



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Preparation and Properties of Fluorescent Orthodontic Adhesives Containing $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Particles<br>[an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 半場, 悠介                                                                                                                                                                                           |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                                            |
| Degree Name         | 博士(歯学)                                                                                                                                                                                           |
| Dissertation Number | 甲第11250号                                                                                                                                                                                         |
| Issue Date          | 2014-03-25                                                                                                                                                                                       |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/55829">https://hdl.handle.net/2115/55829</a>                                                                                                                |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a>                                                                        |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                                                  |
| File Information    | Yusuke_Hamba_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                                                                               |



# 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称      博士（歯学）      氏 名      半 場 悠 介

## 学 位 論 文 題 名

Preparation and Properties of Fluorescent Orthodontic Adhesives Containing  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Particles

( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微粒子含有矯正歯科用蛍光ボンディング剤の製造と特性)

【緒言】矯正治療においてマルチブラケット装置を撤去する時には残留接着剤の除去が必要である。矯正用ボンディング剤は透明あるいは歯と近似した色調であるため、切削器具によりエナメル質表面を損傷する恐れがある。そこで残留接着剤の視認性を高めるため、歯科矯正用蛍光ボンディング材の開発を試みた。三価のランタノイドイオンは蛍光物質として広く使われている。ユウロピウムイオン ( $Eu^{3+}$ ) は近紫外光で励起すると赤色発光を示すという特徴があり、蛍光ボンディング材の開発には有用であると考えられる。また、酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) はランタノイドイオンなどの蛍光強度を増強する母材であり、優れた物性、化学耐久性、生体親和性を有することからユウロピウム含有イットリア ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) 微粒子を応用することとした。そこで本研究の目的は、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微粒子の形態および蛍光特性を検討し、さらに  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微粒子含有 PMMA の蛍光特性および機械的特性を検討することとした。

【材料と方法】硝酸イットリウム (12 mmol) と硝酸ユウロピウム (0.3 mmol 以下) を 100 ml の蒸留水に溶解した。さらに尿素溶液 (1.2 mol/200 ml) を加えた後、溶液温度 97-100°C で 90 分間の攪拌を行い、イットリウムおよびユウロピウム炭酸塩の白色沈殿物を得た。これを遠心分離・洗浄後、大気中 1,105°C で 1 時間焼成し、得られた粉体を粒子サイズのばらつきが小さくなるまで乳鉢ですり潰した。微粒子の微細構造を SEM および TEM で観察するとともに、XRD 分析、EDS 分析を行った。また、作製微粒子を 0、2、4 % 添加した PMMA を重合した試料を作製した。次に、作製微粒子と作製微粒子含有 PMMA に中心波長 375 nm の LED 光を照射し、肉眼的に観察することで蛍光特性を評価した。さらに、作製微粒子含有 PMMA の励起・蛍光スペクトルを蛍光分光高度計を用いて測定した。圧縮試験は万能試験機を用いて行い、降伏応力を計測した。作製微粒子を 0、2、4 % 添加した試料をそれぞれ 18 個ずつ試験した。これらの結果はマンホイットニー検定で統計処理した。

【結果】SEM 像および TEM 像から、作製微粒子は強く凝集する傾向が認められ、結晶の大きさはばらつきが少なく、およそ 100 nm であった。XRD パターンは既知の  $Y_2O_3$  の回折パターン

ンと合致していた。EDS スペクトルの結果から、Y と Eu が作製微粒子に含まれていることが確認された。作製微粒子は自然光下では白色であったが、375 nm での近紫外光照射下で明瞭な赤色発光を示した。作製微粒子含有 PMMA は自然光下で白色を呈し、微粒子の濃度を上げるにつれて不透明度は増加した。また、近紫外光照射下では、添加率によらず淡い赤色発光を示した。肉眼的に観察する限りでは作製微粒子の添加率を高めるとわずかに蛍光強度が上がった。しかし、作製微粒子含有 PMMA は作製微粒子よりも蛍光強度が低かった。614 nm の発光における励起スペクトルでは 396、416、466、534 nm でピークが観察された。396 nm の励起波長における蛍光スペクトルでは、最も高いピークが 614 nm で観察された。圧縮試験では、作製微粒子 0、4 % 添加試料の降伏応力では有意差は認められなかった。しかし 2 % 添加試料の降伏応力は 0、4 % 添加試料と比較して有意に低かった ( $p < 0.01$ )。

【考察】 $\text{Eu}^{3+}$  は自然光下で無色であるという特徴があるため本研究で選択した。 $\text{Eu}^{3+}$  はその極大励起波長と極大発光波長の差 (ストークスシフト) が大きく、得られる蛍光を容易に識別することができる。また、赤色発光を示すという特徴により、それを含有する接着剤は歯面と区別できると考えられる。蛍光材料が理想的な蛍光の特徴をもつためには、粒子の大きさにばらつきが小さく、粒子が微細で凝集がない必要があると報告されている。ばらつきの小さい微細粒子を作製するために様々な方法が提案されているが、それらのうち本研究では均一沈殿法を選択した。その結果、作製した微粒子は約 100 nm で、粒径のばらつきは極めて小さかった。

XRD パターンは既知の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の回折パターンとよく一致しているが、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  に対応するピークは観察されなかった。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の中に Eu が入り込む場合、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Eu}^{3+}$  として存在することが考えられる。また、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  格子の中に入り込んだ場合、わずかに大きな  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の格子は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  のピークを低い方へシフトさせるが、それはみられなかった。ゆえに本研究で作製した微粒子は  $\text{Eu}^{3+}$  を含む  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  であると考えられる。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  微粒子含有 PMMA は不透明な白色であったが、不透明である主な原因は、その強い凝集と空孔によって増加した散乱確率と考えられる。また高い散乱確率を有することは同時に蛍光を目に届きにくくするため、強い凝集と空孔の存在が微粒子含有 PMMA の蛍光強度を微粒子単独よりも低下させた原因とも考えられる。

3 価のランタノイドは様々な電子準位を作り出す。鋭い 614 nm の波長を含む蛍光ピークは  $4f^n$  ( $n = 0-14$ ) 軌道準位間のエネルギー遷移 ( $4f-4f$  遷移) の結果であることが知られている。一般的に  $4f-4f$  遷移は禁制であるが、一定の条件下では許容されることがわかっている。本研究結果の中に  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  のピークの高さに大きな差があったことはこの条件を満たすことを示すものであり、今回作製した試料においては  $4f-4f$  遷移が許容され、鋭い蛍光ピークが得られたものと考えられる。

励起・蛍光スペクトルにおける 396 nm および 614 nm のピークは歯面に残留する接着剤を視認するのに望ましい波長と評価できるが、蛍光ピークの半値全幅が広いことはさらなる改良の余地がある。

機械的特徴として作製微粒子 2 %添加試料の降伏応力は 0、4 %添加試料と比較すると有意に減少した。圧縮試験の結果から、微粒子を含有することによる分散強化は起こらなかったと思われるが、強度の低下はわずかであり、許容できる範囲であると考ええる。

【結論】近紫外光照射下で可視化する矯正用ボンディング剤を開発するために、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  に  $\text{Eu}^{3+}$  をドーピングすることを試みた。本研究で作製した微粒子は約 100 nm であり、それらの粒径のばらつきは小さかった。XRD と EDS の結果から、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  微粒子が均一沈殿法で適切に作製されたと考えられる。励起・蛍光スペクトルでは、蛍光強度は多少低かったにもかかわらず、 $\text{Eu}^{3+}$  の 4f-4f 遷移に対応した特有のピークを示した。本研究で得られた結果から、歯科矯正用ボンディング剤に  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  微粒子を加えることは有効であると考えられる。