

表面プラズモン共鳴を利用した光輝性無機顔料の開発

日本板硝子(株) 高機能ガラス事業部門 ファンクショナルプロダクツ事業部

堀口 治子

Development of bright inorganic pigments using surface plasmon resonance

Haruko Horiguchi

Technical Glass Strategic Business Unit, Functional Products division, NIPPON SHEET GLASS Co., LTD.

1. 諸言

光輝性顔料は、化粧品や自動車の塗料など様々なところで使用されている。鱗片状の基体上に金属や金属酸化物を被覆することで光沢や干渉色を得られることが知られており、この基体をガラスフレーク（図1）にすると、ガラスの特徴である平滑性や透明性を生かして、高い輝度感や、透明感のあるパール調の光輝性顔料を得ることができる。ここで、光輝性顔料を鮮やかに発色させるには、基体上へ色素、顔料、酸化鉄等の金属酸化物を被覆する方法がある。しかしながら、化粧品用の色素や顔料などは、耐久性や沈着性などの面で課題がある。また、金属酸化物は吸収ピークがブロードであるため有機顔料に比べると発色が弱く、さらに粒子自

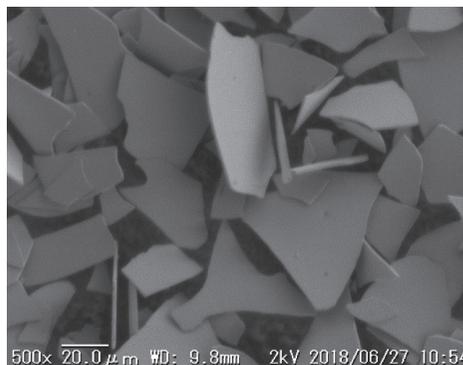


図1 ガラスフレークのSEM像

体が大きいと白ボケしやすくなる。そこで、ガラスフレークを基体とし、無機物のみで構成される高彩度の光輝性無機顔料の開発に取り組んだ。

2. 発色機構

高彩度を実現するために、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を利用した。金ナノ粒子は、可視光との相互作用によって、鮮やかな色を示すことから、ステンドグラスや陶磁器の絵付けな

ど、芸術分野において古くから用いられてきた。一般的に金ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴現象によって、スペクトルの青から緑の領域（約450～550nm）の光が吸収されて赤色（約700nm）が反射されるため、赤色の発色を示す。しかし、金の粒径を大きくする、あるいは屈折率の高い材料を金の周りに配置すると、表面プラズモン共鳴の波長は、長波長の赤色側にシフトする。その結果、赤色が吸収されて青色が反射されるため、紫色や淡い青色になる。このように、金の粒径や表面の化学的特性を変化させることで、発色を制御することが可能である。図2に高彩度光輝性顔料の構成を示す。金微粒子のプラズモン共鳴と酸化チタン膜による干渉色を利用することで鮮やかに発色しながらも光輝感が得られる。高彩度を得るためには、金微粒子の結晶性、分散性、および金の発色と酸化チタン膜の干渉色を制御する必要がある。

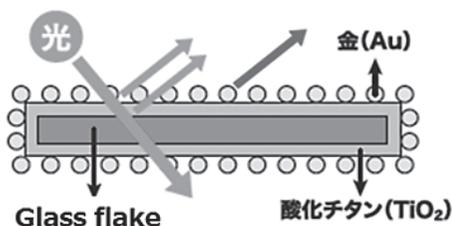


図2 作製した光輝性無機顔料の構造
(粒子1個の断面図)

3. 高彩度無機顔料の作製

ガラスフレークに厚み約130nm、165nm、170nmのルチル型酸化チタンを被覆することで、それぞれ赤、青、緑の干渉光を持つ光輝材（基体顔料）を作製した。次に、テトラクロロ金酸、還元剤、分散剤を用いて表面電荷が正および負の金コロイドを準備した。正電荷を持った金コロイドは干渉色が赤の基体顔料に、負電荷を持った金コロイドは干渉色が青および緑の基体顔料にそれぞれ使用した。金コロイド、水、基体顔料を、室温で攪拌しながら塩酸を投入してpHを2.0～3.0に調整し、10分攪拌した。このとき、基体顔料に対する金濃度は0.2～0.3wt%

とした。その後、ろ過により上澄み液から固形分を分離し、180℃で12時間乾燥した。青色および緑色光輝材についてはさらに600～700℃で2時間熱処理した。このようにして、図3に示すような赤、青、緑の光輝性無機顔料を得た。

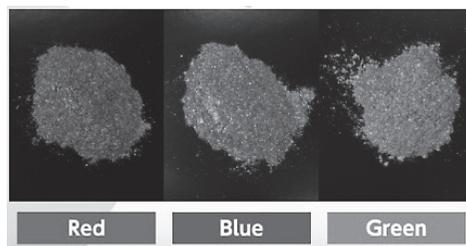


図3 高輝度光輝性顔料の外観
(製品名: Vivid METASHINE®)

4. 高彩度無機顔料の発色

得られたサンプルは、曇りのない鮮やかな発色を示した。ガラスフレーク表面の酸化チタン層からは、干渉による強い反射光が得られ、この反射光を利用することで金粒子を非常に鮮やかに発色させることができた。

サンプルの表面TEM像からは、数10nmの金微粒子が高分散で存在していることがわかった（図4）。この顔料を赤に発色させる場合は、金微粒子を酸化チタンの表面に配置し、青・緑に発色させる場合は、酸化チタン粒子の間に金微粒子を配置する。金微粒子を用いて青色・緑色に発色する顔料を得ることができたのは初めてである。

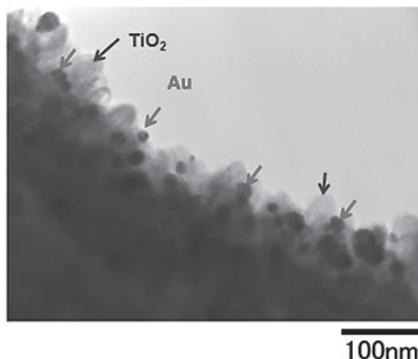


図4 高輝度・高彩度を有する光輝性無機顔料表面のTEM像

さらに研究を進める中で、金微粒子の結晶性や酸化チタンの厚みが彩度に影響することもわかり、これらをコントロールすることで、美しく輝く高彩度の光輝性顔料を製品化することができた。

金微粒子の結晶性については、XRD 測定を行い、Au の 111 回折ピーク ($2\theta = 38^\circ$) をピークフィッティングし、積分幅から結晶子径を見積もった。その結果、図5に示すように、金微粒子の結晶子径が大きいほど光輝性顔料の彩度が高くなることがわかった。

5. おわりに

本製品は無機物のみで構成されているため、有機物を使用した顔料よりも耐久性の面で優れていると考えられる。今後も、当社のガラス組成・成形・加工・処理技術により、安全で安心して使える材料を開発し、自然環境やより良い生活に貢献したい。

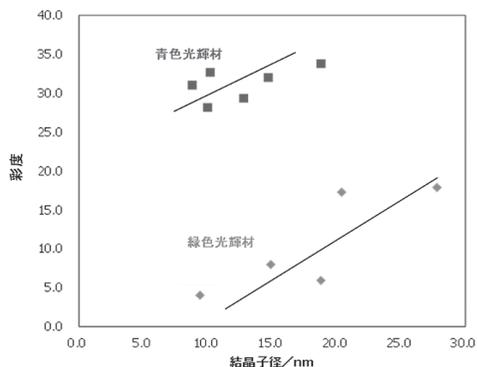


図5 金微粒子の結晶子径と光輝性顔料の彩度