

ステイン法によるガラスの三原色着色の可能性について

国立大学法人京都工芸繊維大学 材料化学系

角野 広平

Possibility of trichromatic coloration of glasses by means of staining

Kohei Kadono

Faculty of Materials Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに—ステイン法とは

ステイン法とは、ガラスの着色技術の一つであり、ステインと呼ばれる銀や銅の無機塩とセルロースなどの有機樹脂、天然アルコール溶媒の混合物をガラス表面に塗布し、熱処理することによってガラス表面層を着色する [1, 2]。着色の色としては、銀ステインの場合、黄色からアンバー色、銅ステインでは赤や赤褐色が一般的である。発色のメカニズムは次のように考えられている。すなわち、ステインを塗布し熱処理する過程で、ステイン中の銀イオンや銅イオンがガラス中のアルカリイオンと交換し、ガラスに導入された銀や銅イオンは、還元され、更に会合してナノ微粒子になり発色する [1-3]。従って、ステイン法では、ガラス表面に顔料を

焼き付けて着色するのではなく、ガラスそのものが発色するので、透明感のある着色が得られるという特徴がある。

ステイン法は、中世から伝わるヨーロッパの教会のステンドグラスの着色などにも利用されている（この場合は、銀や銅の無機塩が含まれるクレイが用いられた）古い技術である [3, 4]。

また、ステイン法では、通常の色ガラスのようにガラス全体が着色されているのではなく、成形されたガラス製品の表面部分のみが着色される。従って、ガラス原料に発色成分を加える必要はなく、また、着色されたガラス表面部分を削り取るなどの処理を行えば無色ガラスとしてリサイクルが可能である。

本稿では、ステイン法の最近の研究例として、印刷技術との組み合わせによる高精細着色、および、色の三原色着色の可能性について述べる。

2. ステイン法と印刷技術との組み合わせ

私たちは、これまで、ステイン法においてイオン交換のプロセスが含まれていることに着目

〒 606-8585
 京都市左京区松ヶ崎
 TEL 075-724-7565
 FAX 075-724-7565
 E-mail: kadono@kit.ac.jp

し、ステイン法をイオン交換技術として捉えて研究を進めてきた。通常のイオン交換は、ガラスを硝酸銀や硝酸カリウムなどの溶融塩に浸漬することによって行われ、光導波路の作製やガラス強化などに用いられている。私たちは、ステイン法を用いたイオン交換においても、着色だけではなく、溶融塩を用いた場合と同様に、導波路の作製や化学強化が可能であることを報告している [5, 6]。

イオン交換法として捉えたステイン法の特徴としては、ステイン法では、ステインを塗布した部分にのみイオン交換されるという点があげられる。そのため、ステインをガラス表面に高精細で塗布することができれば、溶融塩によるイオン交換では必要なマスクなどの形成を必要としない [1]。

ステインを高精細に塗布するために、スクリーン印刷やインクジェットなどの印刷技術を用いる方法が考えられる。スクリーン印刷では、従来から用いられている高粘性のステインを用いることができるが、インクジェットでは、塗布される液体は、水のように低粘性でなければならないため、従来から用いられている有機樹脂を成分としたステインは用いることができない。

そこで、私たちは、水溶液からなるステイン液の開発を行った。図1に示すように硝酸銀、ポリエチレングリコール混合水溶液をソーダ石灰ガラス基板に塗布し、熱処理することによって、銀イオンがガラス中に導入され屈折率が増加すること、そして光導波路が形成されることを報告している [7]。この研究では、熱処理を2段階で行っており、1段階目 (300 °C, 12時間) では、ガラス基板は、着色はせず導入された銀はイオンとして存在している。2段階目 (550 °C, 30分) の熱処理によって、褐色に着色した。

また、インクジェット装置を用いて、この水溶液をガラス基板に直径 100 μm 程度のドット状に塗布し、熱処理することにより、図2に示すような同程度の大きさのドット状の周期的な

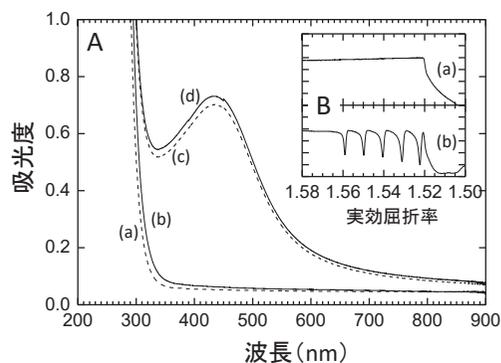


図1 A. 吸収スペクトル. (a) ガラス基板. ソーダ石灰ガラス (B270) 3 mm 厚. (b) 3 M AgNO_3 -0.1 M PEG (polyethylene glycol) 水溶液をガラス基板に塗布し、乾燥後、300 °C, 12 時間熱処理して、表面を硝酸と水で洗浄後、ガラスは無色透明. (c) 更に 550 °C, 30 分熱処理後、ガラスは褐色に着色. (d) UV を照射して、550 °C, 30 分熱処理後、UV 照射によって濃く着色. B. プリズムカップラ (波長 633 nm) による屈折率測定結果. (a) ガラス基板. (b) AgNO_3 -PEG 水溶液を塗布し、300 °C, 12 時間熱処理後、ガラスは無色であったが、屈折率の増加が見られ、いくつかのモードで光が導波した.

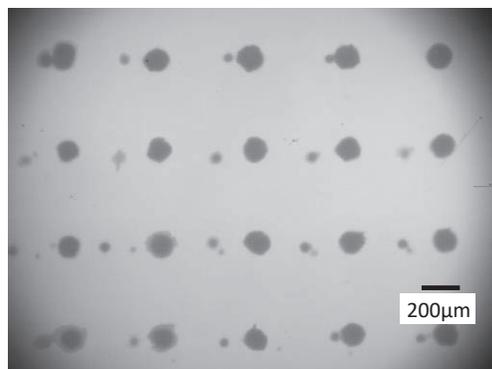


図2 インクジェット装置により、 AgNO_3 -PEG 水溶液をドット状に塗布し、300 °C, 12 時間, 550 °C, 30 分の2段階熱処理後の光学顕微鏡像.

着色を得ることができた [7]。

この技術を更に発展させて、もし同じガラス基板上に色の三原色を発色させることができれば、現在、紙や布などに対して行われているインクジェットによる印刷と同じように、原理的にはガラスをフルカラー着色することが可能となるはずである。すでにみたように、銀を導入することによってイエローもしくはそれに近い色は発色できると考えられる。そこで、マゼン

タ、シアンをどのように発色させるかが課題となる。

3. ステイン法による三原色発色

イオン交換プロセスとしてのステイン法で導入することができるイオンは1価の陽イオンであり、かつ、ガラス中で発色する可能性のあるイオンとしては銀か銅である。表1には銀、銅により発現する可能性のある色をまとめた [8, 9]。この中で、マゼンタに近い色としては銅ナノ微粒子もしくはCu₂O微粒子による赤、シアンに近い色としてはCu²⁺のd-d遷移に基づく吸収による青色発色が考えられる。そこで、ステイン法による銅イオンの導入について調査した。

インクジェットによるステインの塗布を想定して、本研究では、硫酸銅-硫酸ナトリウムの混合水溶液を用いた。図3に見られる条件で混合水溶液をガラス基板（スライドガラス）に塗布し2段階の熱処理を行ったところ、ガラスは赤色に着色した [10]。発色部分のX線回折パターンより、発色の主な原因は銅微粒子によるものであると考えている。一方、2段階目の熱処理を酸素雰囲気で行うことによって、図4に示すように、ガラスを青色に着色することも可能であった [10]。この場合、ガラスに導入された銅は、主にCu²⁺で存在していると考えられる。

このように、私たちは銅イオンの導入によって赤もしくは青の着色が可能であることを確認した。また、銀イオンの導入により鮮やかなイエローの着色も達成した [10]。

表1 ガラス中の銀および銅による着色

金属	存在状態	一般的な色
銀	金属ナノ粒子	黄色～アンバー
	金属ナノ粒子	赤
銅	Cu ₂ O クラスタ または微粒子	黄色, 赤
	Cu ²⁺ イオン	青

次の課題は、これらの発色を同じ基板で行えるかどうかである。実際、図5に示すようなスキームで、水溶液の塗布と熱処理を行うことによって、図6に示すように1枚のスライドガラス基板に赤、黄、青3色を着色することに成功している [10]。しかし、それぞれの着色の吸収スペクトルから得られた色度図上の位置は、赤と青については、白色の座標位置に近く、肉眼で観察されるほどには十分な発色ではない。なお、比較のため、図には、金赤ガラスおよび銅イオン含有青色ガラスの位置も示してある。

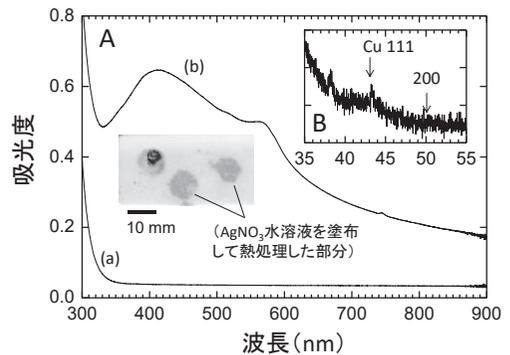


図3 A. 吸収スペクトル。(a) ガラス基板。ソーダ石灰ガラス（スライドガラス）(b) 0.46 M CuSO₄・0.54 M Na₂SO₄・1.0 M PEG 混合水溶液をガラス基板に塗布し、空气中で550 °C、6時間熱処理。硝酸、水で洗浄後、550 °C、12時間 Ar/H₂ (3%) 雰囲気熱処理。（写真左の着色部分。右および中央は銀による黄色の着色。）B. 赤色に着色した部分（左）のX線回折パターン。

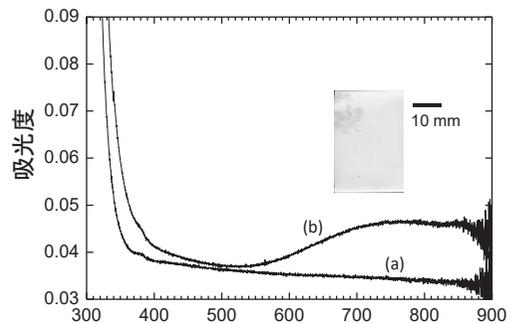


図4 吸収スペクトル。(a) ガラス基板。ソーダ石灰ガラス（スライドガラス）(b) 0.46 M CuSO₄・0.54 M Na₂SO₄・1.0 M PEG 混合水溶液をガラス基板に塗布し、空气中で600 °C、12時間熱処理。硝酸、水で洗浄後、550 °C、12時間 O₂ 雰囲気熱処理。

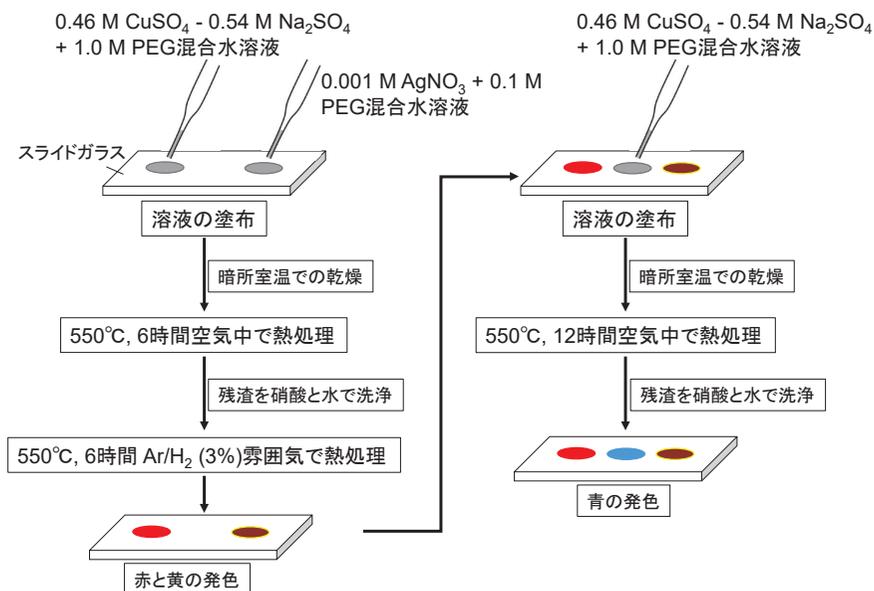


図5 同じガラス基板に赤, 黄, 青の3色を発色させるための水溶液の塗布と熱処理の条件.

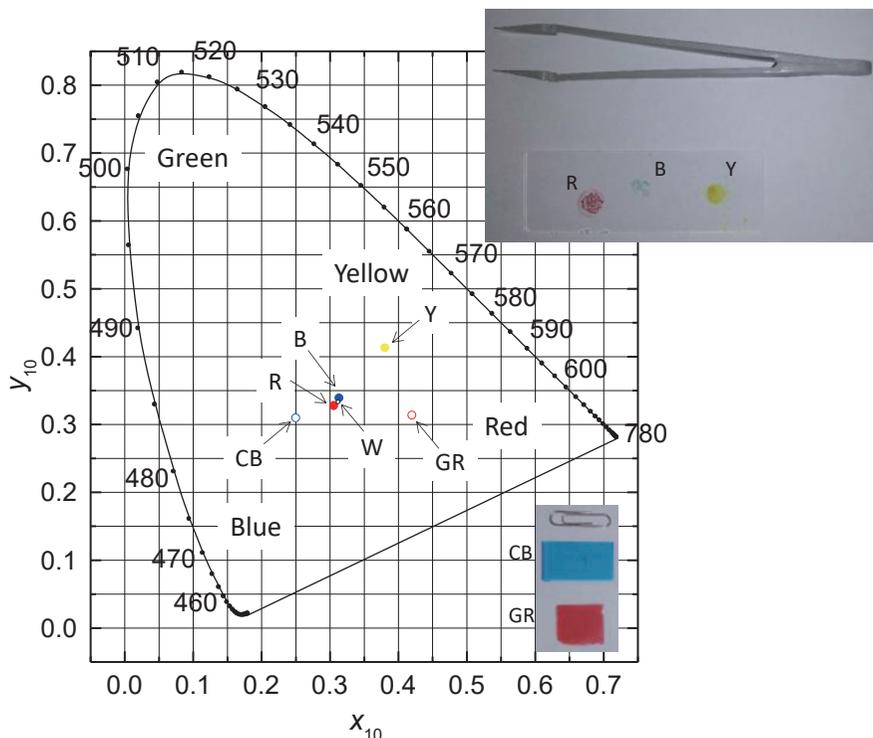


図6 赤, 黄, 青3色を着色したスライドガラス基板と, それぞれの色の透過スペクトルから計算したCIE色度図上での位置. R: 赤, Y: 黄, B: 青. また比較のため, GR: 金赤ガラス (2.15 mm厚), CB: 銅イオン含有ガラス (3.70 mm厚).

4. おわりに—今後の課題

本稿では古くから使われているステイン法を用いたガラスへの三原色着色技術について紹介した。比較的簡単な工程で、同じガラス基板上に、赤、黄、青3色の着色が得られること、また黄色については、実際にインクジェットを用いて100 μm程度のドット状に着色できることも実証できた。従って、ガラスへのインクジェットによるフルカラー着色を達成するための最低限の要素技術は可能であることが実証できたと考えられる。今後の課題としては、より高濃度の発色（特に赤と青について）を実現すること、色調の制御などがあげられる。また、実際に3色のドット状での着色を行って全体としてどのような着色となるのかを確認していく必要が有る。

本技術では、ガラスを成形加工したのちに着色させる。また、銀イオンのドーブでは、1段階目の熱処理では、発色せず屈折率のみが変化する。このような特性を活かしたガラス製品のマーキングなどへの応用も考えられる。

参考文献

- [1] 角野広平, 材料 (J. Soc. Mat. Sci. Jpn.), 56, 495-499 (2007).
- [2] 坂田眞, 江畑儀弘, 大阪工業技術試験所季報, 6, 216-223 (1955).
- [3] W. A. Weyl, "Coloured Glasses," pp. 409-435 (1959) Dawson's of Pall Mall, 2nd ed.
- [4] D. Jembrih-Simbürger, et al., J. Anal. At. Spectrom., 17, 321-328 (2002).
- [5] K. Kadono, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2A), 685-688 (2006).
- [6] 三澤智博他, 第54回ガラス・フォトンクス材料討論会講演要旨集, pp.140-141 (2013).
- [7] K. Kadono, et al., J. Cer. Soc. Jpn., 117, 185-188 (2009).
- [8] S. D. Stookey, J. Am. Ceram. Soc., 32, 246-249 (1949).
- [9] W. A. Weyl, "Coloured Glasses," Part II, III, and IV (1959) Dawson's of Pall Mall, 2nd ed.
- [10] K. Kadono, et al., Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Tech. A, 58, 116-123 (2017).