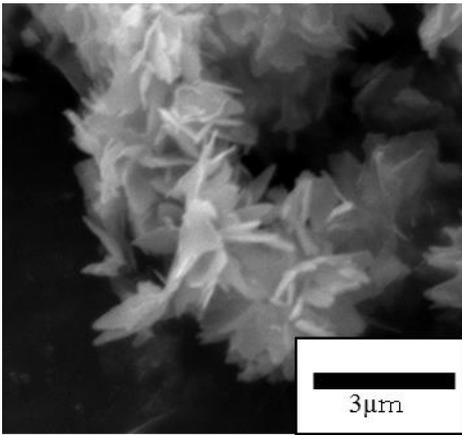
表 2.9 反応時間を変化させた $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 合成手順

手順 1	200ml ビーカーに $Y(NO_3)_3$ 、0.1M- $Eu(NO_3)_3$ aq.、HMT を量りとった。
手順 2	蒸留水で全量を 100ml とした。
手順 3	攪拌子を入れ、ラップ、輪ゴムで封をした。
手順 4	水を入れた 2000ml ビーカーをマントルヒーターにセットし、ラップを被せ、沸騰するまで加熱し、湯浴とした。
手順 5	湯浴の中に反応液の入った 200ml ビーカーを入れ、30 分の加熱攪拌を行った。
手順 6	室温まで冷却した。
手順 7	10000rpm、10min で遠心分離を行い、沈殿と反応液を分けた。
手順 8	蒸留水を遠沈管に加え、もう一度遠心分離を行い、試料の洗浄を行った。
手順 9	試料を時計皿に取り出し、60℃の乾燥機で半日乾燥させた。
手順 10	試料をルツボまたはボートに移し、電気炉で焼成した。

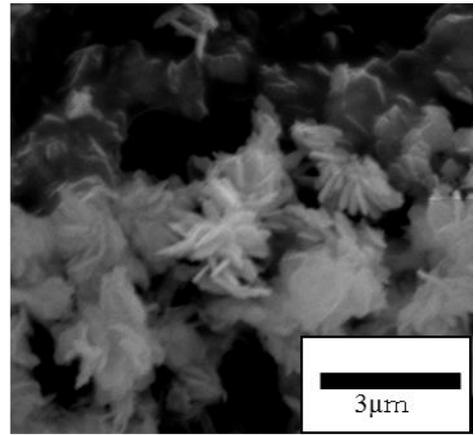
表 2.10 各成分の仕込み量

試料番号	Y ³⁺ (mmol)	Eu ³⁺ (mmol)	HMT(mmol)
F1	0.9	0.1	0.75
F2	1.8	0.2	0.75
F3	2.7	0.3	0.75
F4	3.6	0.4	0.75
F5	4.5	0.5	0.75
F6	5.4	0.6	0.75
G1	0.9	0.1	1.5
G2	1.8	0.2	1.5
G3	2.7	0.3	1.5
G4	3.6	0.4	1.5
G5	4.5	0.5	1.5
G6	5.4	0.6	1.5
H1	0.9	0.1	2.25
H2	1.8	0.2	2.25
H3	2.7	0.3	2.25
H4	3.6	0.4	2.25

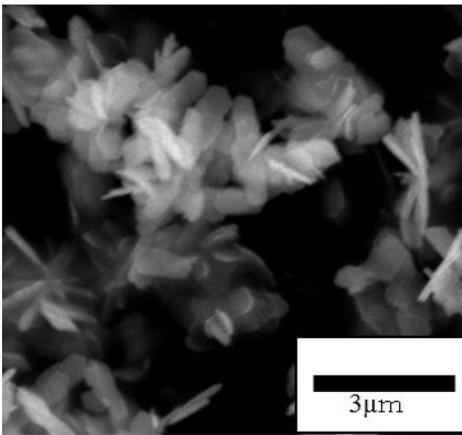
図 2.15、図 2.16 および図 2.17 は 30 分間の均一沈殿反応によって得られた前駆体の SEM 像である。2 時間の反応を行った場合と比べ、全体的に小さな粒子となってきた。均一沈殿剤の量が多いほど粒子は小さくなる傾向にあり、また全金属イオン量が少ないほど小さな粒子が得られており、これは 2 時間の均一沈殿反応によって得られた試料と同様の傾向にある。特に試料 H3 では 250nm 以下の板状粒子が見られる。均一沈殿剤の量が多いほど小さな粒子を得やすいのは、急激な pH の変化が起こりやすく、核生成が成長よりも優先されたためであると考えられる。試料 F4~6 では得られた試料の量が G4~6、H4~6 と比べ極端に少なかった。これは F4~6 以外の試料では溶液中のイオンがほぼ析出した結果となったことを示していると考えられる。F4~6 は反応時間が短く、均一沈殿剤の量も少量であったため加水分解により生じる NH₃ の量が少なく、少量の沈殿しか得られなかったためであると考えられる。また、全体的に小さな粒子であるため、強い凝集が認められた。



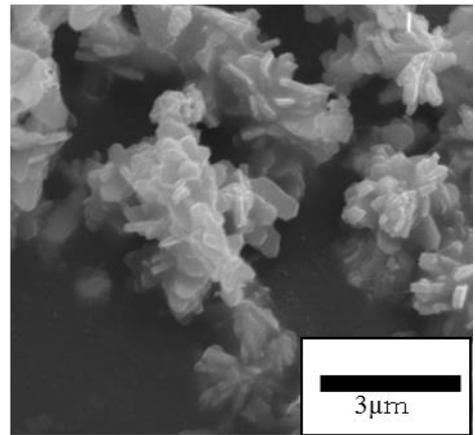
F1



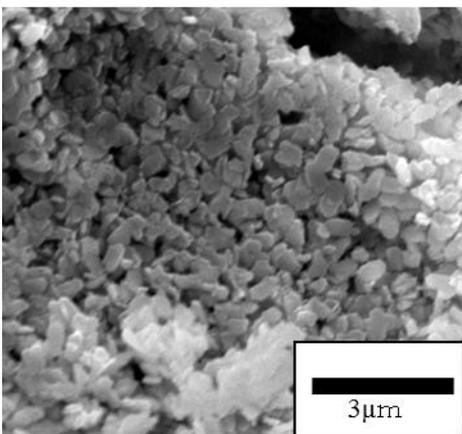
F2



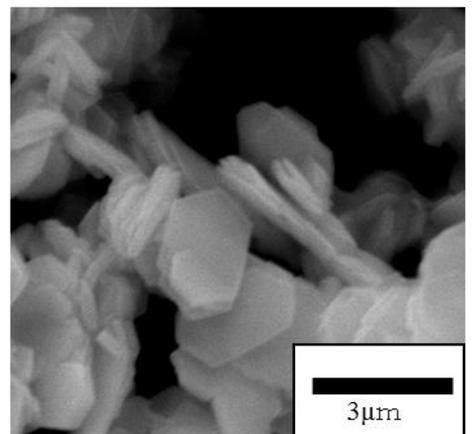
F3



F4

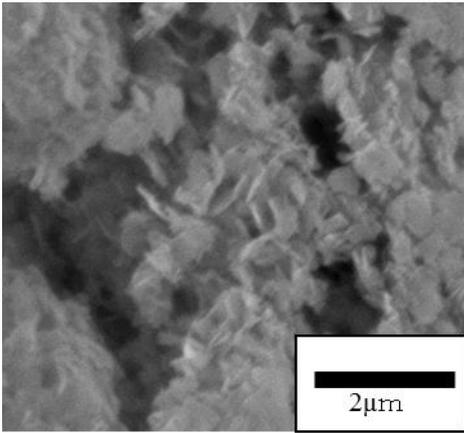


F5

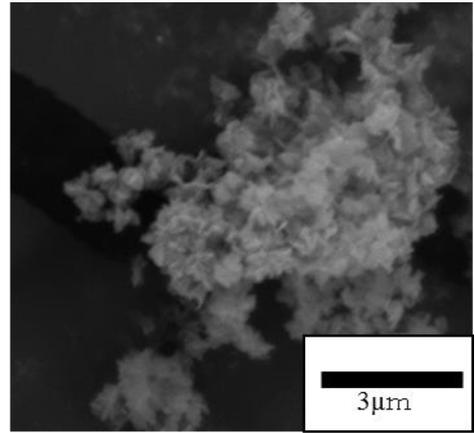


F6

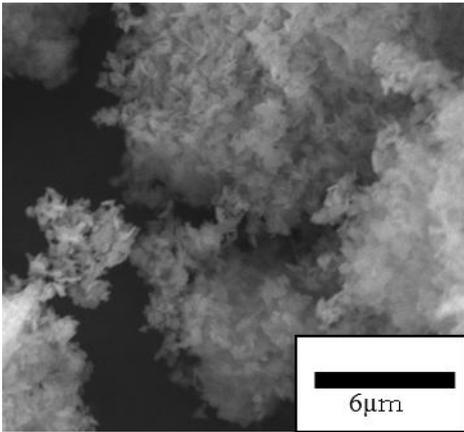
図 2.15 反応時間を変化させて得られた試料の SEM 像(F1~F6)



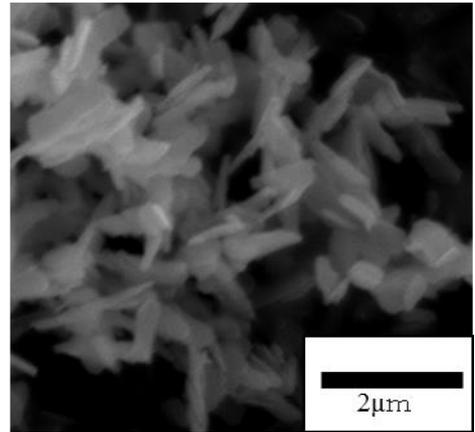
G1



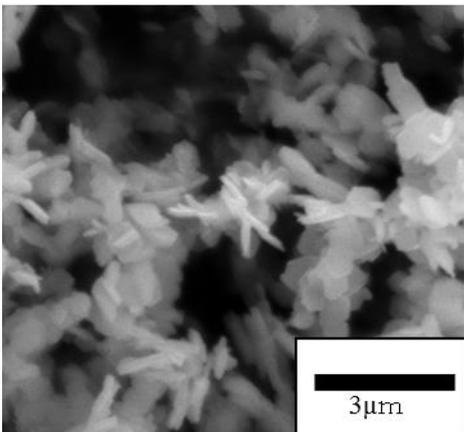
G2



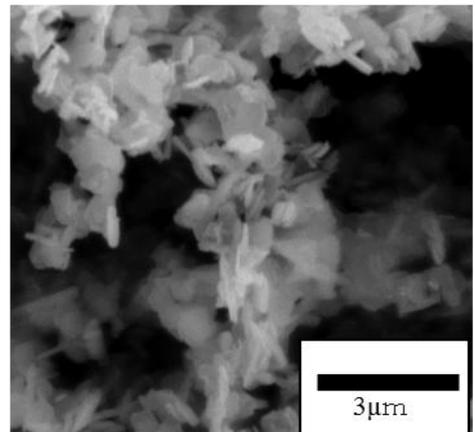
G3



G4

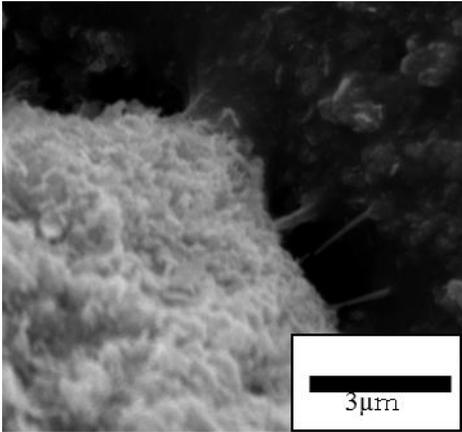


G5

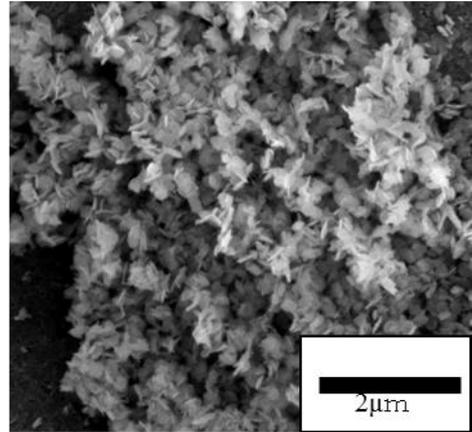


G6

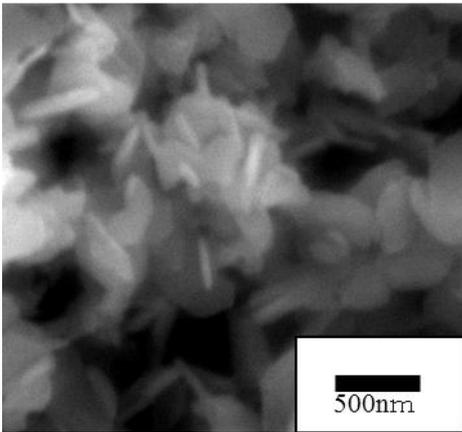
図 2.16 反応時間を変化させて得られた試料の SEM 像(G1~G6)



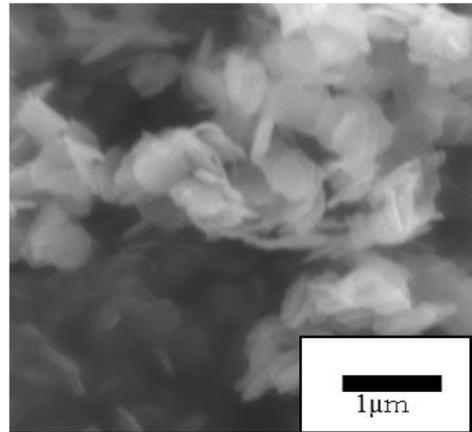
H1



H2



H3



H4

図 2.17 反応時間を変化させて得られた試料の SEM 像(H1~H4)

2.4 結論

HMT を均一沈殿剤とすることで、既報の尿素均一沈殿法による球型 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ とは異なる粒子形態の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体が得られた。この粒子形態は尿素を用いた均一沈殿法では前駆体が炭酸水酸化物のアモルファスとして得られるため、等方向に対して成長するのに対して、HMT 均一沈殿法では硝酸水酸化物として結晶性を持つことに由来する。HMT 均一沈殿法によって得られた前駆体組成は $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ に近い組成を示すものの、反応溶液の各種イオン濃度によってその粒子形態に変化が現れることが確認された。

六角板状粒子ではその粒子形態から、塗布性の向上が期待され、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 薄膜を作製し、励起光と逆方向での蛍光の利用特性の優れたデバイス開発につながるものと考えられる。また、フラックス作用を利用し、焼成後に容易に 100nm 以下の分散性の高い $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ はその粒子サイズから、光散乱性を抑えた蛍光取り出し効率の高い蛍光体膜作製が可能となるのではないかと考えられる。

第3章
均一沈殿法による
 $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の合成

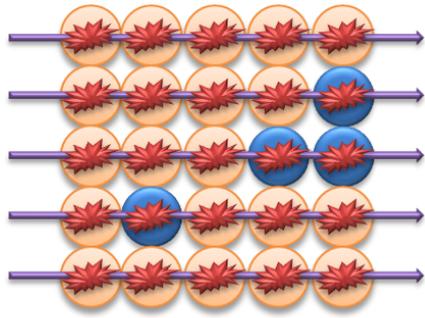
3.1 緒言

真空紫外線励起蛍光体はプラズマディスプレイ(PDP)用蛍光体として多くの注目を集めた。PDPはキセノンの放電によって生じる真空紫外線(147nm及び172nm)でRGB3色の蛍光体を励起し、カラー画像を表示している。緑色蛍光体としては主に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ が用いられている。この緑色の発光は Mn^{2+} のd軌道の電子の励起($4\text{T}_1 \rightarrow 6\text{A}_1$)によるものであり、輝度は高いが残光時間の長さが問題とされている [62] [63]。 YBO_3 は真空紫外線の高い吸収を持つホスト材料であり、 $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ は真空紫外励起により強い緑色発光を示すことから、PDP用の緑色蛍光体として注目されている [64] [65]。

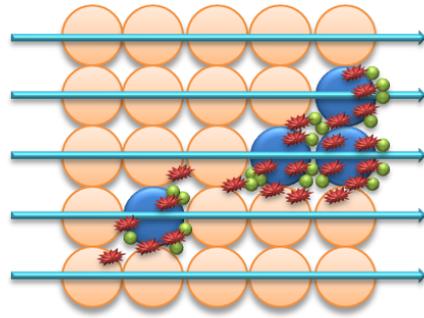
近年PDPは高画素化が進められており、PDP用の蛍光体としては蛍光体自身の粉体特性(粒径、粒度分布、分散性)も重要である。商業的な蛍光体の合成法の主流は依然として大量生産に向いている固相法が主流であるが、粉体特性向上のため、近年様々な方法で蛍光体の合成が行われている。 YBO_3 も同様であり、共沈法 [66]、水熱法 [67] [68] [69]、ゾルゲル法 [70]、スプレーパイロリシス法 [71]、エマルジョン法 [72]等様々な報告がある。

ディスプレイ用蛍光体の粒子形態は、近年の高解像度化の流れや塗布性等の観点から均質、均一な微粒子であることが望ましい。1.2.4.2で述べたように、均一沈殿法は溶液内部で沈殿剤を生成させることにより、溶液内部での濃度勾配を非常に小さくすることが可能な方法であり、金属酸化物や水酸化物等の形態制御に優位性を持つ手法である。本章では均一沈殿法による YBO_3 を母体材料とした蛍光体材料の合成について述べる。

ホウ素の同位体である ^{10}B は熱中性子線の照射により強力な粒子線である α 線と ^7Li 線を放出することが知られている。従来のガン治療法である放射線療法では高いエネルギーを持つX線や γ 線を用いるため、照射した部位全体にダメージを与えることが問題となっていたが、 α 線と ^7Li 線は生体内における飛距離がおよそ $10\mu\text{m}$ と非常に短いことから、極短距離の細胞にしかダメージを与えない特性を生かして、近年ホウ素化合物は比較的身体的負担の低い新規ガン治療法(ホウ素中性子捕捉療法:BNCT Boron Neutron Capture Therapy)として注目を集めている(図 3.1)。中性子捕捉療法に用いられてきた従来の有機ホウ素化合物と比べ、無機ホウ素化合物は同一体積において高濃度のホウ素を含有できる可能性を秘めており、生体毒性の低い無機ナノホウ素化合物が求められている。そこで、 YBO_3 の均一沈殿法による合成技術を活かし、Y-B系無機ナノホウ素化合物の合成を行った。さらにYにTb、CeをドーピングすることでY-B系無機ナノホウ素蛍光体あるいはGdと置換することでMRIによる可視化による薬剤位置の特定が可能となる新規物質の合成についても合わせて述べる(特許出願 2013-44160)。



従来の放射線療法



ホウ素中性子捕捉療法

正常細胞
 ガン細胞
 ホウ素化合物
 X(γ)線
 中性子線

図 3.1 従来の放射線療法と BNCT の概念図

3.2 使用試薬、機器一覧

本章における使用試薬を表 3.1 に、使用機器を表 3.2 に示す。

表 3.1 使用試薬一覧

試薬名	グレード	純度(%)	製造会社
$Y(NO_3)_3$		99.9	日本イットリウム
ヘキサメチレンテトラミン(HMT) $C_6H_{12}N_4$	試薬特級	99	和光純薬工業
Eu_2O_3		99.9	日本イットリウム
HNO_3	特級	60~61	関東化学
Tb_4O_7		99.9	日本イットリウム
H_3BO_3	試薬特級	99.5	関東化学
尿素 $CO(NH_2)_2$	和光一級		和光純薬工業
Sm_2O_3		99.9	日本イットリウム
Gd_2O_3		99.9	日本イットリウム
クエン酸 $HCOOCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$	和光特級	98	和光純薬工業

表 3.2 使用機器一覧

使用機器	備考
XRD:X - Ray Diffraction Gaigerflex RAD-C (株)理学電気	X線源 CuK α 線 出力 40kV-30mA Ni フィルター 走査速度 4° / min
WET-SEM S-3200 日立	加速電圧 20kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
FE-SEM S-4800(type I) 日立	加速電圧 3kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
TG-DTA:Simultaneous Thermo Gravimetry - Differential Thermal Analysis DTG-60/60H 島津製作所	大気を 50ml / min で流通させ、5°C / min で室温から 1000°Cまで昇温 α -アルミナを参照に使用
蛍光光度計 FP-6200 JASCO	粉末測定セル PSH-002 測定範囲 220~730nm
TEM HF-2200TU 日立	加速電圧 200kV 粉体をメタノールに懸濁後、 マイクログリッドに滴下・乾燥

3.3 尿素均一沈殿反応法による緑色蛍光体 $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の合成

3.3.1 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ストック溶液の調整

本実験に用いた $0.1\text{M}\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ ストック溶液の調整法を表 3.4 に示す。均一沈殿法では共存イオンの存在は沈殿生成時に重要な働きをすることがある。このため、ストック溶液調整時には数回の蒸発乾固による残留 HNO_3 の除去を行なっている。

表 3.3 ストック溶液作製に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	ホットスターラー、電子天秤
器具	200ml ビーカー、磁石攪拌子、100ml メスフラスコ
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	Tb_4O_7 、 HNO_3

表 3.4 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ストック溶液の調整

手順 1	0.01mol の Tb_4O_7 を電子天秤で量りとり 100ml ビーカーに移した。
手順 2	適量の HNO_3 を加え、ラップと輪ゴムで溶液が蒸発しないように封をし、ホットスターラー上で 60°C 、300rpm で加熱攪拌を行い、 Tb_4O_7 を溶かした。
手順 3	蒸発乾固し、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ とした。
手順 4	2~3 回、蒸留水を適量加えて蒸発乾固を行い、余分な HNO_3 を除去した。
手順 5	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ を少量の水に溶かし、100ml メスフラスコに移し、全量を 100ml とした。

3.3.2 尿素均一沈殿反応法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ 合成

表 3.6 に HMT 均一沈殿反応法を用いた $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ の合成手順を示した。各成分の仕込み量は表 3.7 に示した。 H_3BO_3 の仕込み量を変化させ、本合成法における H_3BO_3 の最適ドープ量の決定のための操作を行ったサンプルを試料番号 A1~A3、全金属濃度による形態変化の影響を調べるための操作を行ったサンプルを試料番号 B1~B5、 Tb^{3+} の最適ドープ量を調べるための操作を行ったサンプルを試料番号 C1~C7 としている。

表 3.5 尿素均一沈殿法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ 合成に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	電子天秤、マントルヒーター、遠心分離機、乾燥機、電気炉、粉末 X 線回折計(XRD)、FE-SEM、
器具	2000ml ビーカー、200ml ビーカー、磁石攪拌子、遠沈管、時計皿、アルミナルツボ、アルミナボート
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $0.1\text{M}\cdot\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_3BO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

表 3.6 尿素均一沈殿法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ 合成操作手順

手順 1	200ml ビーカーに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $0.1\text{M}\cdot\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_3BO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を量りとった。
手順 2	蒸留水で全量を 100ml とした。
手順 3	攪拌子を入れ、ラップ、輪ゴムで封をした。
手順 4	水を入れた 2000ml ビーカーをマントルヒーターにセットし、ラップを被せ、沸騰するまで加熱し、湯浴とした。
手順 5	湯浴の中に反応液の入った 200ml ビーカーを入れ、加熱攪拌を行った。
手順 6	室温まで冷却した。
手順 7	3000rpm、30min で遠心分離を行い、沈殿と反応液を分けた。
手順 8	蒸留水を遠沈管に加え、もう一度遠心分離を行い、試料の洗浄を行った。
手順 9	試料を時計皿に取り出し、 60°C の乾燥機で半日乾燥させた。
手順 10	試料をルツボまたはボートに移し、電気炉で焼成した。

表 3.7 尿素均一沈殿法による $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 合成時の各成分の仕込み量

試料番号	Y^{3+} (mmol)	Tb^{3+} (mmol)	H_3BO_3 (mmol)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (mmol)
A1	7	0	7	31.5
A2	7	0	21	63
A3	7	0	70	173.25
B1	1.5	0	4.5	13.5
B2	4	0	12	36
B3	5	0	15	45
B4	7	0	21	63
B5	10	0	30	90
C1	4.95	0.05	15	45
C2	4.9	0.1	15	45
C3	4.75	0.25	15	45
C4	4.5	0.5	15	45
C5	4.25	0.75	15	45
C6	4	1	15	45
C7	3.75	1.25	15	45

$Y(NO_3)_3$ 7mmol とし、Y : B の比率を変更し、尿素均一沈殿反応により得られた沈殿の XRD パターンを図 3.2 に示す。得られた沈殿の XRD パターンはいずれも $Y(B(OH)_4)(CO_3)$ (ICSD#63262) と一致した。A2 は最もはっきりとピークが現れていることが確認された。沈殿の生成は尿素の加水分解により発生した NH_3 による pH の上昇と CO_2 の生成に起因している。図 3.3 に均一沈殿法によって得られたサンプル(A1~A3)の SEM 像を示した。A1 ではキュービック型の粒子付近に小さな球型の粒子が見て取れる。尿素均一沈殿反応による Y_2O_3 合成時に析出するアモルファス炭酸水酸化物前駆体が同様の球型を示すことが知られており、試料 A1 で見られる小さな球形の粒子はこのアモルファス球形粒子と酷似している [61]。このことから、Y と等倍量の H_3BO_3 で合成を行った試料 A1 では $Y(B(OH)_4)(CO_3)$ とアモルファス炭酸水酸化物の混相となっていると考えられる。このため、 $Y(B(OH)_4)(CO_3)$ の相純度が低下し、図 3.2 の回折強度も低下しているものと考えられる。A2 ではそのほとんどがキュービック型で得られており、A3 では球型の粒子が得られている。

図 3.4 は A2 の TG-DTA 曲線である。a で示した重量減少は $Y(B(OH)_4)(CO_3)$ から $2H_2O$ の脱離によって起こる重量減少の割合よりやや過剰であり、これは付着水および結晶水等の脱離との合計であると考えられる。b で示した重量減少は CO_2 の脱離による重量減少の割合と一致する。c で示した明確な発熱反応は結晶化に起因する発熱反応であると考えられる。

図 3.5 は TG-DTA 曲線をもとに、焼成温度を $800^\circ C$ として焼成した A1~A3 の XRD パターンである。A1 では Y_2O_3 と YBO_3 に起因するピークが得られ、さらに若干の不明相のピークも含まれている。A1 前駆体が多くのアモルファス炭酸水酸化物を含んでいたことに起因する Y_2O_3 の生成と熱処理による B 成分の揮発によって YBO_3 がほとんど得られていない。一方、A2 および A3 では単相の YBO_3 が合成できた。このことから尿素均一沈殿法による YBO_3 の合成では H_3BO_3 の仕込み量は 3 倍量以上が必要であることが判明した。図 3.6 は $800^\circ C$ 焼成後の各サンプルの SEM 像であり、A1 では前駆体同様にキュービック型のサンプル付近に小さな球型の粒子が多く見られ、A2 ではキュービック型の粒子が、A3 では球型の粒子がそれぞれ前駆体の形態を維持したまま得られていることが確認された。

キュービック型粒子が最も綺麗に得られている Y:B = 1:3 を H_3BO_3 の最適仕込み量とし、金属濃度の最適化を行った(B1~B5)。図 3.7 は B1~B5 で得られた前駆体の SEM 像である。B1 では他の条件と比較して小さな粒子が生成しており、B2~B5 ではキュービック型の粒子が生成している。B2 と比較すると B3~B5 ではほとんど粒子サイズに変化がなく、全金属濃度が 5mmol 以上としても金属イオン濃度向上に伴う核生成の増加の影響が強く現れ、ほぼ同等のサイズとして得られたものと考えられ、B2 では生成した核の数に対して粒子成長に十分な金属イオンが存在しないため粒子サイズが明らかに小さくなったものと考えられる。図 3.8 に B3 の均一沈殿反応時の pH 変化の様子を示した。最初に起こる pH 上昇は尿素の加水分解によって生成する NH_3 に起因する pH 上昇であるが、約 10 分で pH 上昇は停止し、一定の pH を保つ様になる。これは反応溶液中の pH が上昇したことにより核

生成が開始されたためである。数分後、pH が下降するのは一定数以上に生成した核の成長が優先され、急激に溶液中の OH^- が消費されたためであり、a および b で示した 2 段階の pH 下降が見られる。その後、徐々に pH が上昇していくのは水溶液中の Y イオンが沈殿の生成により消費されたことにより、溶液中の OH^- 消費速度が低下したためであり、110 分付近で見られる急激な pH の上昇は溶液中の Y イオンがほぼ消費されたために OH^- の消費が起こらなくなったためである。a、b、c 各点において反応を中止させ、取り出した試料の SEM 像を図 3.9 に示す。なお、加熱停止後も冷却までのしばらくの間反応が継続していることが予測されるため、図 3.9 は実際にはそれぞれの点よりも若干後の生成物の様子と考えるのが妥当である。B3-a の SEM 像より、最初の pH 下降点 a では、核生成後にロッド型に成長が起こっていることが確認された。B3-b より、次の pH 下降点 b ではキュービク型に粒子の成長しており、その pH 下降が終了すると、全体的な粒子成長が起こり、B3-c のように大きなキュービク型粒子が成長している様子が確認された。これら反応途中の生成物の観察結果より均一沈殿反応による $\text{Y}(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$ の結晶成長モデルを図 3.10 に示した。図 3.11 は 800°C 、 1000°C 、 1200°C で焼成を行った試料 B3 の SEM 像であり、 1000°C の焼成で若干形態が変化し始め、 1200°C の焼成では前駆体の形態が維持できていないことが確認された。これは前駆体である $\text{Y}(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$ が熱分解によって YBO_3 へと変化する際に脱離する OH^- や CO_2 に由来する孔が高温焼成により顕著に現れたために現れた形態変化である。

C1~C7 はキュービク型粒子を得られた B3 に対して Tb^{3+} のドーピングを行った試料である。図 3.12 は試料 C3 の前駆体の SEM 像であり、 Tb^{3+} をドーピングが粒子形態に影響を与えないことが確認された。また、試料 C7 に対して EDX による元素分析を行ったところ、Y:74.76%、Tb:25.24% が検出され、反応溶液に対する Tb^{3+} の仕込み量と等しい割合でドーピングが行われていることが確認された。 800°C 焼成を行った C6 の発光特性を図 3.13 に示した。特徴的な 3 本のピークはそれぞれ Tb^{3+} 特有の発光である $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (491nm)、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm)、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (584nm) に一致することが確認され、C6 以外の Tb^{3+} ドーピング試料においても同様の発光が確認された。図 3.14 はメインピークである $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm) の相対強度を C1~C7 で比較したものであり、10% のドーピング (C4) でほぼ飽和し、20% (C6) で最も優れた発光特性を示した。試料 C6 を 800°C ~ 1200°C の範囲で焼成温度を変化させた場合の $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm) の相対強度の比較を図 3.15 に示した。 800°C ~ 1200°C の範囲において明確な発光特性の変化は現れず、ほぼ同程度の発光特性を示していることが確認された。図 3.11 で示したように、焼成温度が 1000°C 以上となると形態の維持が困難であり、 800°C ~ 1200°C の範囲で大きな発光特性の変化が現れないことから、最適な焼成温度は 800°C と決定した。

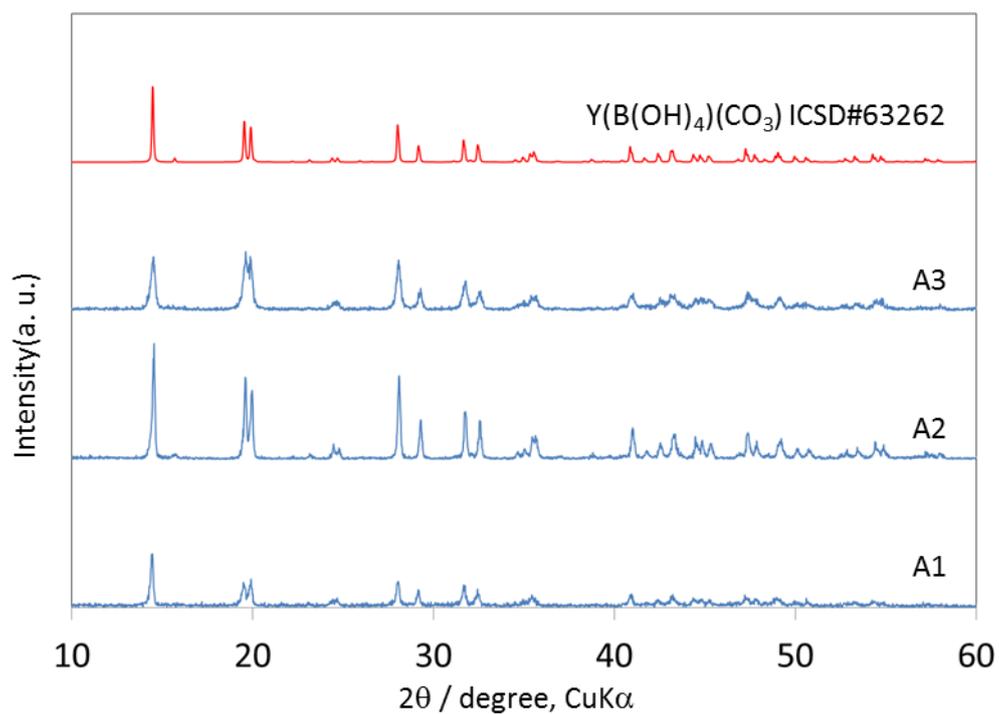
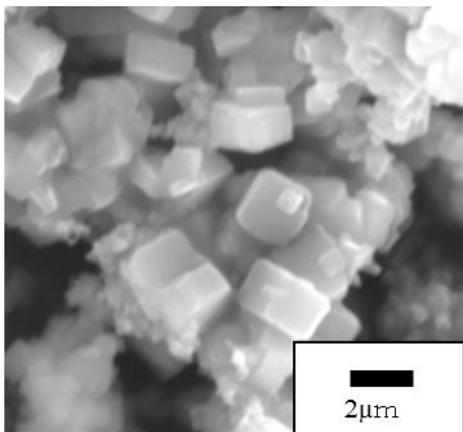
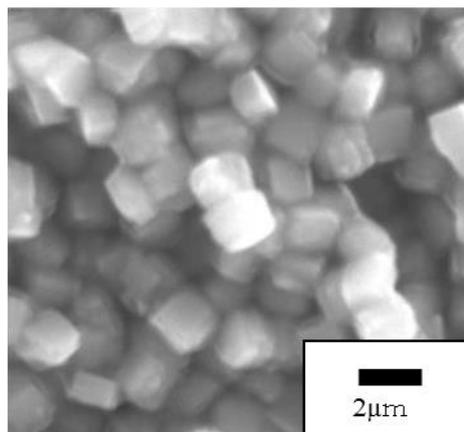


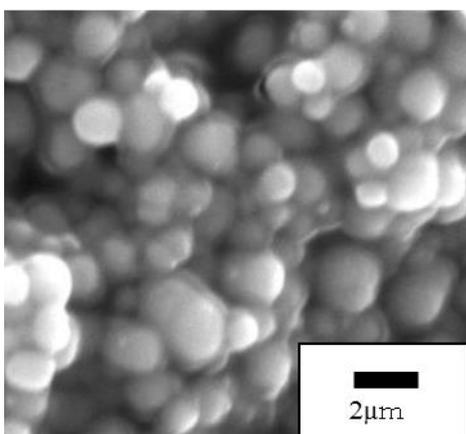
図 3.2 H_3BO_3 の仕込み比率を変化させて得られた前駆体の XRD パターン



A1



A2



A3

図 3.3 H_3BO_3 の仕込み量を変化させて得られた前駆体の SEM 像(A1~A3)

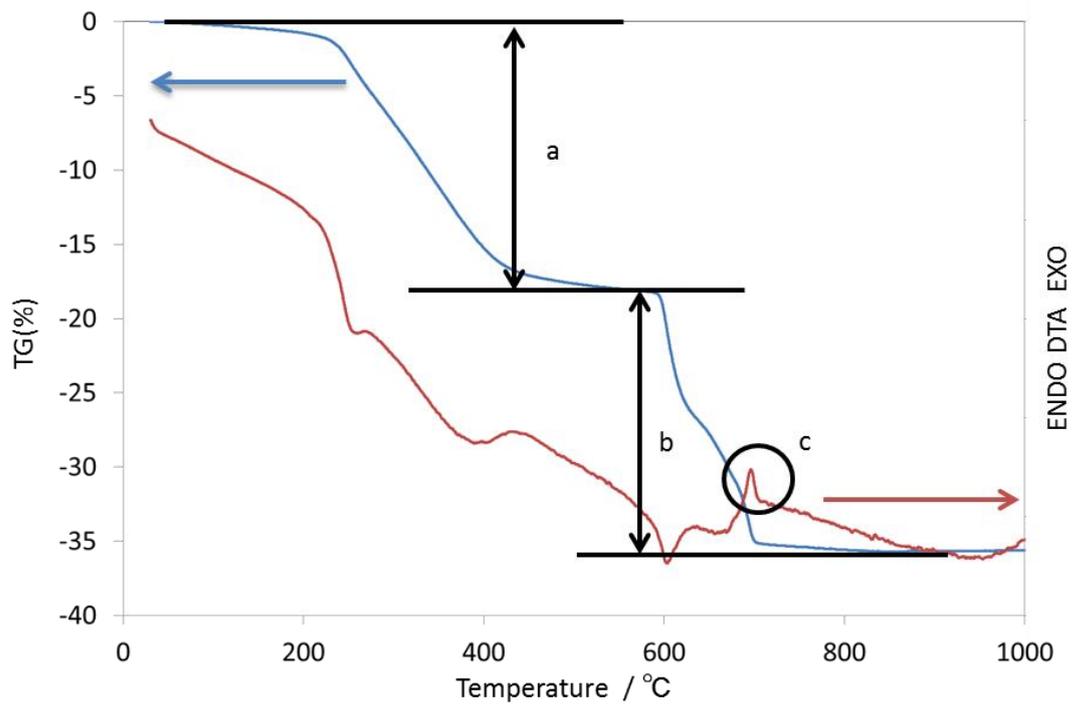


図 3.4 試料 A2 の TG-DTA 曲線

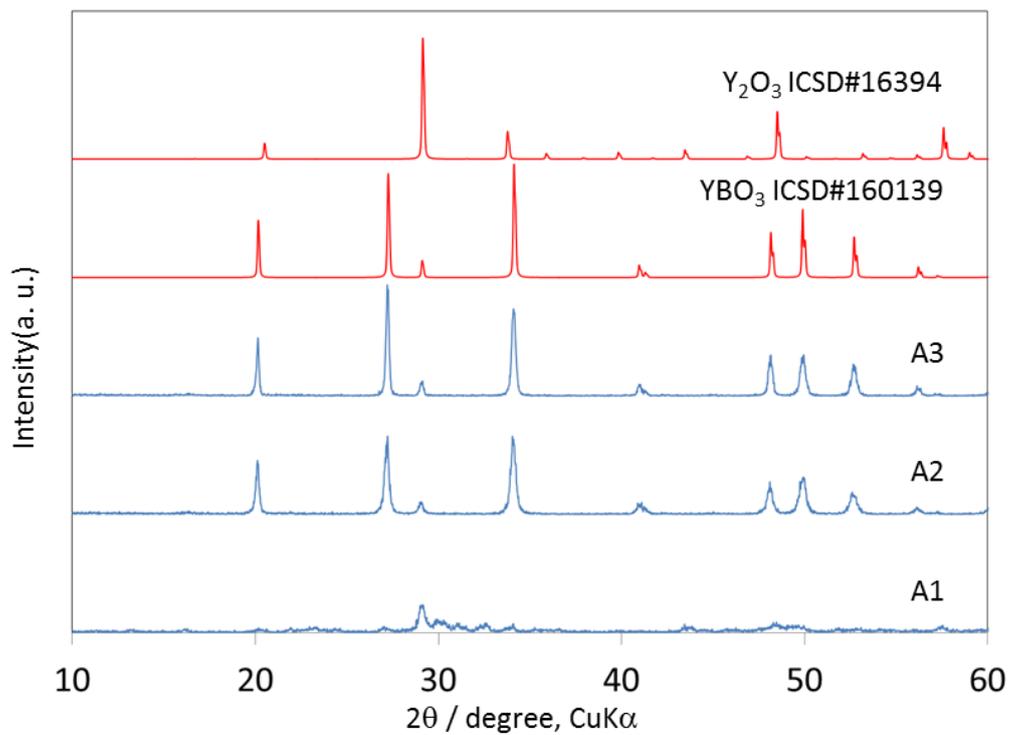
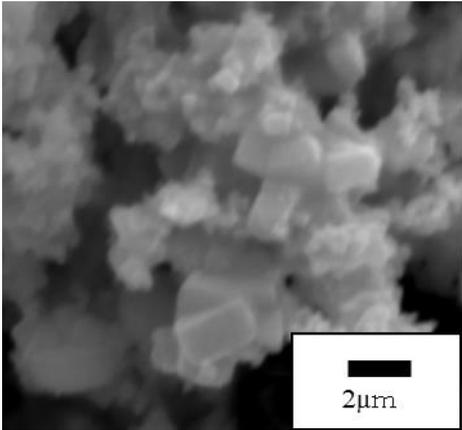
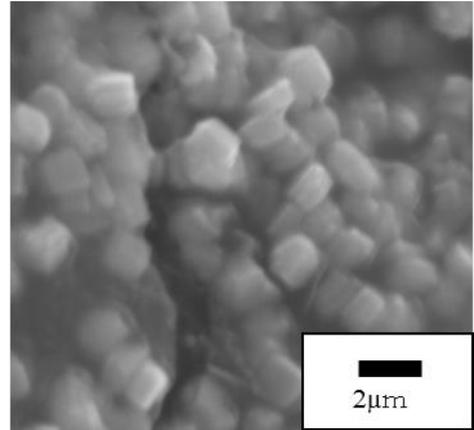


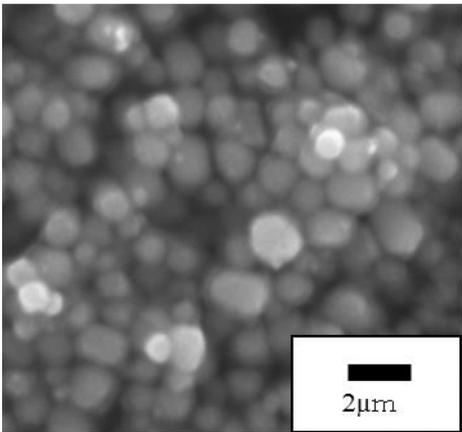
図 3.5 H_3BO_3 の仕込み比率を変化させて得られたサンプルの 800°C 焼成後の XRD パターン(A1~A3)



A1

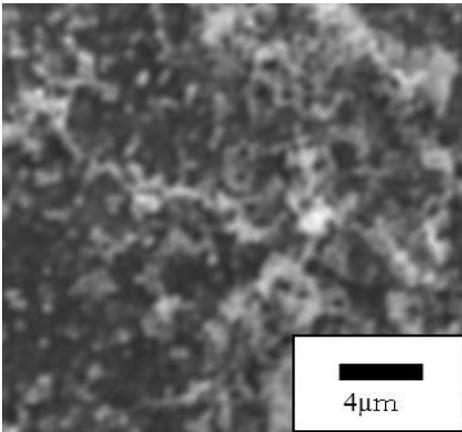


A2

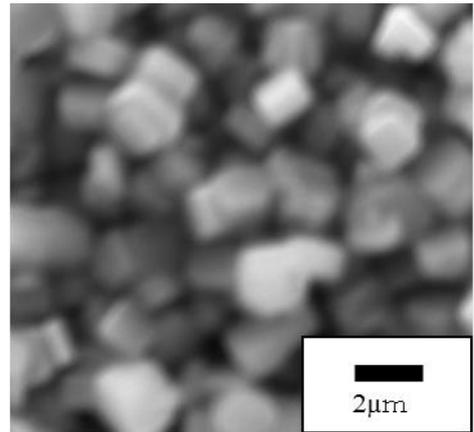


A3

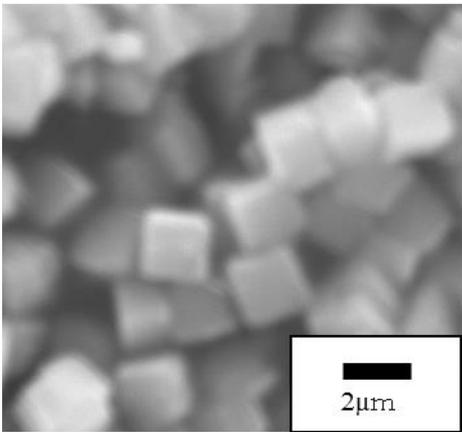
図 3.6 H_3BO_3 の仕込み比率を変化させて得られたサンプルの 800°C 焼成後の SEM 像 (A1~A3)



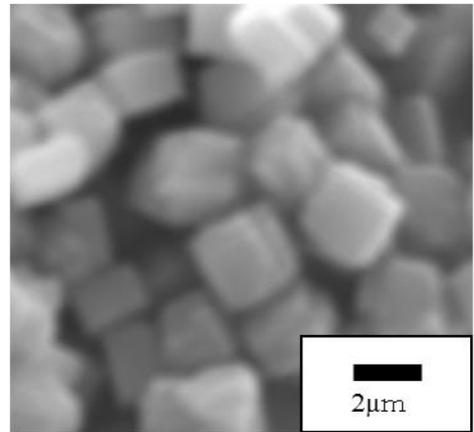
B1



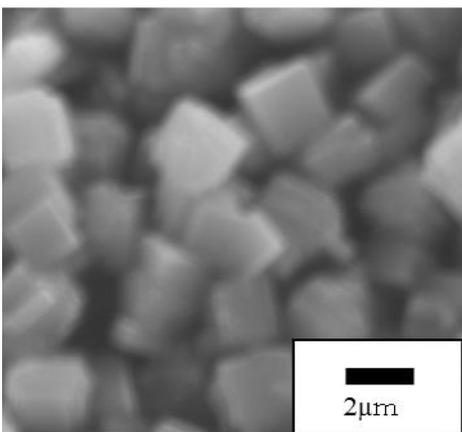
B2



B3



B4



B5

図 3.7 金属濃度を変更して得られた前駆体の SEM 像(B1~B5)

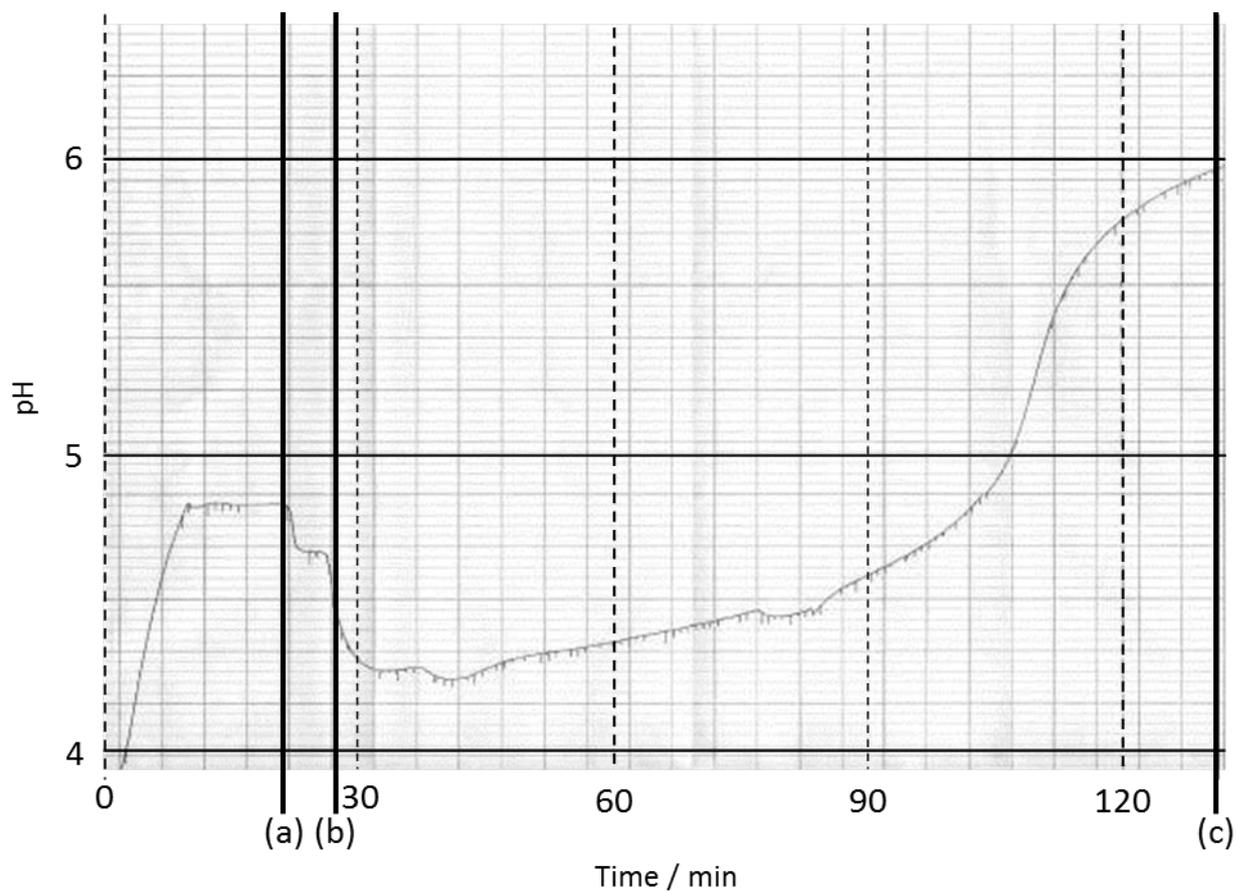
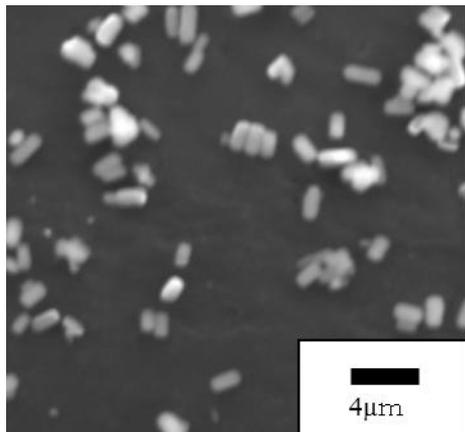
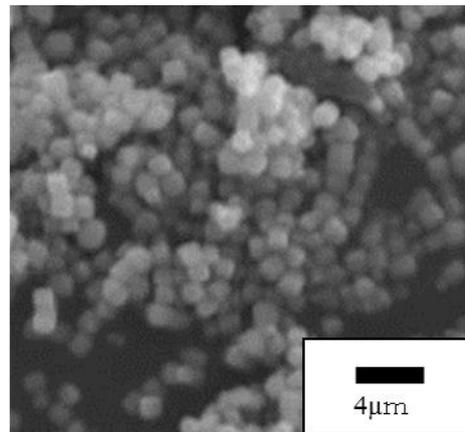


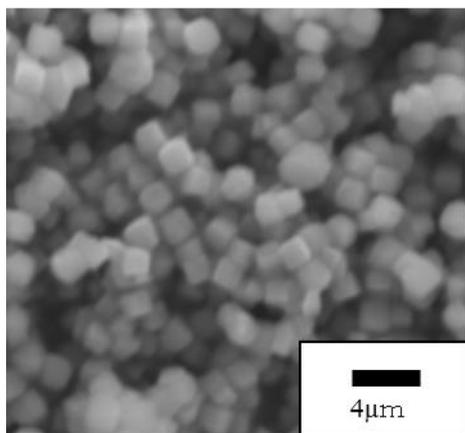
図 3.8 試料 B3 の均一沈殿反応時の pH 変化の様子



B3-a



B3-b



B3-c

図 3.9 図 3.8 各点で取り出した試料の SEM 像

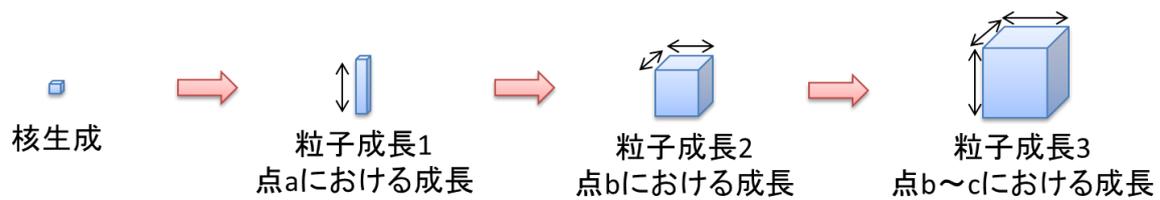
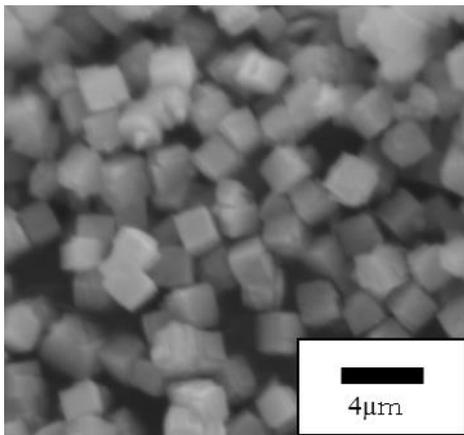
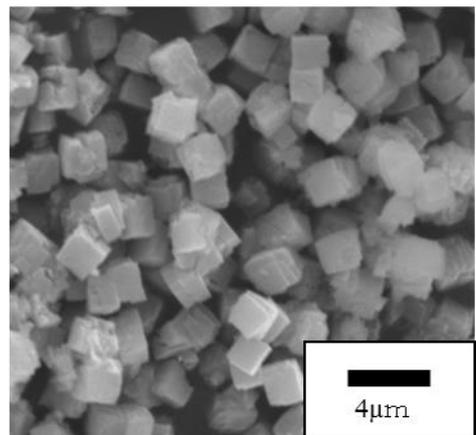


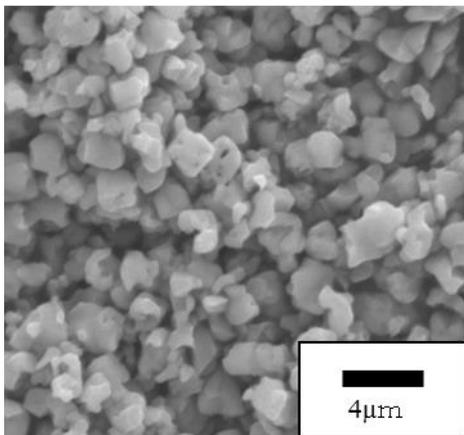
図 3.10 尿素均一沈殿反応による $Y(B(OH)_4)(CO_3)$ 結晶成長モデル



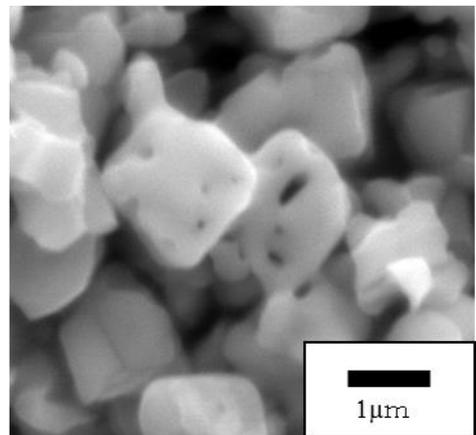
(a) 800°C



(b) 1000°C



(c) 1200°C



(d) 1200°C

図 3.11 焼成温度を変更した試料 B3 の SEM 像

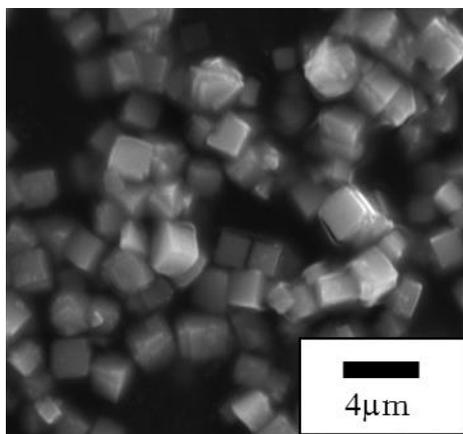


図 3.12 試料 C3 前駆体の SEM 像

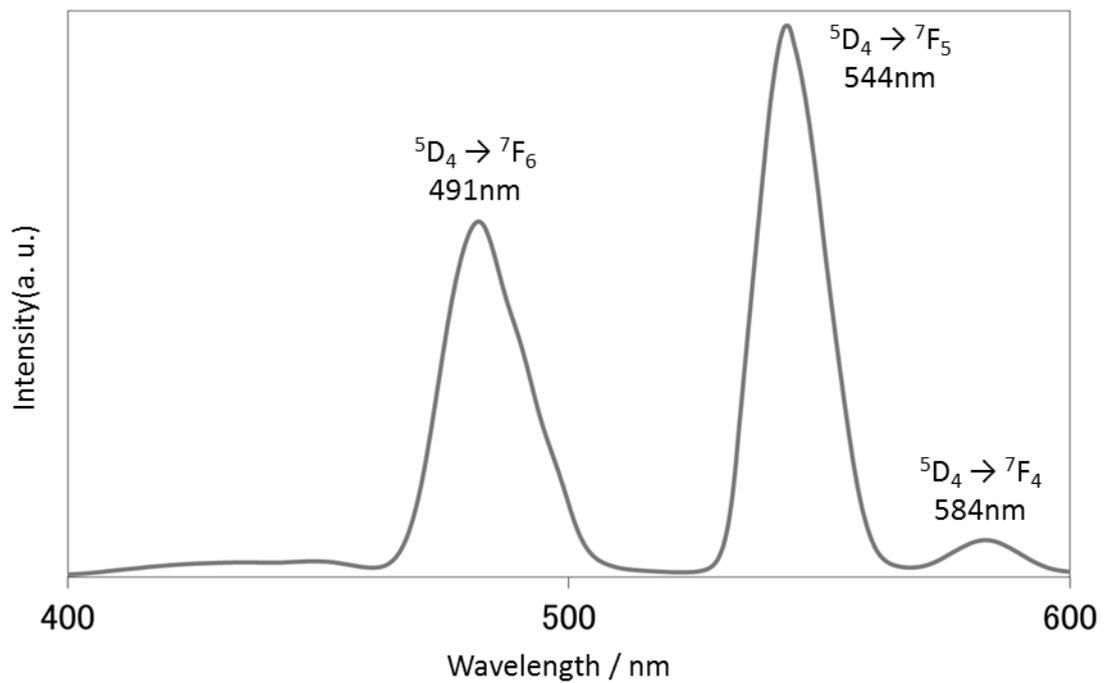


図 3.13 800°C焼成を行った試料 C6 の発光特性(ex:239 nm)

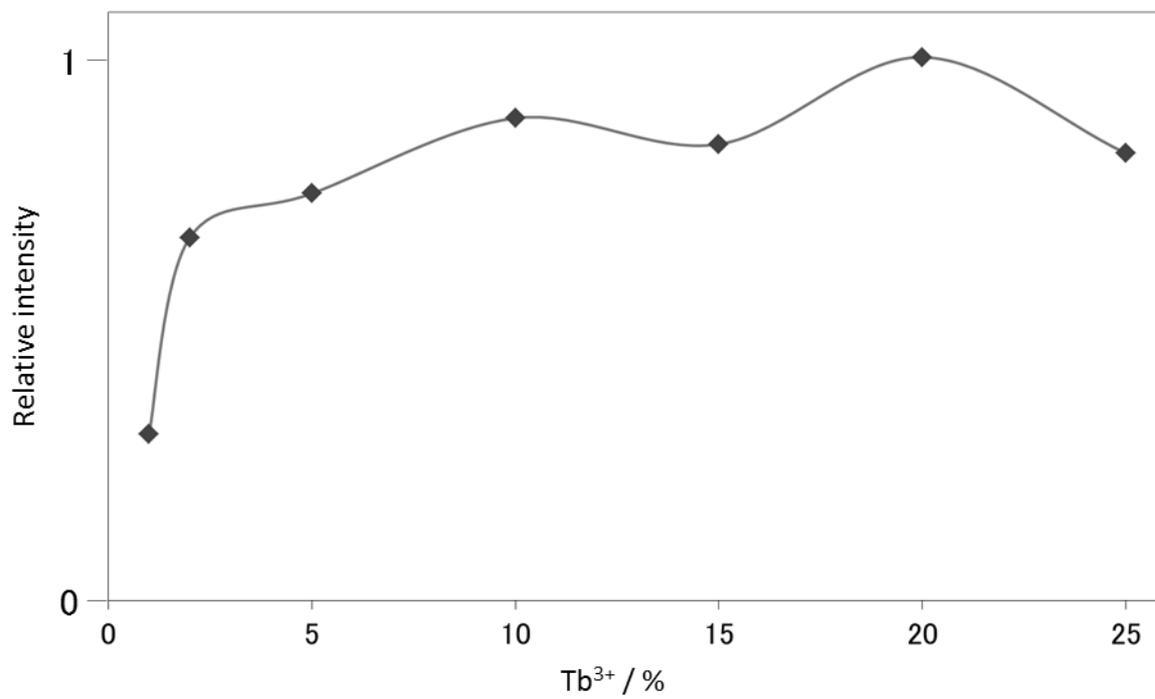


図 3.14 Tb³⁺ ドープ量と蛍光特性の変化

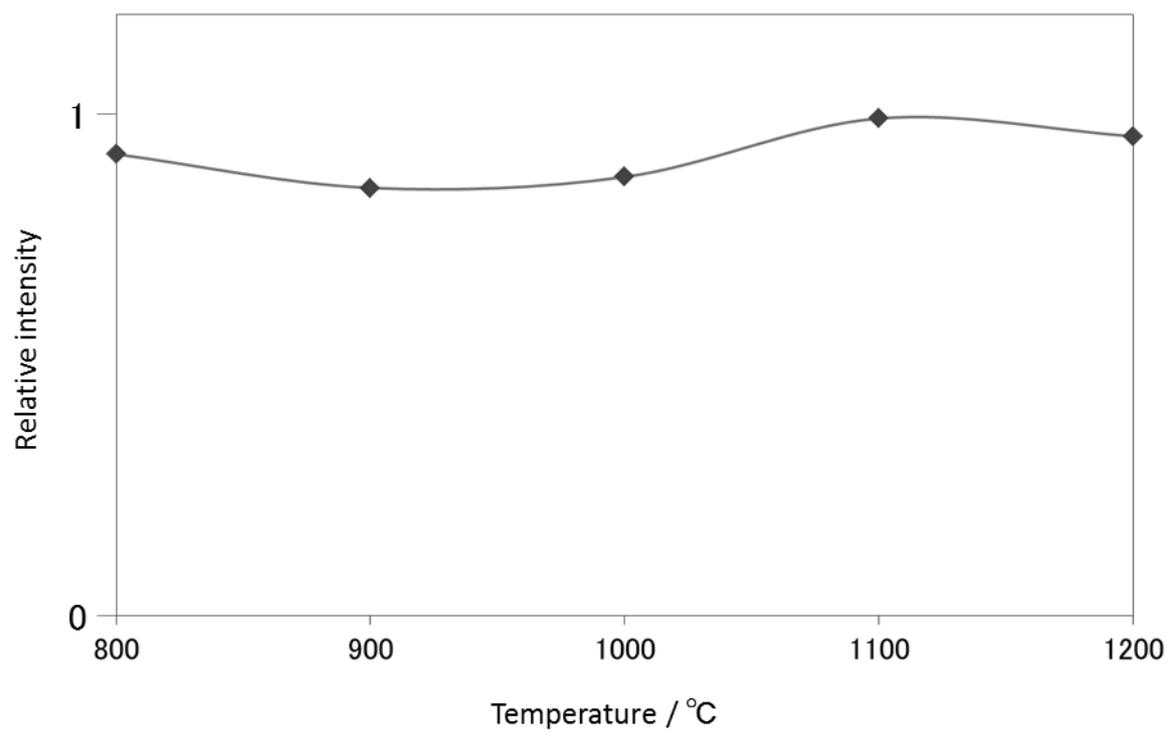


図 3.15 焼成温度を変更した試料 C6 の発光特性

3.4 HMT 均一沈殿法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ の合成

本実験の合成操作手順を表 3.9 に示す。0.1M- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ aq. は 3.3.1 に示した操作によって調製を行ったストック溶液を用いた。各成分の仕込み量は表 3.10 に示した。

表 3.8 HMT 均一沈殿法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ の合成に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	電子天秤、マントルヒーター、遠心分離機、乾燥機、電気炉、粉末 X 線回折計 (XRD)、蛍光光度計、WET-SEM、STEM、TG-DTA
器具	2000ml ビーカー、200ml ビーカー、磁石攪拌子、遠沈管、時計皿、アルミナルツボ、アルミナボート
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、0.1M- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ aq.、 H_3BO_3 、HMT、0.1M- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ aq.

表 3.9 HMT 均一沈殿法による $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ の合成操作

手順 1	200ml ビーカーに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、0.1M- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ aq.、 H_3BO_3 、HMT を量りとった。
手順 2	蒸留水で全量を 100ml とした。
手順 3	攪拌子を入れ、ラップ、輪ゴムで封をした。
手順 4	水を入れた 2000ml ビーカーをマントルヒーターにセットし、ラップを被せ、沸騰するまで加熱し、湯浴とした。
手順 5	湯浴の中に反応液の入った 200ml ビーカーを入れ、2 時間の加熱攪拌を行った。
手順 6	室温まで冷却した。
手順 7	10000rpm、10min で遠心分離を行い、沈殿と反応液を分けた。
手順 8	蒸留水を遠沈管に加え、もう一度遠心分離を行い、試料の洗浄を行った。
手順 9	試料を時計皿に取り出し、60°C の乾燥機で半日乾燥させた。
手順 10	試料をルツボまたはボートに移し、電気炉で焼成した。

表 3.10 YBO₃:Tb³⁺合成時の各成分の仕込み量

試料番号	Y ³⁺ (mmol)	Tb ³⁺ (mmol)	ホウ酸 (mmol)	HMT(mmol)
D1	4.95	0.05	15	60
D2	4.9	0.1	15	60
D3	4.75	0.25	15	60
D4	4.5	0.5	15	60
D5	4	1	15	60

HMT 均一沈殿反応法によって得られた沈殿はすべての条件でアモルファスであり、遠心分離を行い回収した試料はかなり透明度の高いゾル状の物質であった。図 3.16 にこのゾルを時計皿に広げたときの写真を示す。この透明度の高さから、得られたアモルファス沈殿はかなり小さい粒子であることが考えられる。図 3.17 はゾルの発光の様子であり、254nm の紫外ランプを照射することで緑色の発光を示す。D5 の蛍光特性を図 3.18 に示した。ゾルの発光特性に見られる特徴的な 3 本のピークはそれぞれ Tb³⁺特有の発光である $^5D_4 \rightarrow ^7F_6(491nm)$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5(544nm)$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4(584nm)$ に一致することが確認され、発光は Tb³⁺由来のものであることが確認された。図 3.17 の赤色の発光を示している試料は D5 と同様に Eu³⁺を 20%ドーピングしたサンプルであり、こちらも同様に Eu³⁺特有の発光を示すことを確認している。また、ゾルをサンプル管に封入して上部から紫外ランプを照射した写真(図 3.17 左下)から、このゾルは 254nm の励起光に対して高い吸収性を示していることが確認されている。

ゾル(D5)の TG-DTA 測定結果を図 3.19 に示した。100°Cまでの重量変化は付着水であると考えられるが、その後の重量変化については得られている物質がアモルファスであることもあり、何が脱離しているかは予測となってしまうが、約 250°Cまでの重量減少は主に結晶水のように結合の強い H₂O、約 500°Cまでの重量減少は硝酸分、600°Cを超えても起こるなだらかな重量減少は HMT 由来の有機分等であると考えられる。また a で示した約 800°Cで確認される発熱ピークは結晶化時の発熱ピークであると考えられる。

図 3.20 にゾルおよび 700°C、800°C、900°C焼成後の D5 の XRD パターンを示した。前述のようにゾルは明確なピークが確認されずアモルファスである。一方 700°C焼成を行った試料もアモルファスであり、800°C以上の焼成を行うことで明確な XRD パターンを持つ試料が得られた。これらのパターンは YBO₃(ICSD#160139)と一致し、YBO₃:Tb³⁺が単相で得られていることが確認された。図 3.21 に 800°Cおよび 900°C焼成を行った試料をペレットにし、デジタルカメラで撮影した写真を示した。XRD パターンは大きな変化が見られないが、800°C焼成を行った試料は茶色く着色しており、900°C焼成を行った試料には着色が見られない。これは図 3.19 で示した高温部に見られる重量減少から、HMT 由来の有機化合物あるいは原料溶液中の硝酸分がゾル中に含まれており、焼成の過程において有色の物質に変化したためであると考えられる。蛍光体材料において、このような着色は蛍光を吸収してしまう原因となり、発光効率の大幅な低下の原因となることから 900°C焼成を最適な焼成温度とした。

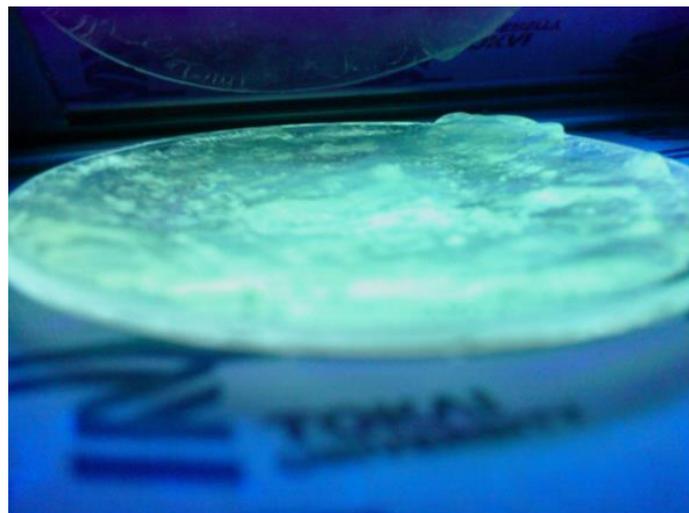
図 3.22 は試料 D5 のゾル、60°C乾燥後の粉末、900°C焼成後の状態における蛍光特性の比較である。いずれの状態においても 272nm の励起波長で最大の発光特性を示し、特徴的な 3 本のピークはそれぞれ Tb³⁺特有の発光である $^5D_4 \rightarrow ^7F_6(491nm)$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5(544nm)$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4(584nm)$ に一致することが確認され、前述のゾル同様に、乾燥後粉末および 900°C焼成後試料の発光は Tb³⁺由来のものであることが確認された。また、発光特性の Tb³⁺に対する濃度依存性を図 3.23 に示した。10%で最も優れた発光特性を示し、20%のドーピ

ングでは濃度消光と考えられる発光の減衰が確認された。

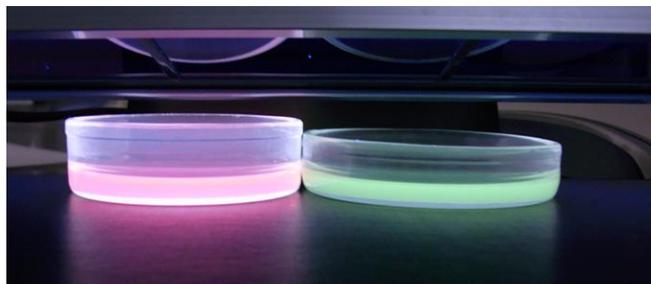
図 3.24 は 60°C で乾燥させたゾルおよび 900°C 焼成後の試料 D5 の SEM 像である。ゾルは乾燥させる事により凝集し、大きな二次粒子となっていることが確認された。この際の粒子形態は不定形であり、SEM では表面上は極めて平らであることが確認され、一次粒子を確認することはできなかった。また、900°C 焼成を行った試料ではゾル乾燥後に得られた二次粒子の表面に大きな孔がいくつも確認された。ゾルが乾燥されたことによって二次粒子を作り、焼成による水分、硝酸分、有機分の脱離によって二次粒子に孔が作られ、その状態で結晶化・焼結が進んだためにこのような大きな孔がいくつも現れたものと考えられる。900°C 焼成後の試料 D5 に対し EDX による元素分析を行ったところ、Y:79.82%、Tb:20.18% が検出され、反応溶液に対する仕込み量に等しい割合で Tb³⁺ がドーピングされていることが確認された。図 3.25 はゾルの STEM 像であり、HMT 均一沈殿反応によって得られたゾルをメタノールに分散させ、1 分間の超音波処理を行った懸濁液中にマイクログリッドを通すことで付着したサンプルを観察した。得られたゾルは 10nm 以下の超微粒子であることが確認された。



図 3.16 HMT 均一沈殿反応法によって得られたゾル状沈殿



ゾル



ゾル+水懸濁液

図 3.17 HMT 均一沈殿反応法によって得られたゾル状沈殿の発光の様子 ex:254 nm

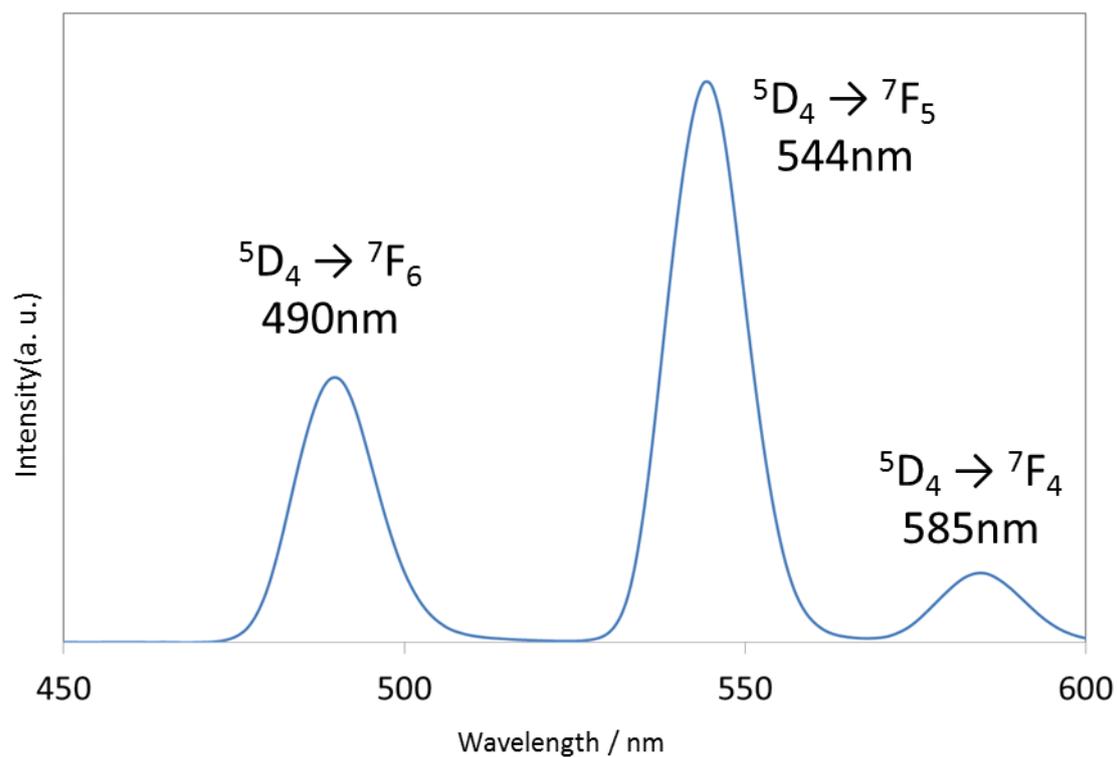


図 3.18 HMT 均一沈殿反応法によって得られたゾル状沈殿の蛍光特性(試料 D5, ex:254 nm)

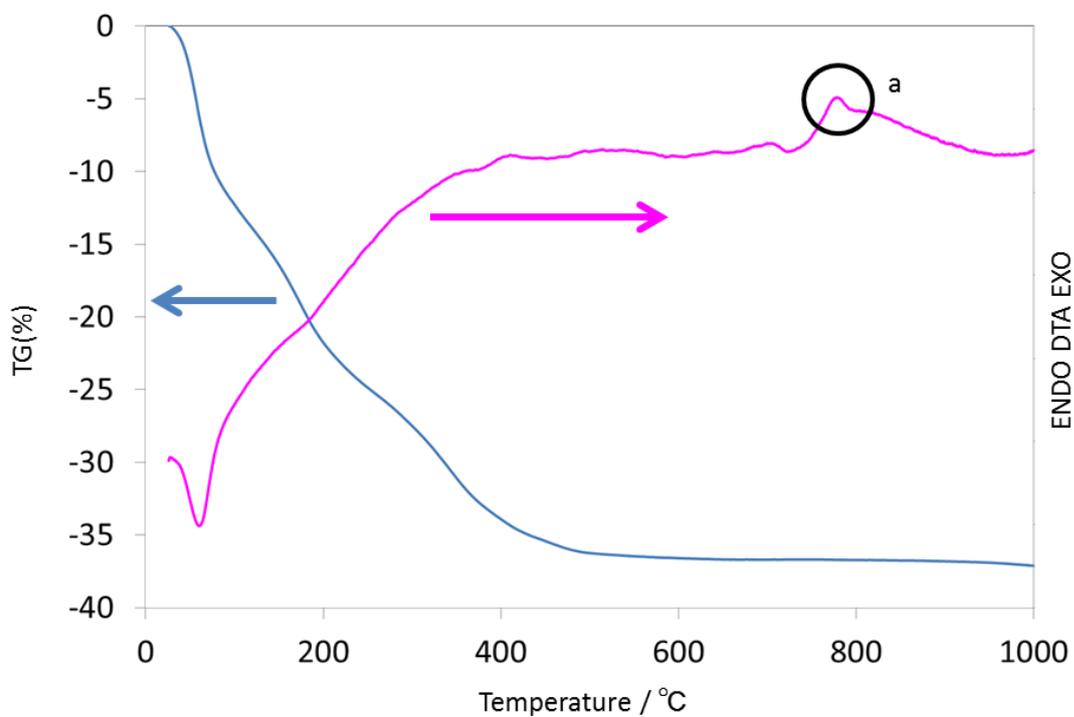


図 3.19 HMT 均一沈殿法によって得られたゾルの TG-DTA 曲線(試料 D5)

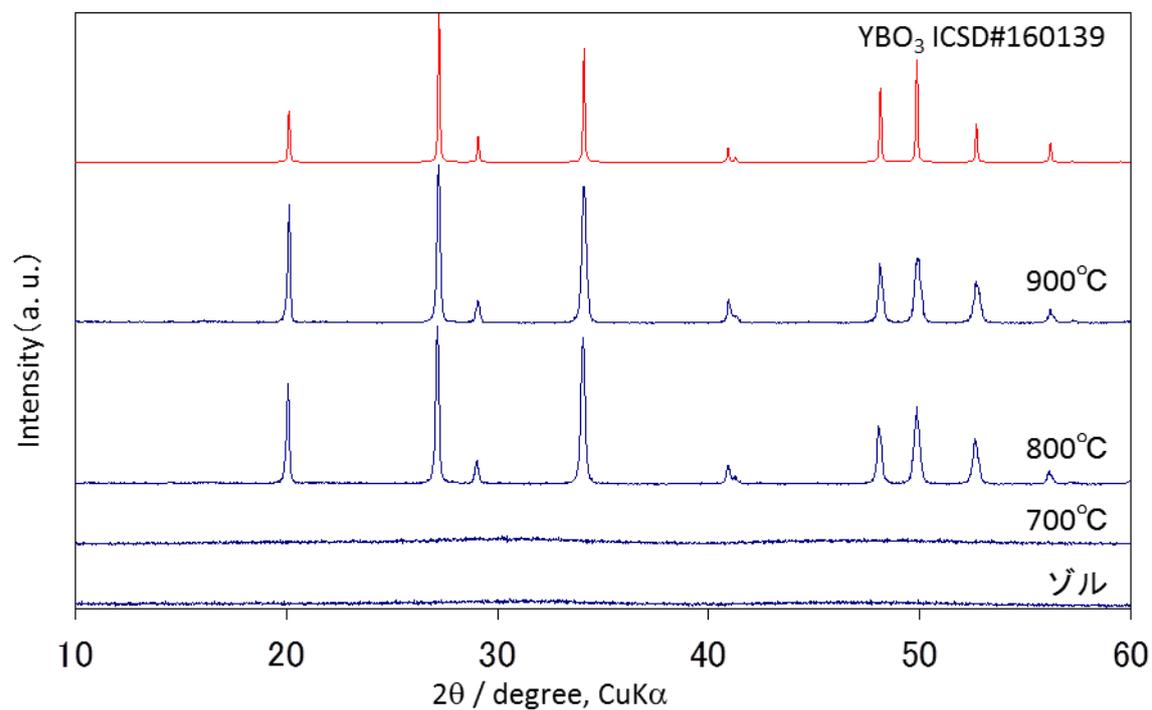


図 3.20 HMT 均一沈殿反応によって得られたゾルおよびそれぞれの焼成温度で得られた試料 D5 の XRD パターン

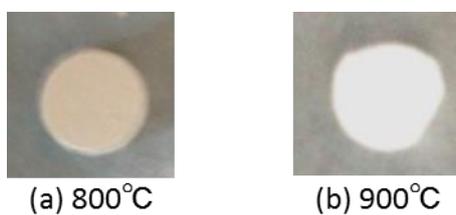


図 3.21 (a)800°Cおよび(b)900°C焼成を行った試料 D5 のペレット

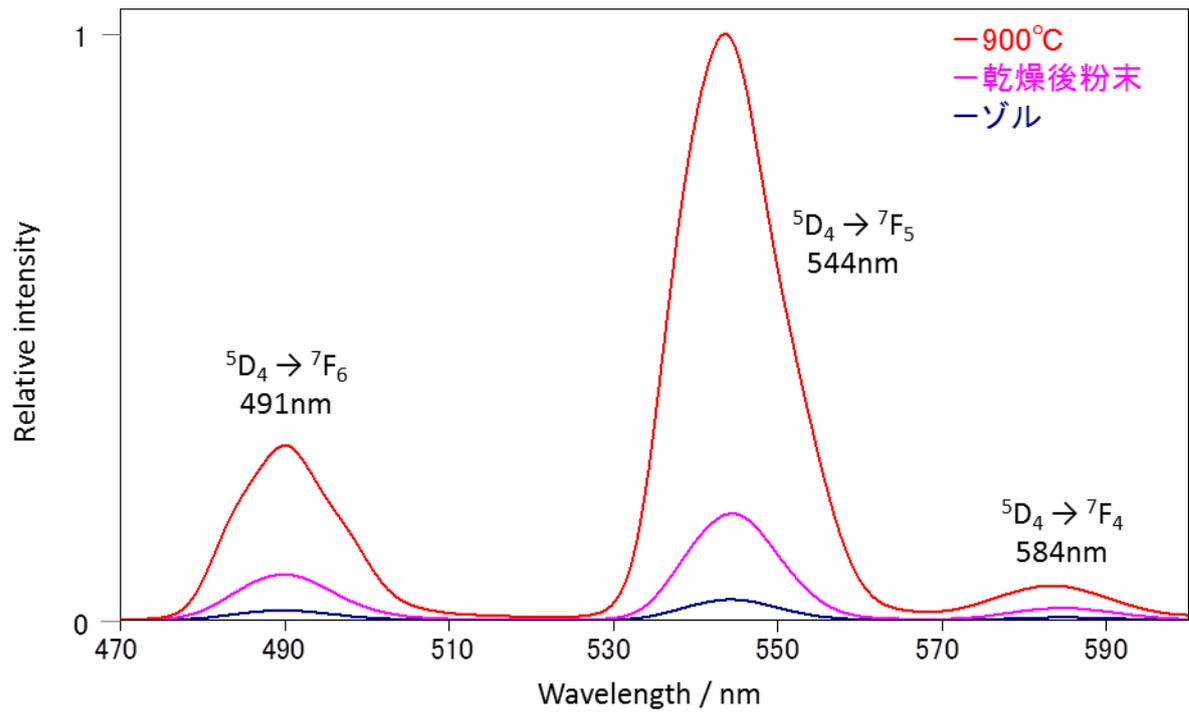


図 3.22 試料 D5 のゾル、乾燥後粉末、900°C焼成後の蛍光特性の比較

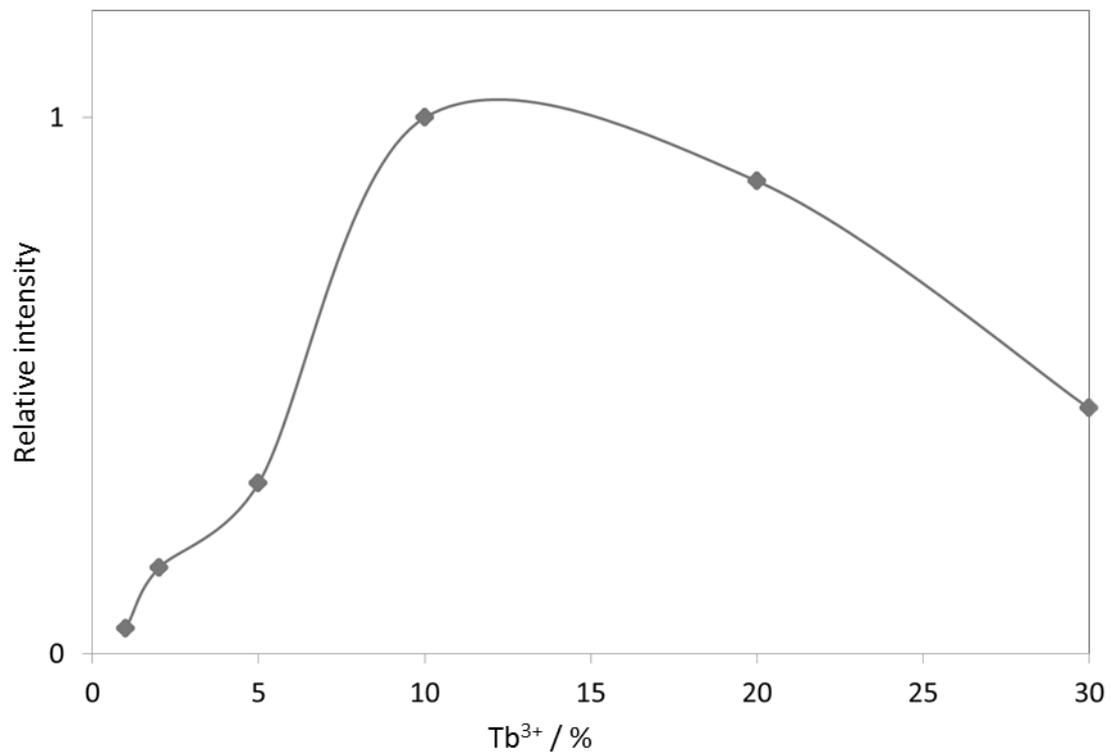
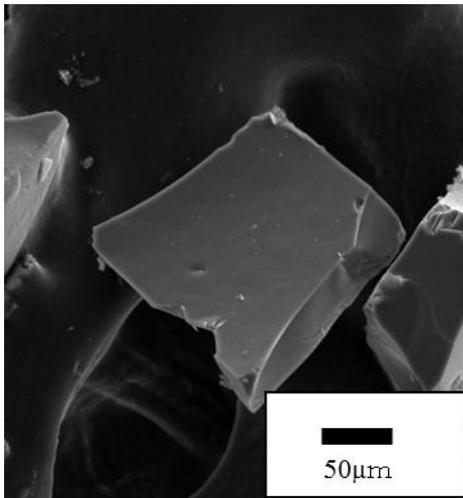
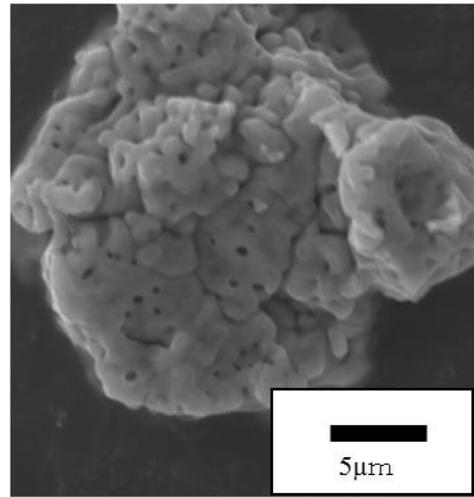


図 3.23 Tb^{3+} ドープ量と蛍光特性の変化



(a) ゾル60°C乾燥後



(b) 900°C

図 3.24 (a) 乾燥後ゾルおよび(b) 900°C焼成後のサンプル D5 の SEM 像

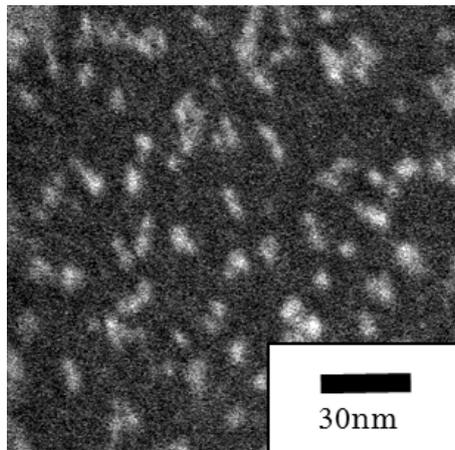


図 3.25 ゾルの STEM 像

3.5 RE-B アモルファスナノ粒子のバイオ・メディカル応用

3.5.1 RE-B アモルファスナノ粒子の合成

3.4 で得られた Y-B アモルファスナノ粒子蛍光体の合成手法をもとに BNCT に応用可能な RE-B 系ナノ粒子の開発を試みた(RE = Y, Sm, Gd)。¹⁰B 濃縮ホウ素源は大阪府大切畑教授等の協力のもと精製したホウ酸トリ n-ブチル(B(OC₄H₉)₃)を蒸留水中で加熱し、加水分解させて合成を行った。また、Sm および Gd は原料として酸化物 Sm₂O₃ および Gd₂O₃ を用い 3.3.1 の 0.1M-Tb(NO₃)₃ aq.と同様の操作によってそれぞれ 1M-Sm(NO₃)₃ aq.、1M-Gd(NO₃)₃ aq.ストック溶液としてから合成を行った。合成操作は表 3.12 に示したように行った。

表 3.11 RE-B アモルファスナノ粒子の合成に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	電子天秤、マントルヒーター、遠心分離機、乾燥機、電気炉、粉末 X 線回折計 (XRD)、蛍光光度計、WET-SEM、STEM、TG-DTA
器具	2000ml ビーカー、200ml ビーカー、磁石攪拌子、遠沈管、時計皿、アルミナルツボ、アルミナボート
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	Y(NO ₃) ₃ 、1M-Sm(NO ₃) ₃ aq.、1M-Gd(NO ₃) ₃ aq.、B(OC ₄ H ₉) ₃ (¹⁰ B 濃縮)、HMT

表 3.12 RE-B アモルファスナノ粒子の合成操作

手順 1	200ml ビーカーに B(OC ₄ H ₉) ₃ を量りとり、蒸留水を 20mL 加えて 100℃ に設定したホットスターラー上で、5 分間の加熱攪拌を行った。
手順 2	Y(NO ₃) ₃ 、1M-Sm(NO ₃) ₃ aq.、1M-Gd(NO ₃) ₃ aq.、HMT を量りとった。
手順 3	蒸留水で全量を 100ml とした。
手順 4	攪拌子を入れ、ラップ、輪ゴムで封をした。
手順 5	水を入れた 2000ml ビーカーをマントルヒーターにセットし、ラップを被せ、沸騰するまで加熱し、湯浴とした。
手順 6	湯浴の中に反応液の入った 200ml ビーカーを入れ、2 時間の加熱攪拌を行った。
手順 7	室温まで冷却した。
手順 8	10000rpm、10min で遠心分離を行い、沈殿と反応液を分けた。
手順 9	蒸留水を遠沈管に加え、もう一度遠心分離を行い、試料の洗浄を行った。

表 3.13 RE-B アモルファスナノ粒子合成時の各成分の仕込み量

試料番号	RE:(mmol)	B(OC ₄ H ₉) ₃ (mmol)	HMT(mmol)
Y-B	Y:5	15	60
Sm-B	Sm:5	15	60
Gd-B	Gd:5	15	60

3.5.2 RE-B アモルファスナノ粒子の BNCT 特性評価

本項目における評価実験はいずれも大阪市立大学および京都大学原子炉実験所に実験を依頼し評価を行ったものである。

表 3.14 は大阪市立大学に依頼し、RE-B 各試料を milliQ 水に分散させて測定を行った粒径、 ζ 電位の測定の結果である。分散させた試料は Y-B で約 120nm、Sm-B で約 90nm、Gd-B で約 50nm であり、いずれもカチオニックであることが確認された。体内投与を考慮した場合、カチオニックな薬剤では血中の血液凝固系タンパクと結合してしまう可能性があり、実際に投与するためにはアニオンコーティングが必要であることが分かった。アニオンコーティングには市販のコンドロイチン硫酸ナトリウムを用い、分子量を揃えるためにゲルろ過による精製を行ったものを使用した。精製したコンドロイチン硫酸ナトリウムを 1 mg / mL で溶解させ、Y-B、Sm-B、Gd-B の量は変えず、コンドロイチン硫酸ナトリウム(ch)の量を変えて粒径・ ζ 電位を測定し、アニオンコーティングの最適化を行ったところ、表 3.15 に示したようにいずれの試料においてもアニオンコーティングされた試料が得られた。

Y-B、Sm-B、Gd-B をアニオンコーティングした薬剤と、比較としてカチオニックなままの Sm-B を薬剤として投与し、それぞれの BNCT 評価を行った。測定は表 3.16 に示す手順により行われた。なお、この評価試験を行った試料は ^{10}B 非濃縮 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ を用いて合成を行った試料である。図 3.26 は腫瘍体積変化率を示しており、アニオンコーティングを行った試料を投与したマウスは、投与後ほぼ全ての毛並みの悪化が確認され、便がゆるくなり体重の減少が確認されたが、数日で体重が回復した。このことからコンドロイチン硫酸が一時的に消化器系に影響を与えたものと考えられる。腫瘍体積変化率について non treatment と比較すると、腫瘍体積の増加は抑制されており、Y-B が最も高い腫瘍増殖抑制効果を発揮することが確認された。ただしこの評価は天然存在比のホウ素を用いているため、 ^{10}B は約 20 %しか含まれておらず、中性子捕捉効果が低いことが考えられる。そこで ^{10}B 濃縮 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ を用いて Y-B の合成を行い、同様のアニオンコーティングを行い 1MW, 90min の照射を行った結果が図 3.27 であり、確かな腫瘍増殖抑制効果が確認された。なお BPA は従来の BNCT に用いられてきた薬剤であり、図 3.28 に示した構造を持つホウ素含有有機化合物である。以上の結果より、RE-B アモルファスナノ粒子は BNCT に対する効果を発揮することが確認され、今後、従来の薬剤である BPA と比較して高密度で ^{10}B を含有する新規 BNCT 薬剤となりうる可能性を持つ。

表 3.14 RE-B アモルファスナノ粒子の水分散時の粒径および ζ 電位

	粒径 (nm)	ζ -potential (mV)
Y-B	122	+ 38.8
Sm-B	93.2	+ 39.8
Gd-B	48.1	+ 20.0

表 3.15 RE-B アモルファスナノ粒子のアニオンコーティング

	Sm ,Gd ,Y / ch	粒径 (nm)	Z 電位 (mV)
Y	1 / 12	211	-18.5
Sm	1 / 12	165	-17.3
Gd	1 / 24	195	-20.3

表 3.16 BNCT 評価手順

手順 1	Balb / c マウス(オス、4 週齢)の右大腿部に、colon 26 細胞 50 万 cells / 50 μ L ずつ皮下注射した。
手順 2	14 日間飼育した。
手順 3	群分けを無作為に行った。 第 1 群 non treatment (N = 6) 第 2 群 irradiation only (N = 6) 第 3 群 Sm only – cold (N = 6) 第 4 群 Sm only – hot (N = 6) 第 5 群 Sm / ch – cold (N = 6) 第 6 群 Sm / ch – hot (N = 6) 第 7 群 Gd / ch – cold (N = 6) 第 8 群 Gd / ch – hot (N = 6) 第 9 群 Y / ch – cold (N = 6) 第 10 群 Y / ch – hot (N = 6)
手順 4	表 3.15 の割合で各試料をアニオンコーティング(コンドロイチン硫酸:10 mg / mL)し、以下の表 3.17 に示す濃度に調製した。
手順 5	中性子照射の 12 時間前に各薬剤を 200 μ L ずつマウスの腹腔内に投与した。
手順 6	12 時間後、京都大学原子炉実験所にて、中性子を照射した。(5 MW ,18 分間)
手順 7	マウスのサバイバル、体重、腫瘍サイズを計測した。

表 3.17 BNCT 評価に用いた各試料の濃度

	B (ppm)	Sm ,Gd ,Y (ppm)
Sm-B only	660	840
Sm-B / ch	660	840
Gd-B / ch	660	1320
Y-B / ch	440	660

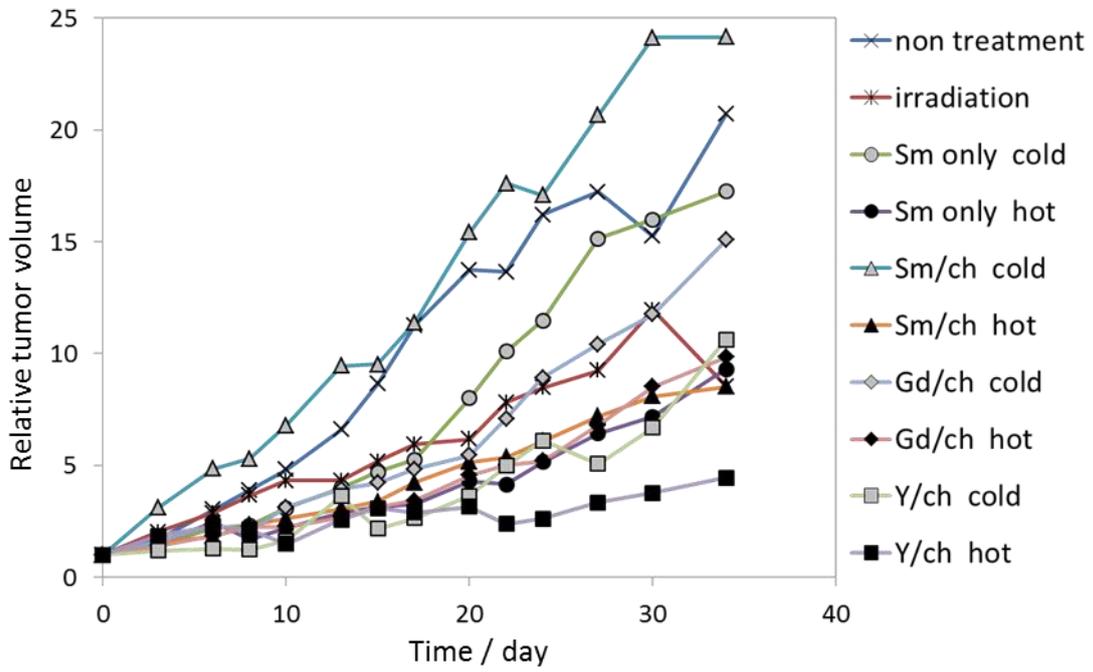


図 3.26 腫瘍体積変化率

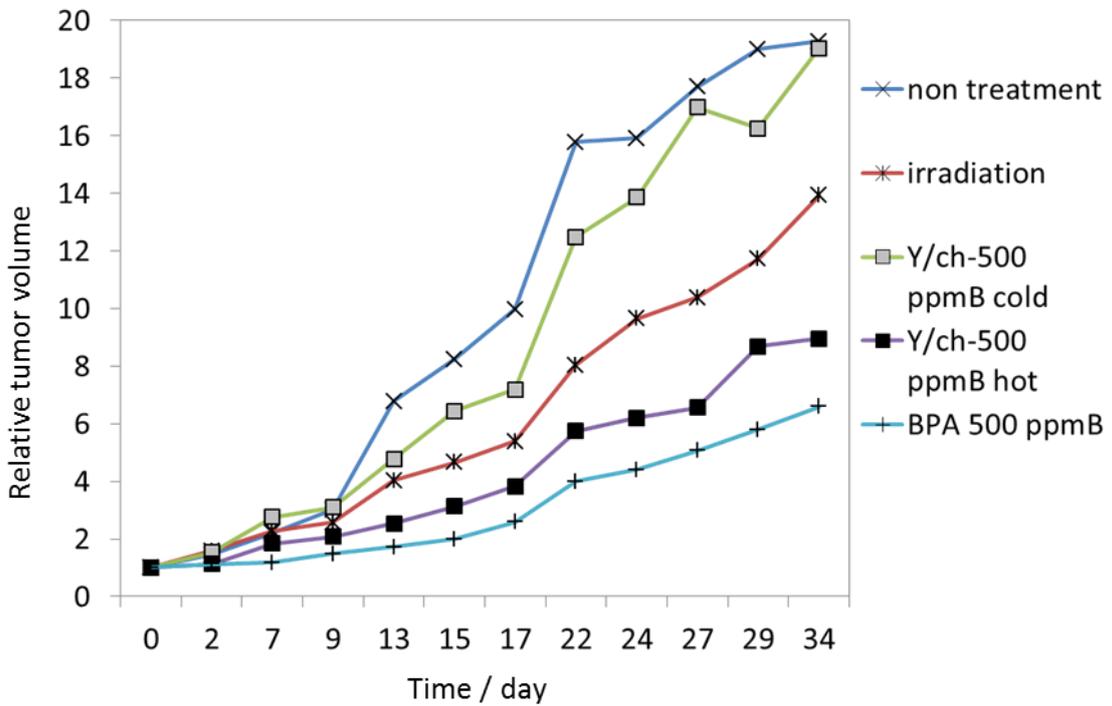


図 3.27 ^{10}B 濃縮 Y-B/ch の BNCT 評価結果

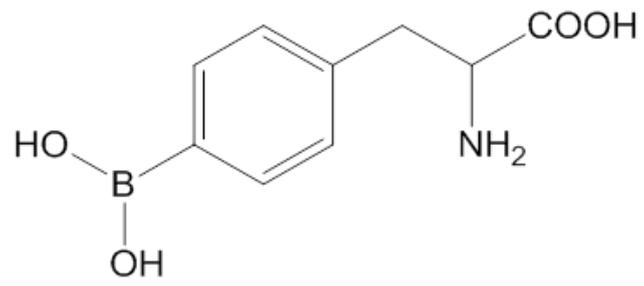


図 3.28 L-BPA の構造

3.6 結論

尿素均一沈殿法および HMT 均一沈殿法による緑色蛍光体 $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ が得られた。尿素均一沈殿法によって得られる前駆体は $\text{Y}(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$ の組成を有したキュービック型の結晶であり、 800°C による焼成で前駆体の形態を維持したキュービック型の $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ が得られた。キュービック型 $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ は高解像度 PDP に求められる粒子形態の揃ったマイクロサイズ蛍光体材料として期待される。キュービック型の粒子形態は理論的な蛍光体密度が球形粒子を用いた場合よりも高くすることが可能であり、発光素子の効率改善も期待される。

HMT 均一沈殿反応法によって得られた前駆体はアモルファスナノ粒子であり、 Tb^{3+} や Eu^{3+} をドーブすることにより、 Tb^{3+} では緑色、 Eu^{3+} では赤色のそれぞれの発光中心特有の発光を示すことが確認された。これらアモルファスナノ粒子を 900°C で焼成することで $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ が単相で合成され、その発光強度は飛躍的に向上した。

HMT 均一沈殿法によるアモルファスナノ粒子の合成法を応用して Y、Sm、Gd でアモルファスナノ粒子が得られた。これらアモルファスナノ粒子は新規薬剤として BNCT に応用出来る可能性を持ち、特に Y 系アモルファスナノ粒子が BNCT 評価により優れた腫瘍増殖抑制効果を有することが確認された。これらホウ素含有無機ナノ粒子は従来 BNCT に用いられてきた薬剤である BPA と比較し、高濃度で B 原子を含有可能である特徴を持つことから、効率の改善が期待される。最適な組成、合成条件、表面修飾条件等についてはさらなる改善が必要とされる。

第4章
液相プロセスによる
高輝度 UPC 蛍光体の合成

4.1 緒言

アップコンバージョン(UPC)蛍光体は通常の蛍光体であるダウンコンバージョン(DWC)蛍光体と異なり、長波長のエネルギーを短波長の可視光に変換する材料である。この原理については1.3.4.1において述べた。近赤外光が生体に対する高い透過性を持つため、近赤外光から可視光を放出するUPC蛍光体は近年バイオ・メディカル分野への応用が期待されている他、太陽電池の効率改善、偽造防止技術等への応用が研究されている。UPC蛍光体の発光中心としては Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等が用いられ、特に1000nm付近による励起を行う場合は Yb^{3+} によるETU (energy transfer upconversion)を利用することで高い発光効率が表示される。本研究においてUPC蛍光体は光線治療への応用、特に C_{70} フラーレン等のように可視光を吸収して生体内で一重項酸素を発生させるための励起源として期待される緑色発光高輝度UPC蛍光体の合成を目的とした。

発光効率の高いUPC蛍光体の報告例はこれまでそのほとんどがフッ化物系であった。これはフッ化物系母体結晶と酸化物系の母体結晶を比較すると、一般的にはフッ化物のほうがフォノンエネルギーが低く、無放射緩和を抑制することができるためである。しかしながら酸化物の合成の簡易さと化学的安定性はUPC蛍光体材料として魅力的である。酸化物系のUPC蛍光体は Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 等の報告が行われている [46] [73] [74] [75] [76]。これら希土類酸化物のUPC発光特性は図4.1に示したように、980nmのレーザーによる励起では特に CeO_2 が他の希土類酸化物と比べ優れたUPC特性を示す。このことから CeO_2 を母体結晶としたUPC蛍光体に着目し、さらに異種元素を添加することでより優れた発光特性を示すのではないかと考え、Mo、Si、V、Nb、Ta、Y、Gd、Ca、Zrを添加して錯体重合法により合成を行い、その発光特性の調査を行った。

バイオ・メディカル分野への応用を考えた際、その粒子サイズとしては数十~数百nmが望ましい。しかしながら蛍光体材料の一般的な特性として、粒子サイズが小さくなるとしばしばその発光強度の低下が起こる。このため、微粒子UPC蛍光体の作製には高効率で発光する母体結晶が重要である。 CaF_2 は蛍石として古くから天然の蛍光体材料として知られており、また、 CaF_2 中に Ho^{3+} をドーピングすることでUPC発光を示すことが古くから知られている [77]。さらに CaF_2 は熱的・化学的な安定の高さから生体内においても安定に存在することが期待され、バイオ・メディカル分野への応用に有望な母体結晶である。そこで CaF_2 を母体結晶とした高輝度微粒子UPC蛍光体の合成を目的として水熱法・ソルボサーマル法を用いた合成を試みた。

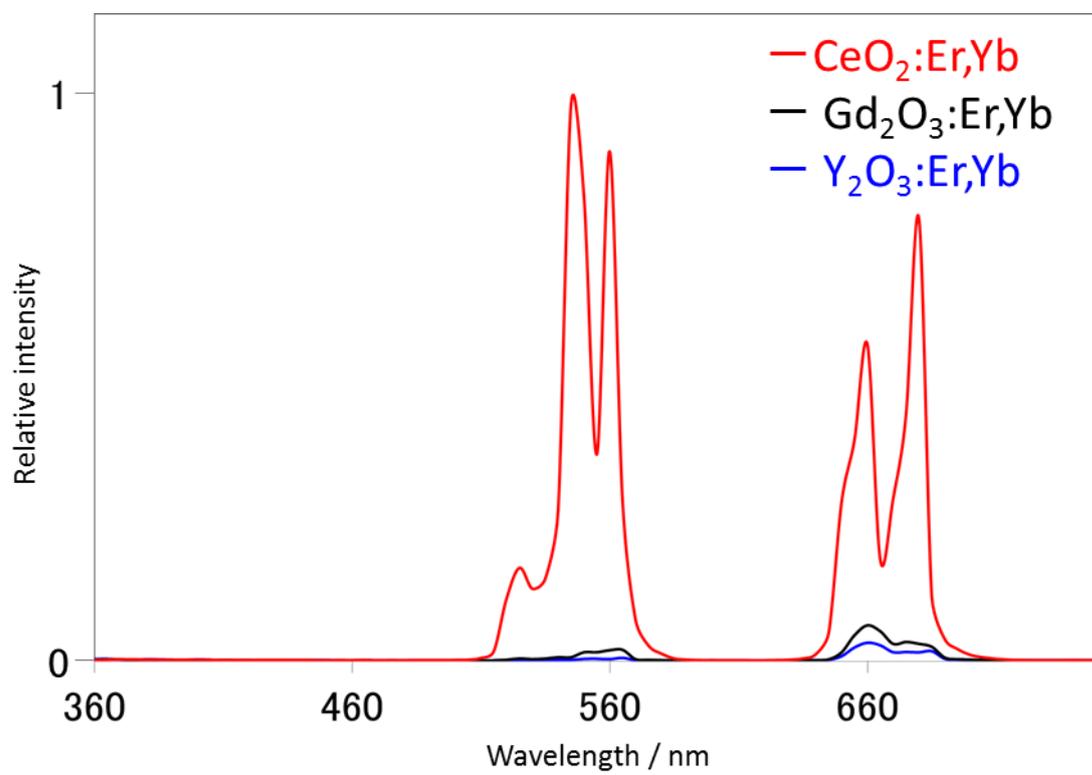


図 4.1 希土類酸化物 UPC 蛍光体の発光特性の比較(ex : 980nm Laser)

4.2 使用試薬、機器一覧

本章における使用試薬を表 4.1 に、使用機器を表 4.2 に示す。

表 4.1 使用試薬一覧

試薬名	グレード	純度(%)	製造会社
HNO ₃	特級	60~61	関東化学
Tb ₄ O ₇		99.9	日本イットリウム
クエン酸 HCOOCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	和光特級	98	和光純薬工業
プロピレングリコール CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	試薬特級	99	和光純薬工業
テトラエトキシシラン(TEOS) Si(OC ₂ H ₅) ₄	高純度試薬	99.9	関東化学
HCl	試薬特級	35.0~37.0	和光純薬工業
H ₂ O ₂	特級	28	和光純薬工業
Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	和光特級	98	和光純薬工業
Er(NO ₃) ₃		99.9	日本イットリウム
Yb(NO ₃) ₃		99.9	日本イットリウム
Y(NO ₃) ₃		99.9	日本イットリウム
Gd(NO ₃) ₃		99.9	日本イットリウム
H ₂ O ₃		99.9	日本イットリウム
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ・4H ₂ O	特級	99	関東化学
Al(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	試薬特級	98.0	和光純薬工業
TaCl ₅		99.9	高純度化学
Nb			関東化学
NH ₄ VO ₃	試薬特級	99	和光純薬工業
Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	和光一級	98.0	和光純薬工業
ZrO(NO ₃) ₂ ・2H ₂ O	特級	99	三津和化学薬品
CaCl ₂ ・2H ₂ O	試薬特級	99.0~103.0	和光純薬工業
NH ₄ F・HF		96	STREM CHEMICALS
NaF	試薬特級	99.0	和光純薬工業
NH ₃ aq.	試薬特級	28	和光純薬工業
乳酸 CH ₃ CH(OH)COOH	鹿一級	90.08	関東化学

EDTA (HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	鹿特級	99.0	関東化学
グリコール酸 HOCH ₂ COOH	鹿特級	98	関東化学
酒石酸 HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	試薬特級	99.5	関東化学

表 4.2 使用機器一覧

使用機器	備考
XRD:X - Ray Diffraction Gaugerflex RAD-C (株)理学電気	X線源 CuKα線 出力 40kV-30mA Ni フィルター 走査速度 4° / min
WET-SEM S-3200 日立	加速電圧 20kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
FE-SEM S-4800(type I) 日立	加速電圧 3kV 粉体試料をアルミ試料台上の カーボンテープに固定して測定
TEM HF-2200TU 日立	加速電圧 200kV 粉体をメタノールに懸濁後、 マイクログリッドに滴下・乾燥
アップコンバージョン発光測定装置	光源 980nm レーザー :LDC205C THORLABS 検出器 瞬間マルチ分光計 :MCDP7700 - 311C Photal
赤外レーザーポインタ ILP-C1 KTG	
粒度分布計 SZ-100 HORIBA	

4.3 Ce系高輝度UPC蛍光体の開発

4.3.1 各種ストック溶液の調整

錯体重合法による試料の並列合成を行う場合、組成比の変更が簡易に行えるようになるため、各種金属原料は適切な溶液となっていることが望ましい。そのため、本研究に用いた金属原料は以下に述べる手法によりいずれも水溶液としている。Y、Ce、Gd、Er、Ybはいずれも硝酸塩を用い、1M、0.1M、0.01Mの水溶液として100mLメスフラスコを用いて調製を行った。Moは $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い同様に100mLメスフラスコを用いて0.1Mに調製を行った。Siは水溶性ケイ素化合物であるPGMS (Propylene Glycol Modified Silane)を表4.3に示した手法で合成し用いた[78]。Alは $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用い100mLメスフラスコを用いて1M水溶液として調製を行った。Vは NH_4VO_3 を用い、表4.4に示した手法により0.01M V-クエン酸錯体水溶液に調製を行った。Nbは金属Nbを用い、表4.5に示した手法により0.01M Nb-クエン酸錯体水溶液に調製を行った。Taは TaCl_5 を用い、表4.6に示した手法により0.01M Ta-クエン酸錯体水溶液に調整を行った。Caは $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、1M、0.1M水溶液として100mLメスフラスコを用いて調整を行った。Zrは $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用い、表4.7に示した手法で0.5M、0.01M Zr-クエン酸錯体水溶液とした。

表 4.3 PGMS の調整

手順1	100mmolのTEOSおよび400mmolのプロピレングリコールを三角フラスコ中に量り取りとった。
手順2	塩酸を数滴加え、磁石攪拌子を入れ、蓋をした状態で30分の攪拌を行った。
手順3	100mLメスフラスコに移し、蒸留水を加え1Mに調製した。

表 4.4 V-クエン酸錯体水溶液の調整

手順1	1mmolの NH_4VO_3 を量りとった。
手順2	適量の蒸留水を加温して NH_4VO_3 を加えた。
手順3	クエン酸をVの5倍量加えた。
手順4	攪拌して NH_4VO_3 を溶かした。
手順5	100mLメスフラスコを用いて溶液を0.01Mに調整した。

表 4.5 Nb-クエン酸錯体水溶液の調整

手順 1	1mmol の Nb を適量量りとった。
手順 2	過酸化水素を加えた。
手順 3	アンモニアを加えた。
手順 4	氷冷しながら放置した。
手順 5	沈殿が見えなくなったことを確認してからクエン酸を Nb の 5 倍量加えた。
手順 6	半日放置し、余剰の過酸化水素を分解させた。
手順 7	100mL メスフラスコを用いて溶液を 0.01M に調整した。

表 4.6 Ta-クエン酸錯体水溶液の調整

手順 1	1mmol の TaCl ₅ を量りとった。
手順 2	過酸化水素を加えた。
手順 3	アンモニアを加えた。
手順 4	氷冷しながら放置した。
手順 5	沈殿が見えなくなったことを確認してからクエン酸を Ta の 5 倍量加えた。
手順 6	半日放置し、余剰の過酸化水素を分解させた。
手順 7	100mL メスフラスコを用いて溶液を 0.01M に調整した。

表 4.7 Zr-クエン酸錯体水溶液の調整

手順 1	50mmol および 1mmol の ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O を量りとった。
手順 2	適量の蒸留水を加温し、クエン酸を Zr の 5 倍量加えて溶解させてから ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O を加えた
手順 3	100mL メスフラスコを用いて溶液を 0.5M、0.01M に調整した。

4.3.2 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の合成

表 4.9 に異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の合成手順を示した。各成分の仕込み量は表 4.10 に示した。焼成温度は A1~A3 のみ 1000℃で行い、それ以外の試料は全て 1200℃焼成を行った。

表 4.8 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の合成に用いた装置、器具、試薬一覧

装置	電子天秤、電気炉、サンドバス
器具	マイクロピペット、大型試験管、アルミナルツボ、アルミナボート、ムライトボート
試薬	Ce(NO ₃) ₃ aq.、Er(NO ₃) ₃ aq.、Yb(NO ₃) ₃ aq.、Y(NO ₃) ₃ aq.、Gd(NO ₃) ₃ aq.、 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ aq.、TEOS、プロピレングリコール、Al(NO ₃) ₃ aq.、 0.01M-V-クエン酸錯体 aq.、0.01M-Nb-クエン酸錯体 aq.、 0.01M-Ta-クエン酸錯体 aq.、0.5M-Zr-クエン酸錯体 aq.

表 4.9 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の合成操作手順

手順 1	マイクロピペットを用いて Ce、Er、Yb ストック溶液を大型試験管に量りとった。
手順 2	マイクロピペットを用いて各種異種元素添加剤ストック溶液を加えた。
手順 3	全金属量の 2.5 倍量のクエン酸を加えた。
手順 4	全金属量の 10 倍量のプロピレングリコールを加えた。
手順 5	よく混合させた。
手順 6	120~150℃で加熱した。PGMS を利用した場合は 70℃程度で半日放置し、水分を十分に揮発させてから加熱を行った。
手順 7	サンドバスを用いて 450℃でか焼した。
手順 8	1000~1200℃で焼成した。

表 4.10 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の各種元素仕込み量

試料番号	Ce/mmol	Er/mmol	Yb/mmol	添加剤 1 (/mmol)	添加剤 2 (/mmol)
A1	0.950	0.030	0.020	Mo(1.000)	
A2	0.950	0.030	0.020	Mo(0.330)	
A3	0.920	0.021	0.014	Mo(0.011)	
B	0.920	0.021	0.014	Mo(0.011)	Si(0.05)
C1	0.860	0.018	0.027	Si(0.100)	
C2	0.840	0.018	0.027	Si(0.110)	
C3	0.830	0.018	0.026	Si(0.130)	
C4	0.810	0.017	0.026	Si(0.140)	
C5	0.790	0.017	0.025	Si(0.170)	
C6	0.760	0.016	0.024	Si(0.200)	
C7	0.710	0.015	0.023	Si(0.250)	
C8	0.630	0.013	0.002	Si(0.330)	
C9	0.480	0.010	0.015	Si(0.500)	
C10	0.320	0.007	0.01	Si(0.330)	
D1	0.435	0.009	0.014	Si(0.084)	
D2	0.436	0.009	0.014	Si(0.083)	
D3	0.436	0.009	0.014	Si(0.082)	
D4	0.437	0.009	0.014	Si(0.081)	
D5	0.437	0.009	0.014	Si(0.080)	
D6	0.437	0.009	0.014	Si(0.079)	
D7	0.438	0.009	0.014	Si(0.078)	
D8	0.438	0.009	0.014	Si(0.077)	
D9	0.439	0.009	0.014	Si(0.076)	
D10	0.439	0.009	0.014	Si(0.075)	
D11	0.44	0.009	0.014	Si(0.074)	
D12	0.44	0.009	0.014	Si(0.073)	
D13	0.441	0.009	0.014	Si(0.072)	
D14	0.441	0.009	0.014	Si(0.071)	
D15	0.442	0.009	0.014	Si(0.069)	
D16	0.443	0.009	0.014	Si(0.068)	
D17	0.443	0.009	0.014	Si(0.067)	

表 4.10 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の各種元素仕込み量(続き)

試料番号	Ce/mmol	Er/mmol	Yb/mmol	添加剤 1 (/mmol)	添加剤 2 (/mmol)
D18	0.444	0.009	0.014	Si(0.066)	
D19	0.444	0.009	0.014	Si(0.065)	
D20	0.445	0.009	0.014	Si(0.064)	
D21	0.445	0.009	0.014	Si(0.063)	
E1	0.879	0.0009	0	Si(0.120)	
E2	0.876	0.004	0	Si(0.120)	
E3	0.871	0.009	0	Si(0.120)	
E4	0.862	0.018	0	Si(0.120)	
E5	0.858	0.022	0	Si(0.120)	
E6	0.855	0.025	0	Si(0.120)	
E7	0.845	0.035	0	Si(0.120)	
E8	0.84	0.040	0	Si(0.120)	
E9	0.836	0.044	0	Si(0.120)	
E10	0.792	0.088	0	Si(0.120)	
F1	0.844	0.035	0.001	Si(0.120)	
F2	0.840	0.035	0.005	Si(0.120)	
F3	0.836	0.035	0.009	Si(0.120)	
F4	0.827	0.035	0.018	Si(0.120)	
F5	0.801	0.035	0.044	Si(0.120)	
F6	0.757	0.035	0.088	Si(0.120)	
F7	0.669	0.035	0.176	Si(0.120)	
F8	0.581	0.035	0.264	Si(0.120)	
G1	0.838	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.002)
G2	0.830	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.010)
G3	0.824	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.016)
G4	0.820	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.020)
G5	0.816	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.024)
G6	0.810	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.030)
G7	0.800	0.035	0.005	Si(0.120)	V(0.040)

表 4.10 異種元素添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の各種元素仕込み量(続き)

試料番号	Ce/mmol	Er/mmol	Yb/mmol	添加剤 1 (/mmol)	添加剤 2 (/mmol)
H1	0.838	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.002)
H2	0.830	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.010)
H3	0.824	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.016)
H4	0.820	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.020)
H5	0.816	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.024)
H6	0.810	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.030)
H7	0.800	0.035	0.005	Si(0.120)	Nb(0.040)
I1	0.838	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.002)
I2	0.830	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.010)
I3	0.824	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.016)
I4	0.820	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.020)
I5	0.816	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.024)
I6	0.810	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.030)
I7	0.80	0.035	0.005	Si(0.120)	Ta(0.040)
J1	0.963	0.030	0.006	Y(0.001)	
J2	0.954	0.030	0.006	Y(0.010)	
J3	0.934	0.030	0.006	Y(0.030)	
J4	0.914	0.030	0.006	Y(0.050)	
K1	0.963	0.030	0.006	Gd(0.001)	
K2	0.954	0.030	0.006	Gd(0.010)	
K3	0.934	0.030	0.006	Gd(0.030)	
K4	0.914	0.030	0.006	Gd(0.050)	
L1	0.963	0.030	0.006	Ca(0.001)	
L2	0.954	0.030	0.006	Ca(0.010)	
L3	0.934	0.030	0.006	Ca(0.030)	
L4	0.914	0.030	0.006	Ca(0.050)	
M1	0.963	0.030	0.006	Zr(0.001)	
M2	0.954	0.030	0.006	Zr(0.010)	
M3	0.934	0.030	0.006	Zr(0.030)	
M4	0.914	0.030	0.006	Zr(0.050)	

表 4.10 異種元素添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の各種元素仕込み量(続き)

試料番号	Ce/mmol	Er/mmol	Yb/mmol	添加剤 1 (/mmol)	添加剤 2 (/mmol)
N1	0.84	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.00008)
N2	0.84	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.00042)
N3	0.84	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.00084)
N4	0.839	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.0017)
N5	0.836	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.0042)
N6	0.832	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.0084)
N7	0.824	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.017)
N8	0.798	0.035	0.004	Si(0.12)	Gd(0.042)

4.3.2.1 Mo 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺

Ce+Er+Yb:Mo=1:1 となるように仕込んだ試料 A1 では 1000°Cの焼成を行うことで図 4.2 に示した図のような状態で得られた。この時褐色に見える部分は Mo と Ce、Yb、Er が反応した物質であると考えられるが、ボートから剥がせなかったため詳細は不明である。この褐色の部分に赤外レーザーを照射すると、通常の Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} に対して弱い発光であることが目視により確認された。しかしながら図 4.2 の左の赤丸で示した部分に見られる白色の試料に対して赤外レーザーを照射すると、通常の Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} に対して強い発光を示すことが目視により確認された。この発光の強い試料部分を削り取り、EPMA による測定を行ったところ、組成比として 1.1%の Mo および 6.8%の Si が含まれていることが判明した。この Si は試料の焼成にムライトボートを使用したため、1000°Cの焼成で一部 Si が溶出してきたものであると考えられる。この結果から、Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} に対して Mo あるいは Si またはその両方を添加することにより発光特性の優れた UPC 蛍光体を得られるのではないかと考えた。

試料 A2、A3 は Mo 量を A1 から減量して合成した試料である。これらは 1000°Cの焼成を行うと一部に Mo の偏析と思われる褐色の塊が見られ、また、非添加型 Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} と比較して褐色のところは明らかに発光が弱いことが目視で確認されており、通常の CeO₂ と同様の見た目の場所においても若干発光が弱くなっていることが目視により確認された。このことから、Mo はあまり発光特性の向上にはプラスになる働きを示さないと考えた。そこで次に Si と Mo 両方を添加した場合の試料を試料 B として合成した。この結果非添加型 Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} と比較して発光が強くなった試料が得られることがわかった。これらの結果より、UPC 発光特性にポジティブな結果を与えているのは Si であることが判明したため、Si 添加型 CeO₂UPC 蛍光体の合成を行うこととした。

4.3.2.2 Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺

試料 A1 および B の結果より、Si が添加されることにより、UPC 発光特性の向上が見込まれることが判明したため、PGMS を用いてその組成比を精密にコントロールすることによる高輝度 UPC 蛍光体の開発を試みた。試料 C1~C10 は Ce+Yb+Er:Si=9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 となるように合成を行った。図 4.3 は試料 C1、C6~10 と Ce_{0.95}O₂:Er³⁺_{0.02},Yb³⁺_{0.03} の XRD パターンの比較である。Si を添加したことによって XRD パターンに大きな変化は確認されず、Si の添加量によってその強度が変化を受けていることが確認され、Si の添加は CeO₂ の結晶構造に変化は与えていないことが確認された。これらのサンプルのうち、特に C4 つまり Ce+Yb+Er:Si=6:1 となるときに優れた発光を示す試料が得られることが目視により確認された。より詳細に発光特性を強化する組成比を調査するため、試料 D1~21 では Ce+Yb+Er:Si=5:1~8:1 までの範囲で合成を行った。図 4.4 に試料 D1~21 の UPC 発光の様子を示した。組成比で全カチオンのうち 13.6%が Si となる D12 から 12.0%が Si となる D20 の範囲で強い発光を示すことが確認され、特に 12.0 %が

Si となる D20 が優れた緑色発光を示した。このことから、Si の最適添加量を全カチオンのうち 12%とした。

試料 E1~E10 は Si を 12%添加した場合に Yb³⁺を 0%として Er³⁺のドーピング量を変化させた試料である。図 4.5 に試料 E1~10 の UPC 発光の様子を示した。発光色はいずれも緑色であるが、低濃度の Er³⁺では深い緑の発光を示しているが、Er³⁺濃度が増加することによって徐々に黄緑色に変化していることが確認された。図 4.6 は E7 の UPC 発光スペクトルであり、545nm、560nm の緑色域および 660nm、680nm の赤色域に Er³⁺特有の発光スペクトルを持っていることが確認された。図 4.7 にそれぞれの発光ピークの強度の Er³⁺濃度依存性を示した。いずれの波長においても Er³⁺濃度 3.5%で最大強度を示しているが、Er³⁺濃度の増加とともに赤色域での発光が大幅に強化されていることが分かる。この赤色域の発光の強化は図 4.8 に示したアップコンバージョン発光プロセスの模式図から説明できる。試料 E1~10 では Er³⁺のみがドーピングされているため、Yb³⁺からのエネルギー移動は発生しないが、Er³⁺の濃度が増加すると Er³⁺同士の距離が近づくため、Er³⁺同士での交差緩和が発生しやすくなる。このため、Er³⁺が 1%であった E3 ではほとんど赤色域での発光が見られなかったが、2%以上のドーピングを行った E4以降のサンプルでは赤色域での発光が強くなり、さらに 4.5%以上のドーピングでは交差緩和の影響が強くなり、濃度消光が起こり始める。Er³⁺の濃度が 5%となると濃度消光とみられる発光の減衰が起こる。この結果から、Er³⁺の最適濃度は 3.5%と決定した。

試料 F1~8 は E1~E10 の結果より、Er³⁺を 3.5%として Yb³⁺の最適量の検討を行った。図 4.9 は F1~F8 の UPC 発光の様子であり、中でも 0.5%の Yb³⁺を添加した F2 が最も優れた緑色発光を示していると肉眼で確認された。したがって、Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の最適組成は Ce_{0.84}O_{1.98}:Er³⁺_{0.035}, Yb³⁺_{0.005}, Si_{0.12} と決定した。ただし、後にアップコンバージョン発光測定装置の導入と共に、発光特性の再評価を行ったところ、図 4.10 に示したように Yb³⁺1%以降も緑色域の発光特性が向上していることが確認された。これは緑色域の増強以上に赤色域が大きく発光特性の向上を示していたため、肉眼での確認では赤色のみが強くなった黄色発光に見えたためである。このため、実際には緑色域の発光特性は Yb³⁺ 4%の時に最も強い発光を示しているが、以降の実験は Yb³⁺ 0.5%を最適組成として実験を行っている。図 4.11 は Si 非添加の CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の最適組成と Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の UPC 発光スペクトルの比較であり、Si を添加することにより緑色域の発光特性は約 2倍となり、赤色域においても大幅な発光特性の改善が見られる。これらの結果より、Si 添加により CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺の発光特性の大幅な改善された。図 4.12 は Si 非添加 CeO₂ および Si 添加 CeO₂ の SEM 像である。図 4.12 左上は Er³⁺、Yb³⁺をドーピングせずに同様の合成法で合成した試料であり、これに対して Er³⁺、Yb³⁺をドーピングした試料(図 4.12 右上)では粒子サイズが低下していることが確認された。これは 4 価の Ce サイトに対して 3 価希土類がドーピングされたことにより、結晶格子の歪みと結晶中の酸素欠陥が増大したため、結晶が成長しにくくなったと考えられる。一方、Er³⁺、Yb³⁺をドーピングせず、Si のみを添加した試料(図 4.12 左

下)も粒子サイズが小さくなっていることが確認され、さらに粒子が丸みを帯びていることが確認された。 Er^{3+} 、 Yb^{3+} をドーピングし、さらに Si を添加した試料(図 4.12 右下)では一次粒子径が 50~100nm 程度の非常に小さな粒子が得られている。図 4.3 に示したように、Si の添加は XRD パターンに大きな影響を与えず、Si を添加しても得られている結晶は CeO_2 であるが、この粒子形態に与えられた影響は添加された Si が CeO_2 の焼成時における結晶成長に対して何らかの影響を与えていることを示唆している。図 4.13 は CeO_2 の結晶構造および SiO_4 四面体の構造である。 CeO_2 は萤石型の構造を有しており、この時、構造中の酸素間距離はどれも 2.69\AA である。一方 Si は通常は SiO_4 四面体構造をとり、この時の一辺にあたる酸素間距離は約 2.5\AA であり、この距離は周囲の条件により若干変化することが知られている。この 2 つの構造は酸素間距離が非常に近いことから、添加された SiO_4 四面体はその一辺が CeO_2 の最表面に結合しているため、Si を添加することで粒子サイズの低下を引き起こしているのではないかと考えられる。また、 SiO_4 四面体が最表面に結合を起こすことは表面に存在する Er^{3+} にも影響を与えていることが予測される。 Er^{3+} 内で起こる遷移は f-f 遷移であるため、通常は非許容遷移であるが、 SiO_4 四面体が適度に結合されることにより、表面に存在する Er^{3+} は対称性の崩れた結晶中に存在すると考えられ、 Er^{3+} の発光に関わる遷移確率の向上に寄与し、発光特性の向上につながったものと考えられる。

4.3.2.3 5 価金属元素添加による電荷補償の影響

$\text{Ce}_{0.84}\text{O}_{1.98}:\text{Er}^{3+0.035}, \text{Yb}^{3+0.005}, \text{Si}_{0.12}$ は 4 価の Ce サイトに対して 3 価の Er^{3+} および Yb^{3+} がドーピングされているため、その結晶構造には必然的に酸素欠陥ができるものと考えられる。蛍光体材料において、結晶構造の欠陥はしばしば発光特性の低下を招くことが報告される事があり、本蛍光体においてもネガティブな要素として働いているのではないかと考えた。そこで 5 価金属である V、Nb、Ta の添加を行うことで電荷補償を行い、その発光特性に対する影響を調査した。

試料 G1~7 は V を添加した Si 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ である。図 4.14、図 4.15、図 4.16 はそれぞれ V、Nb、Ta の添加量と発光特性の変化を示している。いずれも 0.2% 程度の添加量で発光特性が低下し、添加量の増大に従って発光強度は低下していった。これらの結果から、Si 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ は 5 価金属イオンを用いた電荷補償を行うよりも、酸素欠陥を含んでいると考えられる組成の方がより優れた発光特性を示すことが判明した。

4.3.2.4 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Y³⁺、Gd³⁺、Ca²⁺、Zr⁴⁺の置換の影響

Tb³⁺や Eu³⁺等の 3 価希土類ドーブ型蛍光体材料は f-f 遷移を用いた発光であり、Y_{1-x-y}Gd_xBO₃:Tb³⁺_y のように母体結晶に若干の不純物を含めることにより発光特性を改善した報告がある [79]。そこで、Y³⁺、Gd³⁺、Ca²⁺、Zr⁴⁺を CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対して 0.1mol%~5mol%の添加を行い、発光特性の挙動を調査した。

試料 J1~4 は Y³⁺を添加した試料であり、添加による発光特性の変化を図 4.17 に示した。Y³⁺を 0.1%添加することにより、赤色域での発光は急激に低下し、緑色域での発光はほぼそのままの状態であったが、Y³⁺添加濃度が増加するに従い 3%までは緑色域、赤色域共に発光強度が増加した。ただし赤色域は Y³⁺非添加の状態のほうがより強い発光を示していた。図 4.8 に示したように、赤色域の発光は UPC 発光プロセス中において無放射緩和を伴う発光であり、Y³⁺の添加は 3%までは無放射緩和を抑制し、より緑色発光を起こしやすくすることを示唆している。

試料 K1~4 は Gd³⁺を添加した試料であり、添加による発光特性の変化を図 4.18 に示した。Gd³⁺の添加は 0.1%とごく少量の添加を行った場合、非添加の試料と比べて緑色域、赤色域共に優れた発光特性を示したが、その添加量が増すに従って発光特性の低下が確認された。Gd³⁺ 0.1%の添加を行った試料 K1 では Si 添加サンプルとほぼ同等の発光強度が得られている。

試料 L1~4 は Ca²⁺を添加した試料であり、添加による発光特性の変化を図 4.19 に示した。Gd³⁺と同様に Ca²⁺の添加は 0.1%とごく少量の添加を行った場合、非添加の試料と比べて緑色域、赤色域共に優れた発光特性を示したが、Gd³⁺と比較すると Ca²⁺添加を行った試料は赤色域の発光の増強効果が強く見られる。また、Gd³⁺と異なり、Ca²⁺添加試料は 1%以上の添加を行うと急激に発光強度の低下が起こる。

試料 M1~4 は Zr⁴⁺を添加した試料であり、添加による発光特性の変化を図 4.20 に示した。Zr⁴⁺を 0.1%を添加することで赤色域の発光を抑制し、緑色域の発光を増強できた。また、Zr⁴⁺は Y³⁺、Gd³⁺、Ca²⁺と比較して、高濃度添加における消光がほとんど起こらない。これは 4 価である Zr⁴⁺の固溶は他の価数の添加剤と異なり、固溶させることによる酸素欠陥の生成が少なくなることが原因であると考えられる。

図 4.21 に CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Si、Y³⁺、Gd³⁺、Ca²⁺、Zr⁴⁺の添加によって得られたそれぞれの試料のうち最も強い発光を示したサンプルの発光強度の比較を示した。緑色域では Si、Gd³⁺、Ca²⁺が優れた発光特性を示し、Gd³⁺、Ca²⁺は Si 添加サンプルと比較して赤色域の発光が弱く、緑色域での発光に優れる。

良好な発光特性を示した Gd³⁺は、Ca²⁺と比較するとその添加量による消光の度合いが小さいことが図 4.18 および図 4.19 から分かる。そこで Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対して Gd³⁺の添加を行い、さらなる発光特性の向上を試みた(試料 N1~8)。図 4.22 はそれらの発光特性の比較であり、Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Gd³⁺の添加は赤色域の発光を抑えることに寄与するものの、緑色域の発光も低下させることが確認された。

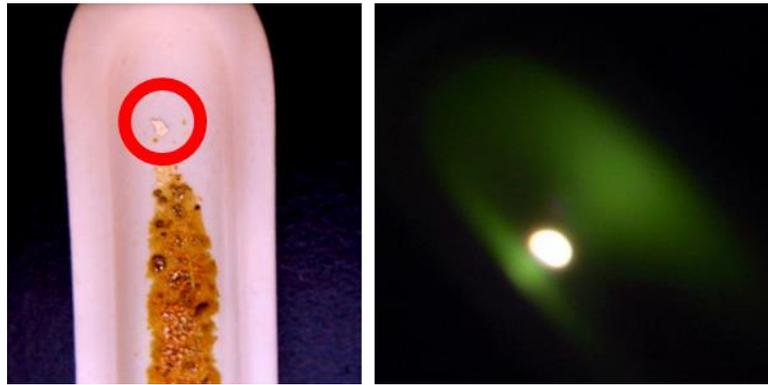


図 4.2 1000°C焼成後の試料 A1 と局所的部位の発光の様子

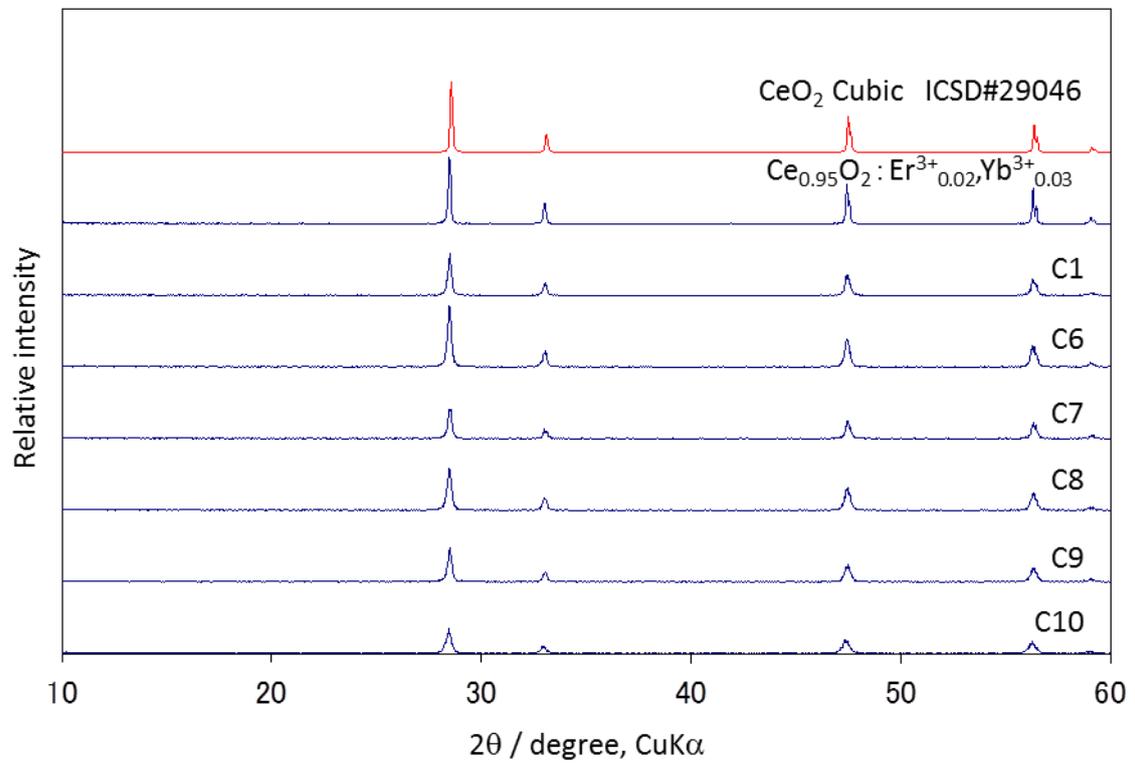


図 4.3 Si 添加による XRD パターンの変化

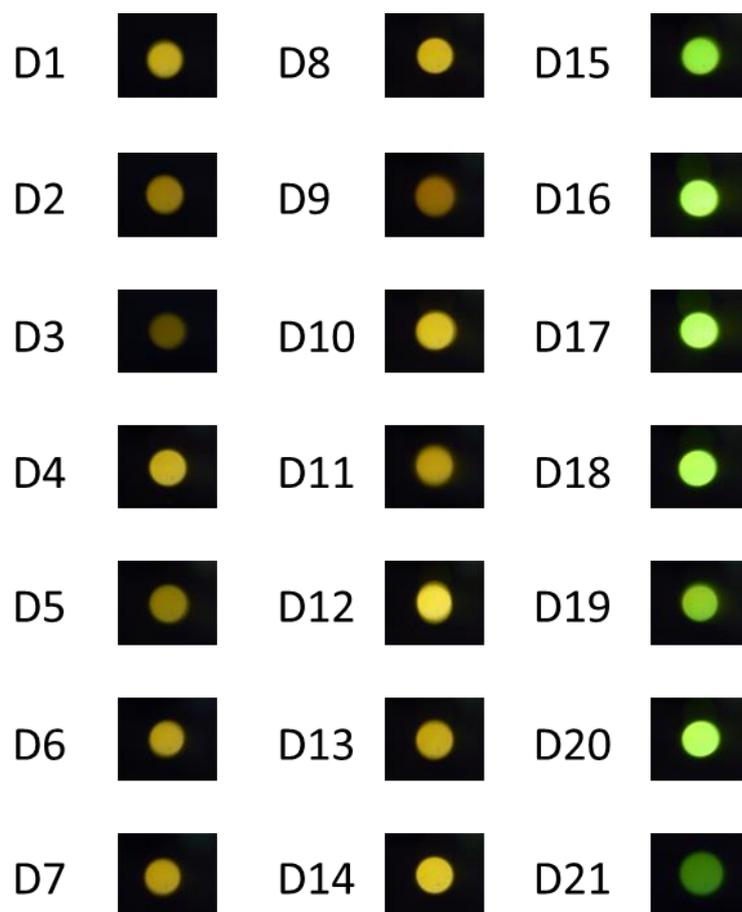


図 4.4 試料 D1~21 の UPC 発光の様子 ex:980nm 10mW 赤外レーザーポインタ

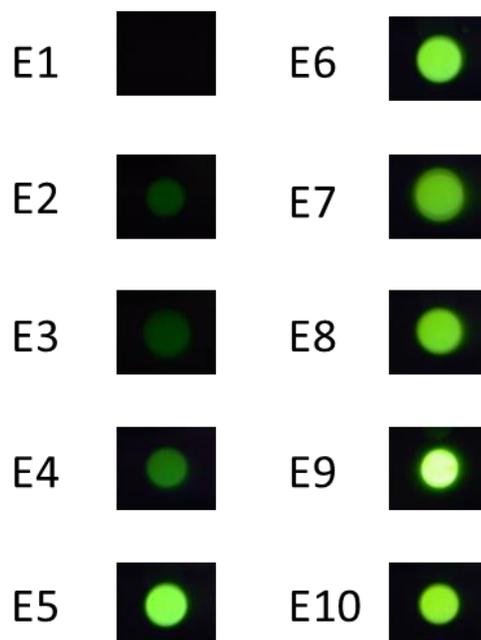


図 4.5 試料 E1~10 の UPC 発光の様子 ex:980nm 10mW 赤外レーザーポインタ

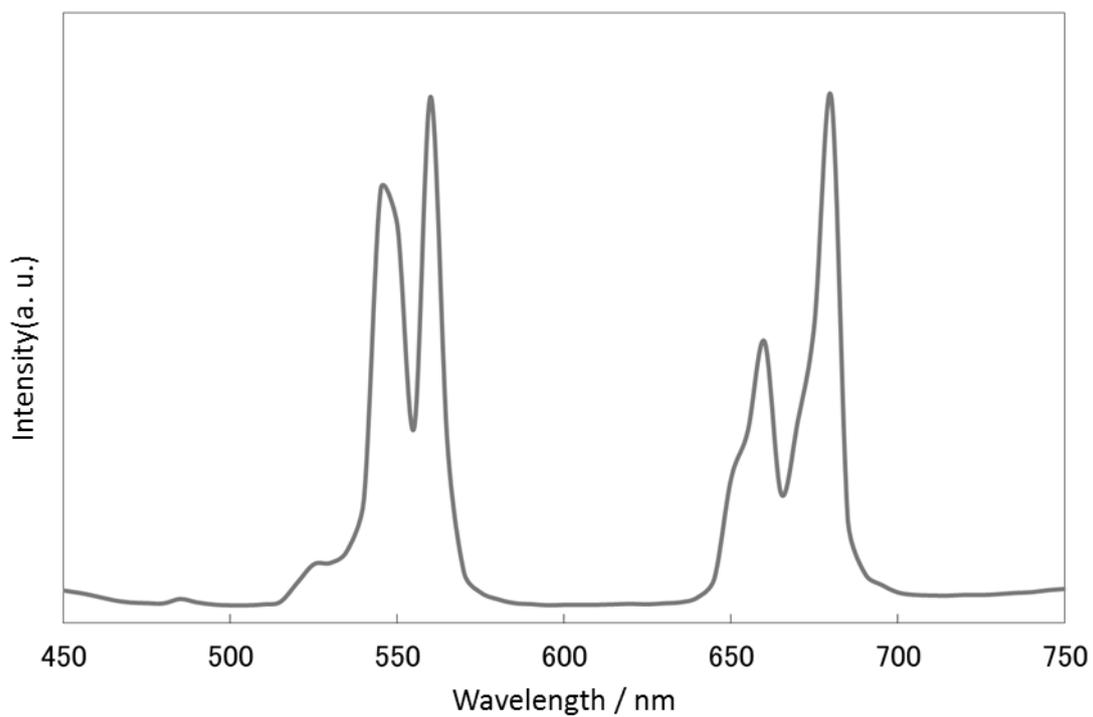


図 4.6 試料 E7 の UPC 発光スペクトル

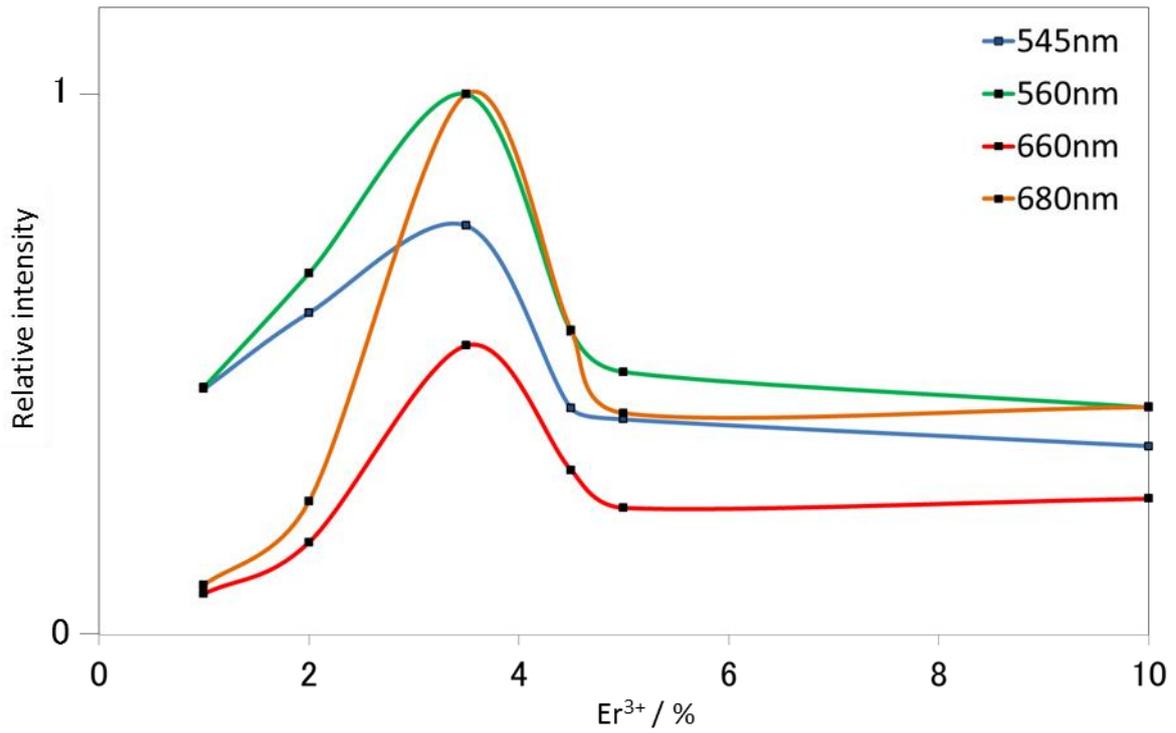


図 4.7 各発光ピーク強度の Er^{3+} 濃度依存性

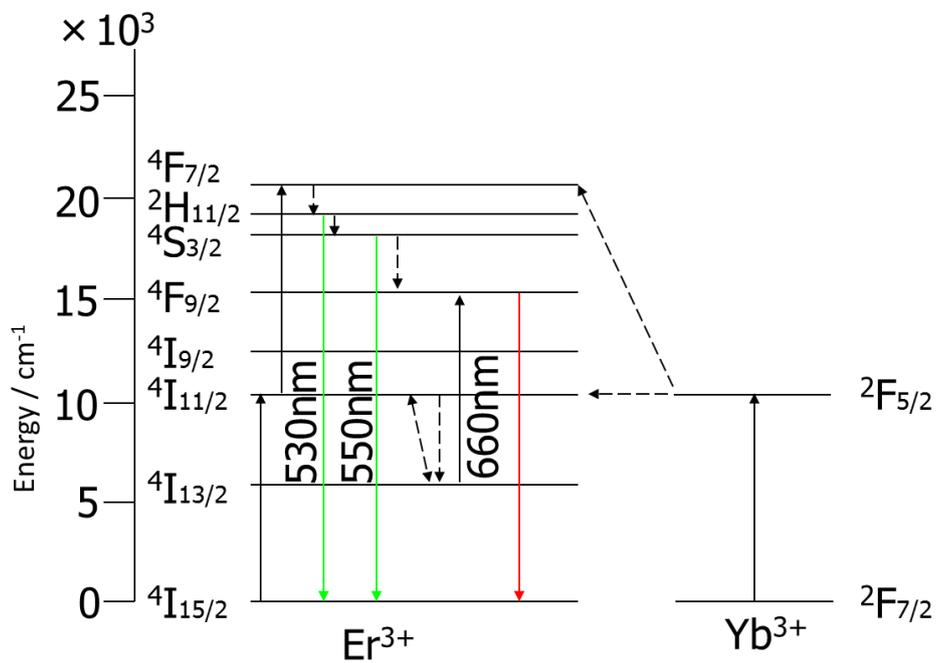


図 4.8 Er^{3+} と Yb^{3+} による UPC 発光プロセスの模式図



図 4.9 試料 F1~8 の UPC 発光の様子 ex:980nm 10mW 赤外レーザーポインタ

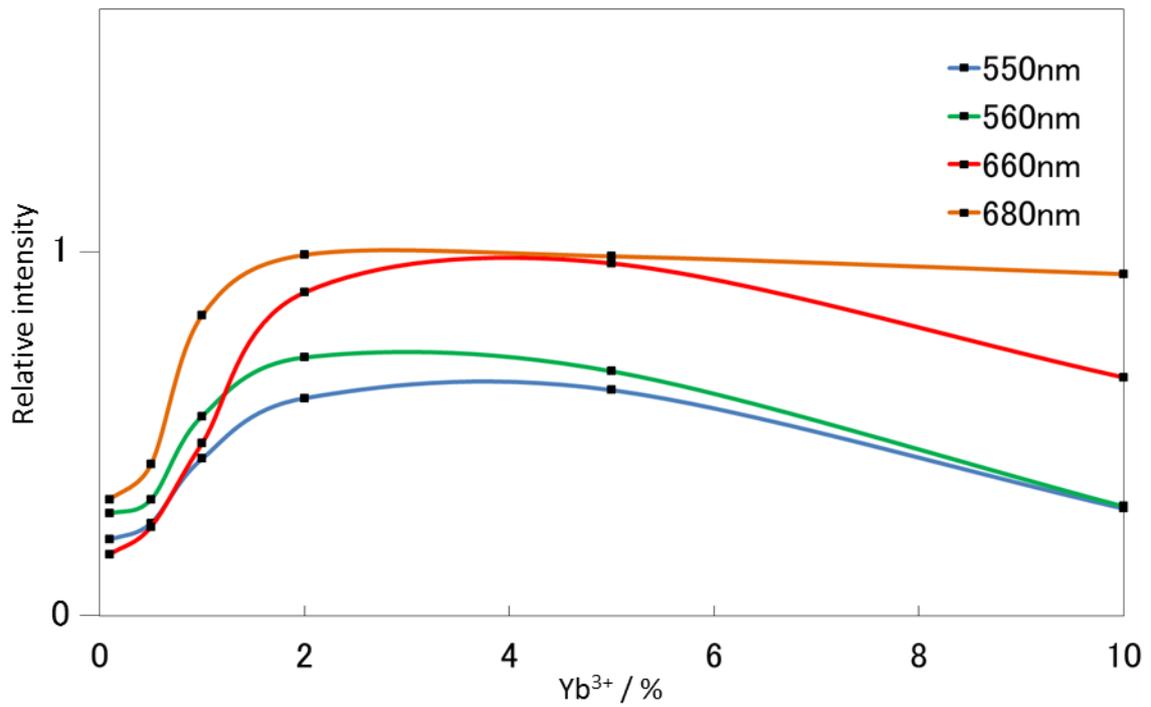


図 4.10 各発光ピーク強度の Yb³⁺濃度依存性

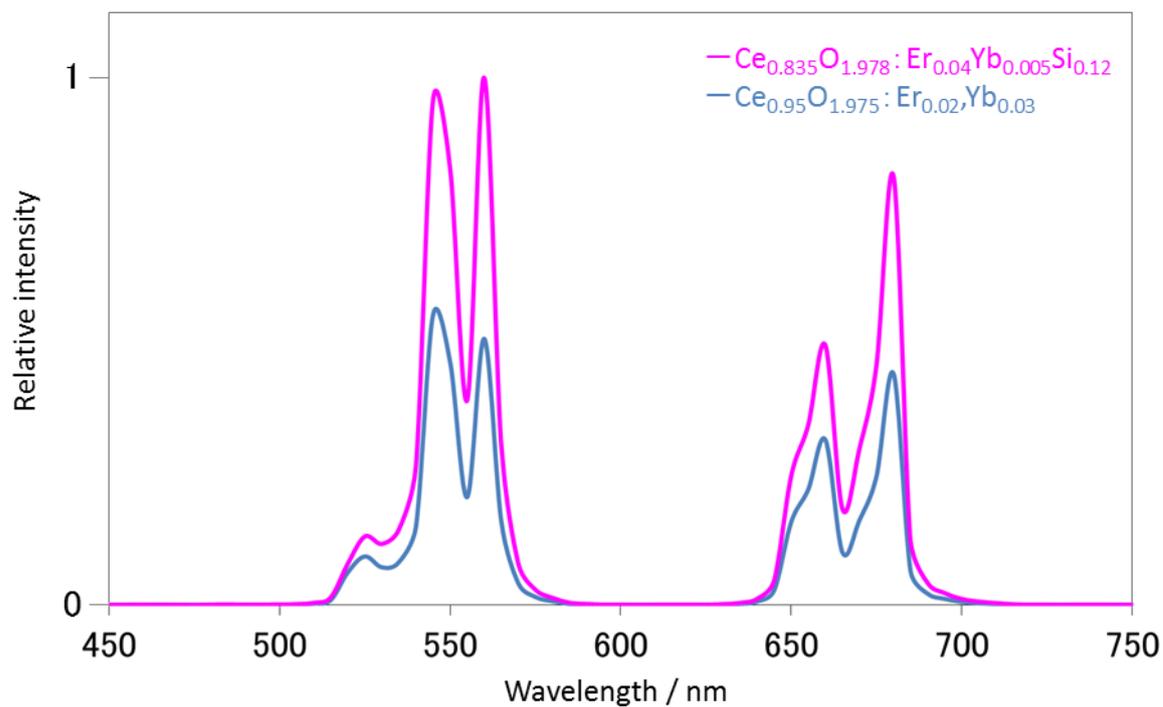
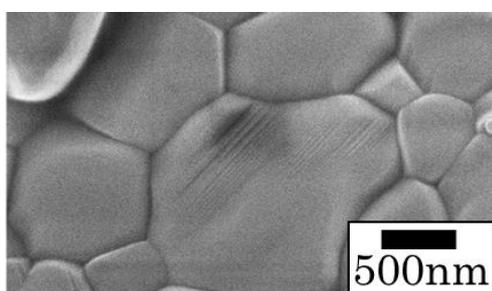
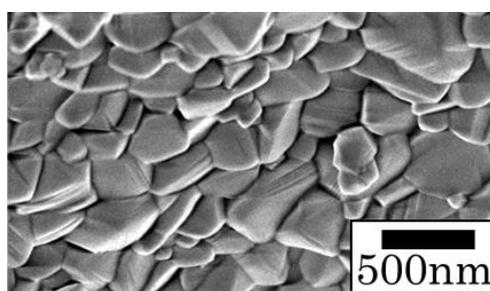


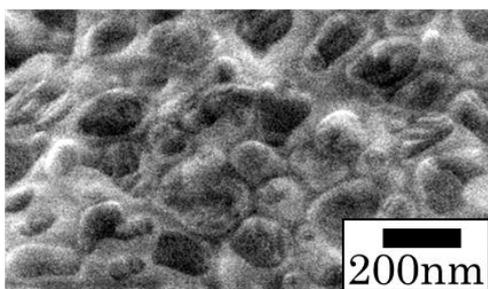
図 4.11 Si 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ と非添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトルの比較



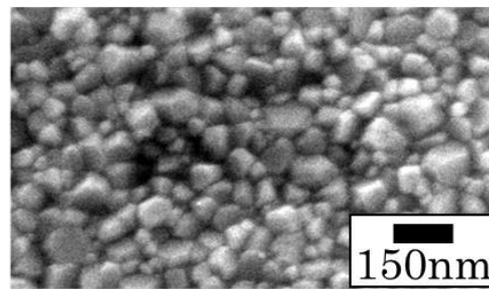
CeO_2



$\text{Ce}_{0.921}\text{O}_2:\text{Er}^{3+}_{0.035},\text{Yb}^{3+}_{0.004}$



$\text{Ce}_{0.88}\text{O}_2:\text{Si}_{0.12}$



$\text{Ce}_{0.801}\text{O}_2:\text{Er}^{3+}_{0.035},\text{Yb}^{3+}_{0.004},\text{Si}_{0.12}$

図 4.12 Si 非添加 CeO_2 および Si 添加 CeO_2 の SEM 像

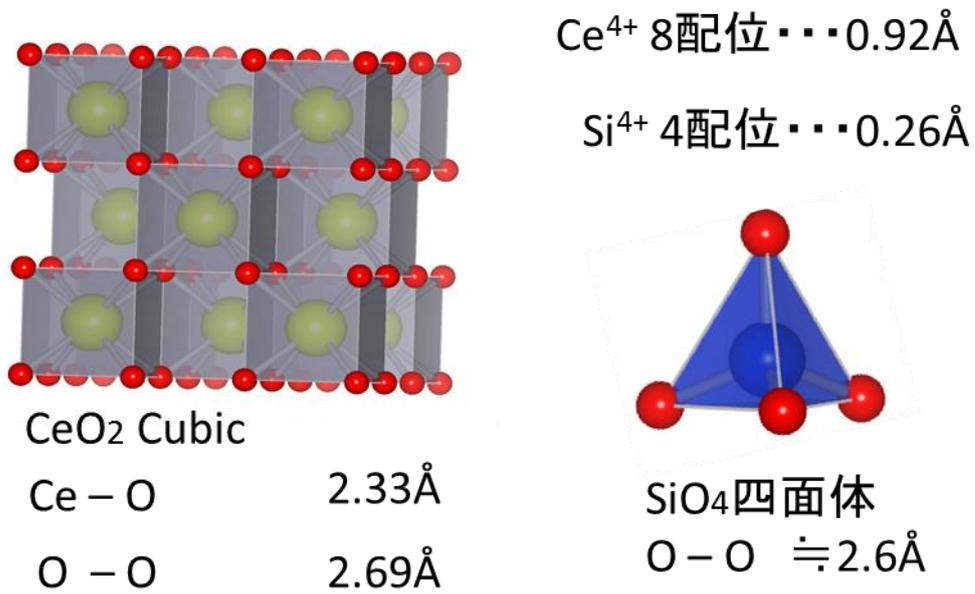


図 4.13 CeO₂ および SiO₄ 四面体の構造

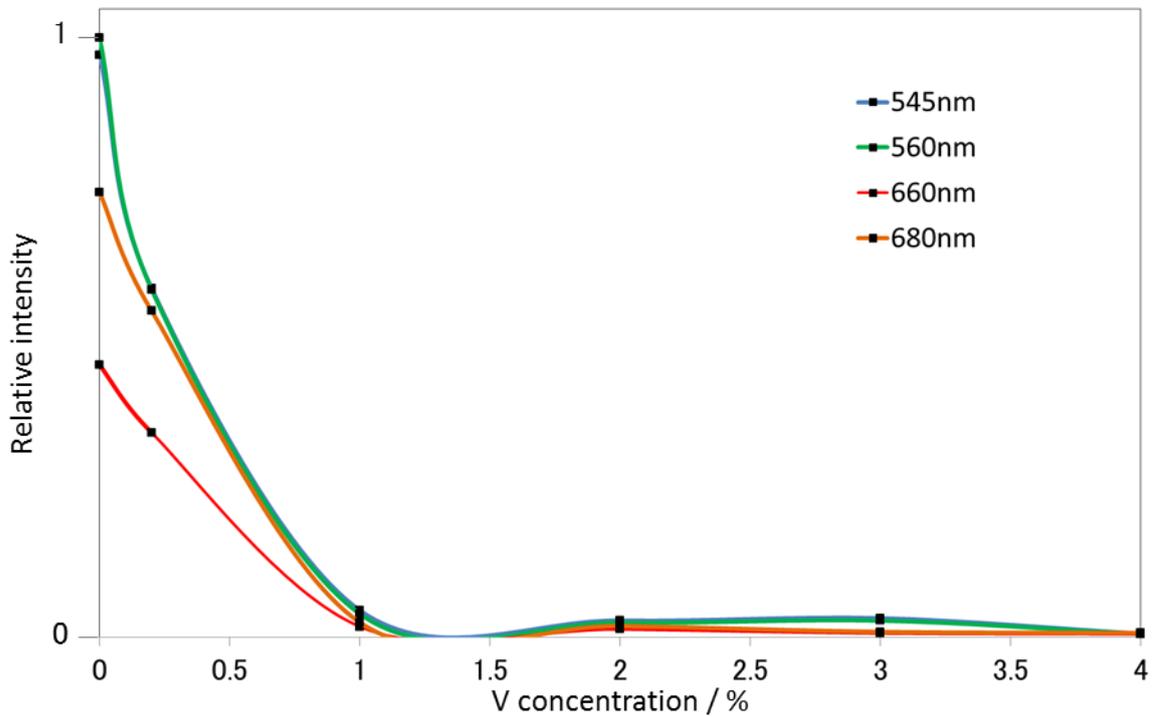


図 4.14 Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する V 添加による発光特性の変化

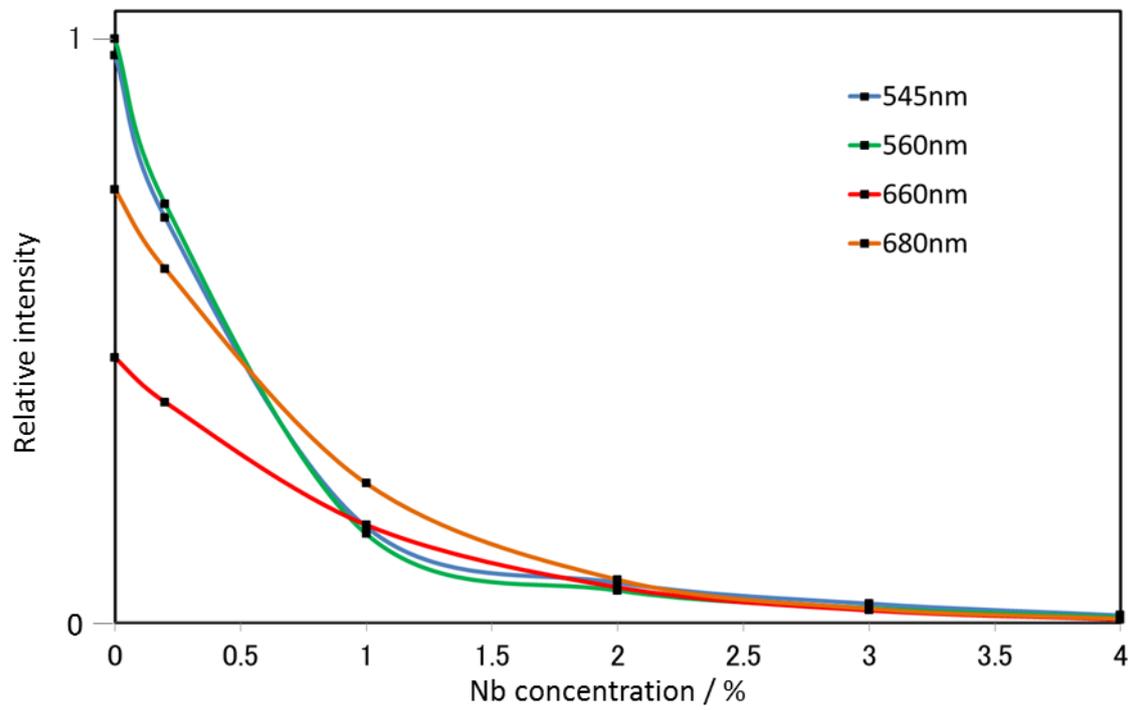


図 4.15 Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Nb 添加による発光特性の変化

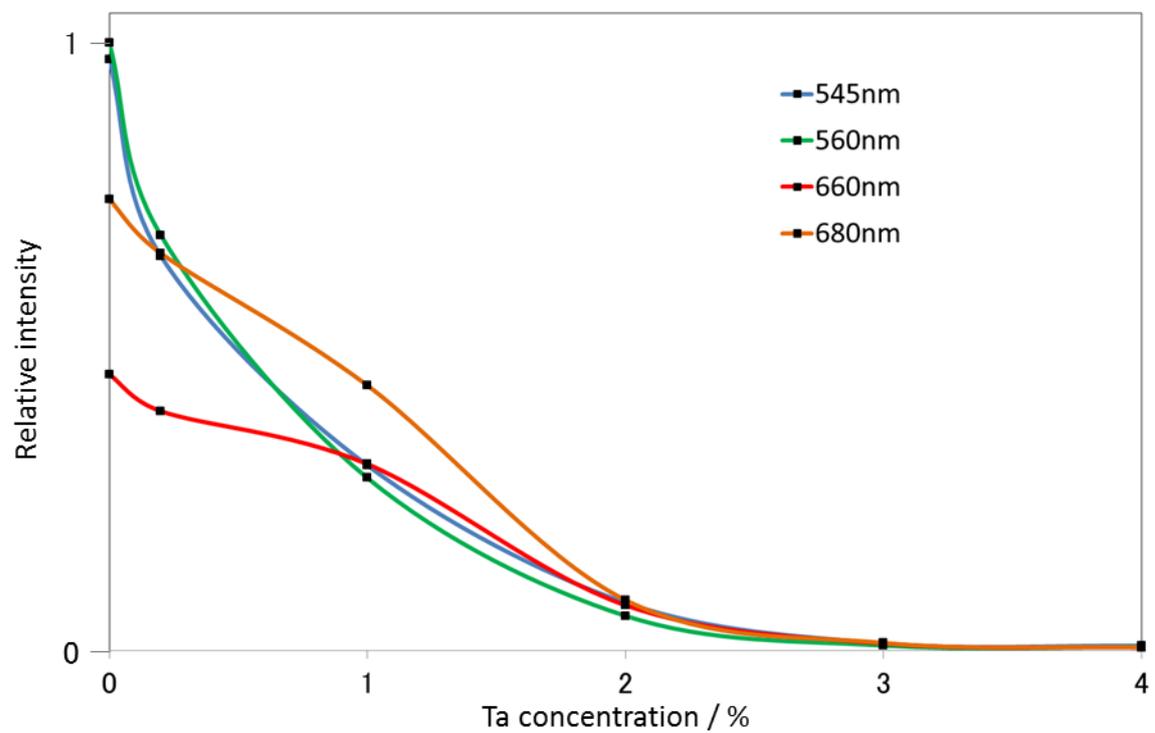


図 4.16 Si 添加 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Ta 添加による発光特性の変化

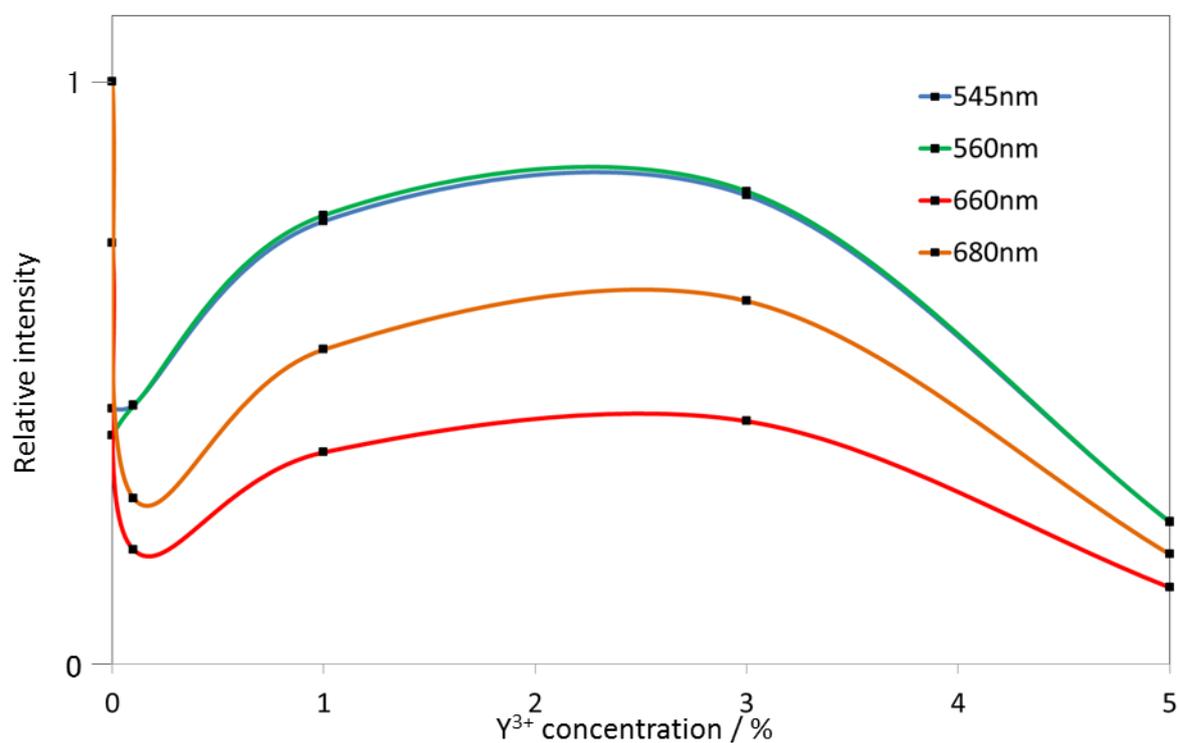


図 4.17 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Y³⁺添加による発光特性の変化

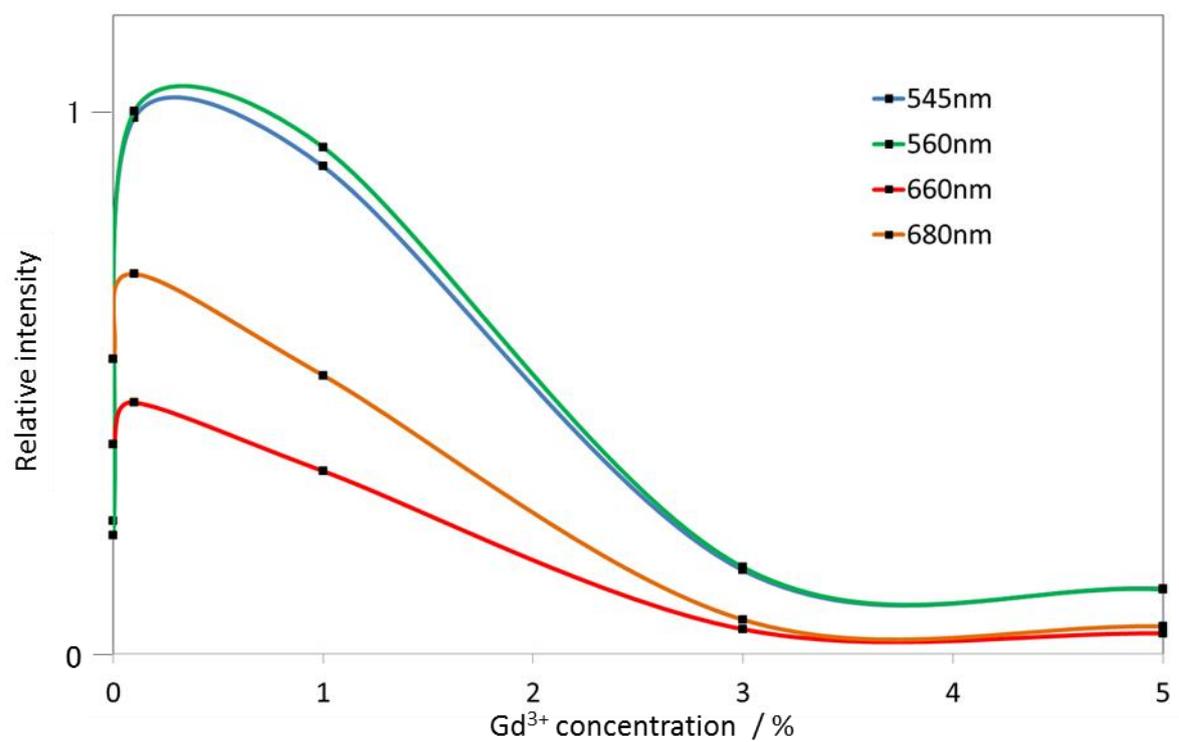


図 4.18 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Gd³⁺添加による発光特性の変化

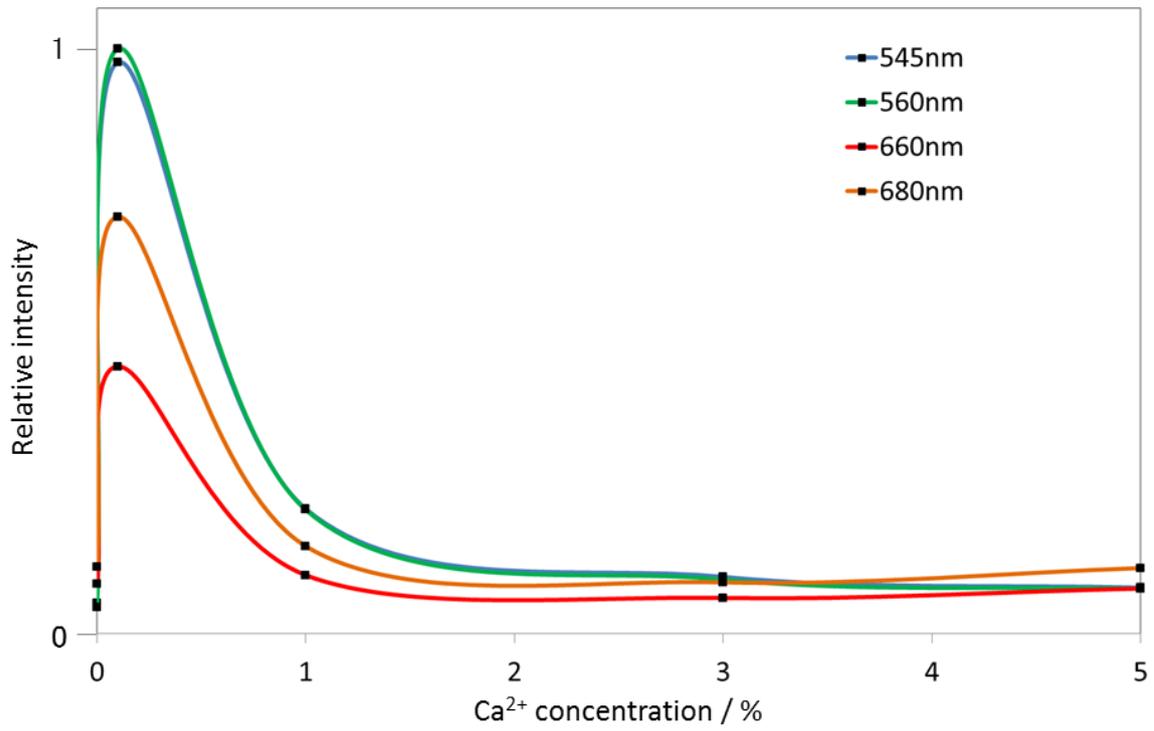


図 4.19 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Ca²⁺添加による発光特性の変化

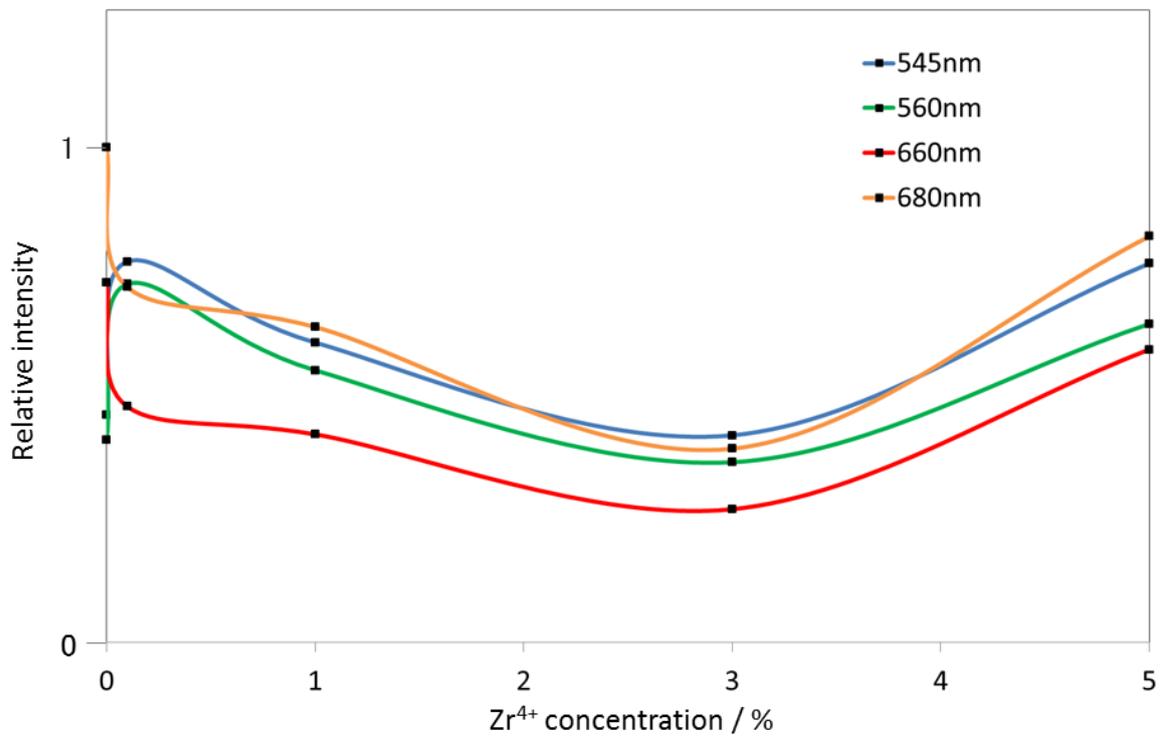


図 4.20 CeO₂:Er³⁺,Yb³⁺に対する Zr⁴⁺添加による発光特性の変化

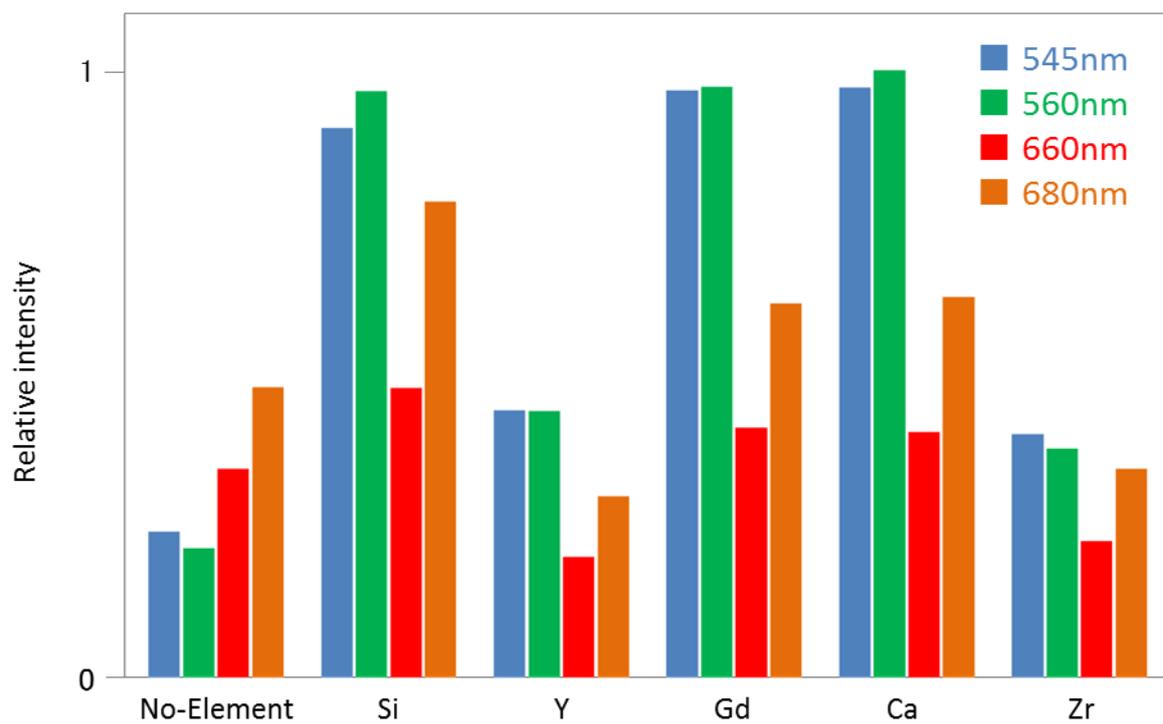


図 4.21 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ に対する Si、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} の添加試料の発光特性

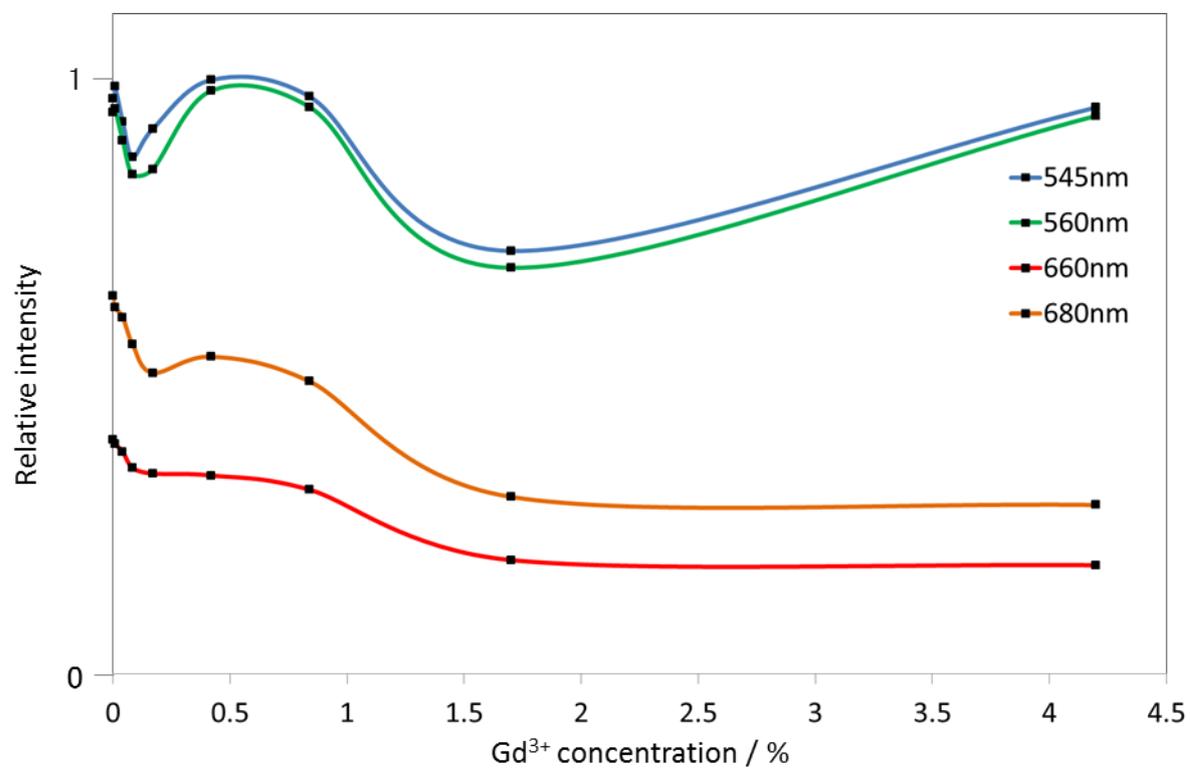


図 4.22 Si 添加 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ に対する Gd^{3+} 添加による発光特性の変化

4.4 水熱法およびソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成

4.4.1 各種ストック溶液の調整

Ca は $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用い、蒸留水に溶解させ、100mL メスフラスコを用いて 1M- CaCl_2 aq.とした。Ho は Ho_2O_3 を用い、表 4.12 に示した手法により 0.1M のストック溶液とした。水熱法およびソルボサーマル法は共に液相中での結晶析出反応であり、過剰な HNO_3 は反応の再現性の妨げとなるため、数回の蒸発乾固を行うことにより除去している。これ以外のストック溶液は 4.3.1 で調製したものをを用いた。

表 4.11 ストック溶液作製に用いた装置、器具、消耗品、試薬一覧

装置	ホットスターラー、電子天秤
器具	200mL ビーカー、磁石攪拌子、100mL メスフラスコ
消耗品	ラップ、輪ゴム
試薬	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Ho_2O_3 、 HNO_3

表 4.12 Ho (NO_3)₃ ストック溶液の調整

手順 1	0.01mol の Ho_2O_3 を電子天秤で量りとり 100mL ビーカーに移した。
手順 2	適量の HNO_3 を加え、ラップと輪ゴムで溶液が蒸発しないように封をし、ホットスターラー上で 60°C、300rpm で加熱攪拌を行い、 Ho_2O_3 を溶かした。
手順 3	蒸発乾固し、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ とした。
手順 4	2~3 回、蒸留水を適量加えて蒸発乾固を行い、余分な HNO_3 を除去した。
手順 5	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ を少量の水に溶かし、100mL メスフラスコに移し、全量を 100mL とした。

4.4.2 水熱法による CaF₂ UPC 蛍光体の合成

表 4.14 に水熱法による CaF₂ UPC 蛍光体の合成手順を示した。各成分の仕込み量は表 4.15 に示した。水熱処理温度はいずれのサンプルも 200°C、4 時間の条件で行った。

表 4.13 水熱法による CaF₂ UPC 蛍光体の合成に用いた装置、器具、試薬一覧

装置	電子天秤、乾燥機、遠心分離器
器具	マイクロピペット、オートクレーブ
試薬	1M-CaCl ₂ aq.、Er(NO ₃) ₃ aq.、Yb(NO ₃) ₃ aq.、0.1M-Ho(NO ₃) ₃ aq.、NH ₄ F・HF、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、EDTA、NH ₃ aq.、HNO ₃

表 4.14 水熱法による CaF₂ UPC 蛍光体の合成操作手順

手順 1	オートクレーブに Ca、Er、Yb、Ho を全金属量 2mmol となるように量り取り、蒸留水を加えて全量を 20mL とした。
手順 2	添加剤を加えた。
手順 3	フッ素源として 2.5mmol の NH ₄ F・HF を加えた。
手順 4	オートクレーブを密閉し、乾燥機に入れ、反応時間と昇温時間として+30 分の熱処理を行った。
手順 5	オートクレーブを取り出し、送風機を用いて室温まで冷却した。
手順 6	15000rpm、10min の遠心分離を行い、沈殿を回収した。
手順 7	蒸留水を加え同条件でもう一度遠心分離を行い沈殿の洗浄を行った。
手順 8	100°C で半日乾燥を行った。

表 4.15 水熱法による CaF_2UPC 蛍光体の各種元素仕込み量

試料番号	Ca/mmol	Er or Ho(/mmol)	Yb/mmol
A1	1.98	Er(0.02)	0
A2	1.96	Er(0.04)	0
A3	0.9	Er(0.10)	0
A4	0.8	Er(0.20)	0
A5	1.96	Er(0.02)	0.02
A6	1.94	Er(0.04)	0.02
A7	0.88	Er(0.10)	0.02
A8	0.78	Er(0.20)	0.02
A9	1.94	Er(0.02)	0.04
A10	1.92	Er(0.04)	0.04
A11	0.86	Er(0.10)	0.04
A12	0.76	Er(0.20)	0.04
A13	1.88	Er(0.02)	0.1
A14	1.86	Er(0.04)	0.1
A15	0.8	Er(0.10)	0.1
A16	0.7	Er(0.20)	0.1
A17	1.58	Er(0.02)	0.4
A18	1.38	Er(0.02)	0.6
B1	1.93	Er(0.01)	0.06
B2	1.92	Er(0.02)	0.06
B3	1.91	Er(0.03)	0.06
B4	1.91	Er(0.01)	0.08
B5	1.9	Er(0.02)	0.08
B6	1.89	Er(0.03)	0.08
B7	1.89	Er(0.01)	0.1
B8	1.88	Er(0.02)	0.1
B9	1.87	Er(0.03)	0.1
C1	1.998	Ho(0.002)	0
C2	1.99	Ho(0.01)	0
C3	1.98	Ho(0.02)	0
C4	1.96	Ho(0.04)	0

表 4.15 水熱法による CaF₂UPC 蛍光体の各種元素仕込み量(続き)

試料番号	Ca/mmol	Er or Ho(/mmol)	Yb/mmol
C5	1.978	Ho(0.002)	0.02
C6	1.97	Ho(0.01)	0.02
C7	1.96	Ho(0.02)	0.02
C8	1.94	Ho(0.04)	0.02
C9	1.958	Ho(0.002)	0.04
C10	1.95	Ho(0.01)	0.04
C11	1.94	Ho(0.02)	0.04
C12	1.92	Ho(0.04)	0.04
C13	1.898	Ho(0.002)	0.1
C14	1.89	Ho(0.01)	0.1
C15	1.88	Ho(0.02)	0.1
C16	1.86	Ho(0.04)	0.1
C17	1.798	Ho(0.002)	0.2
C18	1.79	Ho(0.01)	0.2
C19	1.78	Ho(0.02)	0.2
C20	1.76	Ho(0.04)	0.2
D1	1.979	Ho(0.001)	0.02
D2	1.978	Ho(0.002)	0.02
D3	1.976	Ho(0.004)	0.02
D4	1.974	Ho(0.006)	0.02
D5	1.972	Ho(0.008)	0.02
D6	1.97	Ho(0.01)	0.02
D7	1.959	Ho(0.001)	0.04
D8	1.958	Ho(0.002)	0.04
D9	1.956	Ho(0.004)	0.04
D10	1.954	Ho(0.006)	0.04
D11	1.952	Ho(0.008)	0.04
D12	1.95	Ho(0.01)	0.04
D13	1.939	Ho(0.001)	0.06
D14	1.938	Ho(0.002)	0.06
D15	1.936	Ho(0.004)	0.06

表 4.15 水熱法による CaF₂UPC 蛍光体の各種元素仕込み量(続き)

試料番号	Ca/mmol	Er or Ho(/mmol)	Yb/mmol
D16	1.934	Ho(0.006)	0.06
D17	1.932	Ho(0.008)	0.06
D18	1.93	Ho(0.01)	0.06
D19	1.919	Ho(0.001)	0.08
D20	1.918	Ho(0.002)	0.08
D21	1.916	Ho(0.004)	0.08
D22	1.914	Ho(0.006)	0.08
D23	1.912	Ho(0.008)	0.08
D24	1.91	Ho(0.01)	0.08
D25	1.899	Ho(0.001)	0.1
D26	1.898	Ho(0.002)	0.1
D27	1.896	Ho(0.004)	0.1
D28	1.894	Ho(0.006)	0.1
D29	1.892	Ho(0.008)	0.1
D30	1.89	Ho(0.01)	0.1

試料 A1~18 は $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の最適な組成を求めるため、 Er^{3+} を 1~5%、 Yb^{3+} を 0~30% の範囲で合成を行った。図 4.23 は試料 A9、A13、A17、A18 の XRD パターンである。 Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 2% のドーピングを行った試料 A9 は CaF_2 と一致する XRD パターンが得られ、 Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 5% のドーピングを行った試料 A13 では $(\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{F}_{2.2}$ に特有な 32° 付近のピークが確認され、 Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 20% ドーピングを行った試料 A17 では $(\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{F}_{2.2}$ と一致する XRD パターンとなった。図 4.24 は CaF_2 と $(\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{F}_{2.2}$ の結晶構造であり、 Yb^{3+} がドーピングされた結晶中では電荷補償のため F がランダムな位置に配置されることが分かる。3 価希土類をドーピングすることによって現れる 32° 付近のピークはこのランダムな位置に存在する F 原子によるものであり、このことから CaF_2 結晶中に 3 価希土類がドーピングされていることが確認された。一方、 Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 30% ドーピングを行った試料 A18 では $(\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{F}_{2.2}$ の XRD パターンと共に YbF_3 の XRD パターンが確認され、水熱法によって合成された CaF_2 に対する 3 価希土類の固溶は約 20% 程度までが限度であることが確認された。図 4.25 は試料 A1~A16 の UPC 発光の様子である。 Yb^{3+} 0% ドーピングである試料 A1~4 では深い緑色の発光を示しており、 Yb^{3+} が 1% 以上ドーピングされた試料 A5~16 では赤色域の発光が現れ、緑~黄色の発光となった。また、 Er^{3+} 5%、 Yb^{3+} 1% をドーピングした試料 A7 では赤色が特に顕著に現れた。最も強い発光を示したのは試料 A13 であり、黄色発光を示した。

より詳しく Er^{3+} と Yb^{3+} の最適ドーピング量を決定するため、 Er^{3+} 濃度を 0.5、1、1.5%、 Yb^{3+} 濃度を 3、4、5% としてドーピングを行った結果が試料 B1~B9 である。図 4.26 にこれらの試料の発光の様子を示した。 Er^{3+} 濃度 1% の時最も優れた発光を示し、特に Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 3% のドーピングを行った試料 B2 および Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 4% のドーピングを行った試料 B5 が優れた発光特性を示すことが確認された。図 4.28 は試料 B2、B5、B8 の UPC 発光スペクトルであり、緑色発光を示している試料 B2 よりも黄色発光を示している試料 B5 の方が緑色域における発光特性が優れていることが判明した。また、 Yb^{3+} が 5% ドーピングされている試料 B8 では消光が起きていることが確認されたため、 $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の希土類最適ドーピング量は Er^{3+} 1%、 Yb^{3+} 4% と決定した。図 4.27 は試料 B5 の SEM 像であり、水熱法によって合成された CaF_2 は 20~40nm の球型粒子として得られていることが判明した。

試料 C1~20 は $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の適切な組成を求めるため、 Ho^{3+} を 0.1~2%、 Yb^{3+} を 0~10% の範囲で合成を行った。図 4.29 はこれらの発光の様子であり、 Ho^{3+} 濃度が 0.5% 以下で特に強い発光が確認された。この結果をもとに、より詳しく Ho^{3+} と Yb^{3+} の最適ドーピング量を決定するため、 Ho^{3+} を 0.05~0.5%、 Yb^{3+} を 1~5% の範囲でドーピングを行ったのが試料 D1~30 であり、これらの発光の様子は図 4.30 に示した。 Ho^{3+} 0.2%、 Yb^{3+} 3% のドーピングを行った試料 D15 が最も優れた発光特性を示すことが確認された。また、 Ho^{3+} 0.2%、 Yb^{3+} 2% のドーピングを行った試料 D9 の発光は、その周辺のサンプルと異なり黄色発光を示した。図 4.31 は Ho^{3+} と Yb^{3+} による UPC 発光プロセスの模式図である。 Ho^{3+} の基底状態である $^5\text{I}_8$ から第一段階の励起状態である $^5\text{I}_6$ 軌道のエネルギー差は約 920nm の光のエネルギーに相当し、980nm レーザーでは Ho^{3+} のみのドーピングではほとんど励起することができない。また、 $^5\text{I}_6$

軌道から $5S_2$ 軌道のエネルギー差もほぼ同等である。このことから Ho^{3+} を 980nm で励起させるためには Yb^{3+} による 980nm の光の吸収およびエネルギー伝達による多段階の励起が必要とされる。このため、 Yb^{3+} が 0% である C1~4 ではほとんど発光が見られず、 Yb^{3+} ドープを行った C5~20 では Ho^{3+} が低濃度の際に発光が確認された。また、試料 D9 で見られた黄色発光は Ho^{3+} の緑色域と赤色域の発光が合わさって得られた発光であると考えられる。この赤色域の発光は UPC 発光前に Ho^{3+} 内で無放射緩和が起こったことによる発光であることが図 4.31 から分かる。しかしながら、D9 と隣り合う試料 D3 および D15 は緑色の発光を示している。図 4.30 より Ho^{3+} は Er^{3+} と比較して 10 分の 1 のオーダーの濃度で濃度消光が起こることが示されている。表 4.14 に示した水熱法による CaF_2 の合成ではフッ素源である $NH_4F \cdot HF$ を反応液に加えた際、 CaF_2 と希土類フッ化物の沈殿が生成し、その状態で水熱処理を行うことで、熱水中での溶解再析出によって CaF_2 中に希土類のドープが起こる。このため、本手法による $CaF_2:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ の合成では Ho^{3+} の発光特性に影響が出る程度の希土類イオンの偏析が起こっており、試料 D9 は黄色い発光を示したと考えられる。このことから遠心分離直後の $CaF_2:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ に対して 980nm レーザーを照射したところ、レーザーのスポットの箇所によって発光色が異なるサンプルが多く得られていることが確認されたことから、 Ho^{3+} を発光中心とした場合に発光特性に影響が現れる程度の偏析が起こっていることが確かめられた。

水熱法による CaF_2 の合成ではドープした希土類の偏析を抑制する必要がある。しかしながらフッ化物イオンは極めて反応性の高いイオンであり、水熱処理前の反応溶液の段階でフッ化物を沈殿させないようにするためには強固な結合を持つ錯体が必要である。このことから、反応溶液に添加剤としてグリコール酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、EDTA といった錯形成剤を加え、フッ素源を添加した時の沈殿の有無、水熱処理後の試料の偏析の有無を調べた。EDTA は塩基性でなければ溶解しないため、反応溶液を一度乾固しアンモニア水を用いて溶解させ、pH10 となるように調製してからフッ素源を添加した。各種錯形成剤は全金属量の 1.5 倍量から 5 倍量加えた。乳酸は DL-乳酸を用い、反応溶液の液量と乳酸の合計が 20mL となるように調製して合成を行った。これら添加剤の影響は表 4.16 にまとめた。クエン酸、グリコール酸、酒石酸を添加した反応溶液にフッ素源を加えたところ、無添加の場合と同様に沈殿が生じた。これらの添加剤を加えた状態で水熱処理を行ったところ、得られた試料は Ho^{3+} の偏析が確認された。乳酸を添加した試料では乳酸が高濃度の時にフッ素源を加えても沈殿が析出せず、水熱処理後に得られた試料にも Ho^{3+} の偏析が見られなかった。EDTA を添加した試料でも同様に反応溶液に対してフッ素源を添加しても沈殿が析出しない強固な錯体を形成したが、この状態で水熱処理を行っても沈殿が得られなかった。このことから高濃度乳酸存在下における CaF_2 の合成が高輝度化につながるのではないかと考え、乳酸をメインの反応溶媒としたソルボサーマル法に着目した。

表 4.16 反応溶液に加えた添加剤の影響

錯形成剤	フッ素源を加えた時の沈殿の有無	水熱処理後の偏析の有無
クエン酸	有	有
グリコール酸	有	有
酒石酸	有	有
乳酸	乳酸が高濃度の時無し	乳酸が高濃度の時無し
EDTA	無し	沈殿が得られない

4.4.3 ソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成

表 4.18 に水熱法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成手順を示した。各成分の仕込み量は表 4.19 に示した。水熱処理温度はいずれのサンプルも 200°C 、4 時間の条件で行った。また、試料 J2 は 230°C で攪拌を行いながらの熱処理も行った。

表 4.17 ソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成に用いた装置、器具、試薬一覧

装置	電子天秤、乾燥機、遠心分離器
器具	マイクロピペット、オートクレーブ
試薬	1M- CaCl_2 aq.、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ aq.、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ aq.、0.1M- $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ aq.、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 、 NaF 、乳酸

表 4.18 ソルボサーマル法による CaF_2 UPC 蛍光体の合成操作手順

手順 1	オートクレーブに Ca 、 Er 、 Yb 、 Ho を全金属量 2mmol となるように量り取り、乾燥機で蒸発乾固を行った。
手順 2	乳酸と蒸留水を 20-x : x の割合で加えた。
手順 3	フッ素源として $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ または NaF を加えた。
手順 4	オートクレーブを密閉し、乾燥機に入れ、反応時間と昇温時間として +30 分の熱処理を行った。
手順 5	オートクレーブを取り出し、送風機を用いて室温まで冷却した。
手順 6	15000rpm、10min の遠心分離を行い、沈殿を回収した。
手順 7	アセトンまたはメタノールを加え同条件で二~三度の遠心分離を行い沈殿の洗浄を行った。
手順 8	100°C で半日乾燥を行った。

表 4.19 ソルボサーマル法による CaF₂ UPC 蛍光体の合成時の各種元素仕込み量

試料 番号	Ca/mmol	Er or Ho (/mmol)	Yb/mmol	溶媒		フッ素源(/mmol)
				乳酸/mL	H ₂ O/mL	
E1	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NH ₄ ・HF(2.5mmol)
E2	1.936	Ho(0.004)	0.06	18	2	NH ₄ ・HF(2.5mmol)
E3	1.936	Ho(0.004)	0.06	15	5	NH ₄ ・HF(2.5mmol)
E4	1.936	Ho(0.004)	0.06	10	10	NH ₄ ・HF(2.5mmol)
F1	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NH ₄ ・HF(1mmol)
F2	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NH ₄ ・HF(2mmol)
F3	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NH ₄ ・HF(3mmol)
F4	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NH ₄ ・HF(4mmol)
G1	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NH ₄ ・HF(1mmol)
G2	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NH ₄ ・HF(2mmol)
G3	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NH ₄ ・HF(4mmol)
H1	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NaF(2mmol)
H2	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NaF(4mmol)
H3	1.936	Ho(0.004)	0.06	19	1	NaF(8mmol)
I1	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(2mmol)
I2	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(4mmol)
I3	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(8mmol)
J1	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(2mmol)
J2	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(3mmol)
J3	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(4mmol)
J4	1.9	Er(0.02)	0.08	19	1	NaF(5mmol)

試料 E1~4 は $\text{CaF}_2\text{:Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の乳酸ソルボサーマル合成時における溶媒の最適条件を評価するために合成した試料である。なお、乳酸を 100% とすると、乳酸を加える前に蒸発乾固した金属塩がうまく溶けず、偏析の原因となり合成条件として不適切であるため、反応溶媒には必ず蒸留水が加えられている。図 4.32 は試料 E1~4 の UPC 発光スペクトルである。乳酸濃度の最も高い E1 が最も優れた発光特性を示し、乳酸濃度の低下に従い発光特性は低下していくことが確認された。図 4.33 はソルボサーマル処理後の反応溶媒の様子と各試料の発光の様子である。乳酸濃度が高いと反応溶媒は茶色く着色し、この着色は遠心分離後の試料にも吸着することが確認された。この着色は蒸留水による洗浄では落とすことができないが、アセトンやメタノールを用いることで白色の試料を得ることができた。この反応溶媒の写真は遠心分離前の様子を示しており、溶液内部には CaF_2 粒子が存在している。ここまで透明度が高い理由は CaF_2 の屈折率が 1.43 であり、反応溶媒である DL-乳酸が 1.426 と非常に近いためである。

試料 F1~4 はソルボサーマル合成時の $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ の最適濃度を求めるために合成した試料である。図 4.34 は試料 F1~4 の UPC 発光スペクトルである。F 換算で等倍量である F1 が最も優れた発光特性を示し、F 濃度の増加とともに発光特性が低下していくことが確認された。図 4.35 はソルボサーマル後の反応溶媒の様子と、各試料の発光の様子を示している。 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ が 1mmol である試料 F1 では反応溶媒の一部が樹脂化し、透明度がかなり低くなっていることが分かる。また、反応後の反応溶媒の最上部は一部固体となっていた。この樹脂はアセトンによって溶解させることが可能であり、試料 E1~3 等でみられた着色の原因物質と同様のものと考えられる。図 4.36 は水熱法によって最も強い発光を示した試料 D15 と乳酸ソルボサーマル法によって最も優れた発光特性を示した F1 の発光スペクトルの比較である。乳酸ソルボサーマル法を用いたことによって Ho^{3+} の偏析が改善され、発光特性が大きく向上した。

試料 G1~3 はこれまでの結果をもとに、乳酸 19mL、蒸留水 1mL を反応溶媒とし、 $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 合成時の最適な $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ の量を決定するために合成を行った試料である。図 4.37 は試料 G1~3 の UPC 発光スペクトルの比較であり、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 2mmol を用いた時に最も優れた発光を示した。図 4.38 は水熱法で最も優れた発光特性を示した B5 と乳酸ソルボサーマル法によって最も優れた発光を示した G2 の UPC 発光スペクトルの比較である。 Ho^{3+} を発光中心とした場合と異なり、発光特性は若干改善されたただけであった。発光特性の改善は偏析を改善したことによるものの、 Er^{3+} が Ho^{3+} ほど偏析の影響を受けていなかったため Ho^{3+} のような大幅な発光特性の改善とはならなかったものと考えられる。

試料 H1~3 はフッ素源に NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2\text{:Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ である。図 4.39 は $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ を用いて合成した試料 F1 と H1~3 の UPC 発光スペクトルの比較である。試料 F1 と比較して、大幅な発光強度の増強が確認された。

I1~3 は同様にフッ素源に NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ である。図 4.40 は $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ を用いて合成した試料 G2 と I1~3 の UPC 発光スペクトルの比較である。試料

I2 は G2 と比較して大幅な発光強度の増強が確認された。図 4.41 は発光中心として Ho^{3+} を用いた試料 H2 と Er^{3+} を用いた試料 I2 の UPC 発光スペクトルの比較である。 Ho^{3+} は赤色域の発光が小さく、より緑色光に近い発光を示しており、 Er^{3+} は緑色域においても赤色域においても Ho^{3+} より優れた発光特性を示した。

J1~4 は $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 合成時の NaF 濃度をより詳細に検討を行った試料である。図 4.42 に試料 J1~4 の UPC 発光スペクトルを示した。なお、試料 J1 および J3 はそれぞれ試料 I1、I2 と全く同様に合成を行った試料である。NaF 3mmol を用いて合成を行った試料 J2 が特に優れた発光特性を示すことが確認された。

図 4.43 は試料 G2 と J2 の TEM 像である。試料 G2 は 20~50nm と、図 4.27 で示した水熱法によって合成を行った試料 B5 と同等の大きさの粒子が得られている。一方、試料 J2 では 30~110nm と粒子サイズにばらつきがあるが、水熱法や $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ を用いて合成した試料よりも大きな粒子が多く見られる。NaF を用いた事による発光強度の増強は粒子サイズの増大に伴うものであると考えられる。そこで、より結晶成長した試料 J2 の合成を行い、その UPC 発光特性を調べるため、230°C、4 時間の加熱攪拌によるソルボサーマル処理を行った。得られた試料の SEM 像は図 4.44 に示した。230°C のソルボサーマル処理によって得られた試料 J2 は小さな粒子が多数見られるが、500nm を超える粒子が見られ、200°C のソルボサーマル処理で得られた試料よりも明らかに成長した粒子があることが確認された。図 4.45 に 200°C ソルボサーマル処理と 230°C 攪拌ソルボサーマル処理によって得られた試料の UPC 発光スペクトルを示した。200°C ソルボサーマル処理を行った試料と比較して、230°C で処理を行った試料は約 200 倍の発光強度を示し、その発光特性が粒子サイズに強く依存していることを証明した。しかしながら、バイオ・メディカル分野への応用を考慮した際、理想的なサイズは 100nm 以下であることから、発光特性では劣るものの 200°C の熱処理で得られた試料が最適である。

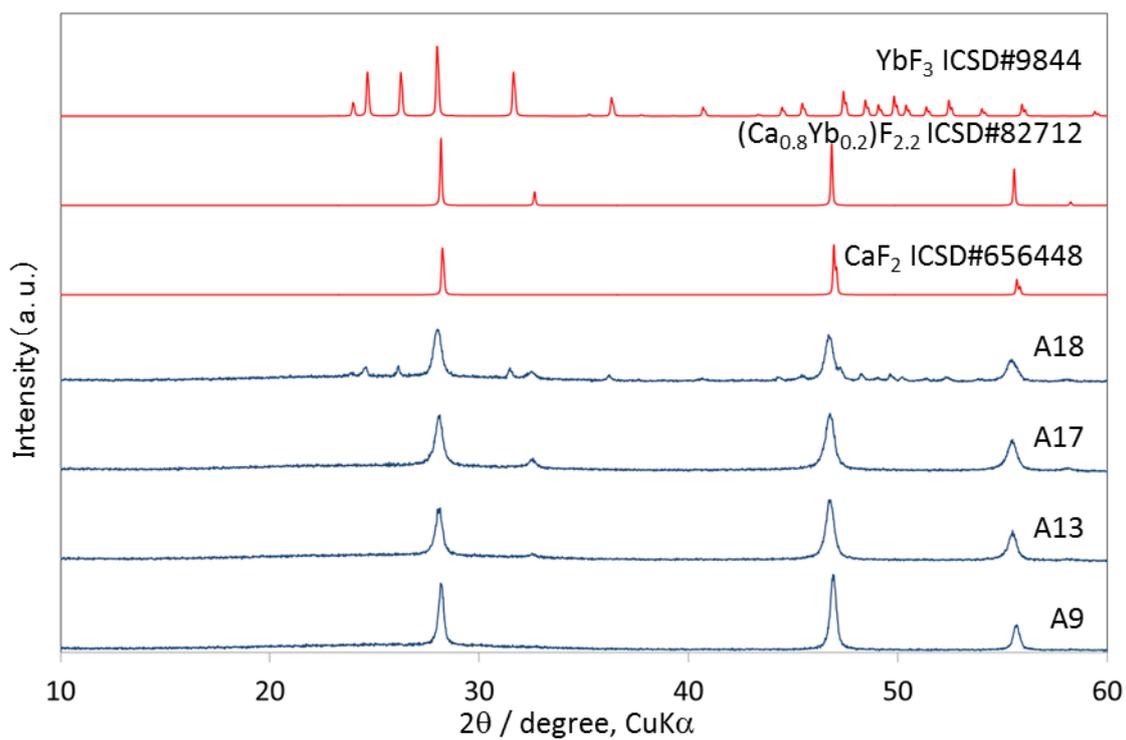


図 4.23 水熱法によって合成された $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の XRD パターン

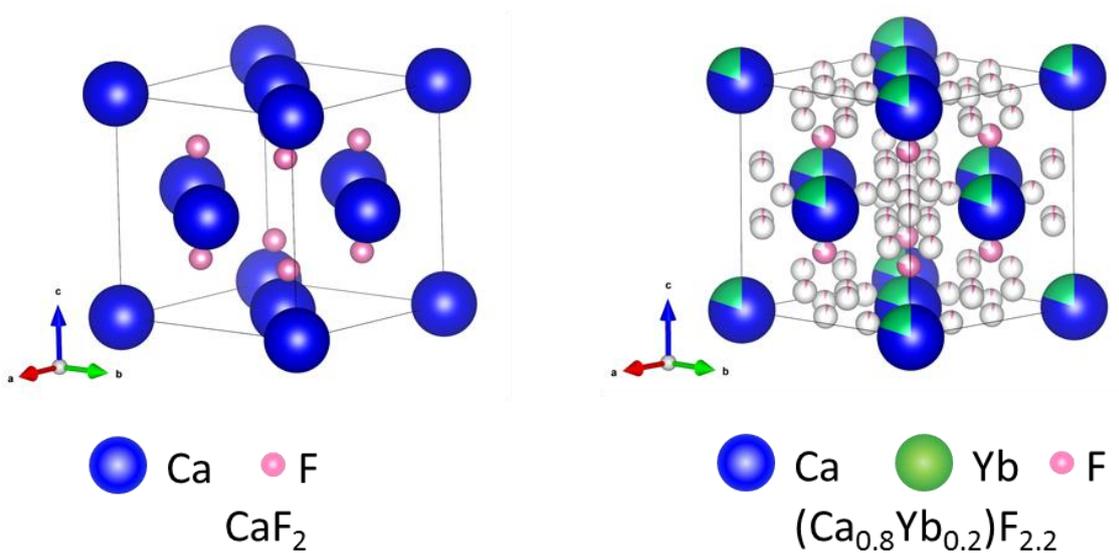


図 4.24 CaF_2 および $(\text{Ca}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{F}_{2.2}$ の結晶構造

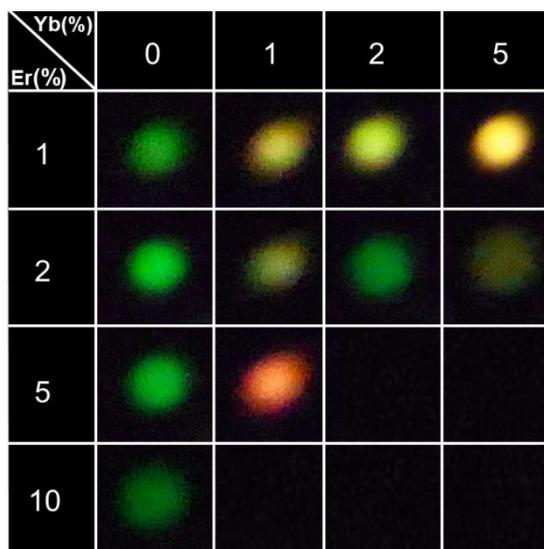


図 4.25 CaF₂:Er³⁺, Yb³⁺の発光の様子(試料 A1~16)

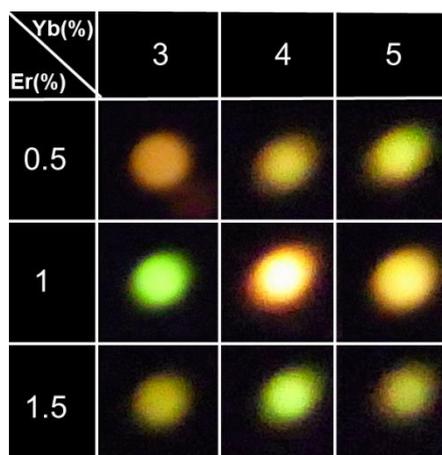


図 4.26 CaF₂:Er³⁺, Yb³⁺の発光の様子(試料 B1~9)

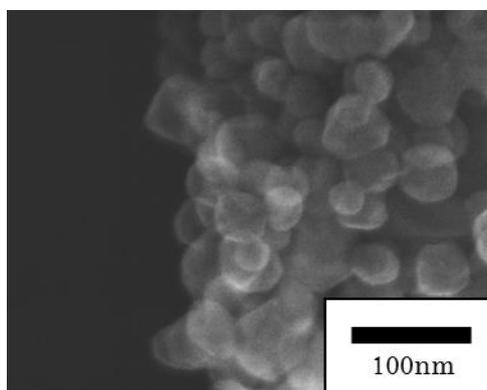


図 4.27 試料 B5 の SEM 像

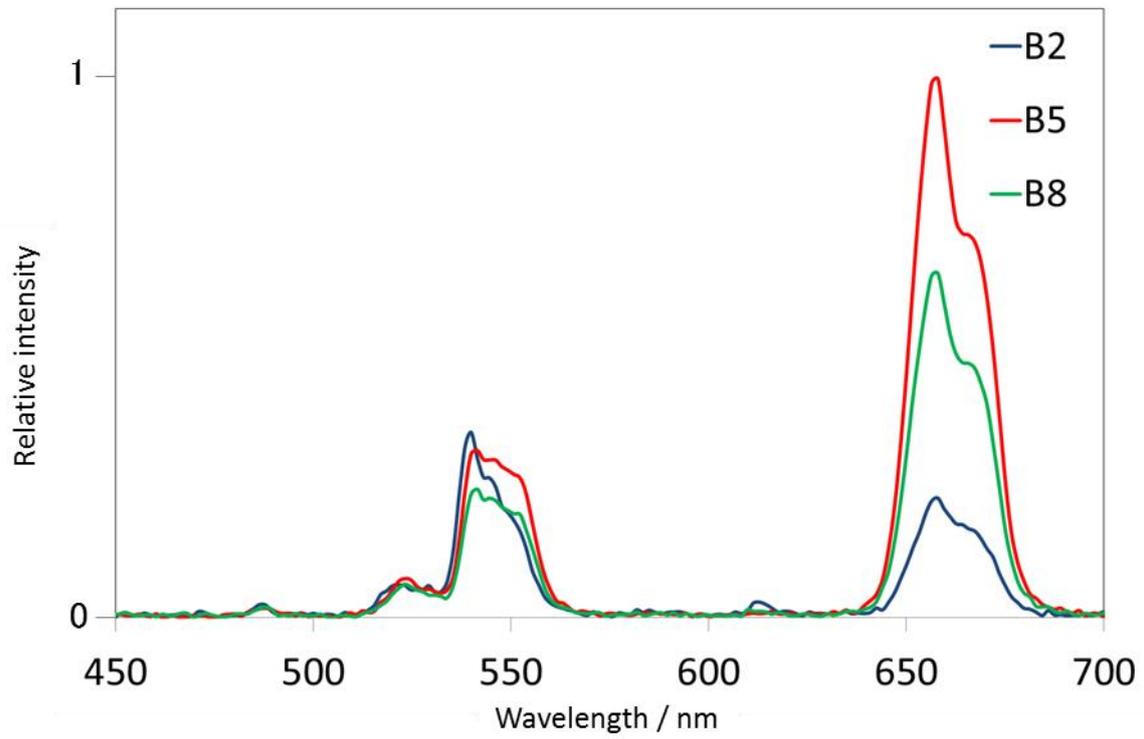


図 4.28 水熱法によって合成された $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル

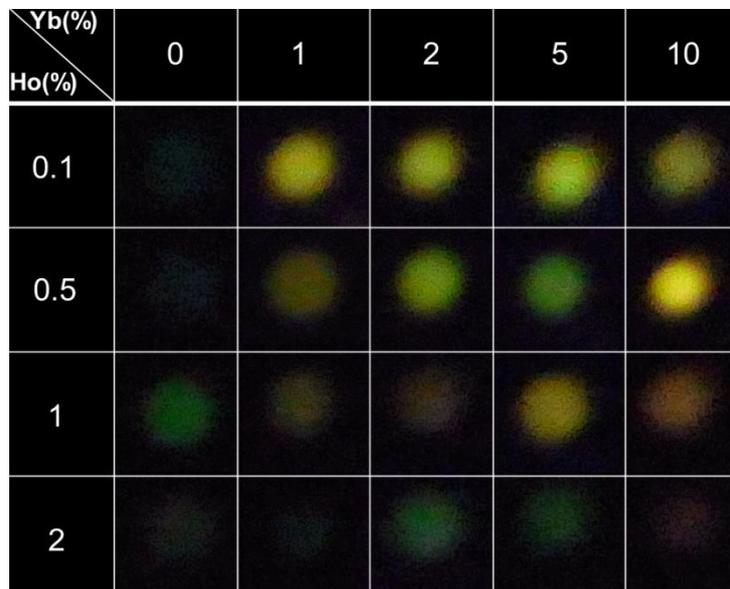


図 4.29 $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の発光の様子(試料 C1~20)

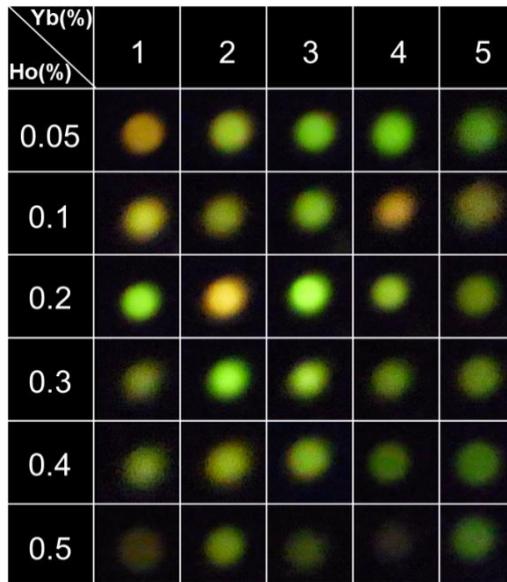


図 4.30 CaF₂:Ho³⁺,Yb³⁺の発光の様子(試料 D1~30)

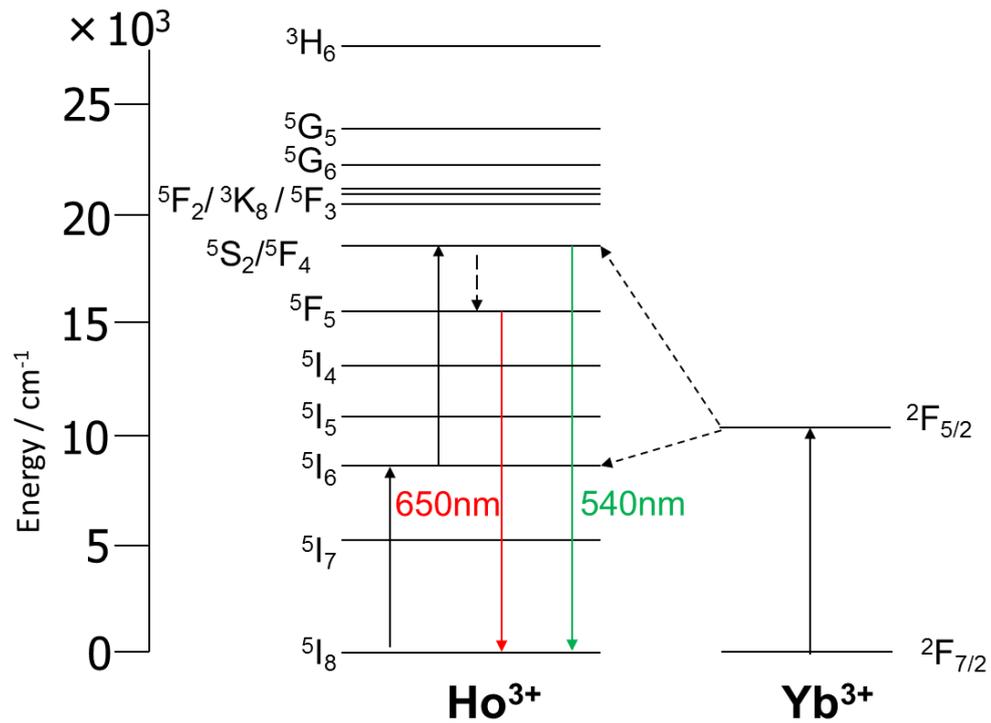


図 4.31 Ho³⁺と Yb³⁺による UPC 発光プロセスの模式図

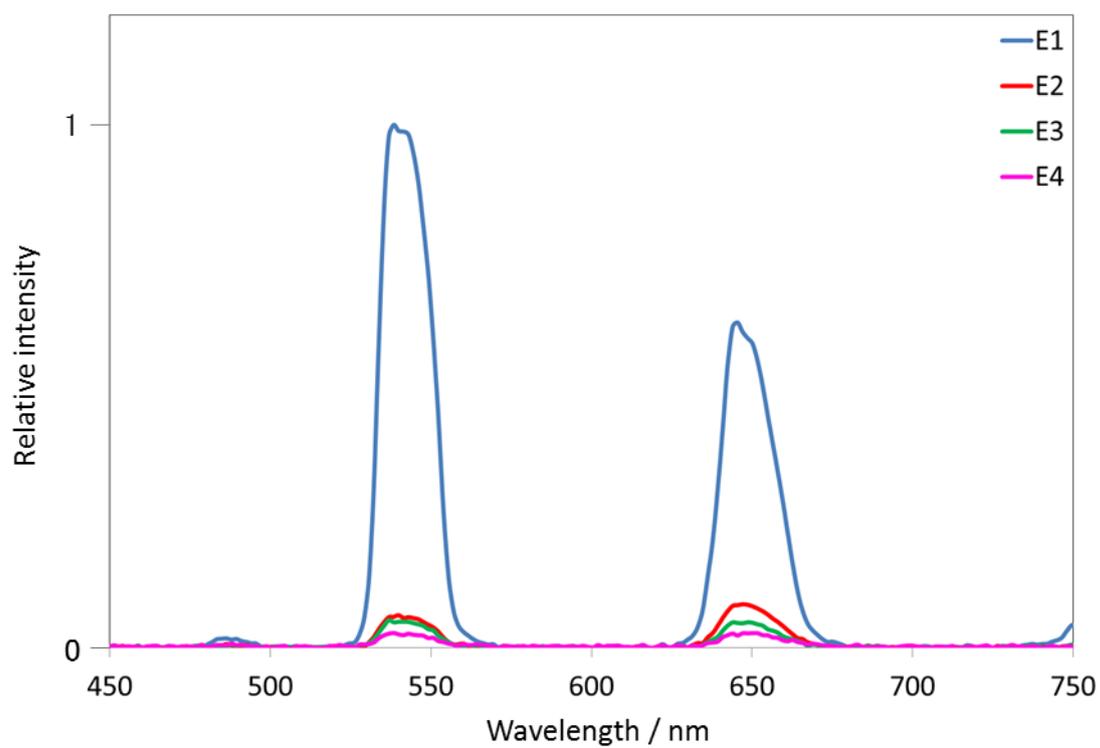


図 4.32 乳酸濃度と UPC 発光スペクトル

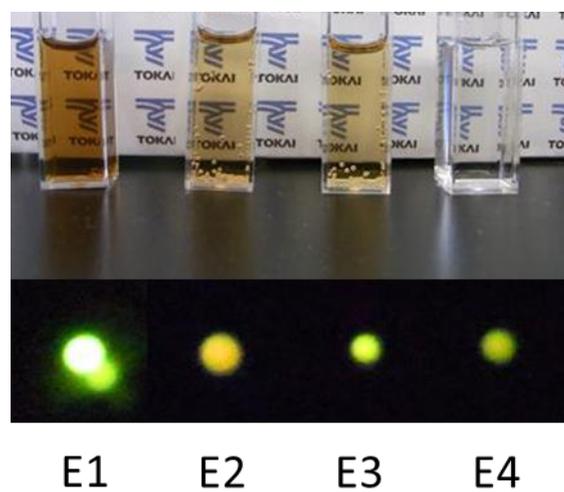


図 4.33 ソルボサーマル後の反応溶媒の様子と得られた UPC 蛍光体の発光の様子(試料 E1~4)

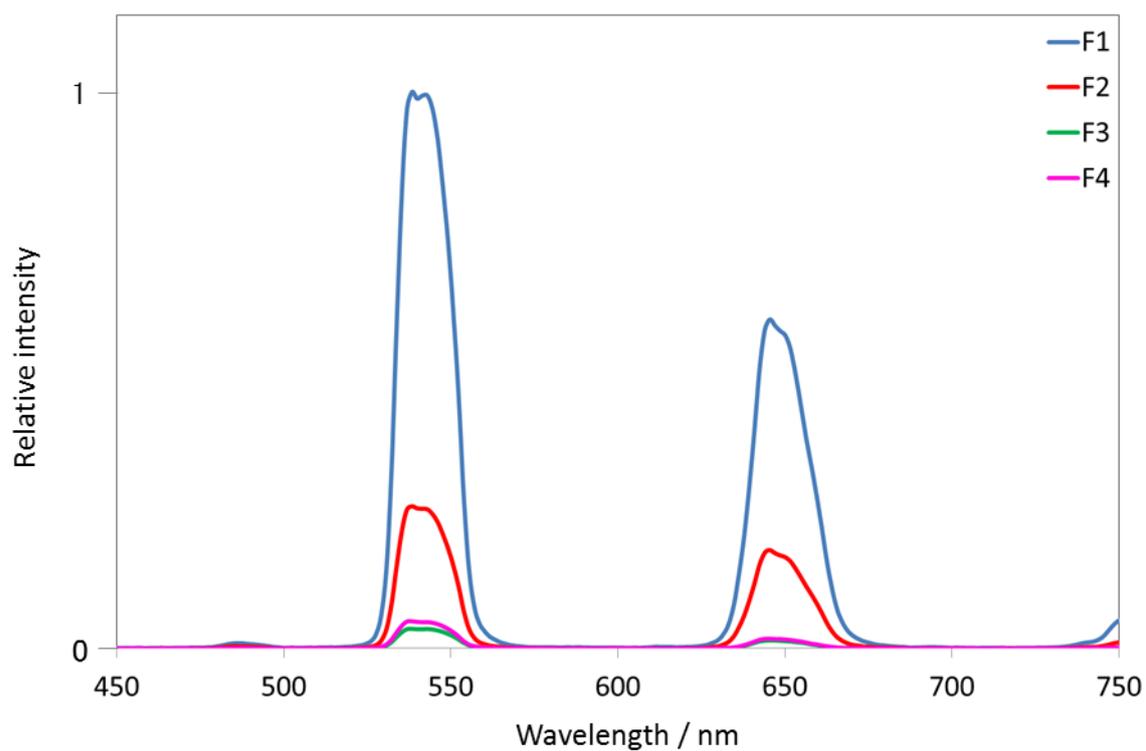


図 4.34 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 濃度を変更して合成した $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル

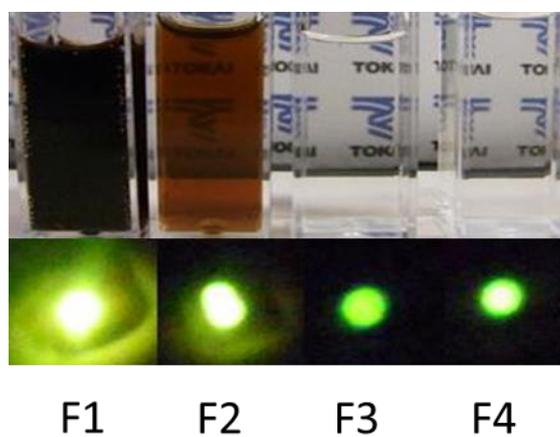


図 4.35 ソルボサーマル後の反応溶媒の様子と得られた UPC 蛍光体の発光の様子(試料 F1~4)

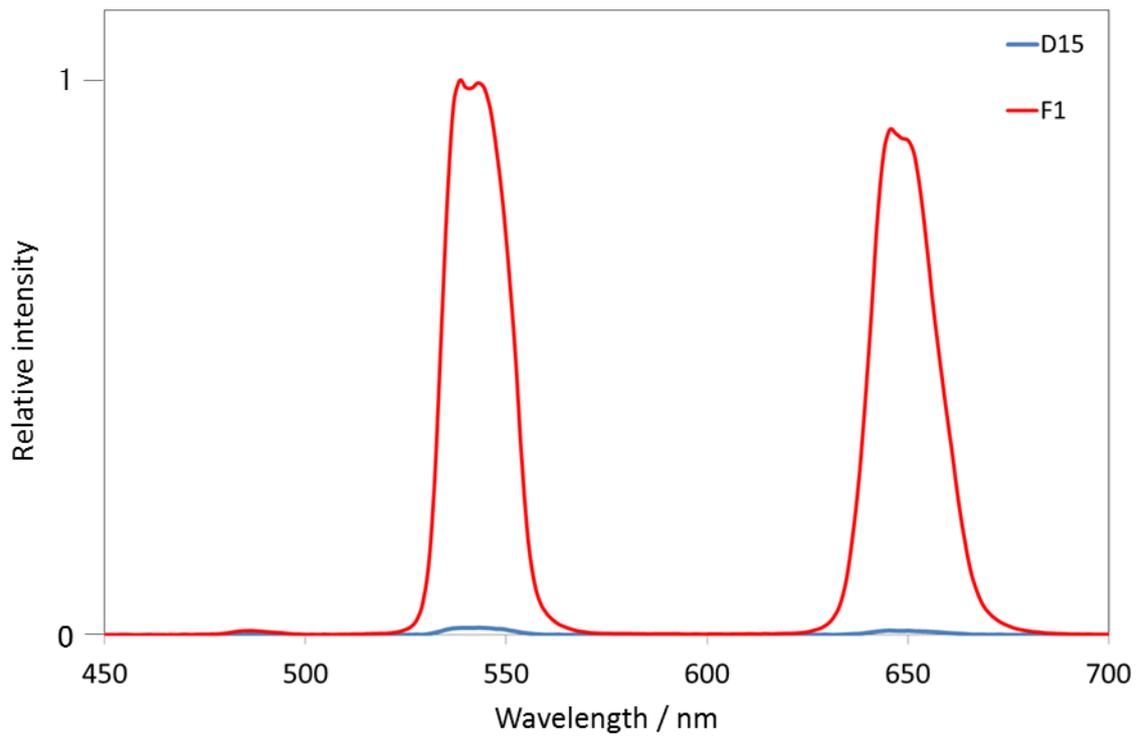


図 4.36 $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の合成手法による発光特性の変化

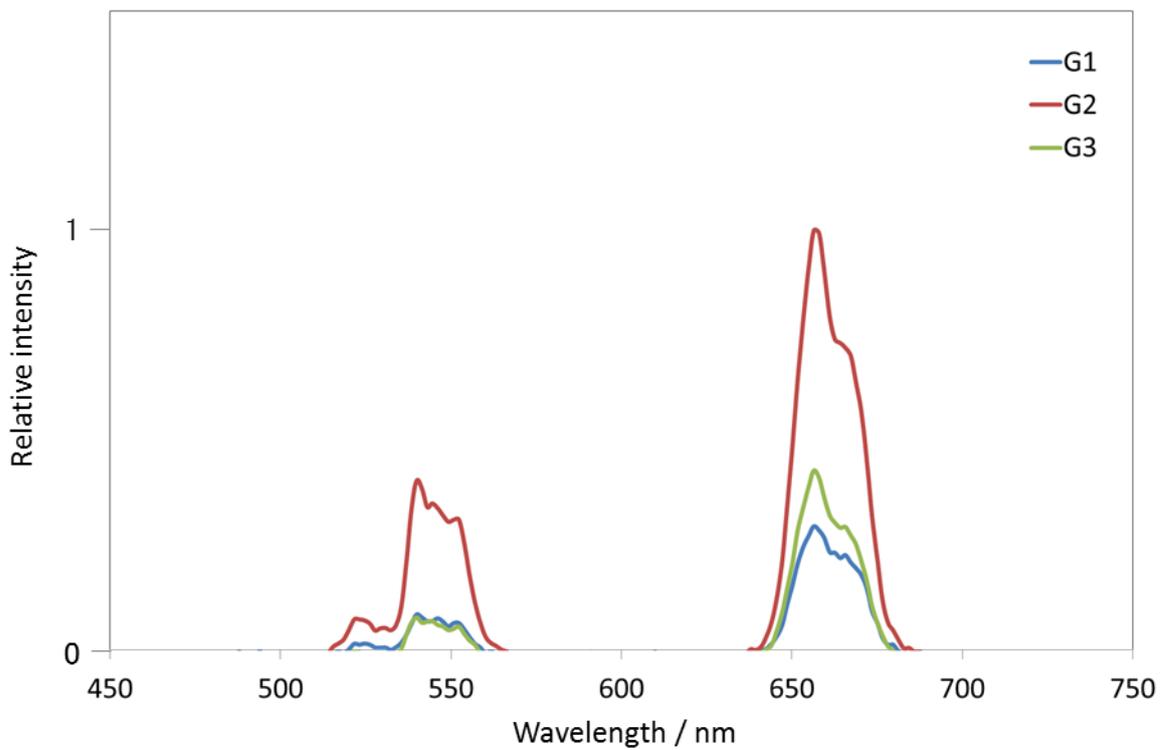


図 4.37 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 濃度を変更して合成した $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル

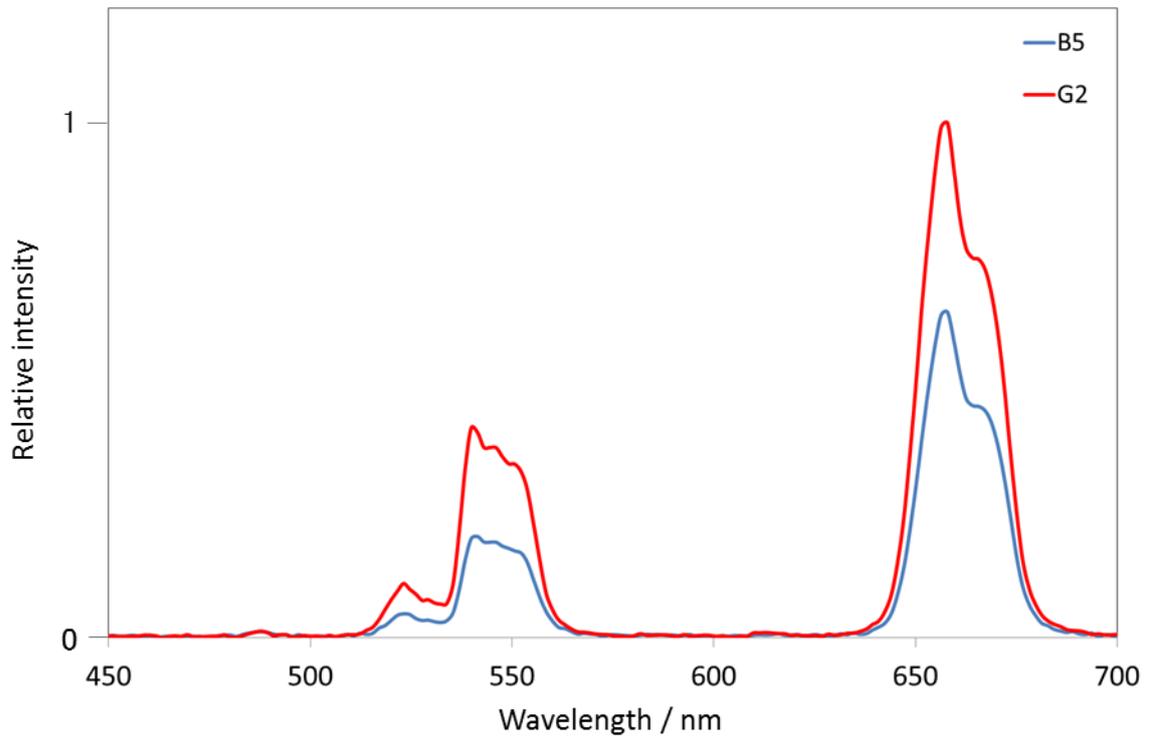


図 4.38 $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の合成手法による発光特性の変化

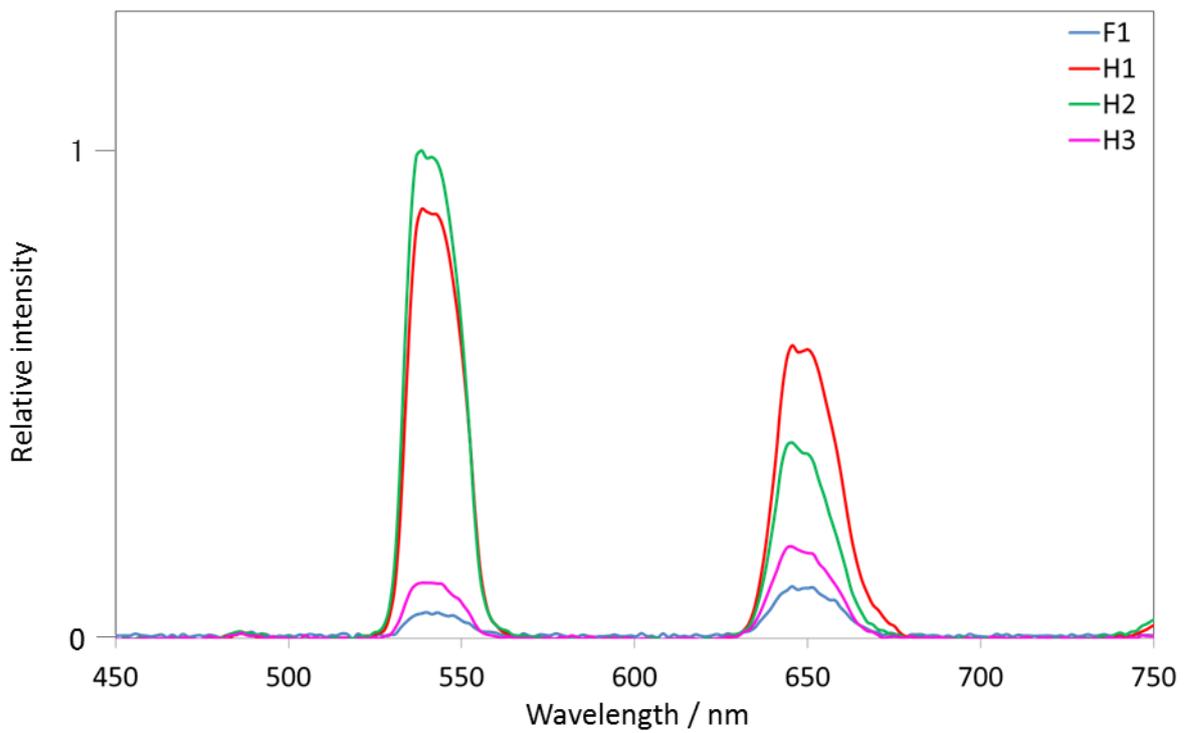


図 4.39 NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ のUPC発光スペクトル

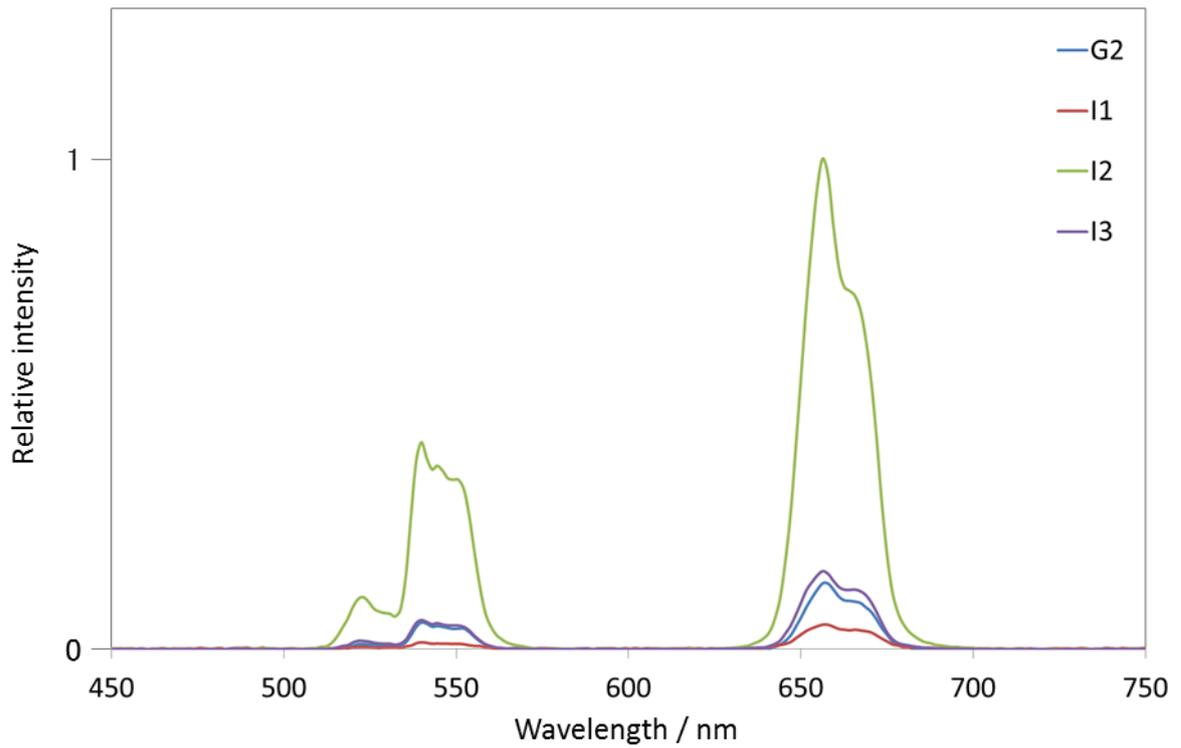


図 4.40 NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル(試料 G2, I1~3)

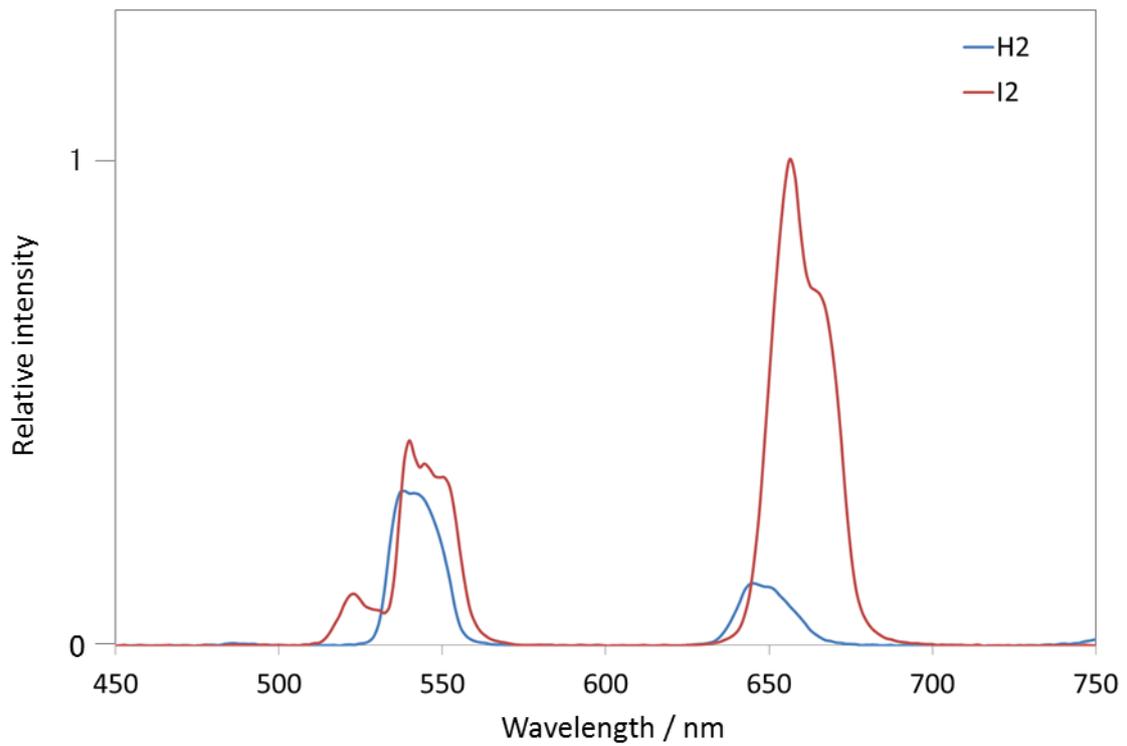


図 4.41 NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ と $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル

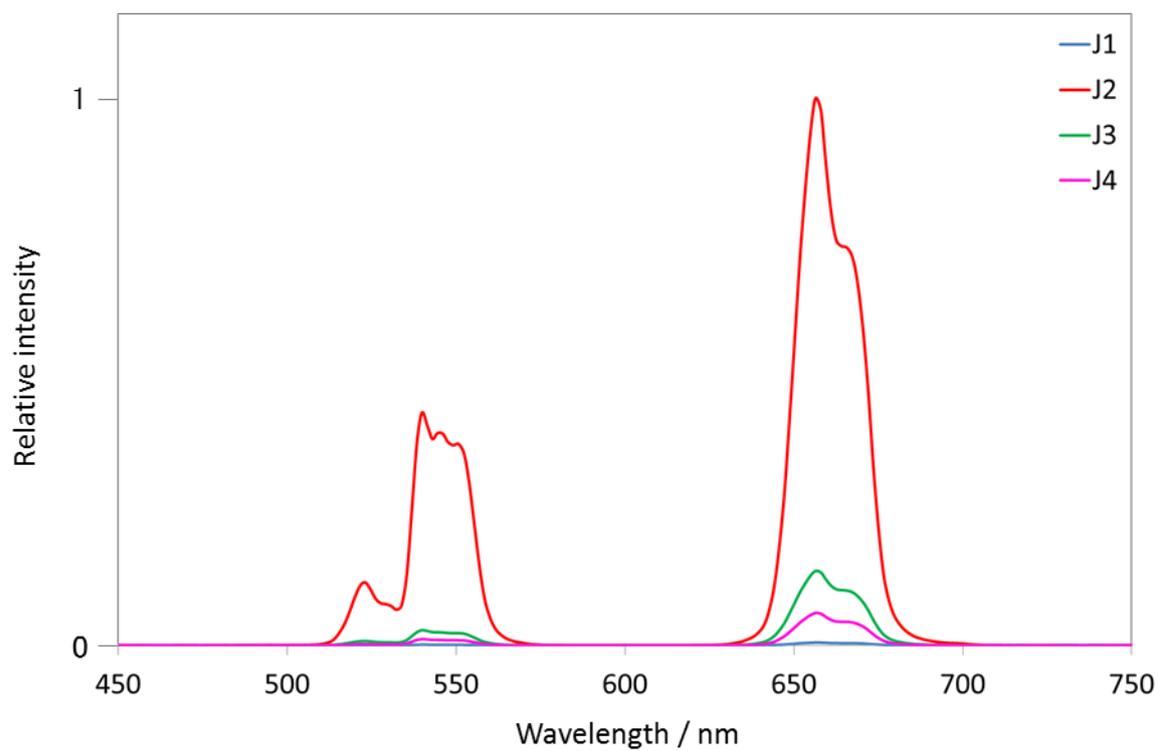


図 4.42 NaF を用いて合成を行った $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の UPC 発光スペクトル(試料 J1~4)

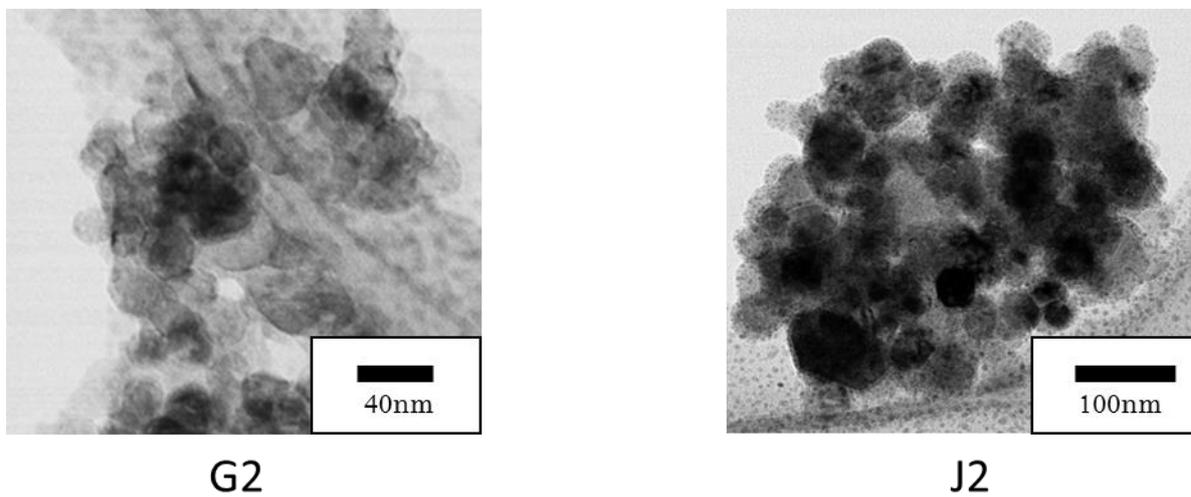


図 4.43 乳酸ソルボサーマル法で合成した $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の TEM 像

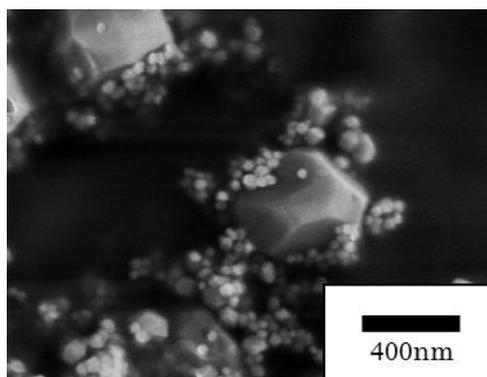


図 4.44 230°Cで攪拌ソルボサーマル処理を行った試料 J2 の SEM 像

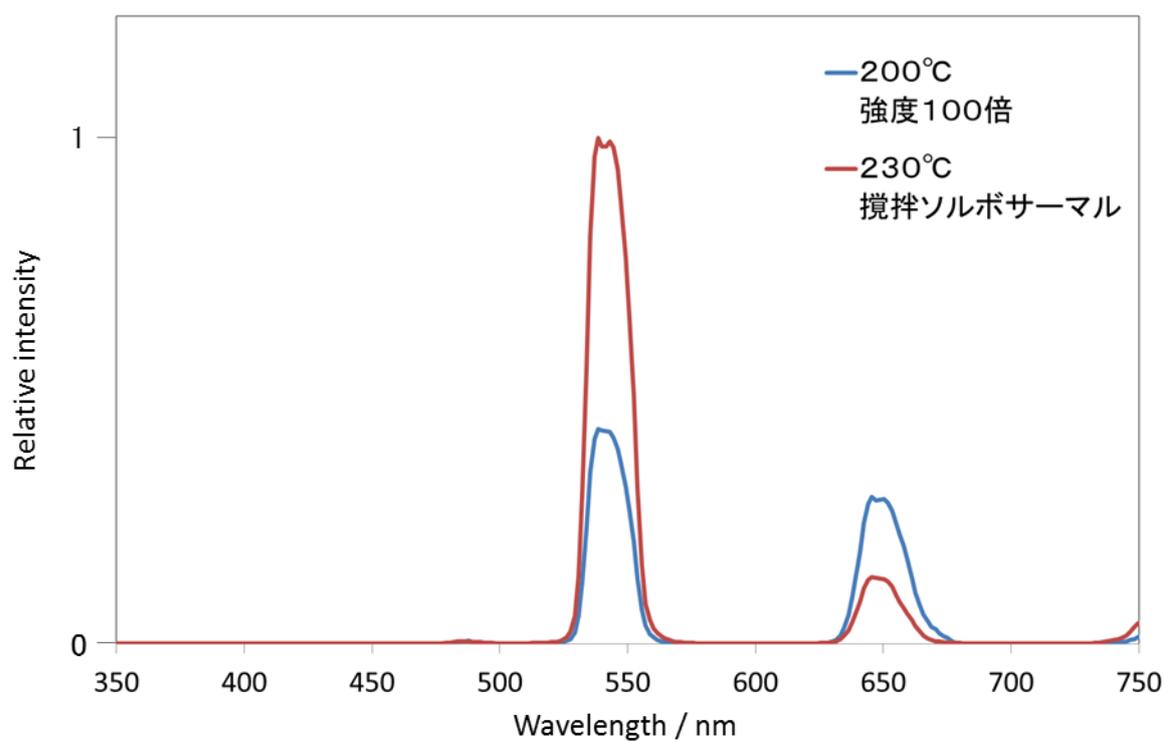


図 4.45 加熱条件を変更して合成した試料 J2 の UPC 発光特性

4.5 結論

希土類酸化物の中でも特に優れた UPC 発光特性を示す $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ に対して Si、Y、Gd、Ca、Zr といった異種元素を添加することにより、発光特性が向上した。特に Si、Gd、Ca は $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の緑色域の発光特性を向上させる事ができ、将来的に $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ を光線治療等に利用する場合には有効なアプローチである。また、Si を添加した $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ は粒子サイズの低下を引き起こし、12mol%の添加を行うことで 50~100nm 程度の一次粒子サイズで得られた。

水熱法およびソルボサーマル法によって高輝度微粒子 CaF_2 UPC 蛍光体が得られた。水熱法による合成では反応溶液に対してフッ素源を加えた段階で Ca および希土類がフッ化物として沈殿してしまうため、希土類元素の偏析が起こってしまうが、乳酸を溶媒としたソルボサーマル法を行うことで希土類元素の偏析を抑制することができ、発光特性が向上した。また、ソルボサーマル時にフッ素源に NaF を用いることで $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ を用いた場合よりも粒子サイズの大きな約 100nm 程度の CaF_2 が得られ、発光特性がさらに向上した。

バイオ・メディカル分野における利用を前提としたアップコンバージョン蛍光体は微粒子であることが必要条件である。しかしながら、数百 nm 以下の粒子サイズの蛍光体材料は表面欠陥の増加、表面吸着種の影響等により発光特性が低下しやすく、現実的には粒子サイズと発光特性がトレードオフの関係となることが多く見られる。本研究においても CaF_2 の合成では粒子形態と発光特性はトレードオフの関係となることが確認された。現実的な応用を考えた場合、必要とされる粒子サイズは生体のどの部位において利用を行うのかにより 50nm~数百 nm と許容される粒子サイズが異なる。本研究では合成条件の変更により容易に粒子サイズの変化、発光特性の異なる CaF_2 UPC 蛍光体が得られ、求められる粒子サイズに応じた高輝度アップコンバージョン蛍光体の合成の足がかりとすることができた。

第5章 総括

本研究では液相プロセスの特徴を活かし、発光特性だけではなく、固相法では困難である特性を付与した様々な無機蛍光体材料の合成を行い、物性の評価を行った。

均一沈殿法を用いた $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の合成ではヘキサメチレンテトラミン(HMT)を均一沈殿剤として用いることで、従来の尿素を用いた均一沈殿法によって得られる球状粒子とは異なる、六角板状の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ が得られた。これは HMT の加水分解時に CO_2 が生成しないことに強く関係する。沈殿生成条件を変更することで容易に前駆体である $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成は変化し、その粒子形態にも変化が起こった。この前駆体粒子を 550°C の低温焼成を行うことで、六角板状の形態を維持したままの $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ が得られた。

同様に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粒子である $\text{Y}(\text{B}(\text{OH})_4)(\text{CO}_3)$ の粒子形態をキュービック型とすることができ、 800°C で焼成することで粒子形態をほとんど変化させることなく $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 緑色蛍光体として得られた。また、HMT を均一沈殿剤として用いることで粒子サイズがシングルナノオーダーのアモルファス前駆体を得られた。このアモルファス前駆体は透明性の高いゾル状物質として得られ、紫外光を照射することで発光し、 800°C 以上の温度で $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ として得られた。また、同様の手法により Sm-B および Gd-B アモルファスナノ粒子が得られ、Y-B アモルファスナノ粒子と共に高濃度 B 含有ナノ粒子として、がん治療法の一つであるホウ素中性子捕獲療法(BNCT、Boron Neutron Capture Therapy)に対する特性評価を行った。その結果 Y-B アモルファスナノ粒子が優れた BNCT 薬剤として、医療分野への貢献が期待される無機蛍光体材料の一つとなりうる可能性を示した。

バイオ・メディカル分野において応用が期待される特殊な蛍光体材料であるアップコンバージョン(UPC)蛍光体の中でも、酸化物系として優れた発光特性を示す $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ に対して、異種元素として Si、Y、Gd、Ca、Zr を添加することにより、発光特性をより強化することができた。特に Si、Gd、Ca は $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ の緑色域の発光特性を向上させる事ができ、光線治療等への治療に用いる際の生体内発光材料として期待される。また、水熱法およびソルボサーマル法により高輝度微粒子 CaF_2UPC 蛍光体を得られた。 CaF_2UPC 蛍光体は乳酸を溶媒としたソルボサーマル法を用いることで水熱法を用いた場合と比べて高い UPC 発光特性を示した。これは賦活剤である希土類の均一性が改善されたことに起因する。

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 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 蛍光体が得られた。

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。

研究業績

平成 25 年 12 月までの研究業績を以下に示す。

投稿論文

1. 成瀬則幸, 富田恒之, 垣花真人 “ヘキサメチレンテトラミンを用いた均一沈殿法による赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の合成と形態制御” *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, vol. 20, pp. 225-230, 2013.
2. Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Michio Iwaoka, Masato Kakihana “Synthesis and morphology control of $YBO_3:Tb^{3+}$ green phosphor by precipitation from homogeneous solution” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 121, pp. 502-505, 2013.

国際会議(口頭発表)

1. Koji Tomita, Noriyuki Naruse, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana “Development of Highly Bright Up-conversion Phosphor by Parallel Synthesis using Solution Process” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia 2013 年 9 月 16-20 日 京都・同志社大学
2. Noriyuki Naruse, Yu Oyanagi, Koji Tomita, Michio Iwaoka, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana “Synthesis of $CeO_2:Er,Yb$ up-conversion phosphor by polymerizable complex method and improvement of luminescence” The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 9) 2011 年 7 月 10-14 日

国際会議(ポスター発表)

1. Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Michio Iwaoka, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana “Synthesis of CaF_2 nano crystal up-conversion phosphors by solvothermal method” 日本希土類学会第 30 回講演会・30 周年記念国際シンポジウム 2012 年 11 月 7-9 日 沖縄
2. Koji Tomita, Noriyuki Naruse, Yu Oyanagi, Satoshi Ogawa, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana “Synthesis and characterization of CeO_2 up-conversion phosphors” 日本希土類学会第 30 回講演会・30 周年記念国際シンポジウム 2012 年 11 月 7-9 日 沖縄

3. Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Michio Iwaoka, Masato Kakihana, “Synthesis and morphology control of $\text{YBO}_3\text{:Tb}^{3+}$ green phosphor by precipitation from homogeneous solution” International Symposium for Phosphor Materials 2011 in Niigata (THE PHOSPHOR SAFARI), 2011 年 11 月 21-23 日 新潟 ときめいと
4. Koji Tomita, Noriyuki Naruse, Yu Oyanagi, Kiyofumi Katagiri, Masato Kakihana, “Synthesis of CeO_2 -based Up-conversion Phosphor by Parallel Polymerizable Complex Method for Bio and Medical Application” The 1st International Symposium on FUSION MATERIALS (新学術領域研究「融合マテリアル」第 1 回国際シンポジウム) 2011 年 10 月 16-18 日, 鳥羽国際ホテル
5. Noriyuki Naruse, Koji Tomita, Yasuyuki Miura, Masato Kakihana, “Synthesis of Hexagonal Plate-Shaped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Red Phosphor by Precipitation from Homogeneous Solution” The 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010 年 11 月 14-18 日
6. Koji Tomita, Masato Taneishi, Noriyuki Naruse, Masato Kakihana “Morphology control of $\text{LaPO}_4\text{:Tb,Ce}$ phosphor by precipitation from homogeneous solution” International Symposium for Phosphor Materials 2009 in Niigata (Phosphor Safari), 2009 年 11 月 4-6 日 新潟 NST ホール
7. Noriyuki Naruse, Masato Taneishi, Koji Tomita, Masato Kakihana “Synthesis and morphology control of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ red phosphor by precipitation from homogeneous solution” International Symposium for Phosphor Materials 2009 in Niigata (Phosphor Safari), 2009 年 11 月 4-6 日 新潟 NST ホール

国内会議(口頭発表)

1. 成瀬則幸、富田恒之、岩岡道夫、片桐清文、長崎健、垣花真人 “均一沈殿法を用いたナノからマイクロ無機蛍光体材料の合成と形態制御” 無機マテリアル学会第 127 回講演会、2013 年 11 月 14-15 上杉博物館 伝国の杜 置賜(おきたま)文化ホール
奨励賞受賞
2. 富田恒之、成瀬則幸、片桐清文、湯川寛子、長崎健 “新規がん治療のためのホウ含有蛍光ナノ融合マテリアル” 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日 信州大学長野キャンパス

3. 杉田益美、鈴木敦子、成瀬則幸、富田恒之 “アルカリ土類金属ケイ酸塩系長残光蛍光体の探索” 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日 信州大学長野キャンパス
4. 杉田益美、太谷駿太、成瀬則幸、富田恒之 “アルカリ土類ケイ酸塩 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の賦活剤による残光変化” 粉体粉末冶金協会 平成 25 年度春季大会(第 111 回講演大会)、2013 年 5 月 27-29 日 早稲田大学国際会議場
5. 成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “水熱法およびソルボサーマル法によるフッ化物アップコンバージョンナノクリスタル蛍光体の合成” 日本希土類学会第 30 回希土類討論会、2013 年 5 月 23-24 日 北九州国際会議場
6. 小川哲志、小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “希土類ドーパ CeO_2 の合成およびアップコンバージョン発光特性評価” 日本希土類学会第 30 回希土類討論会、2013 年 5 月 23-24 日 北九州国際会議場
7. 小川哲志、小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “酸化セリウム(IV)アップコンバージョン蛍光体の合成と評価” 日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 18 日 東京工業大学
8. 小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “希土類ドーパ酸化セリウムのアップコンバージョン特性の検討” 第 51 回セラミックス基礎科学討論会、2013 年 1 月 9 - 10 日 仙台国際センター
9. 成瀬則幸、富田恒之、岩岡道夫、片桐清文、垣花真人 “ソルボサーマル法によるフッ化物アップコンバージョンナノクリスタル蛍光体の合成” 公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日 名古屋大学東山キャンパス
10. 小川哲志、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “非フッ化物系希土類アップコンバージョンナノクリスタル蛍光体の合成と評価” 公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日 名古屋大学東山キャンパス
11. 小川哲志、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “酸化セリウムアップコンバージョン蛍光体の水熱合成と発光特性評価” 第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2012 年 8 月 8-9 日 静岡大学

12. 成瀬則幸、富田恒之、岩岡道夫、片桐清文、垣花真人 “CaF₂ 微粒子アップコンバージョン蛍光体の合成及び発光特性” 日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 19-21 日 京都大学吉田キャンパス
13. 小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “酸化セリウムアップコンバージョン蛍光体の発光色制御” 日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 19-21 日 京都大学吉田キャンパス
14. 小川哲志、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “水熱およびソルボサーマル法による酸化セリウムアップコンバージョン蛍光体の合成と評価” 日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 19-21 日 京都大学吉田キャンパス
15. 小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人、“酸化セリウムアップコンバージョン蛍光体のマルチカラー化” 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 7-9 日 北海道大学札幌キャンパス
16. 成瀬則幸、小柳優、富田恒之、岩岡道夫、片桐清文、垣花真人、“錯体重合法を用いたセリウム系アップコンバージョン蛍光体の合成と評価” 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 7-9 日 北海道大学札幌キャンパス
17. 成瀬則幸、小柳優、岩岡道夫、富田恒之、片桐清文、垣花真人 「希土類酸化物系アップコンバージョン蛍光体の高輝度化」 粉体粉末冶金協会 平成 23 年度春季大会、2011 年 5 月 30-6 月 1 日(31 日発表) 早稲田大学
18. 成瀬則幸・小柳優・富田恒之・三浦恭之・片桐清文・垣花真人 “Ce 系酸化物アップコンバージョン蛍光体の高輝度化” 日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 16-18 日 静岡大学浜松キャンパス
19. 成瀬則幸・種石真人・林達也・富田恒之・三浦恭之・垣花真人 「溶液法によるモリブデン系蛍光体の合成」 日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 22-24 日 東京農工大学小金井キャンパス

国内会議(ポスター発表)

1. 田村紗也佳、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “並列合成プロセスによる高輝度複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の探索” 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4-6 日 信州大学長野キャンパス

2. 杉田益美、小柳優、成瀬則幸、富田恒之 “特殊蛍光材料の合成と評価” 平成 24 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2012 年 11 月 7 - 9 日 神奈川県産業技術センター
3. 成瀬則幸、富田恒之、岩岡道夫、片桐清文、垣花真人 “液相法を用いた微粒子蛍光体材料の合成” 日本セラミックス協会 第 2 回関東支部若手研究交流会、2012 年 10 月 13 日 早稲田大学西早稲田キャンパス
4. 小柳優、成瀬則幸、富田恒之、片桐清文、垣花真人 “セリウム系複合酸化物アップコンバージョン蛍光体の合成と評価” 公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日 名古屋大学東山キャンパス
5. 杉田益美、富田恒之、成瀬則幸 “ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の共添加物による長残光特性の変化” 公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日 名古屋大学東山キャンパス
6. 澤井眞也、田中和弘、成瀬則幸、小柳優、富田恒之 “ $\text{YNbO}_4:\text{Er}^{3+}$ のアップコンバージョン蛍光特性” 公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 19-21 日 名古屋大学東山キャンパス
7. 小柳優、成瀬則幸、富田恒之 “並列錯体重合法によるアップコンバージョン蛍光体の合成” 平成 23 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2011 年 11 月 9-11 日 神奈川県産業技術センター
8. ○小柳優・成瀬則幸・富田恒之・片桐清文・垣花真人 “錯体重合法による酸化セリウム系アップコンバージョン蛍光体の合成と評価” 日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 16-18 日 静岡大学浜松キャンパス
9. 成瀬則幸、富田恒之、三浦恭之、垣花真人 「溶液法を用いた無機蛍光体材料の合成」平成 22 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2010 年 10 月 13-15 日 神奈川県産業技術センター
10. 成瀬則幸、種石真人、富田恒之、三浦恭之、垣花真人 「均一沈殿法による蛍光体の合成とその形態」平成 21 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2009 年 10 月 21-23 日 神奈川県産業技術センター

11. 成瀬則幸、種石真人、富田恒之、三浦恭之、垣花真人「均一沈殿法による $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体の合成と形態制御」日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16-18 日 愛媛大学

12. 成瀬則幸・種石真人・富田恒之・藤田一美・垣花真人「均一沈殿法によるイットリウム系蛍光体の合成とその形態制御」日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 16-18 日 東京理科大学野田キャンパス

参考文献

- [1] 素木洋一, セラミックスの技術史, 技報堂出版株式会社, 昭和 58 年, pp. 1-18, 87-111.
- [2] 奥田博 他, ファインセラミックス その機能と応用, 財団法人 日本規格協会, 1989, pp. 7-28.
- [3] ニューセラミックス懇話会, ニューセラミックス-材料とその応用-, 日刊工業新聞社, 昭和 57 年, pp. 1-3, 15-31, 61-71, 80-97.
- [4] 掛川一幸 他, 機能性セラミックス化学, 朝倉書店, 2005, pp. 1-7, 24-45.
- [5] A. M. Brown, M. F. Asgby, *Acta. metal*, vol. 28, pp. 1085-1101, 1980.
- [6] T. L. Ward, M. H. Siadati, P. Atanasova, C. Xia, *Chem. Vap. deposition*, vol. 3, pp. 311-317, 1997.
- [7] Z. T. Kang, Y. Liu, B. K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, C. J. Summers, *Journal of Luminescence*, vol. 121, pp. 595-600, 2006.
- [8] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, W. E. Buhro, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 1808-1810, 2000.
- [9] V. Imbeni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, I.M. Hutchings, *Wear*, vol. 215, pp. 997-1002, 2001.
- [10] X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, F. C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 318, pp. 58-62, 2000.
- [11] M. H. Lee, Y. J. Kang, S. T. Myung, Y. K. Sun, *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 939-948, 2004.
- [12] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, *J. Mater. Res.*, vol. 14, pp. 957-967, 1999.
- [13] Y. Bi, S. Ouyang, N. Umezawa, J. Cao, J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 6490-6492, 2011.
- [14] M. Sekihara, K. Matsuda, K. Fujita, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan.*, vol. 11, pp. 85-91, 2004.
- [15] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, W. Zheng, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 10671-10677, 2010.
- [16] S. Komarneni, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 3041-3043, 1998.
- [17] K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura, M. Kakihana, *Angew. Chem.*, vol. 118, pp. 2438-2441, 2006.
- [18] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G. C. Pellacani, *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, vol. 84, pp. 2728-2730, 2001.
- [19] T. Taniguchi, T. Watanabe, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 3763-3769, 2010.
- [20] Y. Wang, Z. Wang, X. Yu, Q. Dong, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, vol. 17, pp. 93-98, 2010.
- [21] J. C. Yu, H. X. Zhang, Q. Li, H. Q. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, pp. 955-960, 2003.
- [22] M. Cao, C. Hu, Q. Wu, C. Guo, Y. Qi, E. Wang, *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 282-286, 2005.
- [23] X. Yang, X. Dong, J. Wang, G. Liu, *Materials Letters*, vol. 63, pp. 629-631, 2009.
- [24] I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake, *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 1296-1298, 1997.
- [25] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 717-720, 2002.
- [26] M. R. Mohammadi, M. C. C. Cabrera, D.J. Fray, M. Ghorbani, *Sens. Actuators, B*, vol. 120, pp. 86-95, 2006.
- [27] D. Nagai, M. Osada, M. Kakihana, *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, vol. 46, pp. 185-188, 1999.
- [28] 垣花真人, *化学と教育*, vol. 43, pp. 146-152, 1995.
- [29] J. D. LEE, 浜口博, 菅野等, *リー無機化学*, 東京化学同人, 1982, pp. 159-177.
- [30] Y. Matsumoto, K. Tomita, Y. Sekine, M. Kakihana, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, pp. 486-489, 2011.
- [31] 山元明, 磯部徹彦, *波長変換用蛍光体材料 -白色 LED・太陽電池への応用を中心として-*, 株式会社シーエムシー出版, 2012, pp. 1-26.
- [32] 山元明, *セラミックス*, vol. 40, pp. 398-406, 2005.
- [33] 町田憲一 他, *レアアースの最新技術動向と資源戦略*, 株式会社シーエムシー出版, 2011, pp. 1-19.
- [34] K. B. Kim, Y. I. Kim, H. G. Chun, T. Y. Cho, J. S. Jung, J. G. Kang, *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 5045-5052, 2002.
- [35] H. C. Streit, J. Kramer, M. S. C. Wickleder, *Materials*, vol. 6, pp. 3079-3093, 2013.
- [36] H. Du, J. Sun, Z. Xia, J. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. J361-J366, 2009.
- [37] Y. Umetsu, S. Okamoto, H. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, pp. J193-J197, 2008.
- [38] E. Nakazawa, S. shionoya, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, pp. 1710-1712, 1970.

- [39] N M Idris, M K Gnanasammandhan, J Zhang, P C Ho, R Mahendran, Y Zhang, *Nature Medicine*, vol. 18, pp. 1580-1585, 2012.
- [40] G. Strangman, D. A. Boas, J. P. Sutton, *Biol. Psychiatry*, vol. 52, pp. 679-693, 2002.
- [41] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, Y. Zhang, *Biomaterials*, vol. 29, pp. 937-943, 2008.
- [42] K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement, *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1448-1454, 2009.
- [43] M. Mitric, J. Blanusa, T. Barudzija, Z. Jaglicic, V. Kusigerski, V. Spasojevic, *J. Alloys Compd.*, vol. 485, pp. 473-477, 2009.
- [44] M. H. Zahir, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano, *J. Alloys Compd.*, vol. 476, pp. 335-340, 2009.
- [45] Y. X. Fu, Y. H. Sun, *J. Alloys Compd.*, vol. 471, pp. 190-196, 2009.
- [46] S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C. K. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 169-174, 2005.
- [47] K. M. Nissamudeen, R. G. A. Kumar, V. Ganesan, K. G. Gopchandran, *J. Alloys Compd.*, vol. 484, pp. 377-385, 2009.
- [48] L. Muresan, E. J. Popovici, F. I. Lucaci, R. Grecu, E. Indrea, *J. Alloys Compd.*, vol. 483, pp. 346-349, 2009.
- [49] V. V. Rajasekharan, D. A. Buttry, *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4541-4543, 2006.
- [50] V. B. Taxak, S. P. Khatkar, S. D. Han, R. Kumar, M. Kumar, *J. Alloys Compd.*, vol. 469, pp. 224-228, 2009.
- [51] R. Kubrin, W. Bauhofer, *J. Lumin.*, vol. 129, pp. 1060-1066, 2009.
- [52] G. Yao, L. Su, X. Xu, J. Xu, *J. Alloys Compd.*, vol. 462, p. 381-385, 2008.
- [53] Y. P. Fang, A. W. Xu, L. P. You, R. Q. Song, J. C. Yu, H. X. Zhang, Q. Li, H. Q. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, pp. 955-960, 2003.
- [54] P. A. Tanner, L. Fu, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 470, pp. 75-79, 2009.
- [55] M. K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, pp. 2944-2949, 2009.
- [56] R. Si, Y. W. Zhang, L. P. You, C. H. Yan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 44, pp. 3256-3260, 2005.
- [57] J. Zhang, Z. Liu, J. Lin, J. Fang, *Cryst. Growth Des.*, vol. 5, pp. 1527-1530, 2005.
- [58] H. Guo, Y. M. Qiao, *Optical Materials*, vol. 31, pp. 583-589, 2009.
- [59] S. Zhong, S. Wang, H. Xu, H. Hou, Z. Wen, P. Li, S. Wang, R. Xu, *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 3687-3693, 2009.

- [60] W. Yanli, S. Weili, Z. Xuezhen, J. Xiaoyan, D. Jiawen, L. Yongxiu, *J. Rare Earths*, vol. 27, pp. 767-772, 2009.
- [61] L. Yanhong, Z. Yongming, H. Guangyan, Y. Yingning, *J. Rare Earths*, vol. 26, pp. 450-454, 2008.
- [62] R. Selomulya, S. Ski, K. Pita, C. H. Kam, Q. Y. Zhang, S. Buddhudu, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 100, pp. 136-141, 2003.
- [63] A. Morell and N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, pp. 2019-2022, 1993.
- [64] K. S. Sohn, Y. Y. Choi, H. D. Park, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, pp. 1988-1992, 2000.
- [65] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, pp. 1008-1010, 1979.
- [66] D. Boyer, G. B. Chadeyron, R. Mahiou, C. Caperaa, J.-C. Cousseins, *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 211-214, 1999.
- [67] L. Wang, L. Shi, N. Liao, H. Jia, P. Du, Z. Xi, L. Wang, D. Jin, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 490-494, 2010.
- [68] Z. Li, J. Zeng, C. Chen, Y. Li, *J. Cryst. Growth*, vol. 286, pp. 487-493, 2006.
- [69] Y. H. Wang, C. F. Wu, J. C. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, pp. 1571-1577, 2006.
- [70] D. Boyer, G. B. Chadeyron, R. Mahiou, C. Caperaa, J. C. Cousseins, *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 211-214, 1999.
- [71] D. S. Kim, R.-Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 4777-4782, 2000.
- [72] C. Xiangzhong, Z. Weidong, Z. Xiyang, X. Tian, L. Zhen, Y. Zhijian, Z. Chunlei, H. Xiaowei, *J. Rare Earths*, vol. 24, pp. 719-723, 2006.
- [73] Y. Q. Sheng, L. L. Xu, J. Liu, D. Zhai, Z. G. Zhang, *J. Lumin.*, vol. 130, pp. 338-341, 2010.
- [74] D. Matsuura, T. Ikeuchi, K. Soga, *J. Lumin.*, vol. 128, pp. 1267-1270, 2008.
- [75] H. Guoa, Y. Li, D. Wang, W. Zhang, M. Yin, L. Loub, S. Xia, *J. Alloys Compd.*, vol. 376, pp. 23-27, 2004.
- [76] H. Guo, *J. Solid State Chem.*, vol. 180, pp. 127-131, 2007.
- [77] M. Schlesinger, P. W. Whippey, *Phys. Rev.*, vol. 177, pp. 563-566, 1969.
- [78] Y. Suzuki, M. Kakihana, *J. Ceram. Spec. Jpn.*, vol. 117, pp. 330-334, 2004.
- [79] J. D. Ghys, R. Mauricot, B. Caillier, P. Guillot, T. Beaudette, G. Jia, P. A. Tanner, B. M. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 6681-6689, 2010.

謝辞

本研究は多くの人の協力により成されたものです。この場を借りて協力を頂いた方々に感謝の意を述べさせていただきます。

東海大学大学院総合理工学研究科の岩岡道夫教授には博士課程の指導教員としてご指導頂きました。私の自由な発想による研究を支持して下さい、研究者としてこの上ない研究の場を提供して頂き、本博士論文作成にあたりましても貴重なご意見、ご助言、その他様々な形で支援を頂きましたことを深く感謝致します。

本論文は東海大学大学院総合理工学研究科の千葉雅史教授、同片山恵一教授、同松村義人教授、同大場武教授にご審査頂きました。幅広い分野から専門性の高い、多くの貴重なご意見を頂いたことにより本論文の完成度をより高めることが出来ました。誠に感謝いたします。

東海大学理学部化学科の富田恒之講師には研究内容に関する指導だけではなく、研究者としてのあり方から私生活に至る面まで、様々なことで指導頂きましたこと、心より感謝致します。

東北大学多元物質科学研究所の垣花真人教授には共同研究として、多大なご支援を頂きました。また、同垣花研究室のメンバーにも多くの研究協力を頂きました。深く感謝致します。

大阪市立大学大学院工学研究科の長崎健教授、広島大学大学院工学研究科の片桐清文助教には蛍光体材料のバイオ・メディカル分野に向けた物性評価の面で多大な協力を頂きましたことを感謝致します。また、両先生と知り合う機会として、新学術領域研究「融合マテリアル」という素晴らしい機会を設けて頂きました東京大学大学院工学系研究科の加藤隆史教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、研究室のメンバーには実験協力だけではなく、私生活といった、様々な事に対し協力を頂きました。このような形で論文をまとめられたのは研究室の皆様の協力があったのもです。誠に感謝いたします。

この他にも本研究は本当に多くの方々のご支援のもとに成されたものです。改めて、お世話になったすべての人に対してこの場を借りてお礼を申し上げたいと思います。

ありがとうございました。

成瀬則幸

