

有機色素含有 LPD-SiO₂ 膜

日本板硝子株式会社中央研究所 猪野 寿一

LPD-SiO₂ Film Incorporating Organic Dye

Juichi Ino

Central Research Laboratory, Nippon Sheet Glass, Co., LTD.

1. はじめに

近年、有機色素の持つ機能が着目され、オプトエレクトロニクス分野を中心に高機能性材料に広く展開されはじめている。しかしながら有機色素は一般に耐候性や化学的安定性に乏しく、実用化での限界があった。

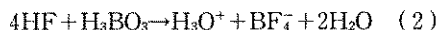
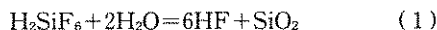
そこで、SiO₂、Al₂O₃などの無機マトリックス中に有機分子を取り込み、固定化することによって、有機分子の持つ高機能性を失うことなく、物理的、化学的安定性を改良することが試みられてきた。主に低温合成法であるゾルゲル法が用いられており、有機分子の物理的、化学的安定性向上に多くの効果が見られている¹⁾。

一方、我々はLPD法(液相成膜法:Liquid Phase Deposition)を用いて有機色素を導入し、固定化することを研究してきた^{2)~4)}。この方法では不純物の少ない緻密なSiO₂膜が得られる。その結果、有機色素の化学的安定性も向上してきた。今回、膜の特性や応用について紹介する。

2. 製膜プロセス

LPD法は、二酸化珪素(SiO₂)で過飽和状態となったケイフッ化水素酸水溶液から、SiO₂を薄膜として基材上に析出させる技術である(Fig. 1)。

まず初めに、ケイフッ化水素酸水溶液にSiO₂(例えばシリカゲル)を飽和させる。この溶液中では、(1)式のような平衡状態が存在していると考えられる。この溶液にホウ酸、アルミニウムなどの反応開始剤を添加することで、平衡を右側に進めSiO₂を析出させる。



反応開始剤は(2)式に示すようにHFと優先的に結合してフッ化物となり、これが非常に安定なため(1)式は右側に進み、溶液内ではSiO₂が過飽

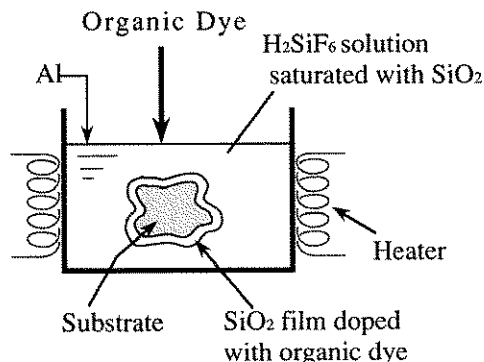


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

和状態となる。また、 SiO_2 の溶解度が温度によって変化することを利用して、反応開始剤を用いず、溶液の温度を変えることでこの状態を得る方法もある⁹⁾。次に、この過飽和溶液に基材を漬けると、その表面に SiO_2 が析出・成長して SiO_2 薄膜が形成される。これが塗布法と異なる点で、表面に凹凸のある基材や粉粒体でも均一なコーティングが可能である。そして、上述の過飽和溶液に予め有機色素や染料を添加すると、それらの分子が SiO_2 ネットワーク中へドープされる。LPD 法でドープできる色素は、トリフェニルメタン系、

キサンテン系など数多くあり、色素の選択や混合、多層コーティングによって、様々な色や機能を引き出すことができる。

3. 特性

3.1 色素ドープ濃度

Fig. 2, Fig. 3 に Rhodamine 6G, Rhodamine B それぞれの水溶液中における濃度と吸収スペクトル関係を示す。Rhodamine 6G では 10^{-5} mol/l 以下の濃度ではモノマーの吸収ピークが支配的であるのに対し、 10^{-4} mol/l 以上になるとダイマーの

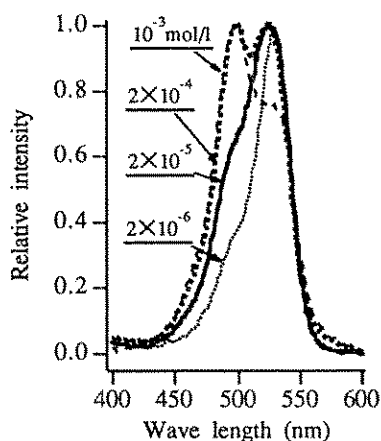


Fig. 2 Absorption spectra of R6G in the aqueous solution.

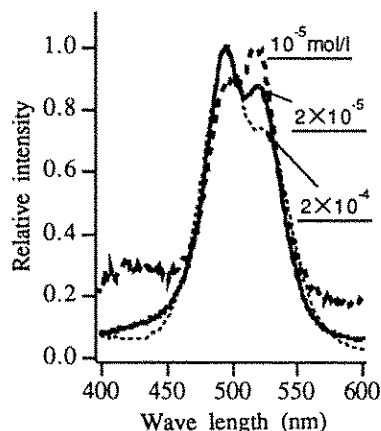


Fig. 4 Absorption spectra of R6G in the LPD film. (mol/l in Figure: concentration of dye in starting solution)

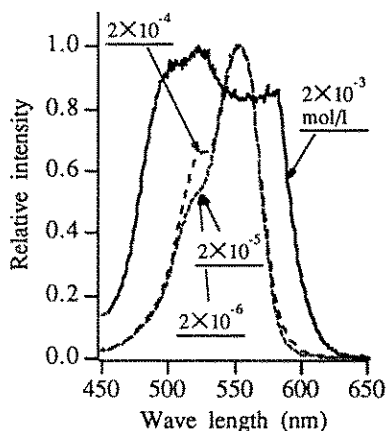


Fig. 3 Absorption spectra of RB in the aqueous solution.

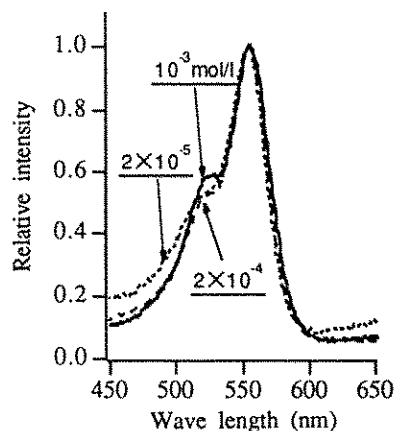


Fig. 5 Absorption spectra of RB in the LPD film. (mol/l in Figure: concentration of dye in starting solution)

吸収ピークが支配的になりつつある。Rhodamine Bでは 10^{-3} mol/lでダイマーの吸収ピークが支配的になりつつある。これらの色素濃度にて SiO_2 膜にドーブした吸収スペクトルをFig. 4, Fig. 5に示す。図中に示す濃度はLPD膜を作製するときに用いた処理液中の色素濃度である。これらは水溶液中の吸収スペクトルと類似する。したがって、色素がLPD膜にドーピングされる場合、大体において出発溶液における状態をそのまま保ちながら SiO_2 膜にドーピングされることが分かる。また、水溶液中と SiO_2 膜中で色素のモル吸光係数が変わらないものと仮定し、吸光度を比較すると、水溶液中に対して SiO_2 膜中では、約1500倍～約3400倍ドーピングされていることになる。このことは色素が非常に効率よく SiO_2 膜中にドーピングされていることを示している。

3.2 LPD- SiO_2 マトリックスの効果

LPD法で得られた SiO_2 薄膜は、室温付近の温度で形成されているにもかかわらず緻密なものであり、水酸基の含有量も少ない⁶⁾。したがって、この膜は実用に際しても特別な熱処理を施す必要がなく、一般に熱に弱い有機色素をドーピングするのに最適な方法と言える。LPD法で得た SiO_2 膜は、未焼成時においても他の方法で得られた SiO_2 膜と同等の緻密さを持っており、その効果は色素分子の導入によっても少しも損なわれていない³⁾。このことは耐ブリーディング性や耐候性の向上において顕著な効果をもたらすことが期待できる。

一例として耐候性の評価結果をFig. 6に示す。中でも興味深いのがアストラフロキシニンFF（保土谷化学工業株式会社）と呼ばれるFig. 7に示すような構造を持った色素である。この色素は通常紙の着色に使用されており、あまり耐候性は良くないとされている。しかしながら、LPD- SiO_2 マトリックス中では一般に耐候性が良いとされている染料より耐候性が良い結果となっている。原因はよく分からないがLPD- SiO_2 マトリックス独特の効果によるものと思われる。

4. 応用

LPD法を用いて考えられる応用は数多い³⁾。例

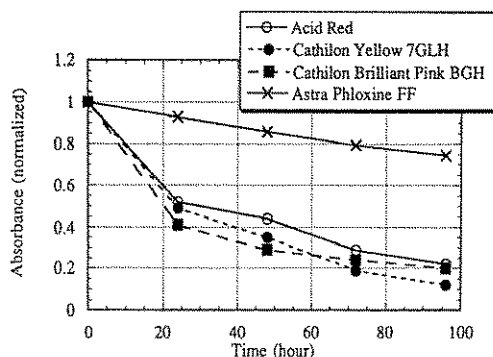


Fig. 6 Accelerated aging test of organic dye in the LPD- SiO_2 film by EYE SUPER UV TESTER (DAINIPPON PLASTICS CO., LTD.)

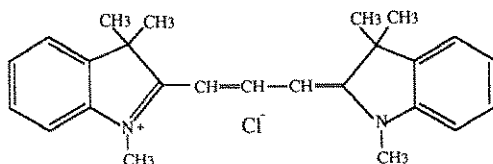


Fig. 7 Structure of Astra Phloxine FF

えば、蛍光色素を含有したLPD- SiO_2 膜を平板状のガラスに用いて、蛍光をその端面に集光する蛍光集光板や、吸光・遮光性能に優れた光学フィルターなど数多くの光学材料が考えられる。また、Rhodamine BをドーブしたLPD- SiO_2 膜がPHB（光化学ホールバーニング）現象を示す⁴⁾ことから、機能性材料としても期待できる。

一方、どのような形状のものでも均一に成膜できる特徴を活かして、粉体に着色して顔料とすることができる。例えば、ガラスフレークを基材としてその上に、銀層を、次に着色層を順次形成して製造される“光輝性フレーク”と呼ばれるものがある⁷⁾。LPD法では、色素を用いているため透明感があり銀の輝きを損なわないフレークを作製することができる。特に黄色でコーティングしたものは、金箔を用いたものと同様の外観を示している。有機色素を塗膜やプラスチックに添加して使用する場合は、ブリーディングやマイグレーションが問題となるが、前述したようにLPD法で導入された色素は、 SiO_2 膜中に閉じ込められてい

るため、耐ブリーディング性、耐マイグレーション性に優れた物を作製することができる。

5. おわりに

LPD法を用いることで有機色素が非常に効率よくSiO₂膜中にドーピングされることが分かってきた。これらの特徴を活かして数多くの応用が考えられ、期待される分野も多い。しかしながら、ドーピングの機構やSiO₂膜中での色素の存在状態など不明な点も多い。今後これらの研究が進み、より一層の応用が展開されること期待している。

参考文献

- 1) 谷俊朗, セラミックス, **21**, 2, 111 (1986)
- 2) 河原秀夫, 猪野壽一, 竹村和夫, 工業材料, **38**, 9, 69 (1990)
- 3) 猪野壽一, 竹村和夫, 河原秀夫, ファインケミカル, **19**, 10, 5 (1990)
- 4) J. Ino, K. Takemura and H. Kawahara, *Rivista della Staz. Sper. Vetro* n. 1, 15 (1992)
- 5) Y. Sakai, T. Goda, A. Hishinuma and H. Kawahara, *Proc. Int. Ceram. Conf. Perth (AUSTCERAM90)*, 474 (1991)
- 6) H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 8, 2013 (1988)
- 7) 竹村和夫, 機能材料, **12**, 7, 32 (1992)

〔筆者紹介〕



猪野 寿一 (いの じゅいち)
昭和32年 生まれ
昭和60年 広島大学大学院理学研究科
博士課程途中にて日本板硝子株式会社に入社
入社以来, LPD法の研究に従事
現在 中央研究所主任研究員

Abstract

Organic dye-doped silicon dioxide films were grown on glass by LPD (Liquid Phase Deposition) method using a specific aqueous solution. Various kinds of dopants such as coloring dyes, laser dyes and the other functional dyes were able to be doped to higher concentration without undesirable aggregation. The films prepared by this method at low temperature have an almost same density as conventional SiO₂ film. The results of UV-light accelerated aging tests of the organic dye doped LPD SiO₂ film showed good durability. Organic dye doped LPD SiO₂ film should be promising materials applying for photonic device.