— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (5), p. 715~721)

© 1982 The Chemical Society of Japan

プラズマ照射された銅フタロシアニンの構造

(1981 年 7 月 31 日 受 理)

上田 裕清*・浜野 綾子・久本 浩二・芦田 道夫

銅フタロシアニン (CuPc) を気体 (アルゴン, 窒素, 酸素) および蒸気 (ベンゼン, アセトン, メタノール, 水) のプラズマ中で昇華し, その構造を赤外分光法, 質量分析法および表面エネルギー解析により調べ, カーボン膜のプラズマ照射と比較検討した。プラズマ中で昇華した CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルには, 1380 cm^{-1} に微弱な吸収が新しく現われた。CuPc 膜へのプラズマ照射による生成物の質量分析の結果, アルゴン, 酸素, メタノール蒸気, 水蒸気のプラズマ照射により H_2O^+ , CO_2^+ が, アセトン蒸気のプラズマ照射により CO^+ が認められた。気体のプラズマ照射による CuPc 膜上の水, グリセリン, ホルムアミド, ジョードメタンの接触角は 0° になった。蒸気のプラズマ照射された CuPc 膜の表面エネルギーにしめる極性力の寄与はベンゼン, アセトン, メタノール, 水の順に大きくなった。ベンゼン蒸気のプラズマ照射ではベンゼン蒸気のプラズマ重合物が CuPc 表面をおおうが, 気体のプラズマ照射により CuPc は分解とともに酸素または窒素官能基が, アセトン, メタノール, 水の各蒸気のプラズマ照射によりヒドロキシル基, カルボニル基などの極性基が導入されて親水性を向上した。

1 緒 言

近年, 低圧気体放電により有機および無機ガスを解離させ, 生成する活性種を化学反応に応用しようとする新しい領域の化学が基礎, 応用面で急速な進展をみせている。低温プラズマ中における化学反応は, ラジカル反応, またはこれに類似するものが多いと考えられている。プラズマ中の電子, イオンおよび中性粒子は幅広いエネルギー分布をもつため同じ原料からも多くの活性種が生成し, 反応生成物も単純ではない。また, 雰囲気気体の種類によって重合あるいは分解とまったく相反する化学反応が進行するため, プラズマ中における素反応を追跡することも容易ではない。しかし, 化学的に安定な化合物もプラズマ処理により活性になり, 三次元に結合した巨大分子を形成するので, プラズマ重合による高分子薄膜の物性や, プラズマ処理による高分子材料の表面改質の研究がさかんに行なわれている¹⁾²⁾。

青色の有機顔料である銅フタロシアニン (以下 CuPc と略記する) は安定な化合物であるが, 結晶には α 型, β 型の二変態があり顔料として用いられる α 型が有機溶媒中で安定な β 型に転移することが知られている³⁾。

また, フタロシアニン化合物は p 型の有機半導体であり, その構造がクロロフィル骨格のポルフィリン核と類似しており, クロロフィルのモデル物質として光エネルギーの電気化学的変換について多くの研究が行なわれている。しかし, その光電変換効率は

無機半導にくらべて, はるかに低く効果を高める種々の試みがなされている⁴⁾。フタロシアニン蒸着膜の電気伝導度は吸着気体および結晶構造により異なり⁵⁾, 無金属フタロシアニンのドデカン中に分散した粒子の配向による界面荷電移動の効果が報告されている⁶⁾。

著者らは, フタロシアニンのハロゲン化アルカリ単結晶上の蒸着膜の配向成長⁷⁾, 直鎖パラフィン⁸⁾, ポリエチレンの配向成長⁹⁾, また低分子量ポリエチレンのプラズマ照射により, 表面に付加した官能基の接着におよぼす効果¹⁰⁾について報告した。CuPc 蒸着膜について各種気体のプラズマ照射により, CuPc の構造および表面物性におよぼす影響を, 構造のよく知られているカーボン蒸着膜のプラズマ照射による物性変化と比較して検討した。

2 実 験

2.1 低温プラズマ処理

試料には, CuPc およびカーボンの真空蒸着膜を用いた。減圧窒素雰囲気下で精製した CuPc 結晶を $2 \times 10^{-4}\text{ mmHg}$ の真空鐘中でタングステンバスケット中から加熱昇華させることにより膜厚約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の CuPc 膜, および純度 99.99% の炭素棒を真空

4) H. Meier, W. Albrecht, *Ber. Bunsenges.*, 68, 64(1964).5) Y. Sakaki, Y. Sadaoka, H. Yokouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1886(1974).6) R. C. Ahuja, K. Hauffe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84, 64(1980).7) M. Ashida, N. Uyeda, E. Suito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 2616(1966).8) Y. Ueda, M. Ashida, *J. Electron Microscopy*, 29, 38(1980).

9) 服部幸和, 芦田道夫, 渡辺慎三, 日化, 1975, 496.

10) 上田裕清, 福富幸雄, 芦田道夫, 高分子論文集, 38, 717(1981).

神戸大学工学部工業化学教室, 657 神戸市灘区六甲台町

1) J. R. Hollahan, A. T. Bell, Ed., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1974) p. 149.

2) M. Shen, A. T. Bell, Ed., "Plasma Polymerization", ACS Symposium Series, 108(1979).

3) E. Suito, N. Uyeda, *Kolloid-Z.*, 193, 97(1963).

Fig. 1 Apparatus for glow discharge

(a): Copper phthalocyanine powder in tungsten basket, (b): Pirani gauge, (c): Vacuum pump, (d): Sample tube for mass spectroscopy, (e): Glass plate, (f): 13.56 MHz R. F. discharge coil, (g): Liquids, (h): Gas inlet

鐘中でアーク放電により膜厚約 $0.015 \mu\text{m}$ のカーボン膜をスライドガラス板上に蒸着した。蒸着膜を図1の反応容器に入れ、各種気体を $0.4 \sim 0.7 \text{ mmHg}$ の一定圧で反応容器に導入し、 30 W , 13.56 MHz の高周波無極放電によりプラズマ化し、ガラス板上の蒸着膜を1分30秒間プラズマ照射した。また、CuPc 結晶を反応容器中のタングステンバスケットに入れ、各種気体を $0.4 \sim 0.7 \text{ mmHg}$ の一定圧で反応容器に導入し、プラズマ化すると同時にタングステンヒーターを約5分間加熱してCuPcをプラズマ中で昇華させ、プラズマ処理されたCuPc粒子を作製した。

プラズマに使用した気体は市販のアルゴン (98%), 酸素 (99%), 窒素 (99%) と水蒸気, アセトン蒸気, メタノール蒸気, ベンゼン蒸気の7種類である。水および有機化合物は、液体窒素により真空凍結して溶存空気を追い出したのち、真空中で液体を気化して導入した。

2.2 接触角の測定

エルマゴニオメーター式接触角測定器 G-I 型を用い、プラズマ照射したCuPc膜およびカーボン膜上に水, グリセリン, ホルムアミドおよびジヨードメタンのそれぞれ $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ の液滴を滴下し、1分経過後の接触角を 25°C にたもった恒温室中で求めた。

2.3 赤外吸収スペクトル測定および質量分析

プラズマ処理されたCuPcの赤外吸収スペクトルは、反応容器の壁に付着した粒子を集め、臭化カリウム錠剤法により日立EPI-G3型回折格子赤外分光光度計を用いて測定した。

CuPc 蒸着膜に10分間プラズマ照射し、生成したイオンを図

1に示した反応容器に連結した試料管に液体窒素温度で捕集し、日立 RM-60 型質量分析計を用いて測定した。

2.4 電子顕微鏡観察

スライドガラスのかわりに塩化ナトリウム単結晶劈開面上にCuPcを膜厚が約 $0.2 \mu\text{m}$ になるまで蒸着し、同様に1分30秒間プラズマ照射した。プラズマ照射された塩化ナトリウム上のCuPc蒸着膜の支持膜としてカーボンを真空蒸着したのち、塩化ナトリウムを水中で溶解除去し、電子顕微鏡用シートメッシュ上にとり日立 HU-12 型電子顕微鏡を用いて観察した。

2.5 CuPc 粒子の分散度および分散安定性

スライドガラス板上に付着したプラズマ処理されたCuPc粒子は各 20 ml ずつの水とベンゼンの混合溶液中で、1分間超音波分散を行なって下地から剥離させ、溶液中に分散させた。一昼夜放置後、二層に分離している水相とベンゼン相からそれぞれ 5 ml ずつ採取し、溶媒蒸発後、硫酸-硝酸湿式法¹¹⁾で試料を分解し、蒸留水で希釈したのち原子吸光分析法により銅を定量し、二相へのCuPcの分配率を求めた。

スライドガラス板上に付着したプラズマ処理された粒子を水中で超音波分散を行なって下地から剥離させ、約 $0.05 \text{ wt}\%$ の懸濁液を調製した。この液を室温で静置し、時間ごとに平沼EPO-B形光電光度計により透過率を測定し水中における粒子の分散安定性を比較した。

3 結 果

3.1 蒸着膜の接触角におよぼす低温プラズマ照射の影響

CuPc 膜の接触角は、表1に示すように親水性の高い液体はど大きい値をとり、ジヨードメタンでは接触角は 0° となり疎水性の強いことがわかる。ところがアルゴン, 酸素, 窒素の気体雰囲気中でプラズマ照射されるとCuPc膜のこれらすべての液体との接触角は 0° に低下した。カーボン膜も同様に疎水性の傾向を示すが、CuPc膜にくらべわずかに親水性である。同じ3種類の気体雰囲気でのプラズマ照射後、接触角はすべて 0° になった。

アセトン, メタノールの蒸気中でプラズマ照射すると、CuPc膜とカーボン膜の水, グリセリンとの接触角はそれぞれほぼ等しく、ホルムアミド, ジヨードメタンとの接触角が異なっていた。ベンゼン蒸気のプラズマ照射されたCuPc膜はジヨードメタンとも接触角を生じ、他の液体とは未照射の膜に近い大きい接触角の

Table 1 Contact angles of evaporated copper phthalocyanine film and carbon film which were irradiated with various gas plasmas for 1.5 min (degrees)

Gases	Films							
	Copper phthalocyanine				Carbon			
	Water	Glycerol	Formamide	Diiodomethane	Water	Glycerol	Formamide	Diiodomethane
Original	98.6	76.9	58.4	0	75.7	63.1	56.0	22.3
Ar	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ H ₆	75.2	59.8	57.8	26.7	74.6	59.1	58.7	22.7
(CH ₃) ₂ CO	66.7	50.9	12.0	0	66.4	54.5	49.0	18.3
CH ₃ OH	50.7	40.8	0	0	58.4	48.8	42.6	14.5
H ₂ O	0	0	0	41.0	0	0	0	26.2

11) 長谷川敏彦, 保田和雄, “原子吸光分析”, 講談社 (1978) p. 213.

値を示した。ベンゼン蒸気のプラズマ照射後のカーボン膜は、すべての液体との接触角に未照射の膜とほぼ同じ値をとり、また CuPc 膜の場合とほぼ同じ値であった。水蒸気のプラズマ照射後は、CuPc 膜、カーボン膜ともジョードメタンの接触角以外すべて 0° に低下し、親水性に変わったことを示している。

3.2 赤外吸収スペクトルおよび質量分析

図2にはプラズマ処理を行っていない CuPc 粒子およびアルゴン、窒素、酸素雰囲気中でプラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルを示す。各種気体のプラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルは、未処理の CuPc 粒子と比較して吸収ピークは全体に幅広くなり、 1380 cm^{-1} 付近に新しい吸収が現われ、これは NO_2 対称伸縮振動と思われる。酸素プラズマ処理された CuPc 粒子では、 3400 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動、 1700 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収が顕著に現われている。

これらの3種の新しい吸収ピークは図3に示したアセトン、メタノール、水、ベンゼンの各蒸気のプラズマ処理された CuPc 粒子にもみられた。ベンゼン蒸気は、プラズマ中において開環して重合することが知られている²¹⁾²²⁾。ベンゼン蒸気のプラズマ重合膜の赤外吸収スペクトルには、図3-(e)に示すように $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ に芳香族 CH 伸縮振動、 2900 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動、 1600 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動、 1450 cm^{-1} および 740 cm^{-1} 付近に CH_2 はさみ振動および CH_2 横ゆれ振動、 690 cm^{-1} にベンゼン環の CH 面外振動による吸収がそれぞれ現われている。図3-(d)に示したベンゼン蒸気のプラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルには、他の雰囲気中でプラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルにみられる吸収ピークのほかに、図3-(e)にみられるベンゼンのプラズマ重合膜からの吸収ピークが重なって現われていた。

プラズマ処理時間が長くなっても酸素以外のプラズマ処理では全吸収域にわたって一様に吸収ピークが弱くなったが、吸収ピーク位置の変動は認められなかった。しかし酸素プラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルは処理時間により、図4に示すように変化した。酸素プラズマで200分間処理すると CuPc の骨格振動は非常に弱くなり、 610 cm^{-1} に NO_2 縦ゆれ振動、 920 cm^{-1} に NO 伸縮振動、 $960\sim 990\text{ cm}^{-1}$ に $\text{C}=\text{C}$ の CH 面外変角振動および 1700 cm^{-1} 付近に CO 伸縮振動が新たに現われ、360分間のプラズマ処理ではこの傾向がさらに顕著になっている。このことは CuPc 粒子が酸素プラズマ処理により分解していくことを示している。

図5には、CuPc 膜をアルゴン、酸素およびアセトン、メタノール、水、ベンゼンの各蒸気のプラズマ照射した場合の生成物の質量分析の結果を示す。

アルゴンプラズマ照射による質量スペクトルには、 $m/e=18$, 28, 40, 44 のピークが強く現われている。このうち $m/e=28$ のピーク強度は O_2^+ ($m/e=32$) のピーク強度の約4倍であり、残存空気中の N_2^+ と考えられ、各ピークはそれぞれ H_2O^+ , N_2^+ , Ar^+ , CO_2^+ と同定され、アルゴンプラズマ照射により CuPc が分解したことがわかる。酸素プラズマ照射によるスペクトルには同じ H_2O^+ , N_2^+ , CO_2^+ とともに O_2^+ のピークがみられ、とくに H_2O^+ , CO_2^+ のピークが非常に強く現われている。アセトン蒸気のプラズマ照射によっては、 $m/e=26$, 27, 28, 43 のピークが強

Fig. 2 Infrared spectra of the copper phthalocyanine powder irradiated with various gas plasmas for 1.5 min

(a) : Original, (b) : Ar plasma, (c) : N_2 plasma, (d) : O_2 plasma

Fig. 3 Infrared spectra of the copper phthalocyanine powder irradiated with various vapor plasmas for 1.5 min

(a) : Acetone plasma, (b) : Methanol plasma, (c) : Water plasma, (d) : Benzene plasma, and the spectrum of plasma-polymerized benzene (e)

Fig. 4 Infrared spectra of the copper phthalocyanine powder irradiated with O_2 plasma

(a) : 1.5 min, (b) : 200 min, (c) : 360 min

Fig 5 Mass spectra of the products from copper phthalocyanine films irradiated with various gas plasmas for 10 min

(a) : Ar plasma, (b) : O_2 plasma, (c) : Acetone plasma, (d) : Methanol plasma, (e) : Water plasma, (f) : Benzene plasma

く現われている。このうち $m/e=28$ のピークは O_2^+ のピーク強度が非常に弱いことから残存空気中の N_2^+ によるよりはむしろ CO^+ と考えられ、各ピークは $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, CO^+ , CH_3CO^+ と同定され、アセトン分子がプラズマ中で分解していることを示している。メタノールおよび水蒸気のプラズマ照射では、 H_2O^+ , CO_2^+ のピークが強く現われている。ベンゼン蒸気のプラズマ照射によるスペクトルには $m/e=39, 44, 50, 51, 52, 63, 77, 78, 79$ に強いピークが現われ、それぞれ $C_3H_3^+$, CO_2^+ , $C_4H_2^+$, $C_4H_3^+$, $C_4H_4^+$, $C_5H_3^+$, $C_6H_3^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_6^+$, $C_6H_7^+$ と同定され¹¹⁾、ベンゼン分子がプラズマ中で分解して各種のイオンを形成していることを示している。

3.3 プラズマ照射された CuPc 膜の形態

図 6 には、 2×10^{-4} mmHg の真空中で塩化ナトリウム上に蒸着した CuPc 膜 (a) を 1 分 30 秒間アルゴン (b), 酸素 (c), ベンゼン蒸気 (d) のプラズマで照射した場合のそれぞれの膜の状

Fig. 6 Electron micrographs of the copper phthalocyanine films irradiated with various gas plasmas for 1.5 min

(a) : Original, (b) : Ar plasma, (c) : O_2 plasma, (d) : Benzene plasma

The films were evaporated on rock salts in a vacuum of 2×10^{-4} mmHg.

態を示す。

プラズマ未照射の CuPc 膜では直径約 $0.02 \mu m$ の均一な粒子が一様に表面をおおい、緊密な膜を形成している。水、メタノール、アセトンの各蒸気のプラズマ照射された膜では未照射の膜とほとんど変わらず、わずかに表面が粗くなっていた。アルゴンプラズマ照射された CuPc 膜 (b) は、凝集して粒状化し表面が非常に粗い不均一な膜になった。酸素プラズマ照射によっても同様の形態がみられた。また、酸素プラズマ照射によって CuPc 膜は完全に個々の粒子形は消え、全面に小孔のあいた形態に変わっている。このことは CuPc が酸素プラズマ照射により分解したことを示している。一方、重合性をもつベンゼン蒸気のプラズマ照射したとき、しわのよった薄膜が表面全体をおおい、CuPc 粒子ははっきりとは認められない。このことはベンゼン蒸気がプラズマ照射により重合し、表面に薄膜を形成したことを示している。

3.4 プラズマ照射された CuPc 粒子の分散度および分散安定性

表 2 には、各種プラズマ照射された CuPc 粒子の水-ベンゼン 2 相への分散比を示す。プラズマ照射された CuPc 粒子は最初に接する液体の影響を大きくうけるので、ガラス板上に付着した粒子は水中に入れたのちベンゼンを加えて剥離するか、逆にベンゼン中に入れたのち水を加えて剥離する方法で行なった。表中の数

Table 2 The distribution ratios between water and benzene phase (W_W/W_B) of the copper phthalocyanine powder irradiated with various gas plasmas

(a) : Benzene was added after the powder was dispersed in water.

(b) : Water was added after the powder was dispersed in benzene.

	Original	Ar	N_2	O_2	C_6H_6	$(CH_3)_2CO$	CH_3OH	H_2O
(a)	0	2.8	4.0	13.0	0.1	5.0	6.0	7.3
(b)	0	0.1	0.1	6.0	0.1	0.1	0.1	0.1

Fig. 7 The dispersion stability of the copper phthalocyanine powder irradiated with various gas plasma

● : Ar plasma, ● : N₂ plasma, ○ : Water plasma, ● : O₂ plasma

値は、ベンゼン相中の銅の重量 (W_B) に対する水相中の銅の重量 (W_w) の比 (W_w/W_B) を示している。

プラズマ未照射の CuPc 粒子は浸漬する液の順序によらずつねにベンゼン中に分散した。またベンゼン蒸気のプラズマ照射された粒子も同様に水、ベンゼンに接する順序によらず粒子はベンゼン中のみ分散した。アルゴン、窒素、水蒸気、メタノール蒸気、アセトン蒸気のプラズマを照射された CuPc 粒子では最初に接する液体中に多く分散した。一方、酸素プラズマ照射された粒子ではベンゼン相にあまり分散せず、水相に多く分散した。このことは CuPc 粒子が酸素プラズマ照射によって分解を含めた表面変性をもっとも強くうけたことを示している。

CuPc は本来疎水性の化合物であり、水には分散しない。ところがベンゼン蒸気以外の気体のプラズマを照射されると水に分散することが表 2 から明らかとなった。図 7 には各種プラズマ照射された CuPc 粒子の水中における分散安定性を示す。酸素および水蒸気のプラズマ照射された CuPc を水に分散させた場合、懸濁度は時間が経過しても変わらず、粒子が安定に分散していることを示している。アセトン、メタノール各蒸気のプラズマ照射された粒子についても同様な安定な分散傾向がみられた。とくに酸素プラズマ照射された粒子では約 1 年経過後も安定に分散していた。一方、アルゴン、窒素プラズマ照射された CuPc 粒子は、水に分散して数時間経過後懸濁粒子が沈降し始め、24 時間静置後にはほとんどの粒子は沈殿した。

4 考 察

固体上の液体の接触角と表面エネルギーの関係は、Owens¹³⁾ によると固体 (S) の表面エネルギーは分散力 (γ_s^d) と双極子間力 (γ_s^p) の項に分けて、固体上の液体の接触角 (θ) と液体の表面張力 (γ_L) から次式により求められる。

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_L} (\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_s^p}) \quad (1)$$

ここで、 γ_L^d , γ_s^p は液体の表面エネルギーの分散力成分と双極子成分である。(1)式に表 1 に示した各滴下液の接触角の値を用いて得たプラズマ照射された CuPc 膜とカーボン膜の表面エネルギー

Table 3 Components of the surface energy for copper phthalocyanine and carbon films which were irradiated with various gas plasmas for 1.5 min ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)

Films	Copper phthalocyanine			Carbon		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
Original	42.9	0	42.9	38.8	4.5	43.3
C ₆ H ₆	38.0	5.1	43.0	38.1	5.0	43.1
(CH ₃) ₂ CO	36.2	9.7	45.9	36.9	8.8	45.7
CH ₃ OH	23.5	26.0	49.5	34.9	13.6	48.5
H ₂ O	<23.8	>48.5	72.3	<30.1	>43.1	73.2

ギーの値を表 3 に示した。

滴下液に用いた各液体の表面エネルギー値は、Andrews¹⁴⁾ の値を用いた。CuPc 膜とカーボン膜はほぼ等しい表面エネルギーをもつが、CuPc 膜は分散力成分のみであるのに対し、カーボン膜は双極子間力成分もわずかに含んでいる。Morcos¹⁵⁾ は、グラファイトの (0001) 劈開面は分子の末端効果がなく、分散力のみが作用するとして水の接触角 84.6° より $\gamma_s^d = 110.6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ を与えたが、Schrader¹⁶⁾ は、 $9 \times 10^{-10} \text{ mmHg}$ の高真空中でのグラファイト劈開面の接触角は 35.4° であり、空気中や低真空中における 50° から 80° の大きい接触角は、疎水性有機物による表面汚染とみている。

カーボン蒸着膜は無定形構造でその表面はほぼ平滑とみられており、CuPc 分子はグラファイトに似た多環構造をもち、蒸着膜は図 6 のように無配向の微細粒子から形成されており、むしろ CuPc 膜の方がグラファイトに近い表面エネルギーを与えているようである。また表面をイオン衝撃すると接触角が 0° になるのは、化学吸着した水素または炭化水素が除去されるためか、清浄な (0001) 面の六角形構造の炭素配列の乱れか、あるいは高エネルギー表面が現われたためと推察している¹⁶⁾。CuPc、カーボン膜とも、アルゴン、酸素および窒素のプラズマ照射により各液体による接触角はすべて 0° に変わり、またプラズマ照射した CuPc 膜からは、 H_2O^+ , CO_2^+ の生成が認められ、とくに酸素プラズマでは CO_2^+ の生成量が多く、CuPc の酸化分解が進んでいることがわかる。

Yasuda¹⁷⁾ は、プラズマ処理した高分子表面の光電子分光分析から、アルゴン処理では表面に酸素官能基が導入され、窒素処理では窒素と酸素の官能基が導入されることを見だしている。したがって、プラズマ照射された CuPc、カーボン膜は表面に酸素官能基を導入するとともに一部は酸化して気化し、図 6 のように膜表面は粗くなるものと思われる。このように表面に高い活性が付加された結果、この表面と接触する液体はすべて強い吸着をうけ拡がるものと思われる。

図 4 に示した 360 分酸素プラズマ照射後の赤外吸収スペクトルには CuPc の骨格振動は消失し、新たに NO_2 縦ゆれ振動、NO 伸縮振動、C=C 結合の CH 面外変角振動および C=O 伸縮振動が現われた。したがって CuPc は 360 分間の酸素プラズマ照射に

14) E. H. Andrews, A. J. Kinloch, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 332, 385 (1973).

15) I. Morcos, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 469 (1970).

16) M. E. Schrader, *J. Phys. Chem.*, 79, 2508 (1975).

17) H. Yasuda, H. C. Marsh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Chem. Ed.*, 15, 991 (1977).

13) D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741 (1969).

より膜はまだわずかに青色を呈しているが、ほとんど分解したものとと思われる。ベンゼン蒸気のプラズマ照射により、CuPc 膜とカーボン膜の分散力および双極子間力成分はそれぞれ一致した。これは、ベンゼン蒸気はプラズマ照射により水素引き抜きによる遊離ラジカルの形成と、その再結合により重合膜を形成しやすく¹⁸⁾、図6に見たように重合膜が表面をおおって重合膜自体の表面エネルギーを示したものとと思われる。

表面エネルギー値はカーボン膜の値に近く、双極子間力成分はプラズマ照射により生じたラジカルの寄与によるものと思われる。アセトン蒸気のプラズマ処理では、CuPc とカーボン膜上の各表面エネルギー成分はほぼ一致した。アセトンプラズマ中に CO^+ が多量に検出されることから、アセトン分子の分解によるカルボニル基が膜表面に導入されて分極エネルギーが増加したものと思われる。メタノール蒸気のプラズマ照射では、 H_2O^+ が多量に形成されることより、蒸着膜にヒドロキシル基が付加して双極子間力エネルギーが増大したもので、CuPc 膜の方がカーボン膜より双極子間力成分が大きいのは、結合したヒドロキシル基の量が CuPc の方が多く、反応しやすいことを示している。

水蒸気のプラズマ照射された CuPc、カーボン膜では、ジョードメタン以外の液体との接触角は 0° となった。CuPc 膜の水、グリセリン、ホルムアミドそれぞれとジョードメタンの接触角から計算した γ_s^d は、23.78, 25.09, 26.70 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、 γ_s^p は、48.53, 40.35, 32.10 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であった。接触角 0° とは、固体が液体より表面エネルギーが大きいことで、これらの液体で 0° になったことから、この表面の実際のエネルギー成分は表3のような測定値と大小関係にあり、カーボン膜についても同様である。この値は水の表面エネルギーと近く、とくに CuPc 膜の方が近いことはメタノール蒸気のプラズマ照射の場合と同様に、ヒドロキシル基を導入しやすいことを示している。

CuPc は本来疎水性化合物であり水に分散しない。ところがプラズマ処理された CuPc 粒子は、表2の分散度および図7に示した水中での分散安定性から明らかなようにベンゼンおよび水に分散する。表2のベンゼン-水二相への分散度からプラズマ処理された CuPc 粒子は最初に接する液体との間に親和力が生ずることがわかる。このことはプラズマ処理により励起され、活性状態にある CuPc 分子が最初に接する液体分子をひきつけて安定化するためと考えられる。とくにガラス板上に付着した CuPc 粒子を水中に入れたのち、ベンゼンを加えて剥離した場合、水蒸気、メタノール蒸気、アセトン蒸気、ベンゼン蒸気のプラズマ照射の順で CuPc 粒子は水相に多く分散した。これは表3に示したこれら蒸気のプラズマ照射された CuPc の表面エネルギー中の双極子間力の大きさの順と一致している。

ベンゼン蒸気のプラズマ照射された粒子では、前に述べたように、ベンゼンのプラズマ重合により粒子表面に疎水性膜を形成し、全表面エネルギーへの双極子間力の寄与が小さいため水に分散しにくいものと思われる。また酸素プラズマ照射によっては、CuPc 粒子はもっとも強く表面改質されたため水分子を容易にひきつけ、水相への分散度が増大し水中での分散安定性が向上したものとと思われる。

以上、CuPc 膜はカーボン膜と同じようにアルゴンおよび酸素プラズマにより、表面に酸素官能基を導入するとともに一部酸化分解し、窒素プラズマでは酸素と窒素の官能基を導入し、これらの官能基により表面活性は増大し、表面に接触する液体を吸着する結果、どの液体ともよく濡れるようになる。一方、アセトン、メタノールおよび水のプラズマ分解によるカルボニル基やヒドロキシル基の表面への導入が、表面エネルギーに双極子間力成分を付加し、親水性を向上させ疎水性粒子から安定な親水性粒子への転換が可能になった。

5 結 論

各種気体（アルゴン、窒素、酸素）および蒸気（ベンゼン、アセトン、メタノール、水）のプラズマ処理された CuPc の構造および表面物性変化を赤外分光法、質量分析法および表面エネルギー分析により調べた。各雰囲気中のプラズマ処理された CuPc 粒子の赤外吸収スペクトルには、 1380 cm^{-1} に NO_2 対称伸縮振動の新しい吸収が現われた。アルゴン、窒素、酸素のプラズマ照射による CuPc およびカーボン膜上の水、グリセリン、ホルムアミド、ジョードメタンの接触角は 0° になった。ベンゼン、アセトン、メタノール蒸気のプラズマ照射による接触角の変化から CuPc およびカーボン膜の表面エネルギーを分散力と双極子間力に分離して求めた。各膜の表面エネルギーに示める双極子間力の寄与は、ベンゼン、アセトン、メタノール蒸気のプラズマ照射の順に大きくなった。

CuPc 膜への各種プラズマ照射による質量分析の結果、アルゴン、酸素、メタノール蒸気、水蒸気のプラズマ照射により H_2O^+ 、 CO_2^+ が、アセトン蒸気のプラズマ照射により CO^+ が、ベンゼン蒸気のプラズマ照射により C_6H_5^+ 、 C_6H_3^+ などベンゼンの分解による各種イオンの存在が認められた。したがってベンゼン蒸気のプラズマ処理によっては、ベンゼンのプラズマ重合物が CuPc の表面をおおうが、アルゴン、酸素、窒素のプラズマ処理により CuPc は分解とともに酸素あるいは窒素官能基が導入され、アセトン、メタノール、水の各蒸気のプラズマ処理により、雰囲気分子のプラズマ分解によるヒドロキシル基、カルボニル基などの極性基が導入され、表面エネルギーに双極子間力成分を付加し、親水性を向上させるものと思われる。

(1981年4月、日本化学会第43春季年会(一部)発表)

18) H. Yasuda, M. O. Bumgarner, J. J. Hillman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 531(1975).

The Structure of Copper Phthalocyanine Irradiated with Various Gas Plasmas

Yasukiyo UEDA*, Ayako HAMANO, Koji HISAMOTO and Michio ASHIDA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kobe University; Rokkodai-cho, Nada-ku,
Kobe-shi 657 Japan*

Copper phthalocyanine (CuPc) was sublimed in plasma of various gases (argon, nitrogen oxygen) and vapors (benzene, acetone, methanol and water), and the structures of the CuPc film were studied by means of infrared spectroscopy, mass spectroscopy and surface energy analysis. Infrared spectra of CuPc sublimed in various gas plasmas showed a weak absorption band at 1380 cm^{-1} which was assigned to the NO_2 group. The strong peaks of H_2O^+ and CO_2^+ appeared in mass spectrum when the CuPc film was irradiated with argon, oxygen, methanol and water plasmas. A strong peak of CO^+ was observed in mass spectrum of the product obtained from CuPc irradiated with acetone plasma. C_3H_3^+ , C_6H_5^+ and many other fragments were observed with benzene plasma. The electron micrograph of the CuPc film irradiated with benzene plasma showed that it was covered with a thin film of plasma-polymerized benzene. The contact angles of water, glycerol, formamide and diiodomethane were 0° when the CuPc films were irradiated with argon, nitrogen and oxygen plasma. The dipole force component in the surface energy of the CuPc films was increased by irradiation with vapor plasma in order of benzene, acetone, methanol and water. This finding suggested that the CuPc film adsorbed the hydroxyl and carbonyl groups produced by the plasma irradiation.