総説

フェロセン修飾界面活性剤による有機薄膜の作製

佐 治 哲 夫

東京工業大学工学部化学工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Preparation of Organic Thin Films by Surfactants Functionalized with Ferrocenyl Moiety

Tetsuo SAJI

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology (Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo, 〒152)

This review describes the preparations and the properties of organic thin films by the controlled-potential electrolysis during the oxidation of an aqueous solution containing surfactants with a ferrocenyl moiety and organic compound incorporated in micelles (Scheme I) or dispersed organic particles using the surfactants (Scheme II). Films of azo dyes, 4,4'-didodecylviologen and some polymers are prepared through Scheme I. Films of phthalocyanine compounds, MPc (M=H₂, Cu, Mg, and AlCl), and halogen derivatives of CuPc, are prepared through Scheme II. The scanning electron micrograph studies show that crystal size of the film increases with electrolysis time in the case of Scheme I and is the same for the added particles in the case of Scheme II.

1 はじめに

最近の最先端の技術水準の高度化とともに機能性に富んだ有機化合物が電子材料として注目されている。有機化合物の材料化のかぎ(鍵)は、それらの薄膜化であることは異論のないことである。薄膜化の方法として、キャスト法、真空蒸着法、LB法、電解重合法等があるが、それぞれ長所と短所を有しており、万能な方法はない。したがって、新しい有機薄膜作製法の開発により、有機化合物の新しい機能を引き出せる可能性があり、そのことは、結果として新しいデバイスの出現に結びつくであろう。

最近、我々は、酸化還元能を有するフェロセンを導入した界面活性剤(図-1)の水溶液に有機化合物を可溶化または分散させ、これらの界面活性剤を電気化学的に酸化して、疎水部または親水部にあるフェロセンを正電荷を有するフェロセニウムに変えてやると、FTMAの場合には疎水部が親水部になり、FDDAの場合には親水部の親水性が増大し、いずれの界面活性剤もその機能を失い、電極表面にこれら有機化合物が沈着することを発見し、この現象を有機薄膜の作製に応用できることを見いだした¹⁾。我々はこのような薄膜作製法を“ミセル電解法”と命名した。しかし、本法が著者らにより開発されてから日が浅く、いまだ未検討で不明な点が多く

残されており、本特集で紹介するには時期尚早かもしれないが、興味ある結果が得られており、あえて、最近の我々の研究成果を述べる。

2 フェロセン修飾界面活性剤の合成と性質

本研究では図-1に示したカチオン性・非イオン性の

図-1 フェロセン修飾界面活性剤の分子構造

フェロセン修飾界面活性剤を新たに合成して用いた。フェロセンがメチレン基を介して親水部に結合している FDDA の合成は、容易に入手できる FMDA を出発原料とし、その第四級化のみで完了するので、容易である。しかし、疎水部にフェロセンを導入するのは以下のように合成ルートが長くなり面倒である。これらの界面活性剤は、その後、市販されており、容易に入手できる。

フェロセン修飾界面活性剤の合成ルート

これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc), 会合数, 酸化還元電位 ($E_{1/2}$) 及び可溶性の指標としての典型的な色素であるズダン R の可溶化量を表-1 に示す^{2), 3), 11)}。同じカチオン性でも、疎水部にフェロセンが導入されている FTMA の cmc は FDDA の値より一けた小さい。これはフェロセンが疎水性のためである。同じ構造のフェロセンが導入されていない界面活性剤の cmc との比較より、フェロセニル基はメチレン鎖に換算して 3~5 個に相当する。また、非イオン性の FPEG の cmc はカチオン性の界面活性剤の値より、さらに一けた小さい。これは親水部の違いによるものであり、一般的な傾向と一致している。一方、FTMA の可溶性が FDDA のそれよりも大きいのはフェロセニル基が疎水部にあり、疎水部が実質的に大きいためである。また、非イオン性の方がカチオン性のものより可溶性がおおきいことは、やはり、一般的な傾向と一致している。

3 界面活性剤の電気化学的挙動^{2), 3), 11)}

フェロセンは適当な酸化剤または電気化学的に容易に酸化され親水性のフェロセニウムに変化することは広く知られた事実である⁴⁾。これらフェロセンが導入された

表-1 フェロセン修飾界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc), 半波電位 ($E_{1/2}$), 2 mM 界面活性剤溶液への PAN (ズダン R) の可溶化量 [PAN]

界面活性剤	cmc (mM)	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	[PAN] (μM)
FDDA	5×10^{-1}	+0.43	29
FTMA	7×10^{-2}	+0.15	39
FPEG	8×10^{-3}	+0.28	80

界面活性剤も、やはり、 Ce^{4+} のような酸化剤により、または、電気化学的に容易に酸化され、フェロセン部位がフェロセニルに変化し、これらの界面活性剤の疎水基と親水基のバランスが大きく変化する。その一例として、以下に FTMA の電気化学的な挙動を取り上げる。

図-2-A に 2 mM FTMA のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。FTMA の cmc は 0.07 mM であり、大部分の FTMA は 2 mM ではミセルを形成している。この CV は +0.15 V 付近に準可逆な酸化波を示す。この溶液を定電位電解して、FTMA の大部分を FTMA^+ に変えてやると、その溶液の CV は図-2-B のようになる。ピーク電流は酸化前の約 2 倍である。ピーク電流は活物質の拡散係数 (D_{app}) の平方根に比例するので、 FTMA^+ の D_{app} は FTMA より大分大きいことがわかる。図-3 にポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを用いて求めた FTMA (A), FTMA^+ (B), FDDA (C) の拡散係数の濃度依存を示す。このように、

図-2 0.2 M Li_2SO_4 水溶液における (A) 1.0 mM FTMA 及び (B) 1.0 mM FTMA^+ のサイクリックボルタモグラム

図-3 (A) FTMA, (B) FTMA^+ , (C) FDDA の拡散係数と濃度

図-4 (A) 2mM FTMA に TAN を可溶化させたときの水溶液, (B)(A) を $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で酸化した水溶液, (C)(B) を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ で再還元した水溶液, (A') 2mM FTMA の水溶液, (B') A' を $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で酸化した水溶液の吸収スペクトル

FTMA⁺の D_{app} は濃度によらずほぼ一定であり, その値はミセルを形成している FTMA の値の4~5倍である。一方, FDDA の D_{app} は濃度に大きく依存している。これは, FDDA の cmc が 0.5 mM と大きく, FDDA が 0.5 mM 以下では大部分モノマーであるのに対して, 0.5mM 以上ではミセルを形成している割合が増加するためである。FDDA⁺, FTMA⁺の D_{app} は cmc (0.5 mM) 付近での FDDA の値とほぼ一致しており, FDDA⁺と FTMA⁺はモノマーになっているものと推定される。光散乱法により求めた FTMA のミセルの分子量は 1.1×10^5 , 会合数は 230 である。これらの値と, 分子量 (M) と拡散係数の関係, $D \propto M^{-0.55, 5}$ より, ミセルの拡散係数はモノマーの約4倍になると予想され, 上記の結果を裏づけている。一方, このようなミセルのモノマーへの離散及びモノマーの再集合は界面活性剤の可溶性能の変化によっても裏づけられる。図-4 に示すように, 水に不溶性の1-(*o*-トリルアゾ)-2-ナフトール (TAN) を FTMA 溶液に可溶化させ (A), FTMA を FTMA⁺に変えると (B), UV スペクトルにより, TAN がミセルより放出され, 不溶化していることが分かる。また, 再び FTMA⁺を FTMA に戻してかくはんすると (C), TAN がミセルに取り込まれ可溶化する。これらの事実より, ミセルを形成していた FTMA は, 酸化されることにより FTMA⁺となり, 疎水部が親水性に変換し, 界面活性剤としての能力を失い, ミセルを形成できなくなり, ミセルは小さなモノマーに離散したと思われる。FPEG についても同様の結果が得られた。

その後, 色素を可溶化したミセル溶液の電気化学的酸化により, 電極界面に色素が沈着することを発見し, こ

の現象を有機薄膜の作製法 (ミセル電解法) として応用できることに気づいた。そこで, ミセル電解法の原理, 適用範囲, 得られる薄膜の膜構造等について次に述べる。

4 薄膜生成機構

固体の有機化合物の界面活性剤への溶解形態は可溶化と分散の2つがあり, これに基づいて, ミセル電解法も薄膜生成も図-5 のように2つのスキームにより進行すると考えられる。スキーム I の場合には, 有機化合物 (膜形成物質) はミセルに1分子または数分子で溶解している。したがって, 界面活性剤を電解して, ミセルをモノマーに離散させると, 可溶化していた有機化合物は分子状で放出され, 電極上に薄膜を形成する。一方, スキーム II の場合には, 有機化合物は微粒子として溶解している。したがって, 界面活性剤を電解して, 微粒子表面より界面活性剤を脱着させると, 有機化合物は粒子の形態で放出され薄膜を形成する。

5 薄膜の作製

薄膜の作製には, 2 mM 界面活性剤, 0.2 M (0.1 M) Li_2SO_4 (LiBr) の水溶液に所定量の膜形成物質を加え, 10 min 超音波処理後, 3 d かくはんし, その上澄みを用いた。この上澄みを電解セルに移し, 定電位電解した。以下に, 具体的な例を挙げて説明する。

6 スキーム I による薄膜化

6.1 アゾ色素の薄膜化¹⁾

可溶化物として水に難溶性である1-(フェニルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を用いた。動作電極として透明電極 (ITO) を用いた。2 mM FTMA, 0.2 M Li_2SO_4 の水溶液に PAN を飽和溶解させた溶液の CV は +0.15 V に FTMA の酸化波を示した。そこで, 飽和カロメル電極 (SCE) に対して +0.3 V で定電位電解を行ったところ, ITO 上に薄膜を得た。20 min 電解したとき膜は, 600~900 Å の球状の粒子から構成されていたが, 70 min 電解したとき膜は球状の粒子の層の上に針状結晶が生成していた。さらに電解したところ PAN の担持量, 針状結晶のサイズとも増大した。このような結晶サイズの増加は, PAN が分子状で FTMA のミセルに溶解し

図-5 ミセル電解法の膜生成機構

ており、電解により、やはり、分子状でミセルより放出されるため膜の結晶が成長したのと考えられる。膜厚は電気量に比例して増加していた。また、電気量より、電解により放出された PAN の 51% が ITO 上に析出していた。

6・2 有機塩の薄膜化⁷⁾

水に難溶性であり、エレクトロクロミック材料として注目されている 1,1'-ジドデシル-4,4'-ビピリジニウムジプロミド (BPY) を検討した。2 mM FTMA, 0.2 M Li₂SO₄ 水溶液に 0.8 mM BPY を可溶化させた後、+0.3 V で 40 min 定電位電解を行い、カーボン電極上に白色の薄膜を得た。この膜は、厚さ 0.5 μm であり、SEM 写真より、繊維状の結晶と比較的平坦な部分より構成されていた。

6・3 ポリマーの薄膜化⁸⁾

ポリマーとして水に難溶性のポリ (4-ビニルピリジン) (VPY, 分子量 5×10⁴) とメタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 (MMA, 分子量 10⁶) を用いた。2 mM FTMA, 0.2M Li₂SO₄ 水溶液に、79 μM VPY (82 nM MMA) を可溶化させた後、+0.3 V で定電位電解を行ったところ、それぞれ ITO 上に白色膜を得た。膜をエタノールに溶かした溶液の吸収スペクトル及び膜の FT-IR スペクトルにより、これらの膜はそれぞれ VPY 及び MMA より構成されていることがわかった。

同様の方法で 18 種の有機化合物の薄膜化を試みた結果、11 種の有機化合物を薄膜化できた¹²⁾。これらの膜は大きな粒子より構成されているため、MMA の場合を除いて、不透明であった。

7 スキーム II による薄膜化^{9)~12)}

表-2 に検討したフタロシアニン (MPc, M=H₂, Cu, Mg, AlCl) とそれらのハロゲン誘導体の粒子サイ

ズと 2 mM FPEG, 0.1 M LiBr 水溶液への分散量を示す。これらの顔料はカチオン性である FDDA 及び FTMA のミセル溶液へは分散しなかったが、非イオン界面活性剤 FPEG のミセル溶液へは分散した。ここで、これらの溶液中で顔料が、可溶化しているのではなく、分散している根拠として、(i) ミセル溶液への可溶化にしては可溶化量が多い、(ii) 分散量が粒子サイズに依存している (表-2)、例えば β-CuPc (I) と β-CuPc (II) は同じ化合物なのに可溶化量が大きく違う。一般的に、粒子は沈降とブラウン運動の二つの動きをしている。Stokes の式より予想されるように、大きい粒子ほど沈降速度が速い。一方、媒質分子との不規則な運動のため生ずる分散粒子のブラウン運動は濃度を全体として一様にしようとする。この運動は小さい粒子ほど大きい。おおよその計算結果によると、半径 0.1 μm までの粒子では、沈降は極めて遅く、ブラウン運動により濃度は均一になる。しかし、1 μm 以上の粒子になると、沈降がかなりきいてくる⁶⁾。(iii) 溶液の蒸発後の残さの SEM 写真より、粒子サイズ及び結晶型が加えた顔料のそれらと一致していた等があげられる。これらの溶液はいずれも約 +0.3 V vs. SCE に準可逆な酸化波を示したので、ITO を電極として +0.5 V で定電位電解したところ、β-CuPc (II) を除いて、いずれも透明な薄膜が生成した。β-CuPc (II) の薄膜が生成しなかった理由として、この顔料の粒子が大きいため分散量が少なかったことと、表面積が小さいため顔料に吸着していないフリーな界面活性剤の量が多かったため、電極近傍で顔料が凝集沈殿しなかったためと考えられる。図-6 に生成した α-CuPc と CuPcBr₆Cl_x の薄膜の表面と断面の SEM 写真を示す。これらの薄膜は約 0.1 μm の長さの粒子より構成されており、使用した顔料のそれと一致していた。電解時間を 15 min, 1 h, 10 h に変えても粒子

表-2 フタロシアニンの粒子サイズ、溶液に加えた顔料の量 (C_{add}), 分散量 (C_{disp}), 薄膜作製結果

物 質	粒子サイズ (μm)	C_{add} (mM)	C_{disp} (mM)	電 解 時 間 (min)	薄膜作製結果
H ₂ Pc	0.1~0.2	10	3	30	緑青
α-CuPc	0.1~0.2	10	7	30	青
β-CuPc (I)	0.1~0.2	10	4	30	緑青
β-CuPc (II)	2~5	10	1	60	生成しない
ε-CuPc	0.05~0.1	10	4	20	青
CuPcCl	0.05~0.1	10	5	20	青
CuPcCl ₁₆	0.05~0.1	20	11	20	緑
CuPcBr ₆ Cl _x	0.05~0.1	10	8	20	緑
CuPcBr ₈ Cl _x	0.05~0.1	10	3	20	緑
MgPc	0.2~2	5*		14 h	青
AlPcCl		5*		3 h	青

* 1 mM FPEG を使用

図-6 (a) α -CuPc (30 min 電解) と (b) $\text{CuPcBr}_6\text{Cl}_x$ (20 min 電解) の表面 (左側) と断面 (右側) の SEM 像

(α): α -CuPc, (β): β -CuPc, (ϵ): ϵ -CuPc

図-7 5 min 電解して得られた CuPc 薄膜の吸収スペクトル

サイズは変化しなかった。また、これらの膜が透明であるのは、粒子サイズが可視光の波長より短く、光をあまり散乱しないためである。その断面写真(図-6)よりこの薄膜は均一な膜厚(約 $1\mu\text{m}$)を有していることがわかる。電解時間を変えたところ、 β -CuPc で 0.5 (15), 1.3 (30), $1.6\mu\text{m}$ (60 min), となり、膜厚は電解時間により制御可能であった。つぎに、 α , β , ϵ -CuPc の吸収スペクトル(図-7)は幅広のピークより構成されており、それらはお互いに違った吸収ピークを示しており、また、他の方法により作製された薄膜のも

のと一致していた。これらのことから、例えば、 α 型の顔料を用いると α 型の薄膜を作成できる。これは、電極上で FPEG の電解酸化により分散力が低下した結果、CuPc 粒子がそのまま凝集、沈着することにより薄膜が成長するためである。さらに、CuPc のハロゲン誘導体の顔料について薄膜化を試みたところ、表-2 のように多数の顔料を薄膜化できた。

8 おわりに

本稿で述べたミセル電解法は(1)水に難溶または不溶で界面活性剤溶液に可溶化または分散する広範囲の物質を容易に薄膜化できる、(2)膜形成物質を電解しないで界面活性剤のみを電解するので、膜形成物質が化学変化せずにそのまま膜を形成する、(3)膜厚の制御が容易である等の特徴を有する。また、(4)常温、常圧、水溶液を用いる、(5)設備が安価である等工業化に向いている。したがって、今後、このような長所を有するミセル電解法は、生体関連物質の薄膜化¹³⁾、センサー、光エネルギー変換素子¹⁴⁾、電解発光素子、修飾電極、感光材料、液晶表示用のカラーフィルター¹⁵⁾等のデバイスへの応用が期待される。

[平成2年(1990年)5月1日受理]

文 献

- 1) K. Hoshino, T. Saji, *J. Am. Chem. Soc.*, 109,

- 5881 (1987)
- 2) T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6865 (1985)
 - 3) T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 865
 - 4) C.K. Mann, K.K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcell Dekker, Inc. (1970). Chap 13, p.403
 - 5) C. Tanford, "The Physical Chemistry of Macromolecules", Interscience, New York, NY. (1961) p.362
 - 6) 北原文雄, 古澤邦夫, "分散乳化系の化学" 工学図書 (1979) p.4
 - 7) K. Hoshino, T. Saji, *Chem. Lett.*, **1987**, 1439
 - 8) K. Hoshino, M. Goto, T. Saji, *Chem. Lett.*, **1988**, 547
 - 9) T. Saji, *Chem. Lett.*, **1988**, 693
 - 10) T. Saji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2992 (1989)
 - 11) T. Saji, Y. Ishii, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2953 (1989)
 - 12) T. Saji, H. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中
 - 13) 喜納兼男, *Dojin News*, **43**, 8 (1988)
 - 14) Y. Harima, K. Yamashita, T. Saji, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1542 (1988)
 - 15) 日経ニューマテリアル, 1989年7月17日号, p.25
-