

金属元素を含まない材料から生じる金属光沢の光学特性

柿 拓馬^{*2} 森井 達也^{*1} 佐々木 麻衣子^{*2} 大嶋 正人^{*3} 高橋 圭子^{*3} 平岡 一幸^{*3}
八代 盛夫^{*3} 矢島 仁^{*4} 山田 勝実^{*3}

Optical Characteristics of Metallic Luster generated from Non-metallic Materials

Takuma Kaki^{*1} Tatsuya Morii^{*1} Maiko Sasaki^{*2} Masato Oshima^{*3} Keiko Takahashi^{*3}

Morio Yashiro^{*3} Hitoshi Yajima^{*4} Katsumi Yamada^{*3}

Quality of metallic luster was evaluated by polarized reflectance measurements for Al mirror, slide glass, Si wafer, HOPG and Safflower red pigment in the study. Metallic luster was observed from non-metallic materials such as Si, HOPG and Safflower red pigment. As the results of Fresnel reflectance measurements, it was found that there was a large difference in the degree of polarization between HOPG (20% at 60°) and Safflower red pigment (76% at 60°).

緒言

市販の塗料には、溶剤、色材（顔料、染料）や樹脂（支持体）などが含まれている。塗布後乾くと、溶剤は蒸発してなくなるが、他は基盤上に残る。残った物質で色材以外は基本的に色を持たないため、塗膜の色調は色材の色で決まるといってよい。透過色（反射色）では、様々な波長の光を含んだ白色光から色材が特定の波長の光を吸収して、残った光が透過（反射）したものとなる。したがって、透過でも反射でも、色材の吸収する光は、私たちの目には見えなくなるか、かなり弱くなって見える。

日常生活の中で、塗料が乾く前と後で少し色調が異なることがある。一方、1810年出版のゲーテの色彩論には、ある種の色材が高純度で塗布されると、液体状態とは全く異なる色調を示し、金属的な光沢が現れる旨が記述されている。¹⁾類似した実例として、ベニバナから抽出された赤色色素は、液状あるいは繊維等に染み込ませた状態では赤い色調であるが、高純度の固体や乾燥させた膜状態では緑色の金属光沢を示す。ベニバナ赤色色素の低い濃度の溶液や薄膜は実際に赤く見える。それらの透過スペクトル（図1赤線）には、緑色光の波長（550nm）に吸収極大が存在し、この波長の光を強く吸収していることを私たちも確認した。しかしながら、同じ色材であるにもかかわらず、数ミクロン以上の厚膜では、光が透過しなくなり、白色光からの反射で見える色調は緑色に変わり、拡散反射スペクトル（図1緑線）には550nmの反射極大が認められた。つまり、色材が吸収した波長の光が反射して見えていることになる。このような現象は前述の色材の着色機構とは大きく異なっている。

塊り状の物質が吸収した光と同じ（少なくとも波長）光を

反射する現象は、金属（自由電子）のトムソン散乱、誘電体（束縛電子）のレイリー散乱として、私たちはよく目にしている。特に、金属の反射は入射光と同じ波長の光を強く反射できるので、鏡として利用されている。

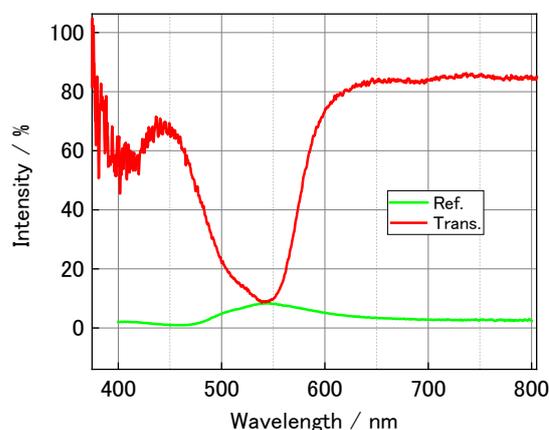


図1 石英基盤に塗布されたベニバナ赤色色素薄膜の透過スペクトル（赤線）、黒漆膜上に塗布された同色素厚膜の反射スペクトル（緑線）

反射光は光沢とも呼ばれる。特に金属光沢は、有機色素のベニバナ赤色色素、メチン系、キサンテン系、クリスタルバイオレットなどいくつかの合成色素²⁾、炭素間二重結合を持つポリアセチレン、ポリチオフェン誘導体³⁾、無機物質では黒鉛、同じく14族元素で構成されるシリコンウエハーおよびゲルマニウムなどの、金属元素を含まない物質からも生じている。

*1 東京工芸大学工学部生命環境化学科 *2 東京工芸大学大学院工業化学科専攻

*3 東京工芸大学工学部化学・材料コース教授 *4 東京工芸大学芸術学部映像学科准教授

私たちは、前報でベニバナ赤色色素の伝統的抽出法を基にした新しい抽出法について述べた。⁴⁾ さらに、ベニバナ赤色色素の膜の緑色金属光沢の反射スペクトルを評価し、角度依存性がある構造色ではないこと、赤色着色（緑色光の吸収）に関係した結合電子の反射であることを結論づけた。^{5,6)} 本研究では、ベニバナ赤色色素を主対象とし、いくつかの物質の光沢の質の違いを明らかにするために、偏光反射特性を検討したのでそれらの結果を報告し、簡単に考察する。

実験方法

ベニバナ赤色色素膜をスライドガラスに固定したもの、市販の HOPG(高配向性熱分解黒鉛)、シリコンウエハー、アルミ標準反射板、スライドガラスを用意し、タングステン白色光源に対する拡散反射率の分光分布を測定した。また、反射光の偏光成分を調べるために光源と検出器の間に二枚の偏光板を導入した状態で、S 偏光反射率、および P 偏光反射率をそれぞれ 10°から 80°（一部のみ 85°）の入射角度で測定した。

拡散反射測定に用いた装置の模式図を図 2 に示した。

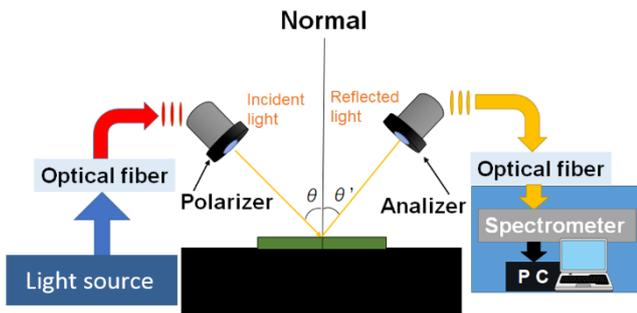


図 2 拡散反射測定システムの模式図

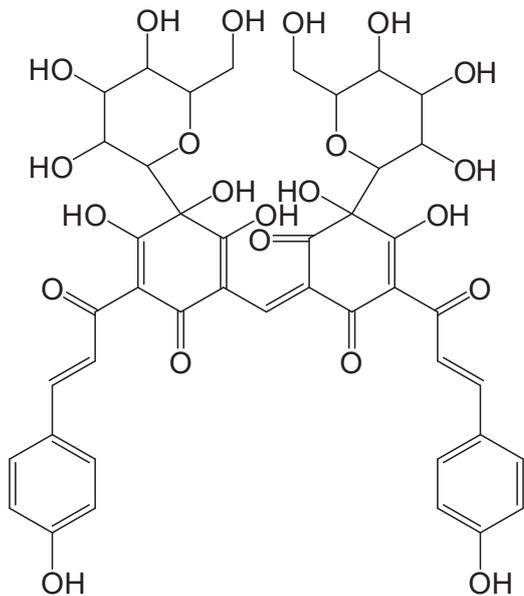


図 3 ベニバナ赤色色素膜の主要成分カルサミンの化学構造

結果および考察

図 4 の上半分には、無偏光の白色光を光源として撮影したそれぞれの物質の光沢を示した。スライドガラス以外のすべての物質から金属光沢が得られた。中でもベニバナ赤色色素の金属光沢には分散があり、緑色の着色が認められた。同図下半分に黒漆膜上に塗布されたベニバナ赤色色素厚膜の緑色金属光沢を偏光フィルターを介して観察した写真（左が S 偏光が通過できる偏光軸で観察したもの、右が P 偏光が通過できる偏光軸で観察したもの）である。図 4 の下半分の左画像から分かるように、無偏光の白色光源に対する漆膜（誘電体）の反射は、S 偏光成分が強く現れるため、偏光フィルターの偏光軸を

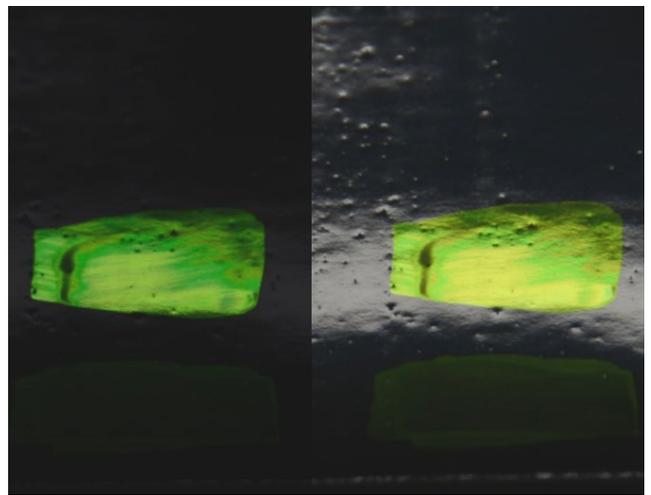
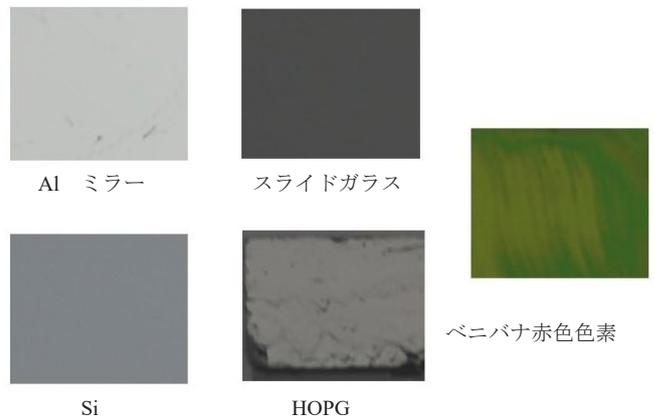


図 4 各種材料の光沢（上半分）、黒漆膜上に塗布されたベニバナ赤色色素厚膜の緑色金属光沢（左は偏光軸が基盤に垂直、右は平行）

P 偏光方向にあわせることで反射光をカットできる。しかしながらベニバナ赤色色素厚膜の緑色反射はあまり弱くなっていないことがわかる。塗布する基盤をスライドガラスに交換した場合でも反射は全く同じ傾向となった。これらのことから、ベニバナ赤色色素厚膜の反射は、偏光が少なく、垂直方向に振動する光（P 偏光成分）を多く含んでいることが考えられる。

この研究では、誘電体および金属という単純な分け方で

はなく、いくつかの材料の反射を光沢という観点で比較するために、反射の偏光特性を検討した。

図 5a),b)には、各材料の測定で得られた反射スペクトルから波長 600 nm における反射率 (偏光子および検光子無し) および波長 600 nm における偏光反射率の入射角依存性を示した。金属である Al 標準反射板は約 84%以上

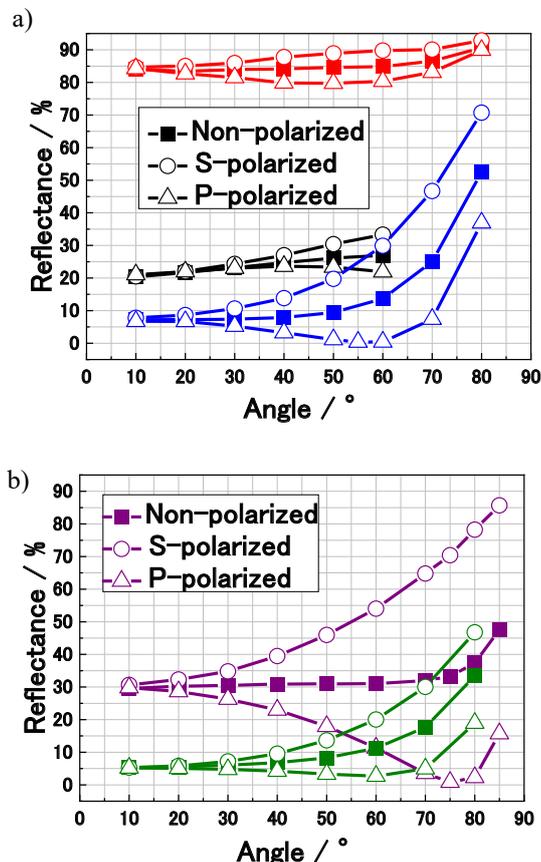


図 5 Al 標準反射板 (赤)、HOPG (黒)、スライドガラス (青)、シリコンウエハー (紫) およびベニバナ赤色色素膜 (緑) のフレネル反射率

の高い反射率に加え、P 偏光と S 偏光の反射率の差が少なく、ほとんど偏光していないこと、角度依存性も少ないことが確認できた。一方、誘電体であるスライドガラスは浅い角度での反射率は約 7% となり、角度の増加とともに反射率が増加し 80° で 50% を超えた。また、角度 55° 付近で P 偏光の反射率が 0% で完全な偏光となり、非常に大きい偏光特性を有していることが本測定系でも確認された。HOPG の反射率は 20% 以上となり、Al 板よりかなり低い結果となった。角度が深くなると入射光のスポットの広がりが大きくなり、1 cm 角の HOPG サンプルからはみ出してしまい、角度 60° 以上の測定ができなかった。角度 60° まででは、スライドガラスと比べて偏光成分はかなり少ないことが明らかとなった。シリコンウエハーでは、反射率は 30% 以上となり、それらの角度依存性がほとんどなく角度 60° 以上から急激に増加し角度 85° で約 48% となった。また、角度 75° 付近で P 偏光の反射率が 0% で完全な偏光となり、非常に大きい偏光特性を有して

いることが確認された。ベニバナ赤色色素厚膜の反射率は、5% (波長 550nm では 10% 前後) となり、角度の増加とともに反射率が増加し 80° で約 35% に達した。スライドガラスほどではないが P 偏光と S 偏光の反射率の差が現れた。図 4 では偏光が少ないように感じられたがあくまで目視であり、この測定でベニバナ赤色色素厚膜の偏光が確認された。シリコンウエハーおよびガラスと異なり、P 偏光が 0% になる角度は確認できなかった。

図 5 の偏光反射率の値を元に、5 種の物質の各角度における偏光度 (Degree of Polarization; DOP) を算出した。偏光度の算出には以下の計算式を用いた。

$$DOP = (R_S - R_P) / (R_S + R_P) \times 100(\%) \dots \dots \text{偏光度の式}$$

ここで、DOP は偏光度、 R_S は S 偏光反射率、 R_P は P 偏光反射率を意味する。

算出した各角度の偏光度の値を図 6 に示した。これらの結果から興味深い 2 つの光沢の傾向が明らかとなった。まず、誘電体のスライドガラスおよび半金属 (電気伝導度が低い $1.0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$) のシリコンウエハーでは、P 偏光の反射率が 0% になるブリュスター角が存在し、偏光度は 100% で大きく偏光した。一方、金属の Al 反射板と半金属 (電気伝導度 $2.5 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$) の HOPG では、偏光度は角度による変化が他の物質に比べて少なく、Al では最大数%、HOPG では角度が 60° でも 20% 以下であった。ベニバナ赤色色素膜の光沢は、これら 2 つの中間的な傾向といえる。すなわち、偏光度は最大 76% で、偏光度の角度依存性はあるが P 偏光の反射率が 0% にならないことからガラスやシリコンウエハーとは異なる光沢といえる。

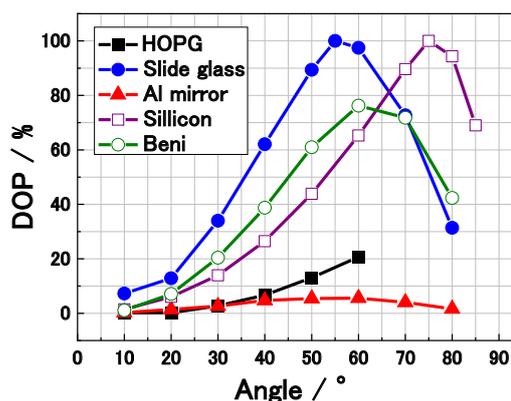


図 6 Al 標準反射板、HOPG、スライドガラス、シリコンウエハーおよびベニバナ赤色色素膜の偏光度

Al、シリコンウエハーおよびスライドガラスの偏光特性に関する考察は過去の多くの研究に譲るとして、同じ炭素の共役系を有する HOPG とベニバナ赤色色素膜に関しては考察を行う。一般に、反射偏光特性は材料の配向に関

係しているといわれている。HOPGの偏光度が小さいのは、試料反射表面に対して炭素共役結合平面(002面)が平行に配向しているため、この面に対して入射される電磁波に関してはどの方向にも結合電子が存在し、振動共鳴でき、再放出できるため、反射が偏光しないものと考えられる。本研究でのベニバナ赤色素膜では、少なくとも自由キャリア(または自由電子)の存在を感じさせるような電気伝導性は認められない。伝導機構では誘電体として分類されても、分散または消衰係数が存在する場合には、ブリュスター角が現れないことは知られている。色素膜内部のカルサミンにも炭素原子間の共役平面構造が存在し波長550 nmの電磁波に共鳴し、再放出できるものと考えられる。しかしながら、基盤上への膜形成時に特段の配向処理を行ってはいない。そのため、自発的に膜表面方向に配向しているカルサミンがあまり多くないことが、偏光反射特性を誘起しているものと考えられる。今後、配向を制御するような成膜方法を検討し、膜に対して様々な方向からの入射を試してみる必要がある。

まとめ

ベニバナ赤色素膜を含む5種類の材料の光沢に関して、偏光反射特性を検討した。その結果、スライドガラス以外の物質すべてから金属光沢が認められた。金属元素を含まない物質(HOPG、ベニバナ色素、シリコンウエハー)の金属光沢には、偏光特性に関して大きな違いが認められた。これらの光沢の質の違いに関して、原子間結合、分子構造および凝集(結晶)状態から原因の検討を行い、金属元素を含まない金属光沢塗料の品質向上を試みていきたい。

- 1) 入手できるものとして、ヨーハン・ヴォルフガング・フォン・ゲーテ、色彩論(完訳版)、工作舎、(1999).
- 2) R. Zhao, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Ogura, "Novel organic crystals with red-violet metallic luster: 1-aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole derivatives bearing a heteroatom combined methyl substituent", *Tetrahedron*, 58, 10225 (2002).
- 3) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, "Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster", *RSC Advances*, 4, 24053 (2014).
- 4) 佐々木麻衣子、大嶋正人、高橋圭子、平岡一幸、山田勝実、矢島 仁、ベニバナ生花を原料とする口紅「笹色紅」の伝統的な製法とその改良、東京工芸大学工学部紀要、41、86 (2018) .
- 5) 矢島 仁、佐々木麻衣子、高橋圭子、平岡一幸、大嶋正人、山田勝実、伝統的手法で抽出されたベニバナ色素膜の緑色金属光沢について —光学的手法による検討—、日本写真学会誌、81、65 (2018).
- 6) H. Yajima, M. Sasaki, K. Takahashi, M. Oshima, K. Hiraoka, M. Yashiro, K. Yamada, "Influence of Photo-illumination on Greenish Metallic Luster of Safflower Red Pigment Film", *Bulletin of the Society of Photography and Imaging of Japan*, 28, 18 (2018).