

サーモクロミズムとニューガラス

HOYA 株オプティクス事業部 小川 信一

Thermochromism and New Glass

Shin-ichi Ogawa

Optics Division, HOYA Corporation

1. はじめに

我々の生活において古来より使用されてきた光は、今や単なる光源としてだけではなく信号の媒体やエネルギー源として使用されるようになつた。光がこのように多様な使い方をされるようになると、その制御技術が極めて重要になってくる。

ガラスにとって光の制御は以前より重要な技術的課題であり、今までにファラデー回転ガラス、屈折率分布型レンズ、光ファイバーと言った光制御機能を持つガラスが開発・実用化してきた。

光の制御技術の1つとしてクロミズム(着色現象)を利用する方法がある。この現象を利用したガラスとしては、フォトクロミックガラスが良く知られている。このガラスは光に反応し可逆的な着色現象を示すガラスで、すでに実用化されサングラスなどとして市販されている。

ガラスの透過率を温度によって変化させることができれば、光を温度によって制御することができる。このようなガラスは次世代ガラスとして期待されている光透過性可変ガラスとして使用できるであろう。

我々の目的は高い耐熱性と可逆的なサーモクロミズム機能を持ったガラスを作製することにある。我々は半導体のエネルギーギャップ値が温度に依存することに着目し、サーモクロミックガラスの作製を検討してきた。その結果、作製方法としてゾルゲル法を用い、当初の目的を満足する

サーモクロミックガラスを作製することに成功した^{1),2)}。

本稿ではこのガラスを取り上げ、その作製方法と得られたガラスの特性について述べる。

2. サーモクロミズムについて

物質に何らかの刺激を与えた場合、その物質が変色する現象のことをクロミズムと言う。厳密には与えた刺激を取り除くか逆の刺激を与えることにより、消色し元の色に戻らなければならないが、実際には変色が不可逆な場合であってもそのように呼んでいる。

クロミズムの種類には色々あって、通常クロミズムの語に刺激の接頭語○○を付けて○○クロミズムと呼ぶ。刺激が光の場合がフォトクロミズム、電場の場合がエレクトロクロミズムである。刺激が熱(温度)の場合がここで言うサーモクロミズムにあたる。

サーモクロミズムの言葉自体はやや耳慣れないかも知れないが、この現象を利用した商品を身の周りに見つけだすことは難しくない。ワープロやFAXなどに使用されている感熱紙や生ビールのPET樹脂容器に張られている『飲み頃サイン』のラベルなどがそれである。

我々にとって温度と言う物理量は極めて身近なものであって、我々の生活とは切っても切れない関係にある。温度を知ろうとする場合、水銀温度

計や熱電対などを用いて温度を測定するが、これらの測温の原理はすべて温度変化を何らかの物性の変化に変換している。水銀温度計では水銀の熱膨張変化へ、熱電対では起電力変化へである。サーモクロミズムでは温度変化を色の変化に置き換えている。

サーモクロミズムを示す物質(サーモクロミック材料)を使用する測温は、ほかの測定方法に比べて、

- ・測定精度が悪い。

- ・情報量が少ない。

など、劣る面を持っている。しかし、

- ・測定に特別な装置が不要。

- ・平面、立体の温度分布を知ることが容易。

- ・色の変化により瞬時の状況判断が可能。

- ・温度の変化を色の変化として楽しめる。

- ・メモリ媒体への応用が可能。

などの利点も持つておる、サーモクロミック材料は応用分野が限定される可能性はあるものの有用な材料である。

3. サーモクロミック材料について

サーモクロミズムを示す物質は数多く知られており、その変色原理は①結晶転移、②pH変化、③脱水反応、④熱分解反応、⑤電子の授受、⑥固相反応、⑦構造変化と様々である。

可逆的なサーモクロミズムを示す物質として、無機化合物系ではテトラヨード水銀錯体、有機化合物系では、縮合芳香環置換エチレン誘導体(スピロビラン系化合物)、液晶や電子供与性呈色性化合物ー電子受容性化合物の組み合せが良く知られており、一部実用化されている。

テトラヨード水銀錯体は $\text{Me}_2[\text{HgI}_4]$ ($\text{Me}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Hg}$ など)の構造式で表わされ、その変色原理は結晶構造の可逆的な転移にあると言われている³⁾。変色温度はおおよそ 40~180°C の範囲にあり、 Me の種類によって変化する、たとえば Ag の場合 50°C で黄色 \leftrightarrow オレンジ色、Cu の場合 70°C で赤色 \leftrightarrow 褐色に変色する。单一成分の場合は前述のような固有の温度で変色するが、2 成分混合系とすることで、ある温度範囲内で任意に変色温度を定めることができる。この材料は、変色温度以

上の高温に加熱した場合、熱分解を起こす問題を持っており、また高温時に金属を侵す問題も持っている。

スピロビランは 2 個のビラン環がスピロ結合をした化合物の総称であり、加熱すると無色から有色に変色する。この化合物の可逆的なサーモクロミズムはスピロビラン環の閉環型構造(無色)とそれが開裂してできる平面的な開環型構造(有色)との間の平衡状態に基づいている⁴⁾。

液晶はネマチック、スメクチック、コレステリックの 3 つの形に分類されるが、このうち主としてコレステリック液晶が可逆的なサーモクロミズムを示す。コレステリック液晶は螺旋構造をしており、螺旋のピッチがある波長の光を選択的に反射するためこの液晶は着色して見える。コレステリック液晶の可逆的なサーモクロミズムは、この螺旋のピッチが温度に対して可逆的に変化することに起因している⁵⁾。

電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物の組み合せの変色原理は明確ではないが、これらの化合物の間で熱平衡に基づいた電子授受が行われているためであると言われている。このサーモクロミック材料は電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物、有極性有機化合物の 3 つの成分で構成されており、各々色、濃度、変色温度を決定する役割を担っている。各成分の化合物の種類を変えることで色や変色温度を選ぶことができる。

4. サーモクロミックガラス

ガラスにサーモクロミズムを示す物質をドープすることができれば、ガラスへサーモクロミズム特性を与えることができるであろう。しかし、前述したサーモクロミック材料はいずれも耐熱性が悪く、通常のガラス作製法である熔融法ではサーモクロミック材料をドープしたガラスを作製することはできない。これらの材料でも作製方法としてガラスの低温合成法として知られるゾルーゲル法を用いたり、ガラス組成を低温で溶解できる Pb-Sn-P-F-O 系オキシフルオライドガラス⁶⁾とすることで、ガラス中にドープすることはできると思われる。(実際に有機物との複合体を作製したとの報告がなされている^{7,8)})。今回、我々がサーモク

ロミックガラスに要求した特性は、

- ・色の変化が可逆であること。
- ・耐熱性が少なくとも 700°C まであること。
- ・耐久性の良いこと。

である。前述したサーモクロミック材料の耐熱性は 700°C ではなく、作製方法をいかに変えようとも今回の目的に使用することはできない。

そこで、我々は半導体のエネルギーギャップ値が温度に対して可逆的な依存性を持つことに着目した。半導体のエネルギーギャップ値の温度依存性は、

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta)$$

E_g : 半導体のエネルギーギャップ値

E_0 : 0 K での E_g

T : 温度 α , β : 定数

で表わされる⁹⁾。ガラスに含有された半導体のエネルギーギャップ値が、

- ・可視域にある。
- ・温度依存性が大きい。

の条件を満たせば、その半導体含有ガラスは可逆的なサーモクロミズムを示す可能性がある。今回は前記の条件を満たす半導体として硫化カドミウム(CdS)を選択した。

この種の半導体を含むガラスとして、CdS_xSe_(1-x)半導体を含んだ多成分系ガラスが一般的に知られており、Y, O, R 系のシャープカットフィルターとして製造・市販されている。近年、CdS_xSe_(1-x)含有ガラスは非線形光学材料として注目されており、精力的に研究されている。このガラスは熔融法により製造されているが、

- ・熔融時に半導体の揮発、酸化、分解が生じ含有させることのできる半導体量が少ない。(1 wt%)
- ・ガラス組成が多量のアルカリ、B₂O₃を含んだ組成となっており耐熱性、耐久性に難がある。などの問題点を持っている。このため、半導体含有量の向上などを目的として、ゾルゲル法、CVD 法、PVD 法などの新しい非晶質作製技術を用いた半導体含有ガラスの作製が試みられている。

この中で、ゾルゲル法¹⁰⁾は、

- ・作製方法が比較的簡便である。

・半導体の含有量を大きくできる。

・耐熱性、耐久性を向上させる成分を多量に含有させることができる。

などの利点を持っており、他の半導体含有ガラスの作製方法と比較して優れた面を持っている。

ゾルゲル法による CdS_xSe_(1-x)半導体含有ガラスの作製方法として、

- 硫酸法¹¹⁾
- 還元法^{12), 13)}
- チオ尿素法^{14), 15)}
- 分散法¹⁶⁾
- 拡散法¹⁷⁾

が今までに報告されている。我々は作製法として今回の目的に最適であると思われた硫酸法をこの中から採用した。

作製方法を Fig.1 に示す。酢酸カドミウム 2 水和物、チタニウムブトキシド、シリコンエトキシドを原料にしてゲルを作製し、大気中で加熱処理して CdO-TiO₂-SiO₂ 系の多孔質ガラスとした。得られた多孔質ガラスは硫化水素ガス雰囲気内に置いて CdO の硫化を行った。この処理によって、多孔質ガラス内に CdS 微結晶が生成し、ガラスの

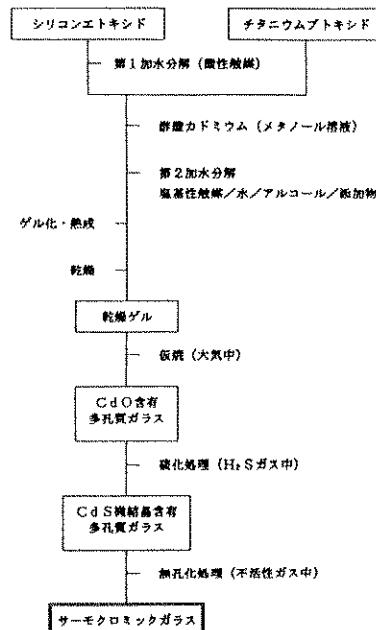


Fig. 1 Schematic representation of the Sol-Gel process employed.

色は無色から黄色に変化した。

このガラスを加熱すると、ガラスの色は室温で黄色であったものが300°Cでオレンジ色、600°Cで深紅色に変化し(Fig.5参照)，冷却するとこれとは逆の変化を示した。この結果から半導体を含むガラスは可逆的なサーモクロミズムを示すことが確認できた。しかし、このガラスの耐熱性は良くなく、加熱したまま長時間放置すると徐々に退色し、最終的に無色透明となった。Fig.2にこの退色の様子を示す。CdSのエネルギーギャップ値は2.4 eVにがあるので、作製したガラスの400 nmの透過率(T_{400})は0%である。このガラスを大気中600°Cで放置すると T_{400} は徐々に増加し、約2時間で平衡値に達した。この平衡値は硫化水素ガス処理をする前の無色透明のガラスの T_{400} と同じ値であり、ガラスからCdSが消失したことを意味している。CdSは大気中で加熱された場合、大気中の酸素や水分などと反応して酸化されることが知られている。報告された方法で作製したガラスは多孔質であり、退色の原因としてCdSの酸化が考えられる。この退色は、多孔質ガラスの示差熱分析(DTA)を行った結果、DTA曲線上にCdSの酸化に由来するピークが認められ(Fig.3)、推測通りCdSの酸化が原因であることがわかった。この結果から、退色を防ぐためには多孔質ガラスを無孔化し、CdSを大気から遮断することが有効であると考えられたので、多孔質ガラスの無孔化を行ってみた。無孔化は、多孔質状のCdS含有ガラスを不活性ガス雰囲気下無孔化温度まで昇温すること

によって行った。なお、無孔化温度は多孔質ガラスのBET比表面積の加熱温度に対する変化から求めた。得られた無孔化ガラスの透過率の温度変化をFig.5に示す。無孔化ガラスの透過率の温度変化は多孔質のガラスと同様で、可逆的なサーモクロミズムを示した。しかし、無孔化ガラスは多孔質ガラスとは異なり、大気中600°Cで長時間放置しても退色することはなかった。また、無孔化ガラスの T_{400} は200時間経過しても全く変化が見られず(Fig.2)、無孔化が退色(CdSの酸化)を防ぐ上で非常に効果的であることがわかった。このことは、無孔化ガラスのDTA曲線にCdSの酸化に由来するピークが認められなかったことからも確認できた。(Fig.4)

Table 1に今回作製したサーモクロミックガラスと市販されているシャープカットフィルターのCdS含有量、耐熱性、耐薬品性を比較した結果を示す。いずれの項目も今回作製したガラスの方が優れており、当初の目的を満足するサーモクロミックガラスを作製することができた。

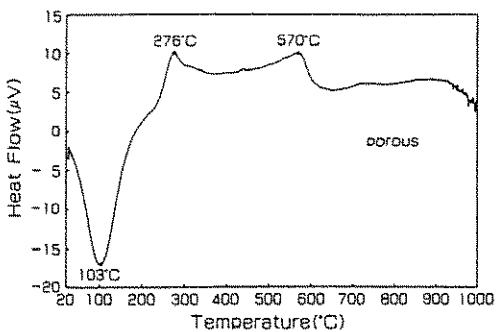


Fig. 3 DTA of the porous glass for heating rate 10°C/min.

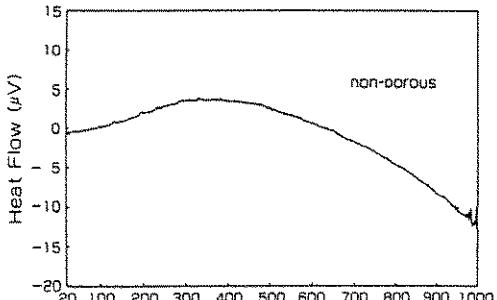


Fig. 4 DTA of the non-porous glass for heating rate 10°C/min.

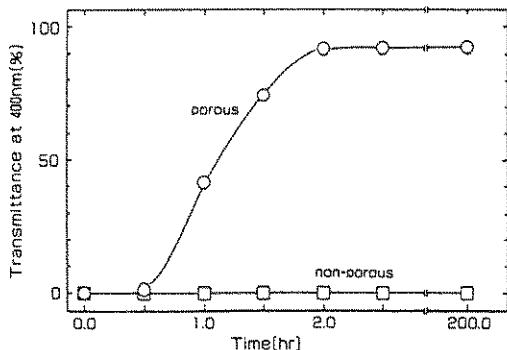


Fig. 2 Trasmittance at 400nm(%) versus Time(hr) for porous and non-porous glass.

Table 1 CdS content and Environmental stability of CdS doped glasses.

	溶融法	ゾルーゲル法
CdS コロイド含有量	小 (<1 Wt%)	大 (Max. 30 wt%)
耐熱性 630°C×24 時間 1000°C× 〃	軟化 溶化	変化無し 変化無し
耐酸性 (1 N HNO ₃) 50°C×50 時間	ヤケ	変化無し
耐アルカリ性 (1 N NaOH) 50°C×50 時間	ヤケ	変化無し

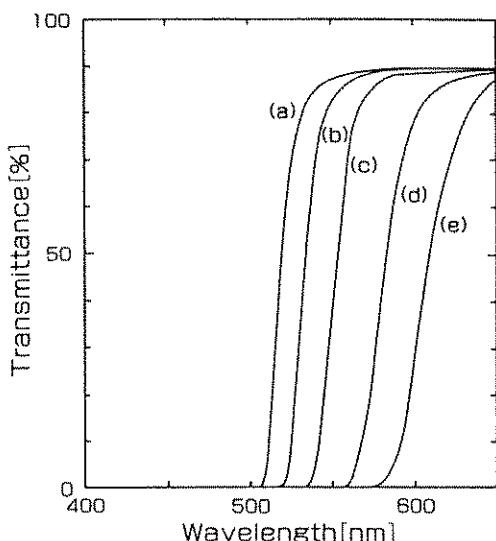


Fig. 5 Transmittance spectra of non-porous glass at various temperature. (a) 27°C, (b) 109°C, (c) 206°C, (d) 315°C, (e) 402°C

この方法を用いて CdS のほか Zn, Cd, Pb などの硫化物、セレン化物や CdS_xSe_(1-x), Zn_xCd_(1-x)S などの混晶をガラス中にドープした耐熱性の良いサーモクロミックガラスを作製することができた。

5. おわりに

ゾルーゲル法を用いて作製した半導体含有ガラスが、耐熱性、耐薬品性の良いサーモクロミック

ガラスとして使用できることを示した。今回作製したサーモクロミックガラスの特性は我々の目的を満足するものであったが、ドーパントの種類を増やし色相や変色温度の幅を広げることが今後の課題であると考えている。

参考文献

- 1) S. Ogawa and H. Sagara, Proceedings of The Third International Symposium on New Glass, 112 (1991)
- 2) 小川信一, 相樂弘治, 近野光夫, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2 D 31 (1991)
- 3) 桐山良一, 桐山秀子, 無構造化学 I (共立全書)
- 4) J. H. Day, Chem. Rev. 63, 65 (1963)
- 5) 小林駿介, 液晶(日刊工業新聞社)
- 6) P. A. Tick, Phys. Chem. Glasses 25, 149 (1984)
- 7) M. Nakamura, H. Nasu and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 135, 1 (1991)
- 8) 杉本修, 那須弘行, 松岡純, 神谷寛一, 第32回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, 34 (1991)
- 9) Y. P. Varshni, Physica 34, 149 (1967)
- 10) 作花清夫, ゾルーゲル法の科学(アグネ承風社)
- 11) M. Nogami, M. Watabe and K. Nagasaka, Proceedings of Sol-Gel Optics, 119 (1990)
- 12) M. Nogami, S. Suzuki and K. Nagasaka, J. Non-Cryst. Solids 135, 182 (1991)
- 13) 野上正行, 田中義身, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2 C 17 (1992)
- 14) N. Tohge, M. Asuka and T. Minami, Proceedings of Sol-Gel Optics, 125 (1990)
- 15) 吉田安秀, 横尾俊信, 幸塚広光, 作花清夫, 第29回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集, 2 C 23 (1991)
- 16) 小山正, 永田久雄, 大塚駿介, 水野俊明, 山下建, 田中修平, Proceedings of The 2nd Meeting on Glasses for Optoelectronics 07 (1991)
- 17) C. M. Bagnall and J. Zarzycki, Proceedings

[筆者紹介]



小川 健一(おがわ しんいち)
昭和61年 立教大学大学院理学研究科(化学専攻)
博士前期課程修了

Abstract

As the energy gap of semiconductor depends on temperature (the smaller gap the higher temperature) we could anticipate that semiconductor-doped glass has the thermochromic property. The purpose of this study is