解　　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔4〕, 118–123 (2014)

バナジン酸塩化合物に基づくレア・アースフリー蛍光体

松嶋雄太*,†

*山形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻　山形県米沢市城南4-3-16（〒992-8510）
† Corresponding Author, E-mail: ymatsush@yz.yamagata-u.ac.jp

（2013年12月7日受付，2014年1月22日受理）

要　　旨

本解説では，無機蛍光体について一般的な応用例を紹介した後，近年筆者らが取り組んできたレア・アースフリー蛍光体を紹介する。現在，用途に応じてさまざまな種類の化合物が蛍光体として利用されており，それらの多くに発光中心として，あるいは母体の構成成分として希土類元素（レア・アース）が使用されている。地殻含有量の点から言えば，希土類元素が直近の将来に枯渇する心配はなさそうであるが，高濃度の鉱床が存在しないことや産地に偏りがあることは，需要に応じた安定供給に対する懸念材料となっている。レア・アースなどの希少元素に頼らない機能材料開発は，持続的発展社会実現へ向けた重要な技術となる。本解説で取り上げるバナジン酸塩化合物蛍光体は，結晶構造中のVO_4四面体クラスタが発光中心として働くため，その蛍光にレア・アースをまったく必要としない。また，その発光色は結晶構造によって青～黄色まで変化することがわかっており，塩化バナジン酸塩の青色蛍光，ピロバナジン酸塩の緑色蛍光，オルトバナジン酸塩の黄色蛍光というように，結晶構造と発光色の間の関係を見いだすことができる。これは，発光中心であるVO_4四面体中のV-O距離が発光エネルギーに関与していることを示唆しており，結晶構造中のV-O距離が長くなるにつれて発光エネルギーが減少する（発光波長が長くなる）相関が見られる。また，たとえばO^{2-}の一部を負電荷の小さいF^-に置換することでV^{5+}-陰イオン間の静電相互作用を小さくし，V-X間距離（X：陰イオン）を長くしたバナジウム酸フッ化物では，より長波長側の赤色蛍光が確認された。現状では，ブロードなピークに由来する色純度の低さや，とくに赤色系蛍光体のバナジウム酸フッ化物における化学的耐久性に課題があるが，現状でもレア・アースフリー蛍光体によるフルカラー化はすでに実現していると言える。バナジン酸塩化合物以外の蛍光体も含めレア・アースフリー蛍光体の可能性を紹介する。

キーワード：レア・アースフリー，蛍光体，バナジン酸塩化合物，バナジウム酸フッ化物，フルカラー

1. はじめに

紫外線，X線などの高エネルギーの電磁波や，電子照射を受けた際に発光する現象を“蛍光”と呼び，蛍光を発する物質を蛍光体と呼ぶ。そのおもな役割は，紫外線やX線あるいは電子照射などの「視覚に捉えることができない高エネルギー照射を可視化する」ことにある。現代社会における具体的な応用先は，おもに照明とディスプレイ用途である。その他，長残光材料（蓄光材料）による避難誘導パネルや，セキュリティ用X線を可視化するシンチレーター，あるいは赤外光を高エネルギー側の可視光に変換するアップコンバージョン蛍光体などにも利用されている。なお，ピレンをはじめとする有機分子からなる蛍光体も存在し，洗濯洗剤の添加剤などに利用されている。これは，洗浄で落とすことのできない衣類の生地の黄ばみと蛍光染料より生じる青色蛍光を混ぜることによって，視覚的な錯覚を利用して衣類の白さ向上を狙ったものである。本総説では，有機蛍光体についてはこれ以上立ち入らず，無機蛍光体について一般的な応用例を紹介した後，筆者らが現在取り組んでいるレア・アースフリー蛍光体の研究内容を紹介する。蛍光体全般に関する基礎的な内容については，たとえばPhosphor Handbookなどの専門書を参照されたい[1]。

蛍光体を光らせるための励起源は，電磁波（X線，紫外線など）と電子照射に大別される。たいていの蛍光体はいずれの励起源に対しても多かれ少なかれ発光はするが，蛍光体ごとに最適な励起エネルギーが存在する。また，とくに電子照射用途に対しては導電性が求められるなど，励起源に対する適性により，用途ごとにさまざまな蛍光体が活用されている。現在各用途で使用されているおもな蛍光体例を**表-1**に示す。

一般的な蛍光体は，発光を担う発光中心元素と，それを分散させる母体材料で構成される。発光色はおおむね発光中心元素の種類で決まるが，発光中心によっては周囲の配位環境（母体の結晶構造）により大きくその発光波長を変化させるものと，母体の結晶構造によらず常にほぼ同様の蛍光を示すものがある。前者の典型はEu^{2+}であり，母体の結晶構造により青～赤まで大きくその発光色が変化する。一方，同じEuでもEu^{3+}発光中心は，5sおよび5p軌道により遮蔽されている4f軌道間の遷移を発光に利用するもので，母体材料の種類によらずほぼ常に610～630 nm付近の赤色蛍光を与える。

〔氏名〕まつしま　ゆうた
〔現職〕国立大学法人山形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻 准教授
〔趣味〕映画鑑賞，旅行，散歩
〔経歴〕1995年東京工業大学工学部無機材料工学科卒業。2000年東京工業大学大学院総合理工学研究科物質電子化学専攻博士後期課程修了。工学博士（2000年東京工業大学）。同年東京農工大学工学部応用分子化学科，助手就任。2009年国立大学法人山形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻，准教授就任，現在に至る。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material