アゾベンゼン修飾カチオン性界面活性剤を用いた 銅フタロシアニン薄膜の作製

伊藤 芳孝*・榎原 慎久*・佐治 哲夫*

要 旨

還元により分散能が失われるアゾベンゼン修飾カチオン性界面活性剤 (AZTAB) を用いて β 型銅フタロシアニン (CuPc) の薄膜化に成功している。

AZTAB の HCl, CuPc 分散液に卑金属を浸せきすることにより, また, ITO 基板ではアルミニウムと接触させ分散液中に同時に浸せきすることにより CuPc 薄膜が得られた。得られた薄膜は使用した CuPc 微粒子より構成されており, 膜厚は均一であった。また, 製膜量が最大となる AZTAB 濃度が存在し, その値は分散させた CuPc 量に依存していた。さらに薄膜の生成条件および CuPc 粒子への AZTAB の吸着等温線より薄膜の生成機構を推定している。

1. 緒 言

以前, 著者らは, 酸化還元能を有するフェロセンを導入した界面活性剤 (FPEG) の水溶液に有機顔料を分散させ, 電気化学的に界面活性剤を酸化すると, 有機顔料が分散能を失い, 電極表面上に薄膜が形成されることを見いだした (ミセル電解法)¹⁻³⁾。その後, アゾベンゼンを導入した非イオン性界面活性剤 (AZPEG) が還元されると界面活性能が失われることを利用して, 有機顔料の薄膜化を行った⁴⁾。この界面活性剤を用いると, FPEG では電解電位 (+0.5 V vs SCE) の関係で製膜できなかったアルミや銅などの卑金属の基板上に無電解で薄膜を作成できることが明らかになった。さらに, ITO や貴金属ではアルミニウムと接触させ浸せきすることにより, 薄膜を作製できることを報告している (接触法)⁵⁾。これはアルミニウムの静止電位が AZPEG の還元ピーク電位よりも卑であることを利用している。

しかし, AZPEG はポリオキシエチレン鎖があるため分子量が一定でなく, その精製がやや困難であるなど薄膜作製に応用する上で問題点がある。一方, フェロセン修飾カチオン性界面活性剤を用いた製膜が試みられたが, 可溶化系における製膜が可能であったのに対し, 分散系では製膜に成功していない³⁾。そこで本研究では, 分子量が一定であり合成が容易なアゾベンゼンを導入したカチオン性界面活性剤 (AZTAB, 図-1) を用いて, β 型銅フ

タロシアニン (CuPc) の薄膜作成を試みた。

2. 実 験

2.1 試薬, 分散溶液の調製

本研究で用いた β 型銅フタロシアニン (CuPc) は大日精化工業から供与され, そのまま用いた。薄膜作成に使用した AZTAB は文献に従い合成した^{6,7)}。

薄膜作成に用いた分散液は, 種々の濃度の AZTAB の 0.1 M HCl 水溶液に CuPc を加え, 15 分間超音波処理 (ULTRASONIC DISRUPTOR: UR-200 P, トミー精工) し, マグネティックスターラーを用いて 1 日間攪拌し調製した。

2.2 AZTAB の物性

サイクリックボルタメトリー (CV) は, 作用電極に酸化スズインジウム (ITO) 基板 (0.25 cm²), 対極に Pt 板, 参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を用い, ポテンシオスタット (CV-50 W, BAS) により窒素雰囲気下で測定した。

還元前後の AZTAB の可視紫外吸収スペクトルは, 0.4 mM AZTAB の 0.1 M HCl 水溶液, およびこの水溶液に 0.5 M 相当の Ni 粉末 ($\phi=1 \mu\text{m}$) を加え 90 分攪拌して調製した水溶液について, 光路長 1 mm の石英セルを用いて紫外/可視分光光度計 (V-560, 日本分光) により測定した。

AZTAB の表面張力は表面張力計 (CBVP-A 3: 協和界面化学) を用いて測定した。また, 2.1 で調製した CuPc 分散液, およびこの分散液に Ni 粉末を加えて還元後, さらに 1 日放置後の分散液の吸収スペクトルを測定することによって, 還元前後の AZTAB の分散能を調べた。

AZTAB の吸着等温線は以下の方法で求めた。2.1 で調製した分散液を 20000 rpm, 60 分遠心分離 (遠心分離器: H-200 NR, コクサン) し, その上澄み液の吸収スペクトルより粒子に吸着していないフリーな AZTAB 濃度 (平衡濃度: C_{eq}) を求め, 加え

Fig. 1 Molecular structure of AZTAB.

平成 13.7.27 受理

* 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)

た AZTAB と C_{eq} から AZTAB の吸着量 (Γ) を求めた。AZTAB 濃度の決定には 348 nm (ピーク波長) におけるモル吸光係数 $\epsilon_{348} = 2.55 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いた。

2.3 製膜と製膜量の決定

製膜に用いた金属基板は PIKAL で磨いた後、アセトン中で 5 分間超音波処理した。ITO はアセトン中で 5 分間超音波処理した。

2.1 で調製された分散液中に ITO 基板 (面積: 1.5 cm^2) とアルミニウムを接触させ、両者を浸せきして薄膜を作成した。

薄膜の生成量は、薄膜を 5 mM Brij 35 (和光純薬工業) 水溶液 10 ml 中に超音波処理によって分散させ、714 nm における吸光係数 $\epsilon_{714} = 1.97 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いて決定した。

3. 結果と考察

3.1 界面活性剤の物性

AZTAB の CV は作用電極にグラッシーカーボン電極を用いると -0.15 V (vs SCE)⁷⁾ に不可逆な還元ピークを示すが、ITO を用いると -0.35 V 付近に不可逆な還元ピークを示した (図-2)。これは ITO 基板電極を用いることによる過電圧の増加が原因であると考えられる。ITO/アルミニウムにおける接触法でのアルミニウムの静止電位が -0.7 V (vs SCE)⁵⁾であることを考慮すると、アルミニウム基板が酸化され分散液中に金属イオンとして溶出すると同時に AZTAB の還元が ITO 基板上で起こることが予想される。また、アルミニウムの静止電位が AZTAB の還元電位よりも十分に卑な電位であることから、その反応速度は十分に速いと考えられる。

AZTAB の還元前後の吸収スペクトルを測定した結果、AZTAB のアゾベンゼン部位による 348 nm のピーク^{6,8)}が還元後では存在せず、代わりに約 280 nm に新たなピークが現れた (図-3)。アゾベンゼン部位による 348 nm のピークが消滅したことから、AZTAB のアゾベンゼン部位が還元されることがわかる。また、実際にニッケル基板を浸せきし吸収スペクトルを測定した結果、24 時間後において 348 nm のピークの減少が見られたことから、金属基板の浸せきにおいても AZTAB の還元が進行するこ

Fig. 2 Cyclic voltammogram of 1 mM AZTAB in HCl aq solution. Scan rate: 10 mV/s ; working electrode: ITO plate (0.25 cm^2).

Fig. 3 Absorption spectra of 0.4 mM AZTAB HCl aq solution.

とが確認された。

AZTAB の HCl 水溶液の還元前後の表面張力を図-4 に示す。還元前では界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) を示す屈曲点が 0.42 mM に見られる。この値はすでに報告されている AZTAB 水溶液の cmc の値 2.4 mM ⁶⁾ と比べかなり小さい。これは HCl の存在による塩効果によって AZTAB 間の反発が減少し、ミセル化が促進されたためであると考えられる⁹⁾。しかし、還元後では cmc を示す屈曲点が見られず、 1 mM 以下においては表面張力が還元前より大きい。これは還元により生成したヒドラゾベンゼンが酸性下でプロトンが触媒となって N-N 結合が切れ、アニリン誘導体が生成したことに起因すると考えられる¹⁰⁾。つぎに、還元前後の AZTAB の吸収スペクトルを測定した結果、還元後では CuPc の吸収を示すピークが消滅したことから、還元前に分散していた CuPc が還元後は分散状態を維持することができなくなることがわかる。以上より、AZTAB は、還元により界面活性能が減少し、分散能が失われることがわかる。

AZTAB の吸着等温線を図-5 に示す。この図より、吸着量 (Γ) は C_{eq} が AZTAB の cmc である 0.42 mM 付近まで増加し、

Fig. 4 Surface tension of AZTAB in HCl aq solutions at 25°C .

Fig. 5 Adsorption isotherm of AZTAB on CuPc particles (10 mM) at 25°C.

その後は緩やかに増加していることがわかる。これは AZTAB 濃度が cmc 以下になると CuPc からの脱着が進行することを示している。一般に、AZTAB 分子が分散粒子に単分子吸着し、分子間の相互作用が無いとき、Langmuir 吸着等温式に従う¹¹⁾。

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} K C_{eq} / (1 + K C_{eq})$$

ここで Γ_{∞} および K はそれぞれ飽和吸着量および平衡定数である。

この式を変形した Langmuir プロットから Γ_{∞} および K を求めた結果、それぞれ $6.99 \mu\text{mol m}^{-2}$, $1.41 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ となった。この Γ_{∞} の値は以前に測定された類似する界面活性剤の値より若干大きい¹²⁾。これは界面活性剤の化学構造および被吸着物質の差から生じたものと考えられる。

3.2 有機顔料薄膜

7 mM AZTAB の HCl, 40 mM CuPc 分散液にニッケル基板を 20 分間浸せきしたところ、基板の上に青色の薄膜が生成した。同様の方法で銅、アルミニウム、亜鉛、黄銅、洋白の基板の上に青色の薄膜が生成した。しかし、アルミニウム、亜鉛の場合には酸化還元電位がより卑であるために水素発生が同時に起こり、均一な薄膜が得られなかった。一方、酸化還元電位がより貴な ITO や白金などでは浸せきしただけで薄膜は生成しなかった。しかし、ITO 基板とアルミニウムを接触させ、同時に浸せきしたところ基板上に透明な青色の薄膜が生成した。これらの事実から AZPEG と同様に AZTAB は、その還元電位が卑金属の酸化還元電位より貴であるため、卑金属により還元され、薄膜が生成したと考えられる。また、CuPc の代わりにフタロシアニングリーン（東京化成工業）やジアントラキノニルレッド（日本チバガイギー）の分散液を用いて製膜を行った結果、いずれの有機顔料においても良好な薄膜が得られた。このことから、AZTAB を用いた製膜においても AZTAB 溶液に分散しうる広範囲の有機顔料を薄膜化できることがわかった。

図-6 に ITO 上に生成した CuPc 薄膜の SEM 写真を示す。得られた薄膜は微粒子から構成されており、微粒子のサイズと形状は使用した CuPc 微粒子と一致していた。得られた薄膜の吸収スペクトルは、使用した CuPc 微粒子の吸収スペクトルと一致して

Fig. 6 SEM photographs of a CuPc film prepared by contact plating using a HCl aq solution containing AZTAB (7 mM) and CuPc (40 mM) for 40 min. (a) Surface, (b) cross section.

おり、AZPEG を用いた場合と同様に粒子の結晶構造を変化させずに製膜が可能であることがわかる¹³⁾。また、薄膜の膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ で均一であることがわかる。

AZTAB 濃度に対する CuPc 薄膜の製膜量を図-7 に示す。この図よりいずれの CuPc 濃度においても製膜量が最大となる AZTAB 濃度（最適濃度： C_{op} ）が存在することがわかる。最適濃度 C_{op} における吸着等温式から求めた平衡濃度 C_{eq} と CuPc 粒子に吸着している AZTAB（濃度に換算した値： C_{ad} ）および

Fig. 7 Amount of CuPc thin films vs AZTAB concentration. Plating time : 20 min.

Table 1 Free AZTAB concentration (C_{eq}), amount of AZTAB adsorbed (C_{ad}), and amount of AZTAB saturated (C_{∞}) at optimum AZTAB concentration in CuPc film formation (C_{op}).

CuPc (mM)	C_{op} (mM)	C_{eq} (mM)	C_{ad} (mM)	C_{∞} (mM)
10	5	3.3	1.7	1.8
20	5	1.6	3.4	3.6
30	6	1.0	5.0	5.3
40	7	0.6	6.4	7.1

AZTAB が CuPc 粒子に飽和吸着したときの AZTAB (濃度に換算した値: C_{∞}) を表-1 に示す。この表より、最適濃度はいずれの CuPc 濃度においても 5 mM 以上であり、この濃度以上では AZTAB が CuPc 微粒子表面にほぼ飽和吸着し、フリーな AZTAB がかなり存在している。

分散液中では、以下の平衡関係が成り立っている。

吸着している AZTAB とフリーな AZTAB の濃度には 3.1 節で示した Langmuir の平衡関係が成り立っているため、フリーな AZTAB が金属基板によって還元され、濃度が cmc 以下になると、吸着平衡を保つために分散粒子から AZTAB が脱着し、分散できなくなった顔料粒子が基板上に凝集沈着し、薄膜が形成される。

通常、AZTAB が CuPc に十分に吸着していない条件では、CuPc が一部しか分散しないため、製膜量が減少する。フリーな AZTAB が分散液中に過剰に存在している条件では、基板近傍の AZTAB 濃度が cmc 以下に達しにくくなることから顔料に吸着している AZTAB の脱着が阻害され、製膜量が減少する。これより AZTAB の最適濃度は AZTAB の CuPc への吸着が飽和に近く、かつフリーな AZTAB が少ない濃度であると考えられる。さらにこの AZTAB 濃度は、CuPc を十分に分散させるのに必要な粒子間の静電反発力⁹⁾を得るために必要な濃度であると考えられる。

図-8 に製膜時間に対する CuPc 薄膜の生成量を示す。全ての CuPc 濃度において時間とともに製膜量が増加しており、60 分を経過しても製膜量は収束せず増加していることがわかる。これ

Fig. 8 Amount of CuPc thin films vs plating time at optimum AZTAB concentration.

は、基板が CuPc の微粒子で被覆された後も、フリーな AZTAB が薄膜中の微粒子の間隙から基板に到達することにより AZTAB の還元が進行するためと考えられる。

4. 結 論

AZTAB を用いて卑金属基板の浸せきのみで、また、ITO や貴金属基板ではアルミニウムとの接触法により CuPc の薄膜を作成できた。得られた薄膜は、使用した CuPc の微粒子より構成され、均一な膜厚を有していた。AZTAB の物性の測定結果、および CuPc 薄膜の製膜量と吸着挙動の関係より、AZTAB を用いた CuPc 薄膜の生成は以下のように進行すると考えられる。

1. 有機顔料が AZTAB によって分散する。
2. 顔料に吸着していないフリーな AZTAB が金属基板によって還元されて、基板付近のフリーな AZTAB 濃度が cmc 以下になると、吸着平衡により分散粒子から AZTAB が脱着する。
3. 分散できなくなった顔料粒子が基板上に凝集沈着し、薄膜が形成される。
4. 基板が顔料で被覆されても、フリーな AZTAB は薄膜の間隙から基板に到達するため、薄膜は成長し続ける。

文 献

- 1) K. Hoshino and T. Saji: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5881(1987).
- 2) T. Saji: *Chem. Lett.*, 693(1988).
- 3) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, and M. Goto: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 450(1991).
- 4) T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, S. Liu, and K. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6053(1994).
- 5) T. Saji, Y. Igusa, K. Kobayashi, and S. Liu: *Chem. Lett.*, 401(1995).
- 6) T. Hayashita, T. Kurosawa, T. Miyata, K. Tanaka, and M. Igawa: *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1611(1994).
- 7) N. K. Shrestha, I. Miwa, and T. Saji: *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 106(2001).
- 8) H. Sakai, A. Matsumura, S. Yokoyama, T. Saji, and M. Abe: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10737(1999).
- 9) 吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好: “新版 界面活性剤ハンドブック”, pp.118, 249, 工学図書(1987).
- 10) F. G. Thomas and K. G. Boto: “The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups Part 1”, pp.454-455, S. Patai, Ed., Wiley, London(1975).
- 11) 北原文雄: “界面・コロイド化学の基礎”, pp.74-75, 講談社(1997).
- 12) L. Yang, N. Takisawa, T. Hayashita, and K. Shirahama: *J. Phys. Chem.*, **99**, 8799(1995).
- 13) 佐治哲夫: 日本油化学会誌, **49**, 1203(2000).

Preparation of Copper Phthalocyanine Thin Film Using a Cationic Surfactant with Azobenzene Moiety

Yoshitaka ITO*, Norihisa KASHIHARA * and Tetsuo SAJI*

**Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)*

Abstract

β -Type copper phthalocyanine (CuPc) thin films were prepared using a redox-active cationic surfactant with azobenzene moiety (AZTAB). An aqueous dispersion containing HCl, AZTAB, and CuPc was used for the film formation. A blue thin film was formed on an immersed base metal plate or on an immersed indium tin oxide (ITO) plate which was short-circuited with aluminium. The formed thin film had uniform thickness and was made of the particles. The amount of the film depended on concentration of AZTAB, and there was an optimum concentration at which the amount of the film was maximum.

Key-words : Azobenzene, Cationic surfactant, Thin film, Electroless plating, Copper phthalocyanine