材料別実例(6)

光 記 録 材 料

神 野 正 文

新技術開発事業団 増本特殊構造物質プロジェクト 層間化合物材料研究グループ
〒 982 仙台市八木山南2丁目1番1号 (財)電気磁気材料研究所内

(1986年5月8日 受理)

Optical Memory

Masafumi JINNO

Intercalation Compounds Group, MASUMOTO Amorphous & Intercalation
Compounds Project, Research Development Corporation of Japan
c/o The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys,
2-1-1 Yagiyama Minami, Sendai 982

(Received May 8, 1986)

Tris (1,10-phenanthroline) Rhodium (Ⅲ) is incorporated in the interlayer space of clay mineral, which has layered structure, by ion-exchange intercalation. This intercalation compound shows the strong absorption band around the visible region when irradiated with UV-light in the presence of triethanolamine. The spectral change is caused by the photoreduction of organometallic complex ions fixed in the interlayer spaces and the reduced species remain stable after the irradiation. A new type of optical memory can be made with this compound in the form of thin film. X-ray photoelectron spectroscopy proved to be a suitable method to observe a topochemical behavior of the intercalation process as well as to detect the reduced state of interlayer species directly.

1. はじめに

光照射を受けた物質が、照射後にも何らかの手段で読み取り可能な形態の物理的・化学的变化をとどめる場合、その物質は光記録用の材料としてとらえることができる。ここで取り上げる材料は、紫外光照射によって可視域の吸収帯が大きく変化し、それが保持されるという点で光記録材料の一種である。また、それと同時に、この材料は、最近その応用可能性について注目される機会の多くなってきた層間化合物の一種でもある。

層間化合物とは、粘土鉱物、黒鉛などに代表される層状の結晶構造をもつ物質の層間領域へ、その弱い分子間力を破って異種の原子・分子・イオンなどが進入し、新たな化合物を形成したものである。このような反応はイ

ンターカレーションと呼ばれ、元の層状物質をホスト、進入した化学種をゲストと呼んでいる。ホスト-ゲストの組み合わせは多岐にわたっており、触媒をはじめ、電池材料、超電導材料、分子吸蔵材料、イオン交換体など、その諸特性について種々の可能性が追求されつつある¹⁾。

一方、各種表面分析手段の発達、普及により、吸着、酸化、触媒反応など、固体表面における現象の解明が進み、表面に特有の諸性質が、バルクと対比されつつ、これまで明らかにされてきた。しかしながら、最近の化学は単純にバルクと表面に区別できない領域へも拡張されつつあり、その例として、二分子膜や包接化合物などに代表される分子集合体²⁾の化学があげられる。本稿で取り扱う層間化合物もそのような領域の一員である。現在

実用化されている表面分析手段の中でも、非破壊分析で数 $10 \text{ \AA}$ の分析深さをもっているものは、そのような領域にも直ちに適用できることから、各種分子集合体の分析、評価手段としても今後の活用が期待される。

本稿では

- (1) 粘土鉱物と有機金属錯体による層間化合物が新しいタイプの光記録材料となること

を紹介しつつ、X線光電子分光法を用いて

- (2) インターカレーションの如く原系の結晶構造を維持したまま反応が進むトポケミカルな挙動が観察できること

- (3) 層間領域に固定された錯体中心金属の光による還元挙動がケミカルシフトの測定によって明確に把握できること

などについて報告する。

2. 光記録薄膜の作成

本材料の記録原理は、粘土鉱物の層間に固定された金属錯体の、光励起による還元である。各構成要素について順を追って以下に説明する。

2.1 粘土薄膜の形成

Fig. 1 に、代表的な層状粘土鉱物であるモンモリロナイトの積層格子構造を示す。基本単位は一枚のアルミナ八面体シートと、それを包む二枚のシリカ四面体シートから成り、2:1 型の三層構造をとっている。八面

Fig. 1 Crystal structure of montmorillonite.

体層の Al の代わりに Mg などが同型置換し、また、四面体層の Si も Al などで同型置換されているため、格子自体は負に荷電した巨大アニオンとなる。層間には電気的中性を保つために Na などの交換性カチオンが存在し、さらにそれに配位した水分子が含まれている。同型置換によって生ずる一群の 2:1 型層状粘土鉱物はスメクタイトと呼ばれる。

これら粘土鉱物は通常直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粒子状の薄片であり、水中に投入してかく拌すると容易に分散して安定な懸濁液となり、殆んど沈殿することはない。この懸濁液をガラス基板上に均一に塗付して乾燥すれば容易に粘土薄膜を形成することができる。本研究ではクニミネ工業(株)より入手した水熱合成によるスメクタイト(製品名、スメクトン SA-1)を、 10 g/l の濃度で水に懸濁して用いた。天然のモンモリロナイトでも同様にして薄膜を形成できるが、その場合には重合度 500 程度のポリビニルアルコールを 1 g/l 程度添加することにより、成膜性を改善することができる³⁾。SA-1 の場合には単味だけで良好な透明薄膜が得られた。

2.2 錯体の合成

ゲスト種として用いるトリス (1,10-フェナントロリン) ロジウム(Ⅲ)錯体(以下 $\text{Rh}(\text{phen})_3^{3+}$ と記す)の合成は、ルテニウムピリジンキレート⁴⁾の製法に準じて行った。まず、三塩化ロジウムを過剰の 1,10-フェナントロリンとエタノール溶液中で 72 時間加熱還流した後、エタノールを留去して粗生成物を得た。ついで、この粗生物をソックスレー型抽出装置を用いてベンゼンで洗って未反応の配位子を除去した後水溶液とし、加熱蒸発により再結晶をくり返して精製した。**Fig. 2** に $\text{Rh}(\text{phen})_3^{3+}$ の構造式を示す。三塩化ロジウムを出発原料に用いた場合、対アニオンは塩素イオンとなる。

Fig. 2 Tris (1,10-phenanthroline) Rhodium (Ⅲ).

2.3 層間化合物の生成

ガラス基板上に形成した粘土薄膜を、 Rh(phen)_3^{3+} の 10^{-3} M 水溶液に浸漬すれば、1時間以内で粘土層間の Na イオンと Rh(phen)_3^{3+} イオンの交換によるインターカレーションが完了する。溶液からとり出した薄膜は蒸留水で充分洗浄し、表面に吸着している錯体などを除去する。生成した層間化合物は安定で、層間からの錯体の溶出はみられない^{3,5)}。X線回折によれば、インターカレーションの前後で層間距離は約 12.1 Å から 17.0 Å に広がっているのが観測できる。

このようなインターカレーションの様子について、X線光電子分光法を用いると、さらに直接的な知見が得られる。X線光電子分光法は、非破壊分析であり、分析深さが数 10 Å に及び、しかも本試料のように導電性のない試料にも応用することができる。本試料の積層格子周期は約 17 Å であり、ホストとゲストの両方の情報を得るのにX線光電子分光法は好適である。なお、以下の光電子スペクトルの測定は島津製作所製複合表面分析装置 ASIX-1000 を用いて行った。

測定結果を **Fig. 3** に示す。(a)は SA-1 薄膜のスペクトルで、層格子の骨格形成元素である Si, Mg, Al からの 2s, 2p 光電子ピークがそれぞれ観測されている。なお、合成スメクタイト SA-1 は八面体シートの中心元素は主として Mg であり、シリカ四面体シートに Al による同型置換がある構造となっているため Al より Mg の信号の方が強いが、天然のモンモリロナイトでは主としてアルミナ八面体とシリカ四面体による構成のため、Al の信号の方が Mg のそれより大きく現われる。

Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of clay film (a), $\text{Rh(phen)}_3\text{Cl}_3$ (b) and of intercalation compound (c).

Na_{KLL} オージェピークは層間の交換性カチオンからのものである。400 eV 付近の N_{1s} シグナルは、粘土表面に吸着した大気中の窒素分子からのものと思われる。図中(b)は $\text{Rh(phen)}_3\text{Cl}_3$ 錯体結晶のスペクトルで、配位子からの N_{1s} シグナル、中心金属からの Rh_{3d} シグナルおよび対アニオンからの $\text{Cl } 2s, 2p$ シグナルが観測されている。図中(c)が前二者をホスト、ゲストとして生成した層間化合物薄膜のスペクトルである。 N_{1s} , Rh_{3d} シグナルは層間に入り込んだ錯イオンからのものであり、(a)にみられる Na のシグナルは(c)では消失しており、イオン交換によるインターカレーションの結果、ほぼ全量の Na カチオンが Rh(phen)_3^{3+} で置換されている様子を反映している。また、(b)にみられる Cl からのシグナルも(c)では認められない。Cl はインターカレーションの際に層間から追い出された Na イオンと対を形成して水相中に溶け出したものと考えられる。一方、層格子自体を形成している Si, Al, Mg の各元素については(a)と(c)で全く変化は見られず、インターカレーション反応に特徴的なトポケミカルな挙動をうかがい知ることができる。

3. 光照射の効果

前記のようにして作成したガラス基板の層間化合物薄膜に、1 wt% の塩化カリウムを含む 50 wt% トリエタノールアミン水溶液を塗付し、その上をガラス板でおおって周辺をエポキシ系硬化樹脂で封止してサンドイッチ構造の記録媒体を作った。この記録媒体は、**Fig. 4** (a)の吸収スペクトルに示すように、可視域では殆んど透明であるが、キセノンランプ光を照射すると(b)の如く、570 nm 付近に極大をもった可視全域におよぶ大きな光吸収を示すようになる。分光器を用いて単色光を照射することにより、この変化は 300 nm より短波長の紫外線によって生じていることがわかった。紫外光で励起されたロジウム錯体は、強力な電子受容体となることがわかっており⁶⁾、これがトリエタノールアミンによって還元され、その生成物が大きな光吸収を示すものと推察される。すなわち、トリエタノールアミンから電子が供給されるに充分な寿命をもつ正孔が光励起によって錯体内に作られ⁶⁾、トリエタノールアミンはそれに電子を与えて非可逆的に酸化生成物に変わる⁷⁾ものと考えられる。封止して酸素を断った状態では、還元されたロジウム錯体の酸化経路が存在せず、また室温程度の熱振動や可視光からは実質的に影響されないため、発色は長期にわたって安定に持続する。なお、純粋なトリエタノールアミンでは上記のような反応は進行せず、電解質と水の存在が必要であることを実験的に確かめているが、電荷

Fig. 4 Spectral change of intercalation Compound Film.

(a) As prepared; (b) After irradiation.

移動に対して何らかの役割を担っていると思われる。

4. 層間化学種の状態分析

ケミカルシフトの測定による化学状態の分析はX線光電子分光法の主要な機能の一つである。ロジウム錯体・粘土層間化合物薄膜の光照射による発色が錯体の還元にもとづくものであれば、ロジウムのシグナルにケミカルシフトが現われるはずである。そこで、露光後の層間化合物薄膜に対するX線光電子分光の適用を試みた。

露光後の層間化合物薄膜は、還元剤水溶液で湿った状態にあり、これら試薬を洗浄して除いた上で乾燥する必要がある。大気中での前処理操作では、着色状態は保存しうるものの表面層の酸化が進み、表面層に含まれるロジウムは元の+3価の状態に戻っていることがわかった。そこで、不活性気体中での試料作成を行った。

Fig. 5 にX線光電子分光のための試料作成装置の概念図を示す。V1, V2 はテフロンシールを使用したバルブで他はすべてパイレックスガラス製である。10 mmφ × 0.15 mm のガラス上に粘土・有機金属錯体層間化合物の薄膜を形成した。これを、試料ホルダーのガラス棒先端に、着脱に容易なようにネオプレンゴム系の接着剤で固定した。薄膜面にトリエタノールアミン、塩化カリウム水溶液を滴下した後、反応室内にセットした。水容器と反応室は透明すり合わせジョイント付きのフラスコ

Fig. 5 Schematic diagram of closed sample treating system.

を改造して用いた。水容器に蒸留水約 150 ml を入れて系に接続し、V1, V2 を開け、V2 側から窒素を導入し、蒸留水を約 3 時間バブリングして脱酸素した。さらに窒素を通じたままキセノンランプ光を石英レンズを通して試料面に約十分間照射して層間化合物薄膜を着色させた。次に、V1 側から窒素で加圧し、脱酸素水の全量を反応室へ送り、試料を洗浄した。洗浄液はあらかじめ開いておいた V2 側から系外へ抜き去った。その後 V1 を閉じ、V2 側を液体窒素トラップを通して油拡散ポンプに接続し、系内に残留している水分と窒素を排気・除去した。ドライヤーで暖めながら排気を続け、試料を十分に乾燥したのち V2 を閉じ、V1 より窒素を導入し、測定直前まで窒素雰囲気中に試料を保持した。試料をX線光電子分光装置に導入する際に、約 10 秒間程度大気にさらされたが、充分乾燥した試料では、それによる影響は殆どなかった。

上記のようにして作成した露光後の試料の Rh 3d 光電子スペクトルを Fig. 6 (c) に示す。比較のため別途測定した Rh(phen)₃Cl₃ 錯体と、その粘土層間化合物のスペクトルをそれぞれ Fig. 6(a), (b) に示す。(a), (b)共に Rh 3d_{3/2} および 3d_{5/2} の結合エネルギーはそれぞれ 314.7 eV, 310.0 eV で、層間化合物を作ることによるエネルギー変化は殆どみられない。不活性雰囲気中で光照射後、水洗、乾燥処理を施した試料のスペクトル(c)では、3d_{3/2}, 3d_{5/2} 光電子ピークはそれぞれ 312.1 eV および 307.4 eV に現われ、還元側に大きくシフトしていることがわかる。金属状態の Rh 3d_{5/2} の結合エネルギーを実測すると 307.0 eV であること、および、多くのロジウム錯体の測定例⁹⁾から、光照射後の試料では、ロジウムは1価にまで還元されているものと考えられる。また、この結果から、Fig. 4 に示した吸収スペクトル変化は光照射によってロジウム錯イオンが還元されるためであることが明らかとなった。なお、ここでは Cl₃

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra of Rh 3d.
(a) Rh(phen)₃Cl₃; (b) intercalation compound film; (c) intercalation compound film treated in the closed system after irradiation

ピーク位置を 284.6 eV として帯電補正を行った。

5. おわりに

以上のように、層間化合物のX線光電子スペクトルの測定によって、そのトポケミカルな反応挙動がとらえられ、また、層間化学種の状態分析も可能であることがわかった。X線光電子分光法は、初期にはバルク化合物についてケミカルシフトを用いた状態分析がさかに行われ、ついで表面分析の有力手段としてその応用範囲が広められてきた。今後はさらに、本稿でとりあげたような

層間化合物をはじめとする各種分子集合体の分析手段としても応用の拡大が期待されよう。

ここに紹介した金属錯体・粘土層間化合物による光記録材料は、還元体が呈色種であるため、空気酸化または電解酸化によって記録を消去することができる。さらに、例えば酸化チタンなどのn型半導体上に記録薄膜を形成すると、光増感電解⁹⁾によって任意部分の光による消去が可能となる¹⁰⁾。また、この記録媒体は、室温・可視光下でも安定なことに加えて、媒体を構成する粒子サイズが1 μm以下と小さく、層間では発色種が同一平面内に配列するため薄膜でも高いコントラストが得られることから、耐環境性を持った高密度記録媒体としての可能性が期待される。

なお、本研究は創造科学技術推進事業において実施されたものである。

文 献

- 1) 山中昭司, 服部 信: 表面, **19**, 54 (1981).
- 2) 日本化学会編: “分子集合体-その組織化と機能”, (学会出版センター, 化学総説 No. 40, 1983).
- 3) P.K. Ghosh and A.J. Bard: J. Am. Chem. Soc. **105**, 5691 (1983).
- 4) R. A. Palmer and T. S. Piper: Inorg. Chem. **5**, 864 (1966).
- 5) A. Yamagishi: Inorg. Chem. **21**, 3393 (1982).
- 6) R. Ballardini, G. Varani and V. Balzani: J. Am. Chem. Soc. **102**, 1719 (1980).
- 7) K. Takuma, M. Kajiwarra and T. Matsuo: Chem. Lett. **1977**, 1199.
- 8) V.I. Nefedov et al: Zh. Neorg. Khim. **18**, 845 (1973).
- 9) A. Fujishima and K. Honda: Nature **238**, 37 (1972).
- 10) 神野正文: 創造科学技術推進事業, 増本特殊構造物質プロジェクト研究報告会要旨, 11 (1985).