



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 導電性高分子の電気化学的合成と固体電解コンデンサへの応用に関する研究  |
| Author(s)    | 佐藤, 正春  |
| Citation     | 大阪大学, 1995, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.11501/3100669">https://doi.org/10.11501/3100669</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

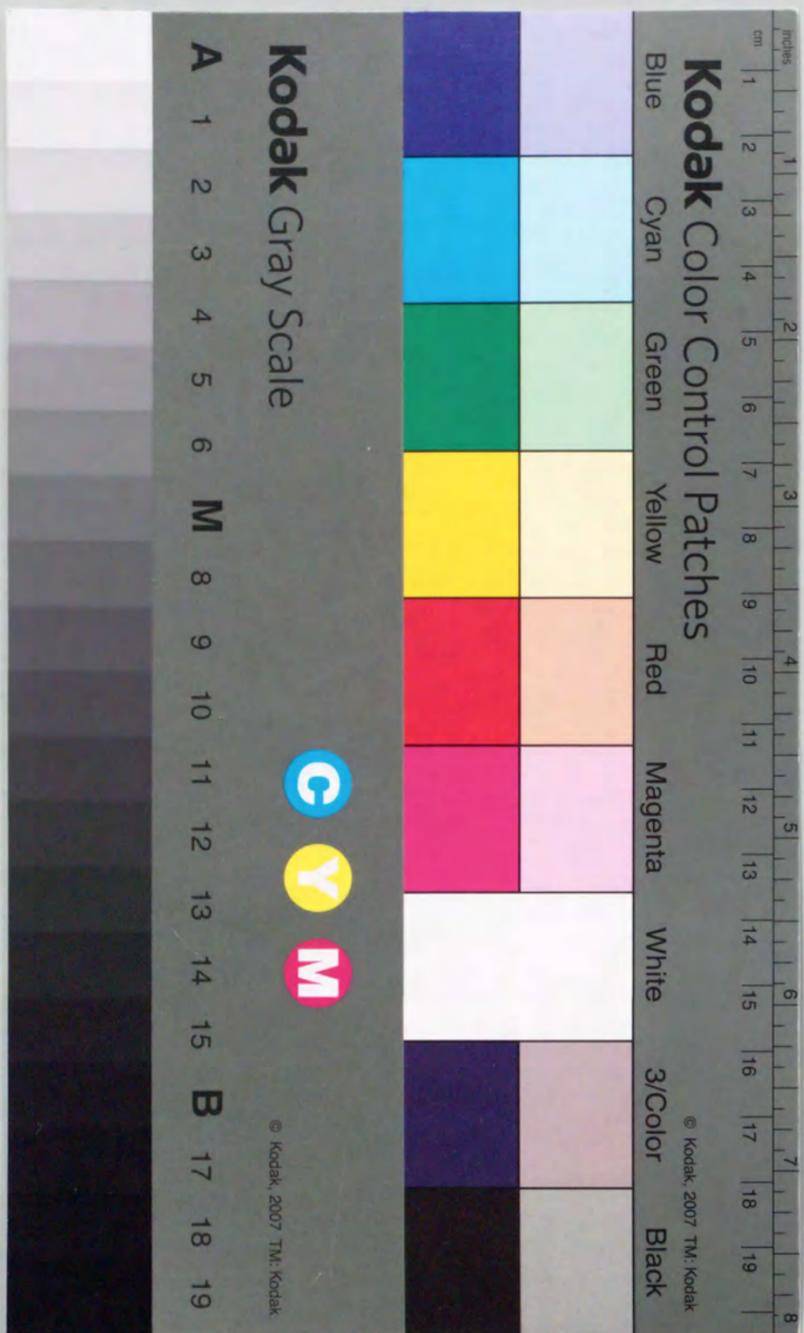
*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

導電性高分子の電気化学的合成と  
固体電解コンデンサへの応用に関する研究

1994 年  
佐藤正春



①

導電性高分子の電気化学的合成と  
固体電解コンデンサへの応用に関する研究

1994 年  
佐藤正春

# 目次

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 内容梗概                            | (6)~(8) |
| 第1章 序論                          | 1       |
| § 1.1 緒言                        | 1       |
| § 1.2 芳香族系導電性高分子の一般的考察          | 2       |
| 1.2.1 導電性高分子の合成方法               | 2       |
| 1.2.2 導電性高分子の電子構造               | 6       |
| 1.2.3 導電性高分子の導電機構               | 7       |
| 1.2.4 導電性高分子の応用                 | 8       |
| § 1.3 結言                        | 9       |
| 参考文献                            | 10      |
| 第2章 電解重合法による芳香族系導電性高分子の合成       | 12      |
| § 2.1 緒言                        | 12      |
| § 2.2 実験方法                      | 13      |
| 2.2.1 重合操作                      | 13      |
| 2.2.2 導電率、力学的性質の測定              | 13      |
| 2.2.3 ドーパント濃度の測定とキャラクタリゼーション    | 14      |
| § 2.3 結果と考察                     | 14      |
| 2.3.1 水溶液系でのポリピロールの電解重合         | 14      |
| 2.3.2 ポリチオフェンの電解重合、反応因子とフィルムの性質 | 21      |
| 2.3.3 ポリパラフェニレンの電解重合            | 24      |
| 2.3.4 その他の芳香族系導電性高分子の電解重合       | 27      |
| (a) ポリナフチレン                     | 28      |
| (b) ポリアントラセン                    | 28      |
| (c) ポリピリダジン                     | 30      |
| § 2.4 結言                        | 33      |
| 参考文献                            | 34      |
| 第3章 電解重合法の反応機構                  | 36      |
| § 3.1 緒言                        | 36      |

|       |                           |    |
|-------|---------------------------|----|
| § 3.2 | 電解重合の2つのカップリングメカニズム       | 36 |
| § 3.3 | 実験方法                      | 37 |
| 3.3.1 | 重合操作                      | 37 |
| 3.3.2 | ドーパント濃度、導電率の測定            | 38 |
| 3.3.3 | 反応溶液の分析                   | 38 |
| § 3.4 | 結果と考察                     | 38 |
| 3.4.1 | 電解重合の物質収支と電流効率            | 38 |
| 3.4.2 | ラジカルカチオンの発生に及ぼす電解質効果      | 39 |
| 3.4.3 | フィルム形成に及ぼす溶媒の影響           | 43 |
| 3.4.4 | 導電性に及ぼす溶媒と電解質アニオンの塩基性効果   | 47 |
| 3.4.5 | 反応による電解液の組成変化             | 49 |
| 3.4.6 | 電解重合の反応メカニズム              | 51 |
| § 3.5 | 結言                        | 52 |
|       | 参考文献                      | 53 |
| 第4章   | 芳香族系導電性高分子の高次構造と電気的・力学的性質 | 54 |
| § 4.1 | 緒言                        | 54 |
| § 4.2 | 実験方法                      | 54 |
| 4.2.1 | 試料の調整                     | 54 |
| 4.2.2 | フィルムの力学的性質、導電率、ドーパント濃度の測定 | 55 |
| 4.2.3 | ポリチオフェンフィルムの密度、X線回折図形の測定  | 56 |
| 4.2.4 | ポリオクチルチオフェンのキャラクタリゼーション   | 56 |
| § 4.3 | 結果と考察                     | 56 |
| 4.3.1 | 複素五員環系導電性高分子の力学的性質        | 56 |
| 4.3.2 | 延伸によるポリピロールの性質の変化         | 59 |
| 4.3.3 | 延伸したポリチオフェンの構造と性質         | 64 |
| (a)   | 延伸したポリチオフェンの構造と力学的性質      | 64 |
| (b)   | 延伸ポリチオフェンのドーピングと電気的性質     | 69 |
| 4.3.4 | ポリアルキルチオフェンの分子量と電気・力学的性質  | 73 |
| (a)   | 分子量と電気的性質                 | 73 |
| (b)   | 延伸に及ぼす分子量効果               | 78 |
| § 4.4 | 結言                        | 81 |
|       | 参考文献                      | 84 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 第5章   | 芳香族系導電性高分子の導電機構          | 86  |
| § 5.1 | 緒言                       | 86  |
| § 5.2 | 実験方法                     | 86  |
| 5.2.1 | 試料の調整                    | 86  |
| 5.2.2 | 電気化学的測定                  | 89  |
| 5.2.3 | 導電率、吸収スペクトルおよび熱拡散係数の測定   | 90  |
| § 5.3 | 結果と考察                    | 90  |
| 5.3.1 | ポリパラフェニレンのアニオンドーピングと電子構造 | 90  |
| 5.3.2 | ポリパラフェニレンのカチオンドーピング      | 95  |
| 5.3.3 | ポリアルキルチオフェン共重合体の電気的性質    | 98  |
| 5.3.4 | ポリアニリンの電気的性質におよぼすドーパント効果 | 101 |
| 5.3.5 | ポリアニリンの電気的性質におよぼす熱処理効果   | 105 |
| 5.3.6 | 芳香族系導電性高分子の熱伝導           | 110 |
| § 5.4 | 結言                       | 110 |
|       | 参考文献                     | 112 |
| 第6章   | 芳香族系導電性高分子の安定性と劣化機構      | 113 |
| § 6.1 | 緒言                       | 113 |
| § 6.2 | 実験方法                     | 113 |
| 6.2.1 | 試料の調整                    | 113 |
| 6.2.2 | 熱的性質の測定                  | 115 |
| 6.2.3 | ドーパント濃度と導電率、赤外吸収スペクトルの測定 | 115 |
| § 6.3 | 結果と考察                    | 116 |
| 6.3.1 | ポリピロールの熱安定性と劣化機構         | 116 |
| 6.3.2 | ポリチオフェンの熱安定性と劣化機構        | 121 |
| (a)   | ポリチオフェンの熱安定性             | 121 |
| (b)   | ポリチオフェンの熱処理による構造変化       | 124 |
| 6.3.3 | ポリパラフェニレンの熱安定性           | 128 |
| 6.3.4 | ポリアニリンの熱安定性と劣化機構         | 129 |
| (a)   | ポリアニリンの熱安定性              | 129 |
| (b)   | ポリアニリンの熱劣化機構             | 132 |
| § 6.4 | 結言                       | 134 |

|  |     |
|--|-----|
| 参考文献   | 136 |
| 第7章 芳香族系導電性高分子の電子素子への応用                              | 137 |
| § 6.1 緒言   | 137 |
| § 7.2 ポリパラフェニレンを電極活物質とする二次電池                         | 137 |
| 7.2.1 開発の背景と目的                                       | 137 |
| 7.2.2 素子作製および充放電特性の測定                                | 138 |
| 7.2.3 充放電特性  | 138 |
| 7.2.4 まとめ  | 140 |
| § 7.3 ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサ                       | 140 |
| 7.3.1 開発の背景と目的                                       | 140 |
| 7.3.2 開発思想   | 143 |
| 7.3.3 ポリピロール形成手法の開発                                  | 143 |
| (a) 実験方法   | 143 |
| (b) $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ を酸化剤とするポリピロールの重合条件と導電率 | 144 |
| 7.3.4 固体電解コンデンサ作製とその性質                               | 148 |
| (a) 実験方法   | 148 |
| (b) 均一系溶液からポリピロールを形成したTa固体電解コンデンサ                    | 150 |
| (c) ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサの周波数特性                   | 151 |
| (d) ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサの直流伝導                    | 152 |
| 7.3.5 Ta固体電解コンデンサに形成されるポリピロールの導電率                    | 155 |
| (a) 実験方法   | 155 |
| (b) 結果   | 155 |
| 7.3.6 ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサの安定性                   | 157 |
| (a) 実験方法   | 157 |
| (b) 結果   | 158 |
| 7.3.7 まとめ  | 161 |
| § 7.4 ポリアニリンを電解質とする固体電解コンデンサ                         | 161 |
| 7.4.1 背景および目的  | 161 |
| 7.4.2 ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサの作製                    | 162 |
| 7.4.3 ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサの性質                    | 162 |
| 7.4.4 まとめ  | 163 |
| § 7.6 結言   | 163 |

|        |     |
|--------|-----|
| 参考文献   | 165 |
| 第8章 結論 | 166 |
| 研究業績   | 170 |
| 謝辞     | 176 |

本論文は1983年10月から1986年3月の期間、著者が大阪大学工学部電気工学科に研究生として在籍中に行った「導電性高分子の開発とその電気的性質に関する研究」の成果、およびその後大阪大学工学部電子工学科、吉野勝美教授の指導の下に花王株式会社において行った「導電性高分子の合成と機能設計」、日本電気株式会社において行った「導電性高分子の電子デバイスへの応用」に関する研究成果をまとめたもので、本文8章、および謝辞から構成されている。以下、各章ごとに順を追ってその内容の概要を述べる。

## 第1章 序論

本章では導電性高分子の化学構造と合成方法、電子構造および導電機構について本論文の背景となる従来の知見を整理している。また、導電性高分子の種々の機能を用いた応用開発の現状、ならびにその可能性について概説し、エレクトロニクス用材料としての重要性について述べている。さらに、導電性高分子を応用する上での基盤技術となる合成技術とその集合体としての構造(高次構造)を制御する技術を開発する意義について述べ、本研究の目的を明らかにしている。

## 第2章 電解重合法による芳香族系導電性高分子の合成

本章では導電性高分子の新しい合成技術である電解重合法について、生成する導電性高分子の性質に及ぼす反応パラメーターの影響をまとめ、高機能化を達成する指針について述べている。また、 $\text{CuCl}_2$ を用いた新しい電解重合法を提案し、ベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンをモノマーとする新規の導電性高分子材料の開発を述べている。さらに、含窒素芳香族系化合物をモノマーとする電解重合の検討状況を示し、ポリピリダジンフィルムの開発を述べている。

## 第3章 電解重合法の反応機構

電解重合の反応機構はモノマーからの電子の引き抜きによって開始され、生成した芳香族化合物のラジカルカチオンどうしのカップリングで進行すると説明されてきた。本章では電解重合反応を評価する基準を提案し、これを用いて溶媒効果、電解質効果等を解析した結果を述べている。電解重合法による導電性高分子の性質は反応の場の影響を受け、溶媒及び電解質アニオンの塩基性が大きいほど高導電性となることを報告している。また、電解重合の工業的利用の側面から反応副生成物についても検討し、可溶性オリゴマーの蓄積が導電率やフィルム強度を低下させることも示している。さらに、これらの結果に基づいて電解重合はモノマーからの電子の引き抜きによって開始し、生成したラジカルカチオンへのモノマーの親電子置換カップリングと溶媒もしくは電解質アニオンによる脱プロトン化によって進行するという独自の反応メカニズムを論じている。

## 第4章 芳香族系導電性高分子の高次構造と電気的・力学的性質

導電性高分子の性質は分子構造ばかりでなく高次構造にも依存すると考えられる。本章では、高次構造を決める分子レベルの因子である分子量や分子量分布と電気的・力学的性質との関係、および延伸配向などによる高次構造の制御について述べている。新しい知見として、電解重合で合成したポリピロールを延伸するとフィルムの導電率は延伸速度に依存し、応力緩和させたフィルムの導電率は延伸倍率の2乗に比例すること、ポリチオフェンの延伸では延伸倍率1.2以上で結晶化し、その結晶構造、およびドーピングしたフィルムの導電率が1000S/cmとなる結果を明らかにしている。また、可溶性ポリアルキルチオフェンの分子量制御方法として分別沈澱法を開発し、分子量の増大にともなって導電率が上昇する結果を広範囲ホッピングに基づいて解析し、波動関数の局在半径の増大に起因することを明らかにしている。さらに、分子量の異なるポリアルキルチオフェンの延伸性から、一次元の導電要素による伸びと滑りのモデルを提案し、延伸過程では分子量が大きいほど導電要素間の滑りが抑えられ、高導電性となることを説明している。

## 第5章 芳香族系導電性高分子の導電機構

導電性高分子の電子工学分野への応用に、電子構造の解明とその制御技術の開発は不可欠である。本章では初めに、第2章で得られたポリパラフェニレンフィルムのドーピングと電子構造の関係を説明し、そのバンドギャップエネルギーが3.0eVであり、ドーピングによってバンド端から1.0eVにポーラロンまたはバイポーラロン準位が生成することを明らかにしている。次に、オクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体の導電率を広範囲ホッピングに基づいて解析し、共重合比に対する導電率の変化が主に状態密度とホッピング距離で説明できることを明らかにしている。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするポリアニリンの導電率より、分子鎖に垂直方向の波動関数の局在半径がドーパントのサイズに依存し、ドーパントによってホッピングパラメーターを制御できることを示している。また、ポリアニリンの熱処理過程における導電率変化の解析結果、および導電性高分子の熱伝導様式についての検討結果についても述べている。

## 第6章 芳香族系導電性高分子の安定性と劣化機構

導電性高分子の用途開発に当たり、その安定性と劣化機構に関する知見、劣化防止方法の提案が必要であると考えられる。本章では初めに、ポリピロールの熱安定性に及ぼすドーパントの影響、および熱処理による化学構造の変化を述べ、熱劣化がドーパントの脱離と酸素付加にともなうピロール環の開環で説明できることを明らかにしている。また、ポリチオフェンでは残留ドーパントの脱離によって主鎖からプロトンが引き抜かれ、ラジカルが発生して分解が進むことを明らかにしている。さらに、ポリアニリンでは、熱処理によって主鎖へのドーパントの付加が起こ

り、導電率が低下することを述べている。

#### 第7章 芳香族系導電性高分子の電子素子への応用

本章では前章までに述べた導電性高分子の基礎技術に基づいた電子素子への応用について具体的に述べている。まず、電解重合で合成したポリパラフェニレンフィルムを陽極活物質とする二次電池を作製し、開放電圧4.1V、エネルギー密度300Wh/kg、出力密度10kW/kgとなることを報告している。次に均一系溶液からのポリピロールの新しい合成手法を提案し、Ta固体電解コンデンサへの応用について述べている。さらに、この方法で得られるコンデンサは高周波数領域まで容量出現率が高く、内部抵抗が小さく、安定性にも優れていることを明らかにし、十分な実用性能を有していることを報告している。また、ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサの作製とその性質についても報告し、これがポリピロールを電解質とするコンデンサと同等の容量出現率ならびに低内部抵抗を有することを明らかにしている。

#### 第8章 結論

導電性高分子の合成方法と高次構造、ならびに電子構造および導電機構、これらの結果に基づいて行われたコンデンサなどのエレクトロニクスデバイス開発に関する第2章から第7章までの研究結果を総括して本研究の結論としている。

## 第1章 序論

### §1.1 緒言

近年の科学技術の進歩は社会や文化に大きな影響を与え、特にエレクトロニクス分野の発展は我々の生活様式にまで影響を与えている。この進歩はさまざまな技術革新によって支えられているが、その一つとして今後重要な役割を担うと期待されているものが、機能性新素材に関連する技術である。現在、金属やセラミック、高分子など多くの材料分野で機能性新素材の開発研究が行われている。その中で、導電性高分子は高分子としての性質を保ったまま分子レベルで半導体の性質を示し、電気的性質が合成時のみならず材料に成形した後も制御可能であるという特徴から、用途の広がりをもった機能性材料として、エレクトロニクス分野を初め様々な分野で応用が検討されている。

導電性高分子の最も注目される性質は、言うまでもなく電気伝導性である。これは高分子主鎖中の連続した共役結合に由来し、電子供与性あるいは電子吸引性の性質を持つ化合物との電荷移動型相互作用によって発生したキャリアーによって発現する。通常、導電性高分子と相互作用する化合物をドーパントと言ひ、相互作用させる操作をドーピングまたは単にドーブと言ふ。ドーピングによって発生したキャリアーは導電性高分子の共役系によって安定化され、電位勾配に沿って移動する。従って、C、H、N、S、およびOを構成元素とする有機導電性高分子では広がった $\pi$ 電子共役系の存在が必須である。この分子構造的な特徴、特に $\pi$ 電子共役系が分子鎖に沿って一次元に広がった構造をもつ代表的な高分子がポリアセチレンやポリパラフェニレン(PPP)である。このうち、PPPやポリピロール(PPy)、ポリチオフェン(PT)などの芳香族系の導電性高分子は主鎖骨格を構成する芳香族環の種類が多く、しかも置換基の導入も容易であるためバリエーションが豊富であり、さらに、剛直な分子構造と比較的強い分子間相互作用のために安定性にも優れているという特徴を備えている。本論文では芳香族系導電性高分子の合成とその物理・化学的性質および電子素子への応用に関する検討結果をまとめる。図1.1に主な芳香族系導電性高分子の分子構造を示す。

近年の導電性高分子の研究は1974年のポリアセチレンフィルムの合成<sup>1)</sup>(白川法)を起源とし、そのドーピングによる高導電化の発見<sup>2)</sup>を契機に活性化され、多様な分野の研究者による多方面からのアプローチが行われて、現在に至っている。この間の注目される研究成果としては、PPPのドーピングによる高導電化<sup>3)</sup>、電解重合法によるPPyの合成<sup>4)</sup>、ソリトンおよびポーラロン、パイポーラロンモデルによる導電機構の説明<sup>5,6)</sup>、高温で熟成した触媒による $10^3$ S/cmを越える高導電性ポリアセチレンの合成<sup>7)</sup>(Naarmann法)などが挙げられ、これらを核として膨大な研究が

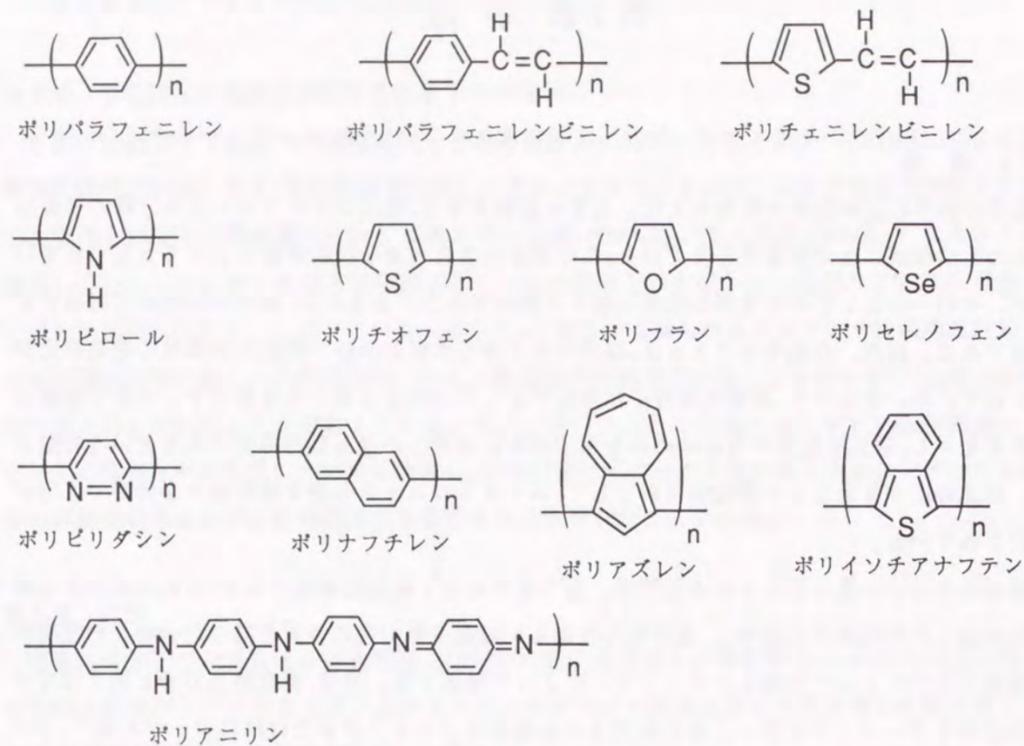


図1.1 芳香族系導電性高分子の分子構造

行われている。さらに二次電池の電極活物質や電解コンデンサの固体電解質、帯電防止膜など様々な応用が検討されている。本章では導電性高分子の一般的考察としてその合成方法について述べ、導電性発現の機構、応用について背景ならびに現状を概説する。

## § 1.2 芳香族系導電性高分子の一般的考察

### 1.2.1 導電性高分子の合成方法

導電性高分子は先に述べたように主鎖中に連続した共役系をもつ有機高分子である。以下、導電性高分子の主な合成方法をまとめる。

#### (a) 配位アニオン重合

代表的な合成例はZiegler-Natta触媒によるポリアセチレンの合成<sup>17)</sup>で、高分子の重合法としては付加重合に分類される。導電性高分子を合成するためにはモノマーは3重結合以上である必要があり、ポリアセチレンの他にはほとんど実施されていない。配位アニオン重合で高導電性の芳香族系導電性高分子が得られたという合成例は見あたらない。

#### (b) 脱ハロゲン化重縮合

ジハロゲノ芳香族化合物のGrignard反応による重縮合で、その特徴は反応部位がハロゲン置換炭素に限られるため分岐等のない高純度の導電性高分子が得られる点である。また、反応原料であるジハロゲノ芳香族化合物は種類が多いため多種多様の導電性高分子が得られる。

この重合法はポリアセチレンの重合に続いて1970年代から検討されており、山本法として知られている。PPPおよびその誘導体<sup>8,9)</sup>、ポリナフチレン<sup>10)</sup>などが合成されている。

#### (c) 酸化的カチオン重合

酸性ハロゲン化金属などの酸化カチオン化剤による芳香族化合物の脱プロトン反応で開始する重合で、酸化重合の一つであるが、成長末端がカチオンであると考えられ、一般の酸化剤による重合よりも分子構造の整った高導電性の導電性高分子が得られる。反応例としてはKovacic法と呼ばれる $\text{AlCl}_3$ と $\text{CuCl}_2$ によるベンゼンの重合<sup>11)</sup>が代表的なものであるが、 $\text{FeCl}_2$ による複素五員環式化合物の重合<sup>12,13)</sup>も多く研究されている。ピロールの重合では反応は酸性ハロゲン化金属との接触と同時に起こり、溶液系だけでなく酸性ハロゲン化金属が固体であってもピロールとの接触面で重合が進行する。反応式は図1.2に示す通りであると考えられ、生成した高分子はさらに酸化、すなわちドーピングされて得られる。また、酸化カチオン化剤として種々のアニオンの第2鉄塩なども検討され、そのアニオンをドーパントとするPPyの合成<sup>14)</sup>も報告されている。

酸化的カチオン重合の研究は、1960年代より行われKovacic法として確立したが、導電性高分

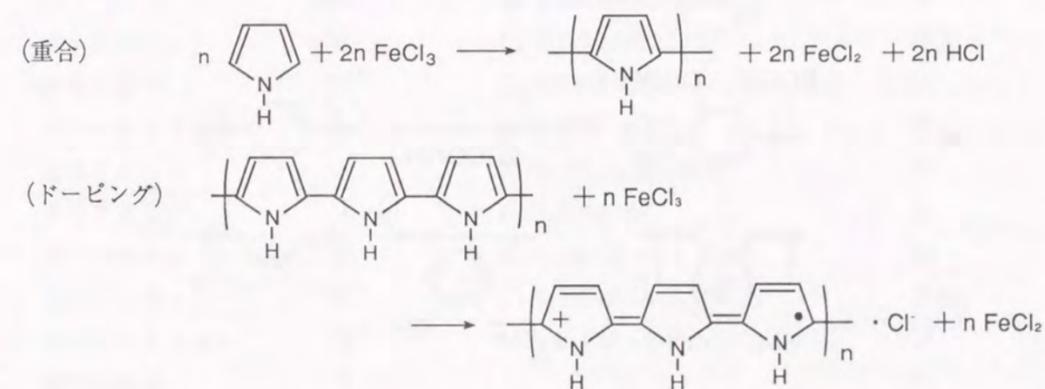


図1.2 ピロールの $\text{FeCl}_3$ による酸化的カチオン重合

子の合成方法として検討されたのは比較的最近で、1984年以降である。

(d) 高分子反応

導電性高分子の合成法として非導電性的高分子を合成し、これを中間体として脱離反応などによって導電性高分子とする方法がある。主な具体例としてはスルホニウム塩を有するプレポリマーからのポリパラフェニレンビニレン<sup>15)</sup>(図1.3a)、ポリチエニレンビニレン<sup>16)</sup>(図1.3b)の合成、ポリシクロヘキセンをプレポリマーとするポリフェニレンの合成(図1.3c)<sup>17)</sup>、Durham法と呼ばれるDiels Alder型の反応による7,8-ビス(トリフルオロメチル)トリシクロデカ-3,7,9-トリエンをプレポリマーとするポリアセチレンの合成<sup>18)</sup>(図1.3d)などが知られている。

高分子反応を利用した合成法の特徴はプレポリマーが非共役系ポリマーであるので溶媒に可溶であり、通常の高分子と同様に分子量や分子量分布の解析が容易であり、さらにキャスト膜の形成、および延伸配向などの高次構造制御も可能な点である。実際、キャストしたプレポリマーのフィルムを延伸し、高分子反応を行うことで2000S/cmを越える高導電性のポリパラフェニレンビニレンが得られている<sup>15)</sup>。脱離反応は窒素下または減圧下で行い、Durham法では室温付近

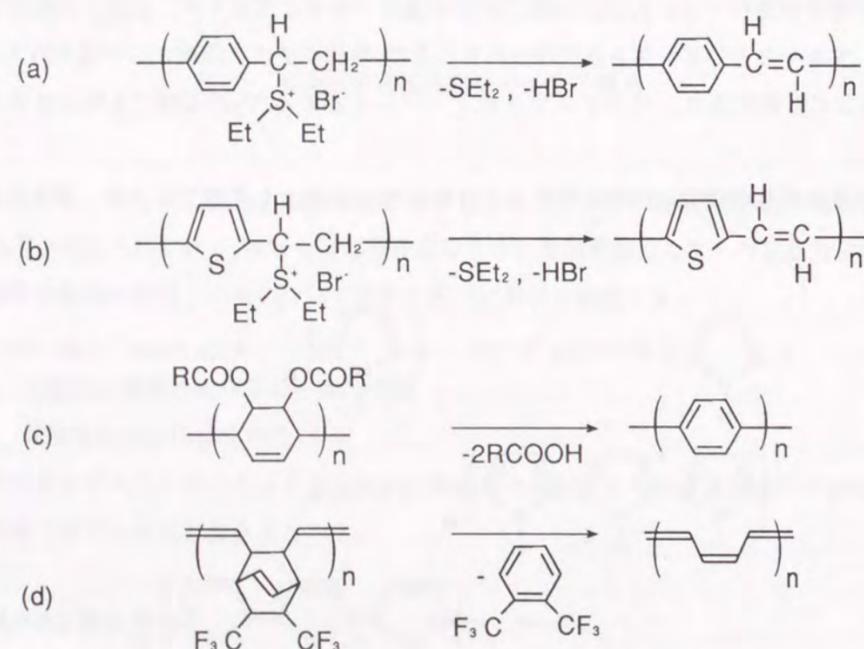


図1.3 高分子反応による導電性高分子の合成  
(a)ポリパラフェニレンビニレン、(b)ポリチエニレンビニレン、(c)ポリフェニレン  
(d)Durham法ポリアセチレン

以上の温度で、ポリシクロヘキセンやスルホニウム塩をプレポリマーとするものでは100~300℃で導電性高分子となる。

(e) 電解重合

芳香族化合物を電気化学的に陽極酸化して重合する導電性高分子の合成法で、その特徴は、一般に不溶不融の導電性高分子をフィルムの形態で、しかもドーピングされた導電性状態で得られる点である。基本的な操作は重合しようとする芳香族化合物を適当な支持電解質を含む電解液に溶解し、電極間に電圧を印加して行う。この反応では電解酸化反応の生成物は、一般の電解反応の場合と異なって電解液に溶解しないために電極表面上に析出し、しかも導電性であるために厚く成長する。すでに述べたとおり、1979年のPPyの重合<sup>9)</sup>以来多くの芳香族化合物をモノマーとして検討され、導電性高分子の生成が報告されている。現在までに文献に報告された主な導電性高分子とその導電率を表1.1にまとめる。このうち、高導電性PPy、PPP、ポリナフチレン、ポリアントラセン、およびポリピリダジンについては本論文で詳しく述べる。その他の導電性高分子のうちPT、ポリフラン以外はIBMのグループが報告したものである。彼らによると電解重合の反応機構は陽極酸化によって生成したラジカルどうしがカップリングして重合が進む<sup>31)</sup>という

表1.1 電解重合法で合成された主な導電性高分子とその導電率

| 導電性高分子    | 導電率 (S/cm)       | 重合条件 (溶媒/電解質) 等   | 文献    |
|-----------|------------------|---|-------|
| ポリピロール    | 100              | CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub>   | 4     |
|           | 500              | 水 /p-toluenesulfonate   | 19    |
| ポリチオフェン   | 100              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiBF <sub>4</sub>  | 20,21 |
| ポリフラン     | 10 <sup>-7</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiClO <sub>4</sub>   | 22    |
| ポリセレノフェン  | 10 <sup>-4</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/AgClO <sub>4</sub>   | 23    |
| ポリアニリン    | -                | 水/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、電位走査  | 24    |
| ポリアズレン    | 1                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiBF <sub>4</sub>  | 25    |
| ポリパラフェニレン | 100              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> /LiAsF <sub>6</sub> ,CuCl <sub>2</sub>        | 26    |
| ポリナフチレン   | 10 <sup>-3</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> /LiAsF <sub>6</sub> ,CuCl <sub>2</sub>        | 27    |
| ポリアントラセン  | 10 <sup>-3</sup> | o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl/(n-Bu) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> ,CuCl <sub>2</sub> | 28    |
| ポリピレン     | 1                | -   | 25    |
| ポリカルバゾール  | 10 <sup>-3</sup> | CH <sub>3</sub> CN/(n-Bu) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>                                    | 25    |
| ポリピリダジン   | 6                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiAsF <sub>6</sub>   | 29,30 |

ものであったが、本論文では第3章に示す通り、反応パラメーターの解析からカップリング反応がラジカルカチオンの親電子置換カップリングであることを明らかにした<sup>32,34)</sup>。

電解重合では表にまとめた基本的な導電性高分子の他にも、これらを基本骨格とする誘導体が数多く合成されている。

### 1.2.2 導電性高分子の電子構造

本論文で取り扱う芳香族系導電性高分子の一般的な分子構造は、図1.4(a)に示すように芳香環が共役可能な状態で結合したものである。従って、芳香環内部の結合と芳香環をつなぐ結合はエネルギーが異なる。このため、バンドギャップが存在し半導体となる。導電性高分子を電子受容性の分子でドーピングするとラジカルカチオンが発生するが、これは図1.4(b)に示すように高分子主鎖上でポラロンを形成し安定化する。ドーピングが進むとポラロンどうしが結合してバ

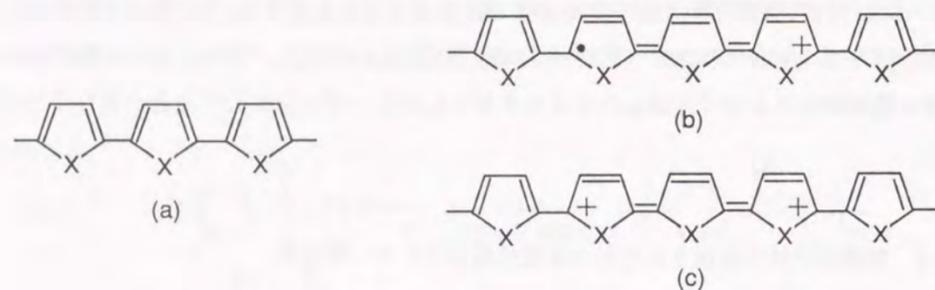


図1.4 芳香族系導電性高分子のドーピング  
(a)中性状態、(b)ポラロン、(c)バイポラロン

イポラロン(図1.4(c))となる。導電性高分子のこのような電子状態の変化はエネルギー帯構造として、図1.5<sup>35)</sup>のように表現されている。すなわち、中性状態では価電子帯(VB)と伝導帯(CB)がバンドギャップ(Eg)を隔てて位置しており、ドーピングした状態ではバンド間にポラロン準位、あるいはバイポラロン準位(BP<sup>•</sup>、BP<sup>•+</sup>)が生成する。その結果、キャリア密度が増大して導電性となる。この価電子帯と伝導帯は分子軌道としては最高被占準位(HOMO)および最低空準位(LUMO)に対応し、

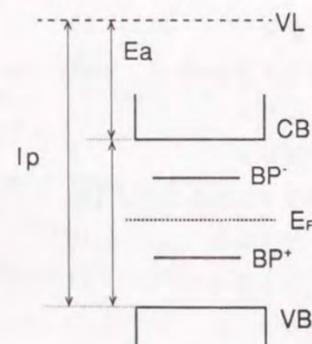


図1.5 芳香族系導電性高分子の電子帯構造

真空準位(VL)とVBおよびCBの差はそれぞれイオン化ポテンシャル(Ip)、電子親和力(Ea)に対応している。

以上のような導電性高分子の電子構造は、バンド間遷移が紫外-可視光領域に対応するエネルギー領域にあるために、フィルム状のものでは紫外-可視吸収スペクトルで解析できる。特に、バンドギャップエネルギーは脱ドーピングした試料の吸収スペクトルからεを吸光係数としてεħωと(εħω)<sup>2</sup>のプロットから吸収端を求めて測定できる。また、電気化学的に酸化還元電位を測定しても得られる。

### 1.2.3 導電性高分子の導電機構

導電性高分子の分子集合体としての電気伝導を説明するために、アモルファス半導体の電気伝導モデルとして提案された広範囲ホッピングモデル<sup>36)</sup>が用いられている。この中から、本論文で議論する内容の要旨をまとめる。

荷電粒子(電子)の移動による電流密度jは、粒子の電荷量q、密度n、および速度vを用いて

$$j = qnv \quad (1.1)$$

で与えられる。式1.1を電場Fが印加された状態で、荷電粒子(電子)が距離R離れたポテンシャルエネルギーがW高い状態に移動(トンネリング)するホッピングについて解くと、その電流密度は式1.2となる。

$$j = -eN(E_f) \frac{k_B T}{2} \nu R \left\{ \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T} - \frac{eRF}{k_B T}\right) - \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T} + \frac{eRF}{k_B T}\right) \right\} \quad (1.2)$$

ここで、eは電子の電荷量、N(E<sub>f</sub>)はFermi準位の状態密度、k<sub>B</sub>はBoltzman定数、Tは温度、αは電子の存在確率に関連した係数(α<sup>-1</sup>は波動関数の局在半径)である。

式1.2を整理して、σ=j/Fより、電場が小さな場合には式1.3が得られる。

$$\sigma = e^2 N(E_f) \nu R^2 \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

また、W=1/[(4/3)πR<sup>3</sup>N]として式1.2を極小(df/dR=0)にするRをR<sub>m</sub>とすると式1.4となる。

$$R_m = \left\{ \frac{9}{8\pi\alpha N(E_f)k_B T} \right\}^{1/4} \quad (1.4)$$

式1.4を式1.3に代入して3次元の広範囲ホッピングの式1.5が得られる。

$$\sigma = \left\{ \frac{9N(E_f)\nu^2 e^4}{8\pi\alpha k_B} \right\}^{1/2} T^{1/2} \exp\left\{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right\} \quad (1.5)$$

ただし $T_0$ 、および $\lambda$ は次式で示される。

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{N(E_f)k_B}, \quad \lambda = \frac{\{18^{1/4} + (2/9)^{1/4}\}^4}{\pi} \doteq 18.1$$

一方、ポリアニリンの導電機構については式1.5ではなく、擬1次元広範囲ホッピング<sup>37)</sup>が提案されている。この場合にはホッピングは分子鎖間で確率が高く、式1.6のようにまとめられる。

$$\sigma = \left\{ \frac{e^2 N(E_f) \nu_{ph}}{A} \right\} (\beta^{-1})^2 \left( \frac{t_{\perp} \tau_i}{\hbar} \right) \exp \left\{ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right\} \quad (1.6)$$

ただし $T_0$ は次式である。

$$T_0 = \frac{16 \alpha}{N(E_f)k_B z}$$

ここで、 $\nu_{ph}$ は格子振動のパラメーター、 $A$ は分子鎖の平均断面積、 $\beta^{-1}$ は分子鎖と垂直方向の波動関数の局在半径、 $t_{\perp}$ は分子鎖間移動積分、 $\tau_i$ は平均自由時間、 $\hbar = h/2\pi$  ( $h$ はプランク定数)、 $\alpha^{-1}$ は波動関数の分子鎖方向の局在半径、および $z$ は最近接分子鎖数(約4)である。

以上、導電性高分子の導電機構として広範囲ホッピングモデルを説明したが、個々の導電性高分子については高次構造やモルフォロジーなどの影響で必ずしも理論通りの現象が観察されるとは限らない。これらの影響を加味した解析の必要があると考えられる。

#### 1.2.4 導電性高分子の応用

導電性高分子の用途開発も活発に行われている。現在までに製品化されている主なものとしては、ポリアニリンを電極活物質とする二次電池<sup>39)</sup>、PPyを固体電解質(陰極)とするAl電解コンデンサ<sup>39,40)</sup>などである。このうち、導電性高分子のAl電解コンデンサへの応用ではそれまでの電解質を溶液からPPyに代えたことでコンデンサの固体化が実現し、耐熱性、信頼性が向上した。また、電解質の導電率が従来の電解質溶液に比べ $10^3$ 倍であることによる大幅な高周波特性の改善が達成され、電子機器のサイズや構造、組立プロセスにまで影響を与える波及効果の大きな技術となっている。ただし、固体電解質としてPPyを絶縁体である誘電体皮膜に密着して形成する必要があるため、まず、従来の固体電解質である $MnO_2$ を形成し、次にこれを電極とする電解重合によって合成されている。

また、導電性高分子は分子レベルで導電性を示すことより、帯電防止膜としての利用<sup>41)</sup>も検討されている。この場合には従来の界面活性剤を主な成分とする帯電防止剤に比べて湿度などの雰囲気によらず効果が確実であり、カーボンブラックなどを分散した塗料に比べては表面の平滑性が優れているという利点がある。さらに、アニオン交換膜にPPyを形成し、効率を大幅に向上

させる検討<sup>42)</sup>も行われている。これはPPyが室温の比較的穏和な条件で合成できることを利用したもので、従来のアニオン交換膜の片面のみにPPyを形成し、一種の傾斜機能膜として交換膜の導電率を変えずに効率を上げたものである。

他にも多くの用途が検討中であり、特に中性または低濃度ドーピング状態の芳香族系導電性高分子を半導体層とする有機TFTでは $\alpha$ -Siを越える高移動度<sup>43)</sup>が達成されており、今後の発展が期待されている。

#### §1.3 結言

本章では芳香族系導電性高分子の構造と合成方法、応用、および導電機構についての現在までの研究の概略を述べたが、これまでの多くの努力にもかかわらずその種類は多いとはいえ、また、性質に大きな影響を及ぼす合成方法や構造制御の手段も十分ではない。導電性高分子の合成の観点では、電解重合法は重合に使用できるモノマーの種類が多く高導電性のフィルムが簡便に得る方法として知られているが、その重合メカニズムやモノマーとなり得る芳香族化合物の条件などについて明かではない。さらに、導電性高分子の凝集構造も不明確な点が多く、理論的に求められた導電機構のモデルが材料としての性質に直接には反映しないという問題点もある。

以上の背景から、以下の各章では導電性高分子の合成方法とその凝集構造の制御方法を検討し、導電機構を解析する。また、芳香族系導電性高分子の応用として、PPPを電極活物質とする2次電池の特性、およびPPyとポリアニリンを電解質とするタンタル固体電解コンデンサの開発について述べる。

参考文献

- 1) T.Ito, H.Shirakawa, and S.Ikeda: *J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.* **12** (1974) 11.
- 2) H.Shirakawa, E.J.Lewis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, and A.J.Heeger: *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1977) 578.
- 3) D.M.Ivory, G.G.Miller, J.M.Sowa, L.W.Shacklette, R.R.Chance, and R.H.Baughman: *J.Chem.Phys.* **71** (1979) 1506.
- 4) A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, and G.P.Gardini: *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* (1979) 635.
- 5) W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger: *Phys.Rev.Lett.* **42** (1979) 1698.
- 6) J.C.Scott, P.Pfluger, M.Krounbi, and G.B.Street: *Phys.Rev.B* **28** (1983) 2140.
- 7) H.Naarmann and N.Theophilon: *Synth.Met.* **22** (1987) 1.
- 8) T.Yamamoto and A.Yamamoto: *Chem.Lett.* (1977) 353.
- 9) T.Yamamoto, Y.Hayashi, and A.Yamamoto: *Bull.Chem.Soc.,Jpn.* **51** (1978) 2091.
- 10) M.Sato and K.Kaeriyama: *Makromol.Chem.* **184** (1983) 2241.
- 11) P.Kovacic and A.Kyriakis: *Tetrahedron Lett.* (1962) 476.
- 12) G.P.Gardini: *Adv.Heterocycl.Chem.* **15** (1973) 62.
- 13) K.Yoshino, S.Hayashi, and R.Sugimoto: *Jpn.J.Appl.Phys.* **23** (1984) L899.
- 14) J.A.Walker, L.F.Warren, and E.F.Witucki: *J.Poly.Sci.,Part A,Polym.Chem.* **26** (1988) 26.
- 15) I.Murase, T.Ohnishi, T.Noguchi, and M.Hirooka: *Polym.Comm.* **25**( 1984) 327.
- 16) I.Murase, T.Ohnishi, T.Noguchi, and M.Hirooka: *Polym.Comm.* **28** (1987) 229.
- 17) D.G.H.Ballard, A.Courtis, I.M.Shirley, and S.C.Taylor: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1983) 954.
- 18) J.H.Edwards and W.J.Feast: *Polymer* **25** (1984) 395.
- 19) M.Sato, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Synth.Met.* **14** (1986) 289.
- 20) K.Kanto, K.Yoshino, and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* **21** (1982) L567.
- 21) G.Tourillon and F.Garnier: *J.Electroanal.Chem.* **135** (1982) 173
- 22) T.Ohsawa, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.* **23** (1984) L527.
- 23) K.Yoshino, K.Kaneto, S.Inoue, and K.Tsukagoshi: *Jpn.J.Appl.Phys.* **22** (1984) L701.
- 24) A.F.Diaz and J.A.Logan: *J.Electroanal.Chem.* **111** (1980) 111.
- 25) J.Bargon, S.Mohmand, and R.J.Waltman: *IBM J.Res.Develop.* **27** (1983) 330.
- 26) M.Sato, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1985) 1629.
- 27) M.Sato, F.Uesugi, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1986) 550.
- 28) M.Sato, F.Uesugi, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1986) 550.
- 29) M.Sato, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1984) 1627.
- 30) M.Sato, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.* **23** (1984) L875.
- 31) A.F.Diaz and J.C.LaCroix: *高分子* **36** (1987) 278.
- 32) K.Imanishi, M.Sato, Y.Yasuda, R.Tsushima, and S.Aoki: *J.Electroanal.Chem.* **240** (1988) 203.
- 33) K.Imanishi, M.Sato, Y.Yasuda, R.Tsushima, and S.Aoki: *J.Electroanal.Chem.* **260** (1989) 469.
- 34) M.Sato, K.Imanishi, and K.Yoshino: *J.Electroanal.Chem.* **317** (1991) 139.
- 35) 吉野、瀧口、白石、林、金藤: *電気学会論文誌 A106* (1986) 171.
- 36) N.F.Mott and E.Davis: *Electronic Process of Non-Crystalline Material* (Clarendon, Oxford) (1979).
- 37) Z.H.Wang, H.H.Javadi, A.Lay, A.G.MacDiarmid, and A.J.Epstein: *Phys.Rev.B* **42** (1990) 5411.
- 38) T.Nakajima and T.Kawagoe: *Synth.Met.* **28** (1989) C629.
- 39) 伊佐、福田、保坂、山本、吉野: *電子情報通信学会論文誌 J75-C-II* (1992) 530.
- 40) 工藤、土屋、小島、福田、吉村: *電子情報通信学会論文誌 J73-C-II* (1990) 172.
- 41) 大谷: *近畿化学協会エレクトロニクス部会第23回研究会要旨* (1992) 15.
- 42) T.Sata: *Electrochim.Acta* **37** (1992) 555.
- 43) F.Garnier,G.Horowitz, X.Peng, and D.Fichou: *Adv.Mater.* **2** (1990) 592.

## 第2章 電解重合法による導電性高分子の合成

### §2.1 緒言

ピロールやチオフェンなどの芳香族化合物を電気化学的に陽極酸化すると、電極の表面に芳香族化合物の重合体が析出する。これが電解重合法と呼ばれる導電性高分子の合成方法である。1979年にこの方法によるポリピロールの合成<sup>1)</sup>が報告されて以来、多くの研究が行われ、ポリチオフェン<sup>2,3)</sup>やポリフラン<sup>4)</sup>等の複素五員環化合物をモノマーユニットとするものやポリアズレン<sup>5)</sup>、ポリパラフェニレン<sup>6,7)</sup>、ポリアニリン<sup>8)</sup>及びこれらの誘導体が合成されている。この方法の特徴は不溶不融の導電性高分子でも直接フィルム形で重合でき、しかも得られたフィルムは初めからドーパントとして電解質のアニオンを含んでいるために高い導電性を示すことである。さらに、ドーパントは電解重合の後に陽極と陰極を短絡したり、逆電圧をかけて脱離または中和でき、また、電圧を制御して可逆的にドーピング、脱ドーピングしてドーパント濃度を制御することもできる。

電解重合法は決して新しい方法ではなく、例えばピロールを電気化学的に陽極酸化して得られる重合体、およびこの重合体が電気化学的に活性で有機高分子としては高い導電率を有することは以前から知られていた<sup>9)</sup>。その後、ポリアセチレンフィルムの合成<sup>10)</sup>とそれに伴う導電性高分子に対する興味の高まりを背景として、1979年、Diazら<sup>11)</sup>によって再発見され、現在では高品質で高機能性の導電性フィルムを得る重要な手法として検討が行われている。

電解重合は、基本的には重合しようとするモノマーを電解液に溶解し、これに電極対を浸漬して通電することにより進行する。最も重要な反応因子は重合溶液の組成、すなわち溶媒の種類、電解質およびモノマーの種類と濃度である。この組成の違いによって同じモノマーの反応でも、得られる導電性高分子の形態が異なり、時にはまったく生成物が得られないこともある。また、重合溶液の組成が同じでも溶媒やモノマーの精製状態や重合を行う雰囲気の違いによっても反応は影響を受ける。電解重合の反応因子としては、この他にも重合電圧や電流密度、重合温度、電極の材質や電極間距離などがあり、これらの因子が複雑に絡まりあって生成する導電性高分子の性質や形態を決める<sup>11,12)</sup>。さらに、反応因子の影響は電解重合の反応メカニズムとも密接に関連しているものと予想される。従って、電解重合における反応因子の検討は得られる導電性高分子の特性の改善に有効であるばかりでなく、その解析によって新しい導電性高分子の開発に結びつく可能性もあるといえる。

本章では新しい合成技術である電解重合法について、導電性高分子の高機能化を目的に重合電圧、電解質濃度などの反応パラメーターの影響を検討した結果をまとめる。また、CuCl<sub>2</sub>を含む

複合電解質塩を用いた新しい電解重合法の開発と、それによるベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンの重合についても結果をまとめる。

### §2.2 実験方法

#### 2.2.1 重合操作

電解重合用セルの構成を図2.1に示す。電極は陰極としてNi板、陽極としてIn-Sn酸化皮膜をコートしたガラス(ITOガラス:表面抵抗 $20\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、またはPt板を用いた。電解重合溶液の溶媒は非プロトン系溶媒の場合は試薬を水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留して用いた。また、水の場合は純水を用いた。電解質塩は試薬を減圧下、60℃以下で12時間以上乾燥して用いた。

重合は定電圧電流源を用い、クーロンメーターでモニターしながら所定の電荷量まで行った。重合電位は水溶液系の電解重合では陽極と標準カロメル電極(SCE)との電位差で、また、非水系の場合はLi電極との電位差で制御した。本文中では作用電極と対極との電位差を重合電圧と表示した。

電解重合で生成した導電性高分子フィルムは重合終了後、電極面から引き剥し、アセトンで洗浄して室温で12時間以上減圧乾燥した。脱ドーピング処理はアンモニア水(1mol/l)中でフィルムを2時間以上浸漬して行い、水洗、アセトン洗浄後、減圧乾燥した。

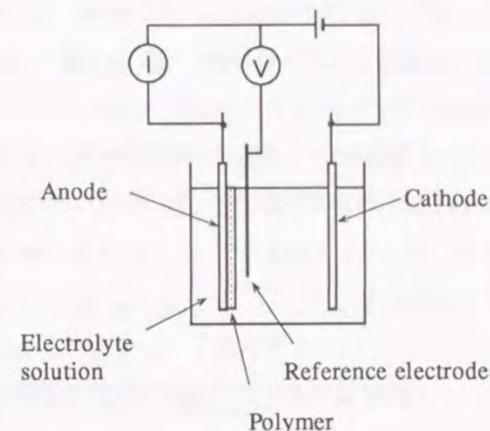


図2.1 電解重合装置の構成

#### 2.2.2 導電率、力学的性質の測定

導電率は1mm×10mmの短冊状に切り出したフィルムを試料とし、通常の4端子法で、 $10^{-3}$  mmHg以下の真空下で測定した。試料のリード電極への接着はカーボンペースト(エレクトロダック#502)で行った。また、導電率の温度依存性は液体窒素温度(-196℃)から室温、または必要に応じて150℃まで測定した。

フィルムの力学的性質は試料を幅6mmの短冊状に切りだし、チャック間距離40mmでInstron Universal Testing Instrument Model 1122で引っ張り試験を行い、評価した。試験雰囲気は20℃、65%RHで、引っ張り速度は1mm/minとした。以上の測定で得られた応力-歪曲線より破断強度、ヤング率、破断伸び等の力学的性質を求めた。

## 2.2.3 ドーパント濃度の測定とキャラクタリゼーション

### (a) ドーパント濃度

重合により生成した導電性高分子のドーパント濃度は状況に応じて脱ドーピング前後の重量変化、および元素分析結果より求めた。

#### [脱ドーピング法]

重合反応で得られたフィルムを洗浄し、60℃以下の温度で12時間以上減圧乾燥した後、重量を測定し、1mol/lのアンモニア水溶液で脱ドーピングして洗浄、乾燥後の重量を測定した。ドーパント濃度は式2.1より計算した。

$$\text{ドーパント濃度(\%)} = \frac{(W_2 - W_1)M_2}{W_1/M_1} \times 100 \quad (2.1)$$

$W_1$ : 脱ドーピングしたフィルムの重量、 $W_2$ : ドーパントを含む重量

$M_1$ : モノマーユニットの分子量、 $M_2$ : ドーパントの分子量

#### [元素分析法]

アンモニア水溶液による脱ドーピングが完全に行われぬ場合、あるいはp-トルエンスルホン酸のようにドーパントが高だかく脱ドーピングしてもフィルムの中に残留して重量が減少しない場合は、ドーパント濃度はフィルムの元素分析値より求めた。

### (b) キャラクタリゼーション

フィルムの密度はアセトンと四塩化炭素の混合溶媒を使用した浮沈法で測定した。混合溶媒の密度は30℃の恒温水槽中での液比重の測定値から計算した。

赤外吸収スペクトルは、試料が自立した薄膜として取り出せる場合はそのまま測定し、フィルムが厚く吸収が強いものではKBr板によるATR法で測定した。また、フィルム強度が小さく自立したフィルムとして得られない場合は通常のKBr錠剤法で整形したペレットを試料とした。測定は日本電子製JIR-100で行った。

フィルムの吸収スペクトルはITOガラスに付着させたまま清浄なITOガラスを参照としてHITACHI330スペクトロフォトメーターで2600nm～300nmの波長領域で測定した。また、必要に応じて電解液中で電圧を印加しながらの測定も行った。

フィルム表面の微細構造は日本電子製JSM-T20走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

## § 2.3 結果と考察

### 2.3.1 水溶液系でのポリピロールの電解重合

ポリピロール(PPy)は電解重合法によって最初に合成された導電性高分子であり、代表的な芳

香族系導電性高分子として、詳細に検討されている。重合方法に関する初期の研究では、電解重合の溶媒としてアセトニトリルなどの非プロトン系溶媒、電解質としてLiClO<sub>4</sub>や(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>を用い、導電率100S/cm以下のフィルムの合成が報告<sup>13,14)</sup>された。その後、種々の電解質と非プロトン系溶媒の組み合わせについて系統的な研究が行われ、混合溶媒を含む多種類の溶媒と電解質の組み合わせで電気化学的に合成できることが明らかとなった。この時点での特筆すべき成果としてはp-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム(Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>・p-TS<sup>-</sup>)<sup>15)</sup>やm-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム(Na<sup>+</sup>・m-NBS<sup>-</sup>)<sup>16)</sup>などの有機電解質塩も電解重合の電解質として利用でき、LiClO<sub>4</sub>など無機電解質塩の場合に比べて膜質が改善されることが明らかにされた点である。これらの有機電解質塩から得られるフィルムの導電率はEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>・p-TS<sup>-</sup>を電解質とする反応では100S/cm、Na<sup>+</sup>・m-NBS<sup>-</sup>では60S/cmである。また、水を溶媒とする電解重合も検討され、界面活性剤を電解質とするフィルムの合成<sup>17)</sup>が報告されたことも注目される。

一般に、高分子の性質は分子構造のみに依存するばかりでなく、凝集構造や高次構造にも依存する。従って、導電性高分子の凝集構造を支配する第一の因子である分子量や分子量分布、分子構造上の欠陥などを決める合成条件を検討することで、PPyの導電率やその他の性質を改善できるものと考えられる。ここでは水溶液系でのピロールの電解重合を検討し、反応パラメーターの影響<sup>18,19)</sup>を明らかにする。この反応液系では溶解度の関係でピロール濃度は5%程度までに制

表2.1 水溶液系でのピロールの重合電圧と得られるPPyフィルムの電気的性質  
ピロール:0.25mol/l、電解質濃度:低分子は0.25mol/l、高分子は1g/l

| Electrolyte        | Voltage(V) | $\sigma$ (S/cm) | Ea(meV) |
|--------------------|------------|-----------------|---------|
| LiAsF <sub>6</sub> | 2.5        | 17              | 10      |
| LiBF <sub>4</sub>  | 2.5        | 9.6             | -       |
| DBS *1(1g/l)       | 2.5        | 33              | 11      |
| DBS *1(10g/l)      | 2.5        | 65              | 7.8     |
| ANS *2             | 2.5        | 23              | 9.5     |
| $\beta$ -NSF *3    | 2.8        | 4.0             | 13      |
| PAC *4             | 3.0        | 0.8             | 25      |
| p-TS *5(2g/l)      | 2.3        | 21              | 6.8     |
| p-TS *5(20g/l)     | 2.3        | 170             | 4.1     |

\*1 Sodium dodecylbenzenesulfonate.

\*2 Sodium alkyl naphthalenesulfonate.

\*3 sodium  $\beta$ -naphthalenesulfonate formaldehyde high condensate(Mw:2000).

\*4 Sodium polyacrylate(Mw:2500).

\*5 Sodium p-toluenesulfonate.

限されるが、有機溶媒系に比べて多種類の電解質塩が使用できる。また、高濃度の電解質溶液も調整できるため、広範囲の検討が可能である。

表2-1に種々の電解質を使用して水溶液系で電解重合したPPyの室温で測定した導電率とその活性化エネルギーをまとめる。表から明らかなように、PPyはLiAsF<sub>6</sub>等の無機電解質塩以外にも有機電解質塩、アニオン性界面活性剤、およびポリアニオン(水溶性高分子)でも重合が可能である。この結果で注目される点は、水溶液系では無機の電解質塩を用いて重合したPPyの導電率は有機溶媒系に比べて低下したのに対し、高濃度のNa・p-TSを電解質とする場合には170S/cmと、従来報告されている無機電解質/有機溶媒系からのPPyよりも導電率が高いことである。図2.2に飽和濃度のNa・p-TSを電解質として水溶液系で電解重合したPPyの導電率のArrheniusプロットを、アセトニトリル系での結果(図2.2 b,c)と比較して示す。高導電性に加えてその活性化エネルギーも小さいことがわかる。図2.3には表2.1の条件で水溶液系から合成したPPyの導電率のArrheniusプロットを示す。DBSを電解質とする場合にも無機電解質/有機溶媒系に匹敵する高導電性、低活性化エネルギーとなる。

以上の結果より、水溶液系でのピロールの電解重合は従来の有機溶媒系に比べて同等あるいは

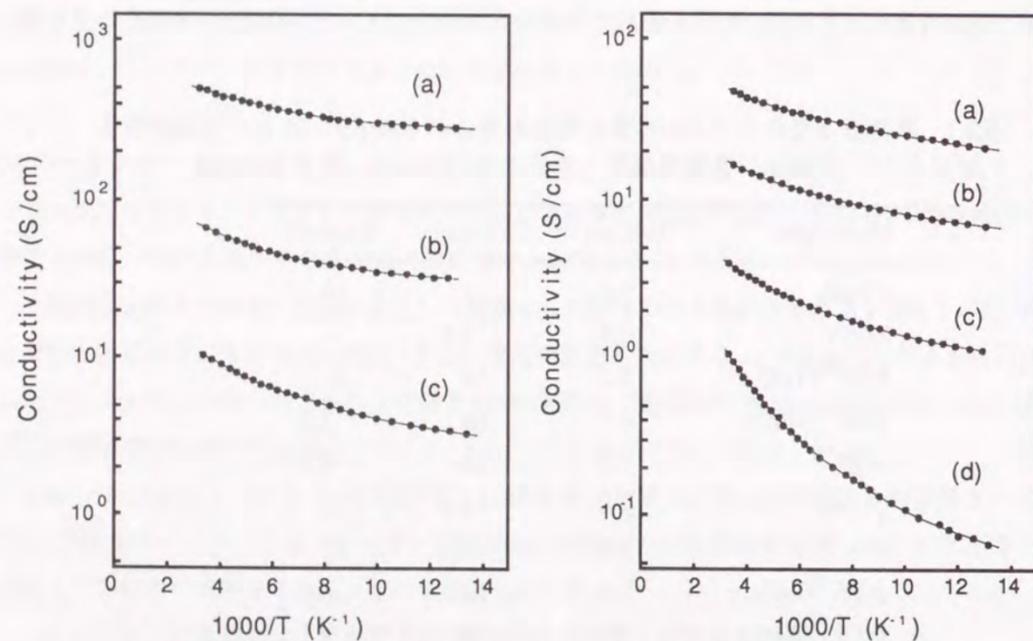


図2.2 電解重合で得られたPPyの導電率の温度依存性

(a)p-TS/水、(b)m-NBS/CH<sub>3</sub>CN、  
(c)LiBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN

図2.3 水溶液系の電解重合で得られたPPyの導電率の温度依存性

(a)DBS[10g/l]、(b)DBS[1g/l]、  
(c)β-NSF、(d)PAC。

それ以上の導電率を有するPPyを合成できる可能性が明らかとなった。これはすでに述べたように、使用できる電解質塩の種類が多く、しかも電解質濃度の制御範囲が広いためであると考えられる。このため、さらに高導電性のPPyフィルム合成を目的として検討を行った。まず、Na・p-TSを電解質としてその濃度と得られるフィルムの電気的性質を検討した。図2.4にNa・p-TS濃度の異なる電解液から重合したPPyの導電率のArrheniusプロットを示す。

図より、電解質濃度の増大にともなって、すべての温度範囲で導電率が増加し、電解質濃度0.8mol/lでは室温での導電率が300S/cmに達することがわかる。PPyの導電機構は第1章で述べた3次元の広範囲ホッピングに従うためこのプロットでは直線から外れるが、各濃度の曲線について1/Tを0に外挿するとほぼ一点に集束する。

図2.5に水溶液系で合成したPPyの導電率と電解質濃度の関係を示す。図より、導電率は電解質濃度に対し、0.5 mol/l以上で飽和することが

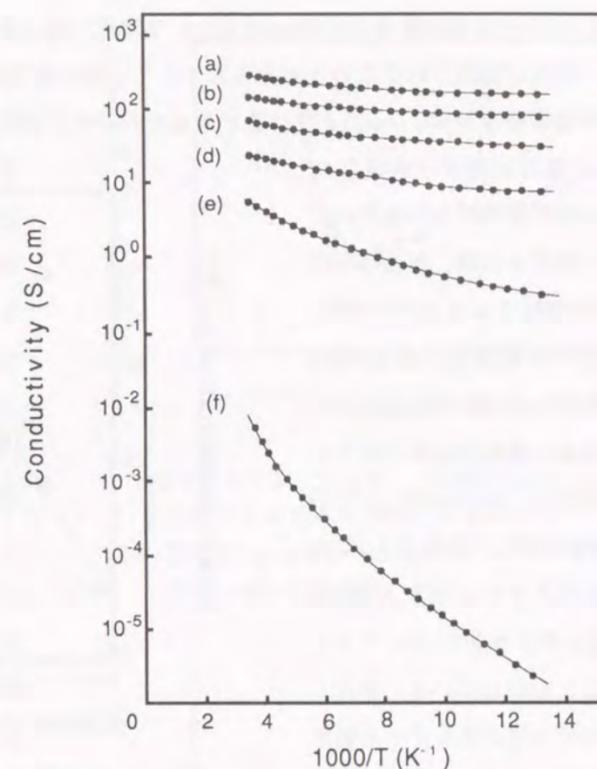


図2.4 水溶液系での電解重合PPyの導電率の温度依存性  
ピロール:0.25mol/l、0.6V vs.SEC、25℃  
Na・p-TS:(a)0.8mol/l、(b)0.1mol/l、(c)0.04mol/l  
(d)0.01mol/l、(e)0.004mol/l、(f)0.001mol/l

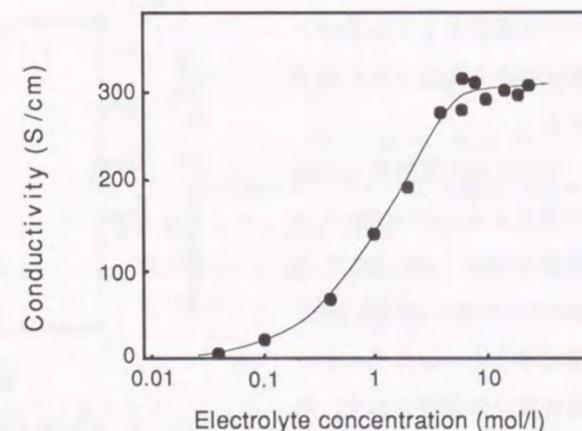


図2.5 水溶液系でのPPy電解重合における電解質濃度と導電率  
電解質:Na・p-TS、ピロール:0.2mol/l、0.6V vs.SEC

わかる。Na・p-TS水溶液系では0.5mol/l以上の高濃度になると溶液の粘度が上がり、反応点へのモノマー供給が制限されるためと考えられる。この反応液系において、生成するPPyの導電率のモノマー濃度依存性は0.1mol/lまでは認められたが、それ以上の濃度では一定であった。

図2.6は電解質濃度と生成したフィルムの元素分析から求めたドーパント濃度および、室温付近の導電率の活性化エネルギーである。導電率は電解質濃度0.5mol/l以上で飽和したのに対して、ドーパント濃度は電解質濃度に対して一様に増加し、0.04mol/l以上で33~35mol%に達して飽和する。これはPPyのモノマーユニット3個に最大1個のアニオンがドーピングできることを示している。また、導電率の活性化エネルギーも電解質濃度0.04mol/l以上で飽和する。このことから、電解質濃度が0.04mol/lから0.5mol/lの範囲における導電率の増加は、ドーパント濃度以外の要因によると言える。これらの要因としては高分子鎖の凝集状態や共役系の長さ等が考えられる。

次に、ピロールの電解重合における重合電圧と得られるPPyフィルムの性質を検討した。図2.7、および図2.8にそれぞれ室温付近における導電率とその活性化エネルギーの重合電位依存性を示す。元素分析から計算したフィルムのドーパント濃度は重合電位によらずすべての試料で一定(33~35%)で

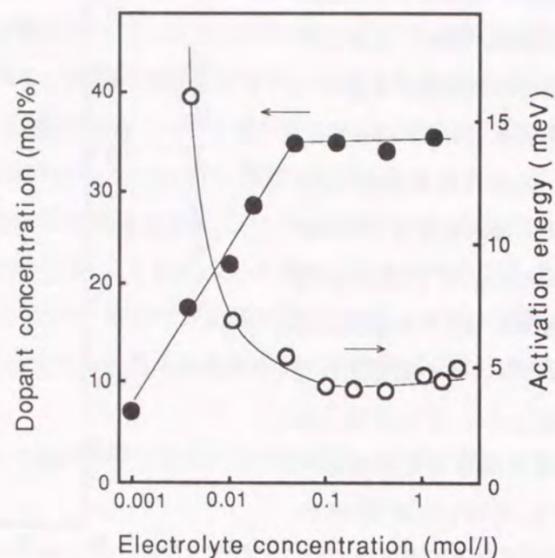


図2.6 水溶液系でのPPy電解重合における電解質濃度とフィルムのドーパント濃度および導電率の活性化エネルギー  
電解質:Na・p-TS、ピロール:0.2mol/l、0.6V vs.SEC、25℃

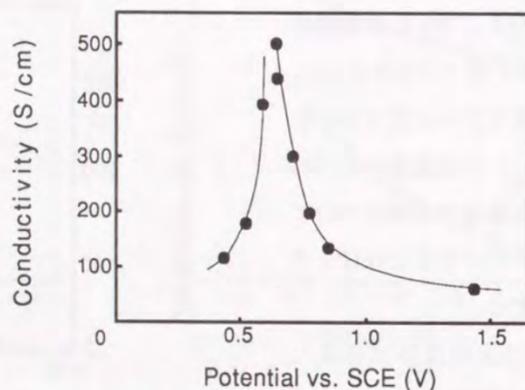


図2.7 水溶液系でのピロール電解重合における重合電位とフィルムの導電率  
電解質:Na・p-TS、0.8mol/l、ピロール:0.25mol/l、25℃

あった。図から明らかな通り、水溶液系で電解重合したPPyの電気的性質は重合電位によって大きく変化する。導電率に対しては重合電位の最適領域が認められる。すなわち、導電率は0.6V vs. SCEを境に急激に増大し最大500S/cmに達した後、減少する。また、導電率の活性化エネルギーは0.6V vs. SECまでは急激に減少するが、それ以上では緩やかに増大する。

この実験で得られたPPyの導電率500S/cmは未配向フィルムの値としては、他の導電性高分子と比べても大きいものである。試料のドーパント濃度が一定であったことより、高導電率の理由としては重合電位0.6V vs. SCE付近で重合度や架橋、あるいは高分子鎖の凝集状態などの最適化が起こったと考えられる。図2.9は生成したPPyフィルムの密度の重合電位依存性である。重合電位0.6V vs. SCE付近に屈曲が認められ、密度は0.6Vまでは重合電位とともに上昇するが、それ以上ではほとんど一定となる。屈曲点を示す重合電位は図2.7の導電率が最大となった重合電位と一致している。図の結果より、重合電位0.6V vs. SEC以下で電解重合したフィルムはそれ以上で重合したものより緩くパッキングされた状態であることがわかる。

図2.10はフィルムの応力-歪曲線から求めたヤング率と重合電位の関係である。重合電位が高くなるとヤング率の小さなフィルム、すなわち柔らかいフィルムが合成される。この測定に用いたPPyの応力-歪曲線では降伏値は認められなかった。

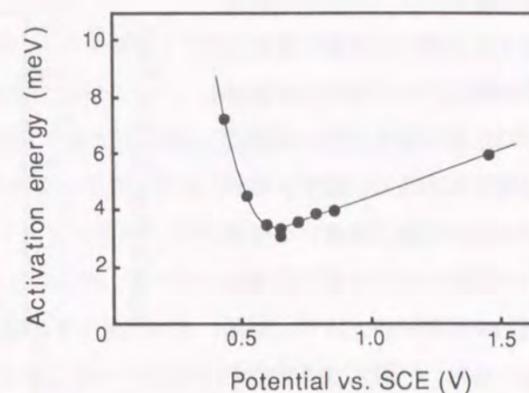


図2.8 水溶液系でのピロール電解重合における重合電位と導電率の活性化エネルギー  
電解質:Na・p-TS、0.8mol/l  
ピロール:0.25mol/l、25℃

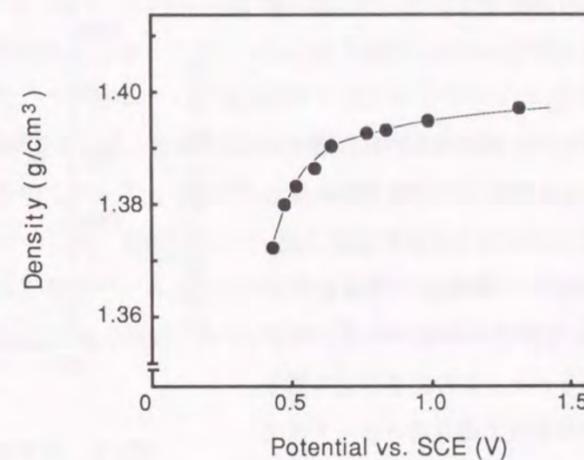


図2.9 水溶液系でのピロール電解重合における重合電位とフィルムの密度  
電解質:Na・p-TS、0.8mol/l  
ピロール:0.25mol/l、25℃

以上の結果からフィルムの性質に及ぼす重合電位の影響を考察する。水溶液系でのピロールの電解重合では、重合電位が低い場合には反応速度も小さく、得られるポリマーは低分子鎖長あるいは低パッキング密度となって電気伝導の活性化エネルギーが大きく、導電率も低くなる。一方、重合電位が高いときには共役系を切断するような副反応が起こると考えられ、導電率が低下する。ただし、ヤング率は高電位になるほど低下していることから、この副反応は分子鎖間の架橋ではなく、その他の共役系を短縮する反応であるといえる。

さらに、電解重合の重合温度と得られるフィルムの電気的性質も検討した。図2.11に重合温度とPPyフィルムの導電率の関係を示すが、10℃付近に導電率のピークが認められる。この結果も上の重合電位依存性で述べたメカニズムで説明できる。すなわち、重合温度が低い場合は重合電位の低いときと同様に、得られるポリマーは低分子鎖長あるいは低パッキング密度となって導電率も低くなり、重合温度が高いと反応性が増大し共役系を切断するような副反応が起こるため、導電率が低下すると考えられる。

今回の検討の結果、重合条件を制御することにより得られるフィルムの性質、および形態、分子鎖の凝集構造等がコントロールできることが明らかとなった。これは他の導電性高分子でも合成条件の詳細な検討が高機能発現に有効であることを示すものである。

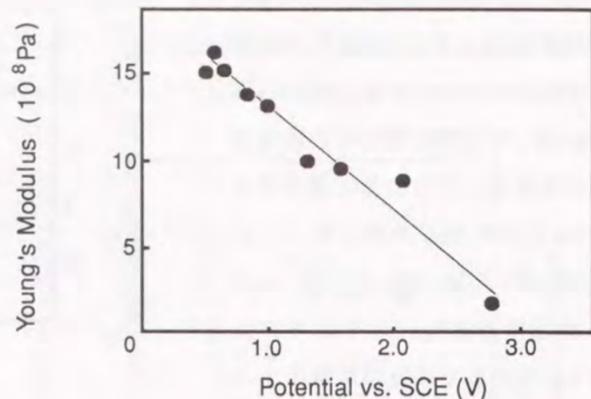


図2.10 水溶液系でのピロール電解重合における重合電位とフィルムのヤング率  
電解質:Na·p-TS、0.8mol/l  
ピロール:0.25mol/l、25℃

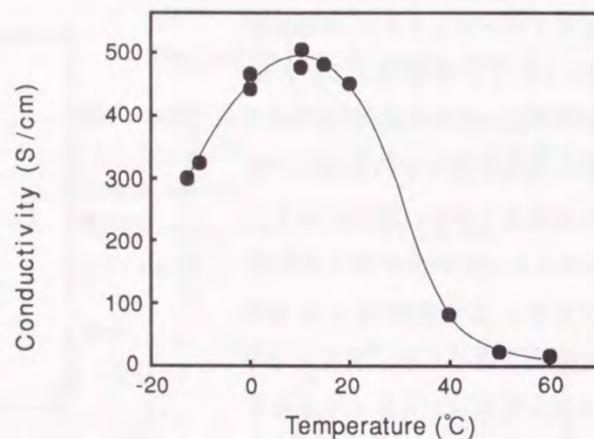


図2.11 水溶液系でのピロール電解重合における重合温度とフィルムのヤング率。  
ピロール:0.25mol/l、Na·p-TS:0.8mol/l  
重合電位:0.6 V vs. SEC

### 2.3.2 ポリチオフェンの電解重合、反応因子とフィルムの性質

電解重合によるポリチオフェン(PT)の合成は1980年に<sup>20)</sup>、また、その電気的性質は1982年に報告<sup>21)</sup>された。チオフェンはピロールと類似の複素五員環式芳香族化合物であるが、電解重合でPTフィルムを合成する場合には溶媒や電解質の種類が限定される。溶媒としてはアセトニトリル、プロピレンカーボネート等の非プロトン性溶媒、電解質としてはBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>等の塩が使用できるが、PPyで良質のフィルムが得られたp-TSやm-NBSをアニオンとする電解質塩では反応は進まない。また、チオフェンが重合する電圧は高く、例えばベンズニトリルを溶媒とし、LiBF<sub>4</sub>を電解質とする電解重合では重合電圧20Vで導電率100S/cmのPTが得られる。

チオフェンの電解重合の場合も電解液の組成や電解条件によって得られるフィルムの組成や性質が変化する。PTはドーピング状態、脱ドーピング状態ともに比較的安定であるが、ドーピングしたフィルムの導電率は重合後の洗浄条件や経過時間によって異なる。そのため、脱ドーピングしたフィルムの力学的性質を評価基準としてPTの電解重合における反応因子を検討した。

電解質としてLiBF<sub>4</sub>を使用した場合の重合溶媒と得られるPTフィルムの力学的性質、形態を表2.2にまとめる。表より、ベンズニトリルで重合したPTは平滑で均一なフィルムであるが、他の溶媒では層状やしわのある形態で、力学的性質も劣るものであった。特に、アセトニトリルで重合したものは薄膜が積層した構造であり、フィルムとして電極面から引き剥せなかった。電解重合したPTの形態に及ぼすこのような溶媒効果には、溶媒の塩基性や極性の他にもポリマーや電解質の溶解度や溶液粘度なども複雑に影響しているものと考えられるが、詳細は不明である。また、検討の過程でPTの20%以上の延伸がはじめて観察された。延伸したPTフィルムの構造と性質解質の溶解度や溶液粘度なども複雑に影響しているものと考えられるが、詳細は不明である。また、検討の過程でPTの20%以上の延伸が初めて観察された。延伸したPTフィルムの構造と性質については第4章で述べる。

表2.2 PTの重合溶媒とフィルムの性質

| Solvent            | Strength (MPa) | Modulus (MPa) | Elongation (%) | Film quality |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|--------------|
| Benzonitorile      | 114            | 3.24          | 24             | Smooth       |
| Acetonitorile      | —              | —             | —              | Flaky        |
| Propylenecarbonate | 85             | 1.36          | 5              | Rough        |

以上の結果から、溶媒ベンゾニトリル、電解質LiBF<sub>4</sub>でのチオフェンの電解重合について電解条件の影響を検討した。

図2.12に重合電圧15Vで電解重合したPTフィルムにおける電解質濃度と破断伸びの関係を示す。延伸倍率は電解質濃度に依存して増大し、0.3mol/l以上で飽和する。この時、フィルムの破断強度は電解質濃度に依存せず一定(90~110MPa)であった。また、ヤング率は電解質濃度が大きくなるにつれて一様に増大した。

一方、モノマー濃度は得られるPTフィルムの延伸性に影響を与えず、電解質濃度0.5mol/lの場合、0.05mol/l以上のモノマー濃度ですべて50~60%の破断伸びであった。

図2.13は電解質濃度0.5mol/l、および0.05mol/lで重合したPTの重合電圧と延伸倍率の関係である。図から明らかなように、電解質濃度が大きいと破断伸びは大きく、また、2つの曲線共に重合電圧14V付近に延伸性の極大を示す。この測定で同時に得られた破断強度、ヤング率等の他の力学的性質も重合電圧に対して、それぞれ11Vおよび12Vに極大を示した。

フィルム物性の重合電圧依存性は導電率においても認められた。図2.14は電解重合し、脱ドーピングした後に気相でヨウ素ドーピングしたPTフィルムの導電率の重合電圧依存性である。12~14V付近に、導電率の極大が認められる。

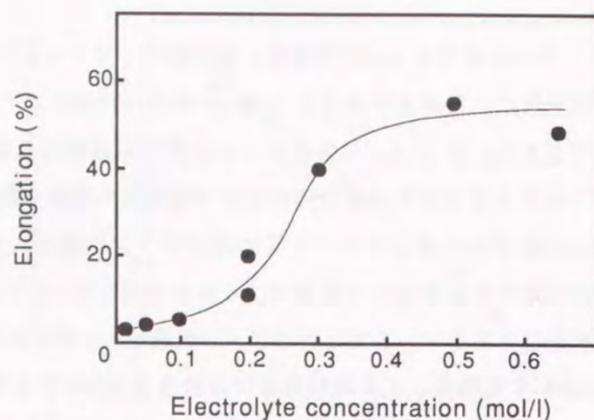


図2.12 チオフェンの電解重合での電解質濃度とフィルムの破断伸び  
溶媒:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN、電圧:15V、  
電解質:LiBF<sub>4</sub>、チオフェン:0.25mol/l

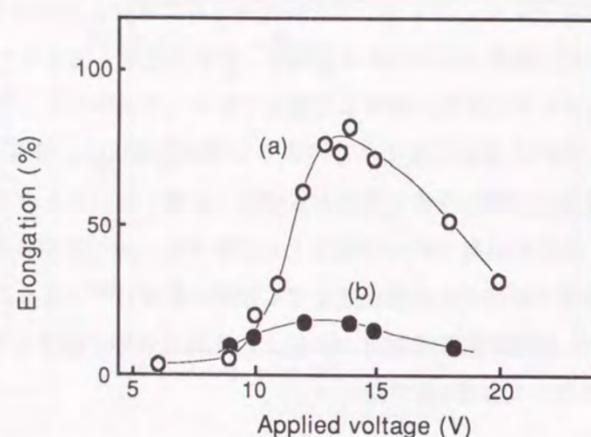


図2.13 チオフェンの電解重合での重合電圧とフィルムの破断伸び  
溶媒:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN、チオフェン:0.25mol/l  
電解質:LiBF<sub>4</sub>、(a)0.5mol/l、(b)0.05mol/l

このようなフィルム物性の重合電圧依存性はピロールの電解重合の場合と同様に解釈できる。すなわち、重合電圧が低い場合には電流密度も小さく、従って生成する反応活性種が少ないため、得られるポリマーは低分子鎖長あるいは低パッキング密度となって強度、延伸性ともに低くなる。一方、重合電圧が増加するとポリマーに枝分かれや架橋を導入するような副反応が起こり、分子量が低下すると考えられる。このようなフィルムでは再ドーピングしても共役系が短いため、導電率は低いと考えられる。

さらに、チオフェンの電解重合における重合温度と得られるフィルムの力学的、電気的性質も検討した。図2.15は再ドーピングしたPTフィルムの導電率、および破断強度の重合温度依存性である。図から明らかなように、10~20℃付近に破断強度のピークが認められるが、導電率は重合温度とともに一様に減少する。この結果も上の重合電位依存性で述べたメカニズムで説明できる。すなわち、重合温度が低いと反応の活性種が安定化され重合の選択性が増すため共役系の長いポリマーが生成しやすい。このため再ドーピングしたフィルムは導電率が高くなると考えられる。しかしながら、低温では溶媒の粘度が上昇して反応の

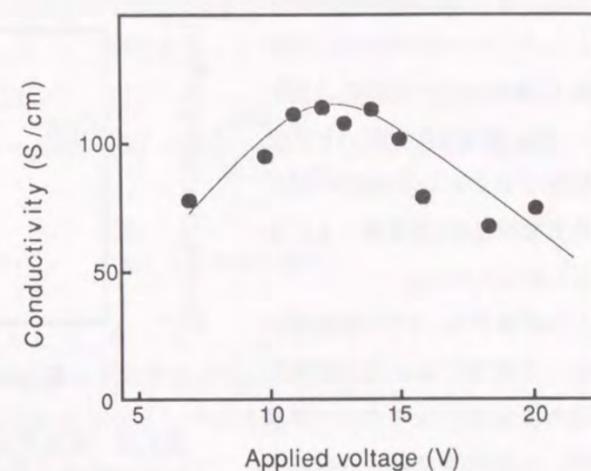


図2.14 再ドーピングしたPTフィルムの重合電圧と導電率  
重合:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN/LiBF<sub>4</sub>(0.3mol/l)/チオフェン(0.25mol/l)  
再ドーピング:ヨウ素、25℃、2hr

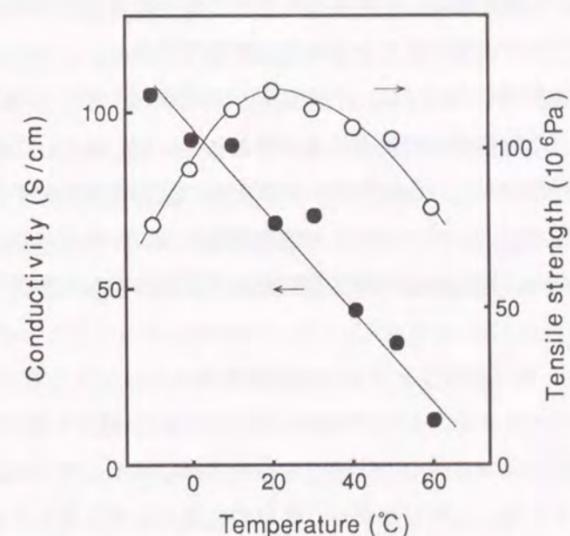


図2.15 チオフェンの電解重合での重合温度とフィルムの破断強度 (○) と再ドーピングした導電率 (●)  
重合:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN/LiBF<sub>4</sub>(0.1mol/l)/チオフェン(0.25mol/l)  
ドーピング:ヨウ素、25℃、2hr

場へのモノマーの拡散が抑制され、得られるポリマーのパッキング密度は低く、破断強度や延伸性は低下する。一方、重合温度が高いと共役系を切断するような副反応が起こるため力学的性質、導電率ともに低下すると考えられる。

以上の結果から、PTの電解重合においては電流による反応活性種の生成と反応点へのモノマー供給のバランスが生成するフィルムの電気的、力学的性質に影響することが示唆された。そこで、電極間距離を変えて電流密度を制御し、フィルム

の性質を調べた。図2.16に電流密度と得られるフィルムの破断強度、およびヤング率の関係を示す。電流密度が上昇すると反応活性種の生成速度が増加し、モノマーの供給が追従できなくなって力学的性質が低下するものと説明できる。

以上説明したように、チオフェンの重合でもその条件を制御することによりフィルムの電気的、力学的性質が変わることが明らかとなった。また、反応活性種の生成と反応点へのモノマー供給のバランスという観点からそれぞれの反応因子の分子量やパッキング状態への影響を考察し、その違いによってフィルムの性質が変わることを示した。ここでは反応因子の影響を定性的に説明したが、分子構造の解析等による直接的な検証が必要であると考えている。

### 2.3.3 ポリパラフェニレンの電解重合

ポリパラフェニレン(PPP)は主鎖がベンゼン環から構成される単純な構造の高分子であり、ポリアセチレンと並んで代表的な導電性高分子として、合成方法や電気的性質について活発に研究されてきた。しかしながら、従来の合成方法では多くの場合、生成物は粉末状であり、均一なフィルムとして得られたのは本論文で述べる電解重合法による合成技術<sup>21,22)</sup>が開発されてからである。この技術によって、PPPについても分光学的方法による電子構造の解析<sup>23)</sup>が可能となった。以下に、PPPフィルムの電解重合と得られたフィルムの基本的性質をまとめる。

PPPの従来の合成方法にはベンゼンのFriedel-Crafts反応<sup>24)</sup>やGrignard反応<sup>25,26)</sup>による重合、前駆体ポリマーからの官能基変換<sup>27)</sup>などがある。この中で、最も一般的なPPPの合成法はKovacic法とも呼ばれるFriedel-Crafts反応による重合<sup>24)</sup>である。この反応はAlCl<sub>3</sub>の存在下、

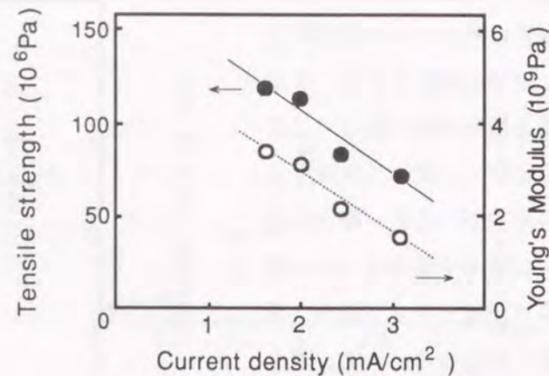


図2.16 電極間距離で制御した電流密度とフィルムの破断強度、及びヤング率

チオフェン:0.25mol/l、LiBF<sub>4</sub>:0.1mol/l  
 溶媒:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN、電圧:15V

CuCl<sub>2</sub>によってベンゼンを脱水素し、カップリングさせるものである。反応式を以下に示す。

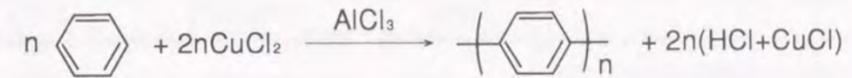


図2.17 コバシク法によるPPPの合成

この反応ではベンゼンはAlCl<sub>3</sub>と相互作用してカチオン化し、次のベンゼンとカップリングすると説明されている。この過程で、CuCl<sub>2</sub>はカップリング中間体からの脱プロトンを行うものと考えられ、反応の進行にともなって消費される。すなわち、Kovacic法によるベンゼンの重合ではAlCl<sub>3</sub>がカチオン化剤、CuCl<sub>2</sub>が脱プロトン化剤であるとみなすことができる。

一般にベンゼンはこれまで述べた複素五員環式化合物よりも高い酸化電位を持つので、通常の電解反応ではフッ酸中などの特殊な条件<sup>28)</sup>を選ばない限り反応は進まない。また、反応の進行が認められる場合でも生成物が電極から溶出することが多く、フィルムとしては得られない。そこでKovacic法からの類推として、脱プロトン化を促進するためにCuCl<sub>2</sub>を含む反応液からの電解重合を検討した。その結果、電解重合法によるPPPの合成が確認された。

これに先立って、CuCl<sub>2</sub>ではなくAlCl<sub>3</sub>存在下でベンゼンを電解重合する反応例<sup>29)</sup>も検討されているが、良質のフィルムは得られておらず、構造もPPPとは異なると報告されている。

PPPの電解重合ではベンゼンのカチオン化は電極近傍での電子の引き抜きによって行われると予想される。また、著者らのその後の研究ではベンゼンの電解重合でも脱プロトン化剤としてのCuCl<sub>2</sub>は必ずしも必須の成分ではなく、溶媒や電解質を選べば複素五員環式化合物の場合と同様の脱プロトン化が可能であることを明かにした。この結果については第3章の「電解重合の反応機構」で詳しく述べる。本項ではCuCl<sub>2</sub>存在下でのベンゼンの電解重合をまとめる。

PPPの重合溶媒としてはベンゾニトリル、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン、o-ジクロロベンゼンなどが使用できる。表2.3に主な電解重合条件と得られるフィルムの導電率をまとめる。

表から明らかな通り、生成したフィルムは複素五員環式化合物の重合生成物と同程度の導電性を示している。フィルムはすべて平滑で均一な表面構造を有し、柔軟性に富んでいる。この反応条件ではすべての場合に通電電荷量によって0.1μm以下の薄膜から100μmまで膜厚が制御可能である。また、重合初期の色相は赤茶色であった。表の結果から、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>/LiAsF<sub>6</sub>/CuCl<sub>2</sub>系から電解重合したPPPについて構造の確認および基本的特性の検討を行った。この条件で作成した試料は最も導電率が高く、フィルムの均一性、柔軟性も良好であった。また、このPPPフィルム

表2.3 ベンゼンの電解条件と得られるフィルムの導電率

| Solvent/electrolyte   | Voltage (V) | Current density (mA/cm <sup>2</sup> ) | Conductivity (S/cm) |
|---|-------------|---------------------------------------|---------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiBF <sub>4</sub> , CuCl <sub>2</sub>                                  | 12          | 4                                     | 0.2                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN/LiAsF <sub>6</sub> , CuCl <sub>2</sub>                                 | 12          | 4                                     | 1.0                 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , CuCl <sub>2</sub> | 12          | 3                                     | 40                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> /LiAsF <sub>6</sub> , CuCl <sub>2</sub>                   | 12          | 3                                     | 100                 |

Monomer: 1.2mol/l  
Electrolyte: 0.1mol/l, CuCl<sub>2</sub>: 0.1mol/l

の表面構造は走査型電子顕微鏡によるとPPyやPTなどの電解重合で合成される他の導電性高分子と類似している。

この反応液系での代表的な重合電圧は15~30Vであり、この場合の電流密度は3mA/cm<sup>2</sup>、フィルム成長速度は0.07 μm/minであった。重合したフィルムは他の電解重合による導電性高分子と同様に電解質アニオンをドーパントとして取り込んでおり、脱ドーピングによる重量減少から計算したドーパント濃度は30%であった。また、脱ドーピングしたフィルムの元素分析から求めたC:H比は1.45~1.58であり、PPPの分子構造から計算した値1.50とほぼ一致した。

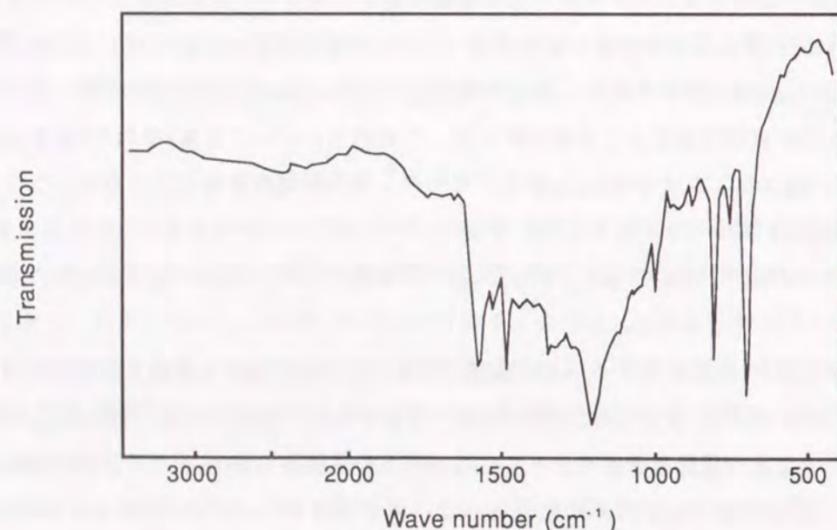


図2.18 電解重合で合成し脱ドーピングしたPPPフィルムの赤外吸収スペクトル

脱ドーピングしたフィルムの赤外吸収スペクトルを図2.18に示す。この図ではベンゼン環およびパラ置換ベンゼンのピークのみが観察され、それ以外のピーク、特に、ベンゼンのオルト置換体やメタ置換体に帰属されるものや、開環を示すピークは認められず、PPPの生成が確認できる。図中のそれぞれのピークは次のように帰属される。

- ・ベンゼン環に起因するピーク: 1580、1480cm<sup>-1</sup>
- ・パラ置換ベンゼンに起因するピーク: 1200、1000、810、760、700cm<sup>-1</sup>

PPPはベンゼン2量体であるビフェニルの電解重合でも合成できる<sup>30)</sup>。以下の電解条件、溶媒: ベンズニトリル、モノマー: ビフェニル(1.0mol/l)、電解質: LiAsF<sub>6</sub>(0.1mol/l)/CuCl<sub>2</sub>(0.1mol/l)、電圧: 12V、で反応すると室温での導電率0.2S/cmのフィルムが得られる。このフィルムの元素分析結果、および赤外吸収スペクトルはベンゼンをモノマーとする場合と一致し、PPPが合成されたものと結論される。

重合後、浮沈法で求めた中性PPPフィルムの密度は1.37g/cm<sup>3</sup>であり、Kovacic法で合成した粉末の圧縮成形ペレットの値<sup>31)</sup>、0.9g/cm<sup>3</sup>よりはるかに大きい。すなわち、電解重合によるPPPフィルムは従来の合成法で得られたものよりも緻密な構造であるといえる。しかしながら、合成直後のフィルムは導電率が最大でも100S/cmであり、ドーピングしながらin-situで測定したKovacic法による粉末成形ペレットの値<sup>31)</sup>、500S/cmに達しない。また、電解重合で合成したPPPの導電率は、不活性ガス雰囲気中でも経時的に低下する。これらのPPPのドーピングと電気的性質については第5章で述べる。

PPPの電解重合はこの研究以後、LiAsF<sub>6</sub>/NiCl<sub>2</sub>[P(allyl)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>]<sup>32)</sup>やBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub><sup>33)</sup>を電解質としても行われている。また、通常の電解重合溶液系にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した合成例も検討<sup>34)</sup>されており、反応液中の水分量が重合に影響すると報告されている。これらの電解重合の反応例における第三成分も、本項で説明したCuCl<sub>2</sub>と同様の脱プロトン化剤として作用している可能性がある。

以上、電解液にCuCl<sub>2</sub>を含む電解重合法によるベンゼンおよびビフェニルからのPPPの合成と得られたフィルムのキャラクターゼーションおよび基本的な性質について述べた。この重合法はベンゼン以外のモノマーにも適用可能であり、ナフタレンおよびアントラセンのポリマーも合成されている。次項でまとめる。さらに、代表的な導電性高分子であるPPPのフィルム化に成功したことより、その吸収スペクトルや電子状態の情報が得られた。これらの結果は第5章にまとめる。

#### 2.3.4 その他の芳香族系導電性高分子の電解重合

PPPの電解重合の手法を使って、ベンゼンやビフェニルと類似の芳香族化合物であるナフタレンおよびアントラセンの重合も検討した。これらのポリマーはすでにKovacic法<sup>35)</sup>やGrignard反応による重合方法<sup>36)</sup>で粉末試料の合成が報告されているが、導電率やバンドギャップエネルギー

一などの導電性高分子としての基本的性質は検討されていなかった。また、電解重合可能な複素五員環式化合物やベンゼン以外の新たな芳香族化合物の探索を含窒素化合物を中心に、ピリダジンの電解重合を発見した。以下に、電解重合法によるナフタレン<sup>37,38)</sup>、アントラセン<sup>39)</sup>、およびピリダジン<sup>40,41)</sup>の重合について述べる。

(a) ポリナフチレン

ナフタレンの電解重合はニトロベンゼンを溶媒として、LiAsF<sub>6</sub>(0.1mol/l)とCuCl<sub>2</sub>(0.1mol/l)を含む電解液を使用しモノマー濃度1mol/l、重合電圧20Vで実施した。この系では電解反応の開始にともなって可溶性の生成物が溶出し電解液が茶色に変化するが、陽極表面には黒色のフィルムが析出する。このフィルムはPPPやPPyなどに比べるとやや不均一であるが柔軟性に富んでいる。

生成物の元素分析結果ではC:H比は1.60であり、ポリナフチレンの分子構造から計算される値1.67とはほぼ一致した。また、フィルムの赤外吸収スペクトルは1580、1480、860、800、および700cm<sup>-1</sup>に吸収を示し、ジプロモナフタレンのGrignard反応で合成されたポリ(2,6-ナフチレン)の結果<sup>36)</sup>と一致した。図2.19にこのポリマーの分子構造を示す。

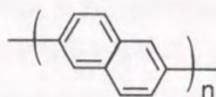


図2.19 ポリ(2,6-ナフチレン)の分子構造

ポリ(2,6-ナフチレン)の導電率は室温で1×10<sup>3</sup>S/cmであり、すでに報告されているGrignard反応で得られたポリマーの粉末成形ペレットの値と同程度である。フィルムは他の導電性高分子と同様に可逆的なドーピングと脱ドーピングが可能であり、色相が黒から赤に変わる。電解重合後、電気化学的に脱ドーピングしたフィルムの導電率は1.0×10<sup>3</sup>S/cmであり、その温度依存性から求めた室温付近の活性化エネルギーは0.4eVであった。これを気相で再ドーピングすると導電率は1×10<sup>4</sup>S/cmに上昇した。

以上の結果、CuCl<sub>2</sub>を含む電解重合でナフタレンの重合が可能であり、合成されるフィルムはポリ(2,6-ナフチレン)であることがわかった。また、その導電率、吸収スペクトルは他の導電性高分子と同様にドーピング、および脱ドーピングによって変化することが明らかとなった。

(b) ポリアントラセン

電解重合で反応が進行するためにはモノマーを電解液に溶解させなければならないが、アント

ラセンはベンゼンやナフタレンの重合に使用したニトロベンゼンやベンゾニトリルには溶解しない。そのためアントラセンの電解重合はo-ジクロロベンゼンを溶媒とし、この溶媒に溶解する(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>(0.1mol/l)を電解質として、CuCl<sub>2</sub>(0.1mol/l)を加え、モノマー濃度1.0mol/l、重合電圧20Vで実施した。電解反応の開始にともなって陽極表面には均一な青色のフィルムが析出する。得られたフィルムはClO<sub>4</sub>アニオンでドーピングされ、室温で測定した導電率は1×10<sup>3</sup>S/cmであった。このフィルムを電気化学的に脱ドーピングし、洗浄および乾燥(200℃/10<sup>-3</sup>mmHg/10h)すると導電率は1.0×10<sup>10</sup>S/cmとなる。フィルムの色相は脱ドーピングにともなって赤色に変化した。

脱ドーピングしたフィルムの赤外吸収スペクトルは1670、1390、および1050cm<sup>-1</sup>に強い吸収ピークを、また、1280、1240、1090、880、および770cm<sup>-1</sup>に弱い吸収ピークを示す。これらのピークの帰属は明らかとなっていないが、生成物はポリ(1,10-アントラセン)であると予想される。図2.20にこの分子構造を示す。

ポリアントラセンは他の導電性高分子と同様に電気化学的、および化学的にドーピング、脱ドーピングが可能であり、導電率や吸収スペクトルが変化する。図2.21に電気化学的にドーピングしたフィルムの吸収スペクトルを示す。また、図2.22にはドーピングにともなう吸収スペクトルの中性フィルムとの差スペクトルを示す。脱ドーピングした中性フィルムの3.3eVのピークはバンド間遷移によるものと考えられ、この図からポリアントラセンのバンドギャップエネルギーは3.0eVと見積もられる。また、3.0eVおよび3.8eVには等吸収点が認められる。ドーピングにともなってギャップ間に現れる吸収ピークはポーラロンあるいはバイポーラロンの

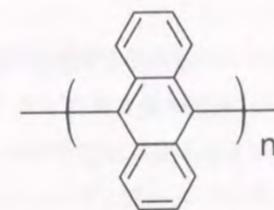


図2.20 ポリアントラセンの分子構造

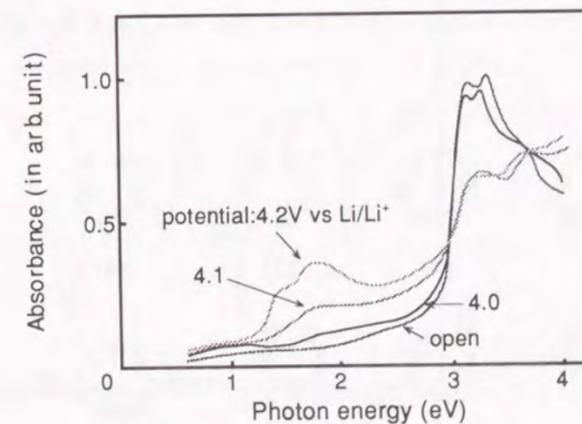


図2.21 電気化学的にドーピングしたポリアントラセンの吸収スペクトル  
電解液:LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネート

生成に関連していると考えられるが、他の導電性高分子に比べると変化は複雑である。

ところで、ポリアントラセンは図2.20から予想されるように、強い立体障害のためそのままでは連続するモノマーユニット間で平面的な共鳴構造をとれない。従って、ポリアントラセンでは分子内に歪を発生させながらドーピングが進むと考えられる。これがドーピングによる吸収スペクトルの複雑な変化の要因であると思われる。

以前より、アントラセンは特異的な電気的・光学的な性質を示す有機化合物としてその特性が検討されている。従って、今回合成されたポリアントラセンもアントラセンと同様に特異的な性質が期待でき、オプトエレクトロニクスデバイス等への応用の可能性があると考えられる。

### (c) ポリピリダジン

新規な芳香族系導電性高分子の開発を目的として、主に含窒素芳香族化合物の電解反応を検討した。図2.23に実際に検討した芳香族化合物であるピリダジン(1)、ピラジン(2)、ピリミジン(3)、オキサジアゾール(4)、イミダゾール(5)、1H,1,2,4-トリアゾール(6)、4H,1,2,4-トリアゾール(7)、イミダゾール(8)、1,4-ジアミノベンゼン(9)、2,3-ジアミノベンゼン(10)、2,3-ジアミノナフthalen(11)を示す。

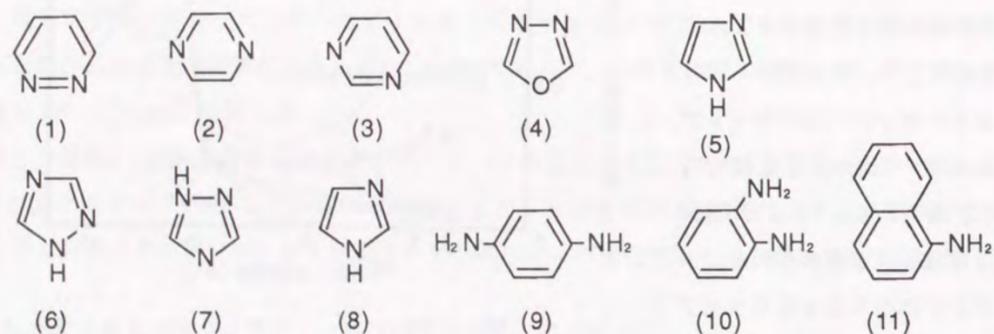


図2.23 電解反応を検討した含窒素系芳香族化合物

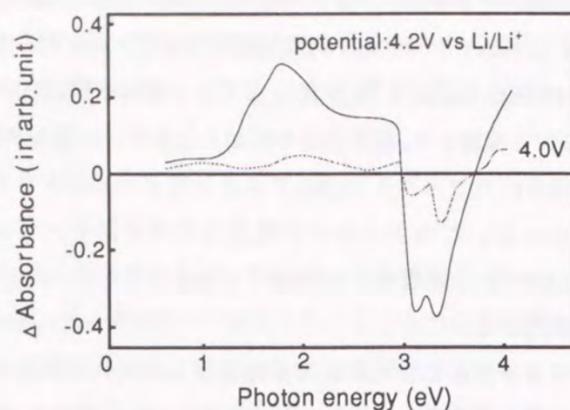


図2.22 電気化学的にドーピングしたポリアントラセンの差スペクトル

(7)、1,3-ジアゾール(8)、フタラジン(9)、p-フェニレンジアミン(10)、およびo-フェニレンジアミン(11)の分子構造を示す。電解反応の条件は従来より開発されているピロールやチオフェンの重合条件から選択した。

その結果、ピリダジンをモノマーとする電解反応で陽極表面での析出物が確認された。以下に反応の詳細と生成物の性質をまとめる。

ピリダジンの反応では、溶媒としてはベンズニトリル、アセトニトリル、およびニトロベンゼンなどが使用できる。このとき、電解液に1%以下の微量の水が存在すると反応がスムーズに進む。また、電解質としてはLiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、およびLiAsF<sub>6</sub>などが使用できるが、生成物の形態は電解質の種類に強く依存する。ベンズニトリルを溶媒とする反応における各電解質ごとの状況は次の通りである。

- ・ LiBF<sub>4</sub> : 反応電圧4~7Vで青色のフィルムが析出する。このフィルムは均一で平滑な表面を有する。
- ・ LiClO<sub>4</sub> : 反応電圧4~5Vで青色のフィルムが析出し、それ以上の電圧では不均一なブロックとなる。フィルムは碎け易い。
- ・ LiAsF<sub>6</sub> : 反応電圧5V以上でブロック状の固体が析出する。

この結果より、ベンズニトリルを溶媒とし、ピリダジン(0.4mol/l)、LiBF<sub>4</sub>(0.1mol/l)を含む電解液から重合電圧5.0Vで得られるフィルムについて性質を検討した。このフィルムの元素分析結果はC:61.33%、H:3.72%、N:34.59%であり、ピリダジン環からプロトンが2個脱離して重合した構造から計算した値(C:61.54%、H:2.56%、N:35.9%)とほぼ一致する。

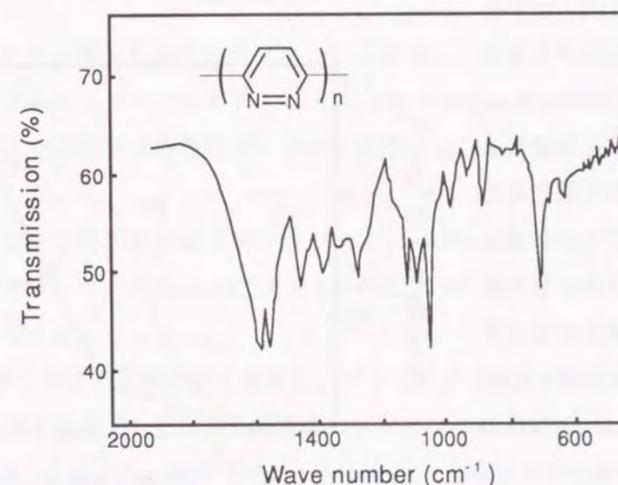


図2.24 電解重合で合成したポリピリダジンの赤外吸収スペクトル、およびその分子構造

図2.24に電解重合で合成したポリピリダジンフィルムの赤外吸収スペクトル、および予想される分子構造を示す。図中のピークはそれぞれ次のように帰属できる。

- ・ピリダジン環 :1590、1550、1450、1050 $\text{cm}^{-1}$
- ・パラ置換ピリダジン:1120、880 $\text{cm}^{-1}$

以上の元素分析、および赤外吸収スペクトルの結果より、生成物の分子構造は図中に示したピリダジンが2,5位で結合した重合体であると考えられる。ポリピリダジンは他の大部分の導電性高分子と同様にアセトンやエタノールなどの通常の有機溶媒に不溶であり、また、融点も認められない。

ポリピリダジンは電解質のアニオンがドーピングされた状態で合成されると考えられ、重合したフィルムに電解液中で逆電圧をかけたり、アンモニア水溶液に浸漬すると脱ドーピングが起こる。ドーピング状態のフィルムの導電率の温度依存性を図2.25に示す。

図より、ポリピリダジンの室温付近での導電率はおよそ10S/cmであることがわかる。また、脱ドーピングしたフィルムの導電率は $10^{-9}$ S/cmである。導電率の温度依存性は他の導電性高分子と同様に熱活性化型であり、ドーピング、脱ドーピングも可逆的に行うことができる。ドーピングしたフィルムの室温付近における電気伝導の活性化エネルギーは図の傾きより200meVと計算される。この値はPTと同程度である。

図2.26にポリピリダジンの吸収スペクトルを示す。ポリピリダジンは

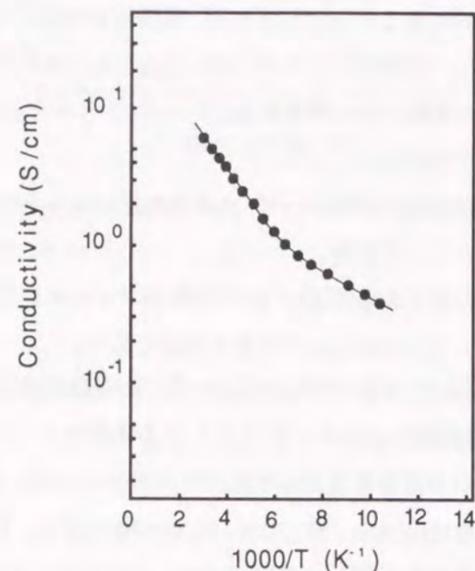


図2.25 ポリピリダジンフィルムの導電率の温度依存性

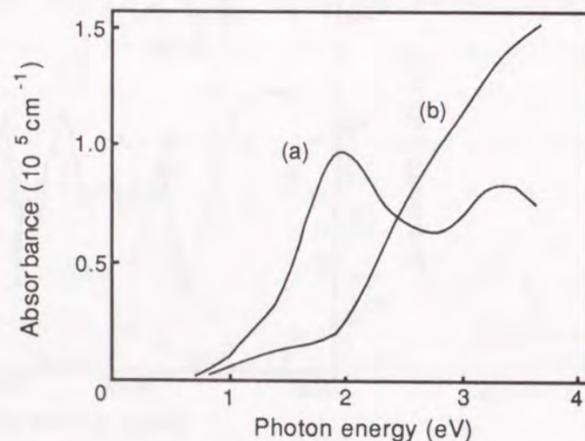


図2.26 ポリピリダジンフィルムの吸収スペクトル (a)電解重合直後、(b)脱ドーピング後

ドーピングによってフィルムの色相が変化し、赤茶色から青に変化する。脱ドーピングしたフィルムではバンド間遷移の明確なピークは認められないが、吸収端は $(\alpha \hbar \omega)^2 - \hbar \omega$ プロットから1.8eVであると計算される。

以上説明したように、含窒素系芳香族化合物の電解重合を検討した結果、新しい導電性高分子であるポリピリダジンの合成に成功した。これまでに多くの導電性高分子が報告されているが、高分子の基本骨格で分類するとその数は必ずしも多くはない。従って、ポリピリダジンも導電性高分子の多様性という観点から重要な研究対象であると考えられる。

## §2.4 結言

本章で述べた電解重合法による芳香族系導電性高分子に関する検討で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 水溶液系でのピロールの電解重合条件と生成するPPyの性質の関係を検討し、フィルムの導電率が主に電解質濃度と重合電位に依存することを明らかにした。また、重合条件の最適によりPPyの導電率は室温で500S/cmに達することを示した。
- (2) 非水溶媒中でのPTの電解重合条件と生成するフィルムの電気的、力学的性質を検討し、電解反応による反応活性種の生成と反応点へのモノマー供給のバランスが影響することを考察した。また、PTの延伸を発見し、延伸可能なフィルムの合成条件も明らかにした。
- (3) 塩化銅(II)を用いるベンゼン、およびビフェニルの新しい電解重合法を開発し、PPPフィルムの合成を赤外吸収スペクトル、および元素分析の結果より確認した。さらに、このフィルムの電気的性質を検討し、これが室温での導電率100S/cmの導電性高分子であることを明らかにした。
- (4) 塩化銅(II)を用いる電解重合法をナフタレンに適用し、生成物の赤外吸収スペクトル、および元素分析の結果からポリ(2,6-ナフチレン)の合成を確認した。さらに、このフィルムの電気的性質を検討し、室温での導電率はドーピング状態で $10^3$ S/cm、脱ドーピング状態で $10^{-9}$ S/cmであることを示した。
- (5) 塩化銅(II)を用いる電解重合法をアントラセンに適用し、導電率が室温で $10^3$ S/cmのポリアントラセンを合成した。また、このフィルムの吸収スペクトルはドーピングによって複雑に変化することを示した。
- (6) 含窒素芳香族化合物の電解反応を検討し、ポリピリダジンフィルムを合成した。さらに、このフィルムの電気的性質を検討し、導電率はドーピング状態で10S/cm、脱ドーピング状態で $10^{-9}$ S/cmであることを示し、吸収スペクトルからバンドギャップエネルギーが1.8eVであることを明らかにした。

参考文献

- 1) A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, and G.P.Gardini: *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1979) 635.
- 2) K.Kaneto, K.Yoshino, and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.*: 21 (1987) L567.
- 3) G.Tourillon and F.Garnier: *J.Electroanal.Chem.*: 135 (1982) 173.
- 4) T.Ohsawa, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.* 23 (1984) L527.
- 5) J.Bargon, S.Mohmand, and R.J.Waltman: *IBM J.Res.Develop.* 27 (1983) 330.
- 6) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1985) 1629.
- 7) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Polym.Comm.* 26 (1985) 356.
- 8) A.F.Diaz and J.A.Logan: *J.Electroanal.Chem.* 111 (1980) 111.
- 9) A.Dall'Olio, Y.Dascola, V.Varacca, and V.Bocchi: *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad.Sci.,Ser.* C267 (1968) 433.
- 10) H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, and A.J.Heeger: *J. Chem.Soc., Chem.Comm.* (1977) 578.
- 11) 吉野、佐藤、青木: 導電性高分子の合成(導電性高分子の基礎と応用、アイビージー) (1988) 139.
- 12) 佐藤、長谷川: 高分子 41 (1992) 602.
- 13) K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, R.H.Geiss, W.D.Gill, J.F.Kwak, J.A.Logan, J.F.Robolt, and G.B.Street: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1979) 845.
- 14) K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, W.D.Gill, P.M.Grant, G.B.Street, G.P.Gardini, and J.F.Kwak: *Synth.Met.* 1 (1980) 329.
- 15) M.Salmon, A.F.Diaz, J.A.Logan, M.Krounbi, and J.Bargon: *Mol.Cryst.Lig. Cryst.* 83 (1983) 1297.
- 16) H.Naarmann, V.Muench, K.Penzien and J.Schlag: *Ger.Offen.* DE3,215,970.
- 17) W.Wernet, M.Monkenbush, and G.Wegner: *Macromol.Chem.,Rapid Commun.* 5 (1984) 157.
- 18) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.* 24 (1985) L423.
- 19) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Synth.Met.* 14 (1986) 271.
- 20) V.L.Afanas'ev, I.B.Nazarova, and N.M.Khidekel: *Izv.Acad.Nauk USSR,Ser. Khim.* (1980) 1687.
- 21) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1985) 1629.
- 22) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Polym.Comm.* 26 (1985) 356.
- 23) M.Tabata, M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Phys.Soc.Jpn.* 55 (1986) 1305
- 24) P.Kovacic and J.Oziomek: *J.Am.Chem.Soc.* 85 (1963) 454.
- 25) A.A.Berlin: *J.polym.Sci.* 55 (1961) 621.
- 26) T.Yamamoto and A.Yamamoto: *Chem.Lett.* (1977) 353.
- 27) D.G.H.Ballard, A.Courtis, I.M.Shirley, and S.C.Taylor: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1983) 954.
- 28) I.Rubinstein: *J.Electrochem.Soc.* 130 (1983) 1506.
- 29) K.Kaeriyama, M.Sato, K.Someno, and S.Tanaka: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1984) 1199.
- 30) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Electroanal.Chem.* 195 (1985) 203.
- 31) D.M.Ivory, G.G.Miller, J.M.Sowa, L.W.Shacklette, R.R.Chance, and R.H.Boughman: *J.Chem.Phys.* 71 (1979) 1506.
- 32) T.Ohsawa, K.Aramaki, S.Takeda, and K.Yoshino: *Polym.Comm.* 28 (1987) 140.
- 33) T.Ohsawa, T.Inoue, S.Takeda, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Polym.Comm.* 27 (1986) 246.
- 34) S.Aeiyach, J.E.Dubois, and P.C.Lacaze: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1986) 1668.
- 35) C.F.Hsing, M.B.Jones, and P.Kovacic: *J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.* 19 (1981) 973.
- 36) M.Sato and K.Kaeriyama: *Makromol.Chem.* 184 (1983) 2241.
- 37) M.Satoh, F.Uesugi, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1986) 550.
- 38) M.Satoh, M.Tabata, F.Uesugi, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Synth.Met.* 17 (1987) 595.
- 39) M.Satoh, F.Uesugi, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1986) 979.
- 40) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* (1984) 1627.
- 41) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.* 23 (1984) L875.

### 第3章 電解重合の反応機構

#### §3.1 緒言

第2章で説明した通り、電解重合法は電解質塩を含む溶媒中で芳香族化合物を陽極酸化し、導電性高分子のフィルムを得る方法である。電解重合を実施すると、ピロールやチオフェンの反応では、電圧をかけた瞬間に陽極は鮮やかな青色に着色し、それが徐々に濃くなって均一なフィルムで覆われる。時には粉末やフラクタル状などの様々な形態での成長が観察されることもある。そこでは電極との電子の授受を伴う芳香族化合物と電解質イオン、それに溶媒が関係するダイナミックな分子の動きがあるはずである。しかしながら、このような電解重合における分子や電子の動き、すなわち反応メカニズムを明らかにする目的で行われた研究は多くはない。従って、そのメカニズムは現在においても確立されているとは言えない。また、第2章でも一例を示した通り、電解重合の条件もそれぞれの導電性高分子によって多様性があるが、その理由も明確となっていない。このため、新規な導電性高分子を合成する上でも、従来合成されている導電性高分子の最適重合条件を求める上でも、電解重合の反応機構の解明と、それに基づく反応パラメーターの作用明確化は重要な意味を持つものと考えられる。

本章では電解重合における分子や電子の動き、すなわち反応メカニズムを明らかにする目的で、特に非プロトン性溶媒中におけるピロール、チオフェン及びベンゼンの反応を検討し、反応に及ぼす諸因子の影響から反応メカニズムを考察する。

#### §3.2 電解重合の2つのカップリングメカニズム

電解重合の反応パラメーターには溶媒やモノマー、電解質イオンの種類や濃度などの反応液組成、重合電圧や電流密度、重合温度、電極間距離及びその材質などがあり、これらの因子が複雑に絡まりあって生成する導電性高分子の性質や形態が決まる。物質収支を調べると、反応によってモノマーユニット当たり2~2.5個の電子が消費され、うち2個は重合反応に、残りはドーピングに使われる<sup>1)</sup>。また、反応溶液中には重合に消費された電子の数に対応するプロトンが蓄積する<sup>2)</sup>。このことから、反応はモノマー(M)からの電子引き抜きによって開始され、生成した芳香族化合物のラジカルカチオン(M<sup>•+</sup>)を活性種とするカップリングとその中間体からの脱プロトンが繰り返されて進行するものと予想される。カップリング反応としては図3.1に示した親電子置換カップリング(Path. 1)、あるいはラジカルカップリング(Path. 2)のいずれかであると考えられるが、今もって完全に解き明かされてはいない。初期にはラジカルカップリングであると考えられたが<sup>3)</sup>、重合の反応因子と高分子生成の関係を検討するとラジカルメカニズムだけでは説

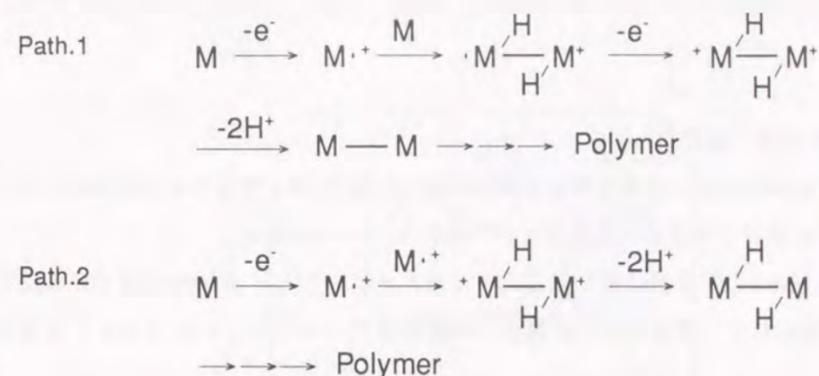


図3.1 電解重合の2つのカップリング機構。親電子置換カップリング (Path.1)、ラジカルカップリング (Path.2)

明できない挙動も観察され、現在では電解重合は親電子置換カップリングで進む<sup>4)</sup>と考えられている。問題を複雑にしているのは、電解重合が電極近傍の限られた場所で進行する不均一系の反応であり、反応点へのモノマーや電解質イオンの供給を考えなければならないこと、生成した導電性高分子が不溶不融で構造解析が難しいことなどである。

#### §3.3 実験方法

##### 3.3.1 重合操作

第2章で用いた電解重合用セルを使用し、陰極としてNi板、陽極としてIn-Sn 酸化皮膜をコートしたガラス(ITOガラス、表面抵抗20Ω cm<sup>2</sup>)またはPt板(陽極)を用いた。電解重合液の反応溶媒は水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留し、電解質塩は試薬を減圧下、60℃以下で12時間以上乾燥して使用した。

電解重合に及ぼす溶媒効果の検討ではニトロメタン、ニトロベンゼン、無水酢酸、ベンゾニトリル、アセトニトリル、炭酸プロピレン、テトラヒドロフラン(THF)、およびジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として、0.1mol/lの(n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>と0.1mol/lのモノマー(ピロール、チオフェン、およびベンゼン)について検討した。

電解重合反応に及ぼす電解質効果は(n-Bu)<sub>4</sub>NI、(n-Bu)<sub>4</sub>NBr、(n-Bu)<sub>4</sub>NCl、Et<sub>4</sub>N-p-トルエンスルホン酸、(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、および(n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>について検討した。

重合電圧はピロールの場合は4V、チオフェンとベンゼンでは15Vとした。また、反応は、クーロンメーターでモニターしながら電極1cm<sup>2</sup>当たり1.0Cまで行った。重合終了後、生成したフィルムを電極面から引き剥し、アセトン洗浄して室温で12時間以上減圧乾燥した。脱ドーピング

はアンモニア水(1.0mol/l)中でフィルムを2時間以上処理して行い、水洗、アセトン洗浄後、室温で減圧乾燥した。

### 3.3.2 ドーパント濃度、導電率の測定

ドーパント濃度はポリピロールの場合は元素分析から、また、ポリチオフェンおよびポリパラフェニレンの場合は脱ドーブ前後の重量変化から求めた。

導電率は1mm×10mmの短冊状に切り出したフィルムを試料とし、 $10^{-3}$ mmHg以下の真空下、通常の4端子法で測定した。試料のリード電極への接着はカーボンペースト(エレクトロダック #502)で行った。

### 3.3.3 反応溶液の分析

電解重合によって反応溶液中に蓄積する副生物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、およびゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で分析した。HPLCは逆層カラムNOVAPAK C18 (Waters)を用い、アセトニトリル(70%)/水(30%)を流出溶媒(流出速度:1ml/min)として240nmのUV吸光度でモニターした。また、GPCはG1000HXL(東ソー、300×7.8mmID)をカラムとし、THFを流出溶媒(流出速度:1ml/min)として300nmのUV吸光度でモニターした。

## § 3.4 結果と考察

### 3.4.1 電解重合の物質収支と電流効率

電解重合では、反応条件を選ぶと通電によって流れた電荷は100%導電性高分子の合成に使われる。このような反応の例としてはアセトニトリルやベンゾニトリル等の塩基性の高い溶媒中でのピロールやチオフェンの重合が挙げられる。例えば、チオフェンをモノマーとする電解酸化重合では、 $\text{LiBF}_4$ (0.25mol/l)を電解質、ベンゾニトリルを溶媒として、Arガス雰囲気下、温度5℃、電圧14V(電極Pt)で反応すると、通電電荷量10クーロン当たり5.1mgの生成物が陽極表面上に析出する。この生成物は3.8mgのポリチオフェンと1.3mgの $\text{BF}_4^-$ からなり、従って $4.63 \times 10^{-5}$ molのチオフェンと $1.5 \times 10^{-5}$ molの $\text{BF}_4^-$ が反応したこととなる。10クーロンの電荷量によって流れる電子の数は $1.04 \times 10^{-4}$ molであるから、モノマー1分子当たり2個の電子が重合反応に使われるとすると、電流効率、すなわち理論的に予想されるポリマーの生成量に対する実際の生成量はほぼ100%となる。この場合のポリチオフェンのドーパント濃度は32.4%と計算される。一方、反応によって陰極には流れた電子数に対応する $1.03 \times 10^{-4}$ molのLiが析出する。この結果は電解重合における正電荷の流れがすべて電解質のカチオンに由来するものであり、モノマーが酸化して発生したプロトンは含まれないことを示している。このプロトンは電解液中の $\text{LiBF}_4$ と作用して $\text{HBF}_4$ を形成するものと考えられる。この様子を模式的に図3.2に示す。

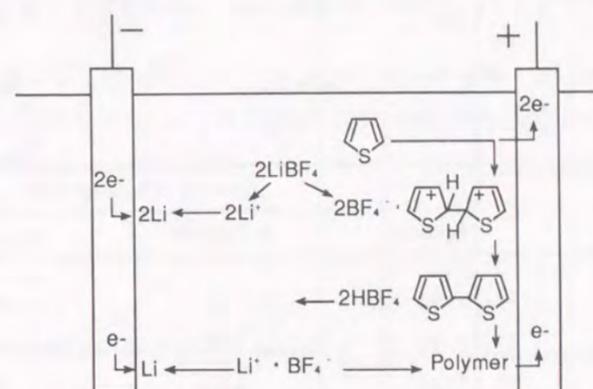


図3.2 電解重合における物質の流れ

電解重合でも通常の化学反応と同じように収率あるいは反応効率を定義する必要がある。そこで、上に述べた検討に従って、通電電荷量から理論的に予想される導電性高分子の生成量に対する実際の生成量を電流効率として定義した。電解重合で得られるフィルムは電解質のアニオンがドーパントとして取り込まれており、また、モノマー1分子のカップリングには2個の電子が必要であることより、電流効率は以下の式となる。

$$\text{電流効率(\%)} = \frac{\{2W_1/M_1 + (W_2 - W_1)/M_2\} N_A e}{Q} \times 100 \quad (3.1)$$

ここで、 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ脱ドーピングおよびドーピング状態の重合物の重量。 $M_1$ 、 $M_2$ はモノマーユニットおよびドーパントアニオンの分子量。 $N_A$ はアボガドロ数。 $e$ は1電子の電荷量。 $Q$ は反応の間に流れた電気量である。

以下、この電流効率を使って各反応因子の影響を検討した。

### 3.4.2 ラジカルカチオンの発生に及ぼす電解質効果

電解重合では電解によってモノマーが酸化される必要があるため、モノマーよりも高い酸化電位の電解質アニオンを選択する必要があると考えられる。表3.1にピロール、チオフェン、およびベンゼンの電解反応における電解質の種類とポリマー形成の電流効率をまとめる。電解質アニオンの酸化電位が高いほど電流効率が高くなるが、実際の電解反応では電解質アニオンの酸化電位がモノマーのそれより小さい場合にもポリマーが形成することがわかる。ここで、アニオンの

表3.1 ピロール、チオフエン、ベンゼンの電解反応における電解質とポリマー生成の電流効率

溶媒:  $C_6H_5CN$  (ピロール、チオフエン)、 $C_6H_5NO_2$  (ベンゼン) モノマー濃度: 1.0 mol/l、電解質濃度: 0.1 mol/l、電圧: 4V (ピロール)、15V (チオフエン、ベンゼン)

| Electrolyte          | Current efficiency (%) |           |         |
|----------------------|------------------------|-----------|---------|
|                      | Pyrrole                | thiophene | benzene |
| $(n-C_4H_9)_4NI$     | 25                     | 0         | 0       |
| $(n-C_4H_9)_4NBr$    | 51                     | 0         | 0       |
| $(n-C_4H_9)_4NCl$    | 65                     | trace     | 0       |
| $(n-Et)_4N(p-TS)$    | 73                     | trace     | 0       |
| $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ | 82                     | 57        | trace   |
| $(n-C_4H_9)_4NBF_4$  | 80                     | 54        | 42      |

酸化電位は、 $I^-$ : 0.43、 $Br^-$ : 1.00、 $Cl^-$ : 1.50、 $p-TS^-$ : 1.68、 $ClO_4^-$ : 2.50、 $BF_4^-$ : 2.63 Vである。また、図3.3にはピロールの電解反応におけるアニオンの酸化電位とポリピロール生成の電流効率を示す。図から明らかなように、電流効率はアニオンの酸化電位に対して一様に変化し、モノマーであるピロール (1.2 V vs.  $Ag/Ag^+$ ) の1/2以下の酸化電位のアニオンを使ってもポリピロールは生成する。ただし、チオフエン、およびベンゼンの反応ではモノマーより酸化電位の小さなアニオンではポリマーほとんど生成しないか、生成する場合でもその量はきわめて僅かであった。

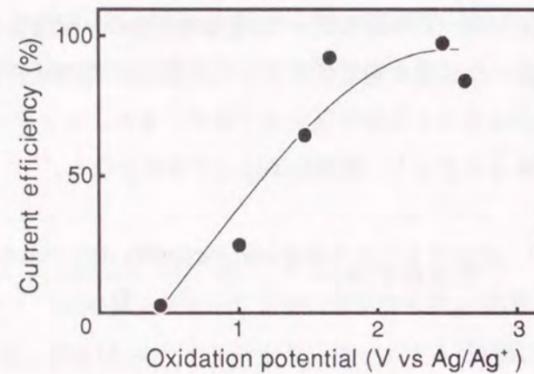


図3.3 電解質アニオンの酸化電位とPPy生成の電流効率

溶媒:  $C_6H_5CN$ 、電圧: 4V  
ピロール: 1 mol/l、電解質: 0.1 mol/l

図3.4および図3.5にピロールとチオフエンについて、モノマーを含む場合と含まない場合の電解反応の電流-電圧曲線を示す。電解質アニオンがモノマーよりも酸化され易いと(図3.4(a)、図3.5(a))モノマーを加えても電流密度は変化しないが、モノマーよりも酸化電位の大きな電解質アニオンを使用すると、モノマー酸化電位を越える電圧で電流密度が増大する。これはラジカル

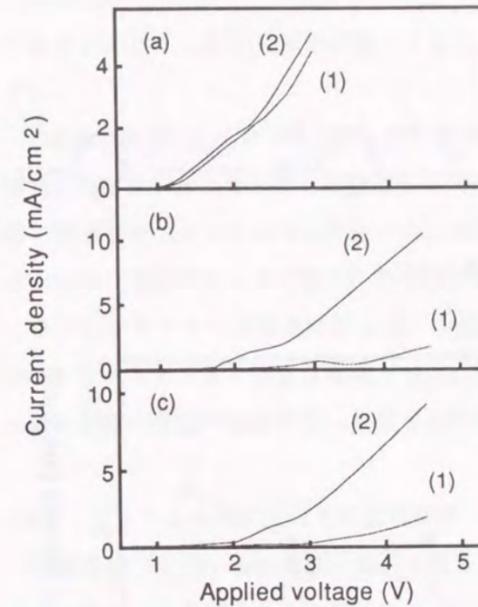


図3.4  $CH_3CN$ 系電解液の電流-電圧曲線

(a):  $(n-Bu)_4NI$ 、(b):  $Et_4N(p-TS)$   
(c):  $(n-Bu)_4NBF_4$   
(1)ピロールを含まない  
(2)ピロール1.0 mol/l

電位走査: 20 mV/min、電極距離: 5 mm

カチオンの発生がモノマーと電解質アニオンの酸化電位の関係によって決まることを示している。すなわち、同じ電解質(p-TS、酸化電位: 1.68 V vs  $Ag/Ag^+$ )を使っても酸化電位の低いピロールでは電流密度が増加するが、酸化電位が高いチオフエン (1.93 V vs  $Ag/Ag^+$ )<sup>3)</sup>では変わらない。

モノマーより酸化電位が低い電解質アニオンを使用すると、電流はほとんどがアニオンの酸化に消費されと考えられる。そのため、陽極近

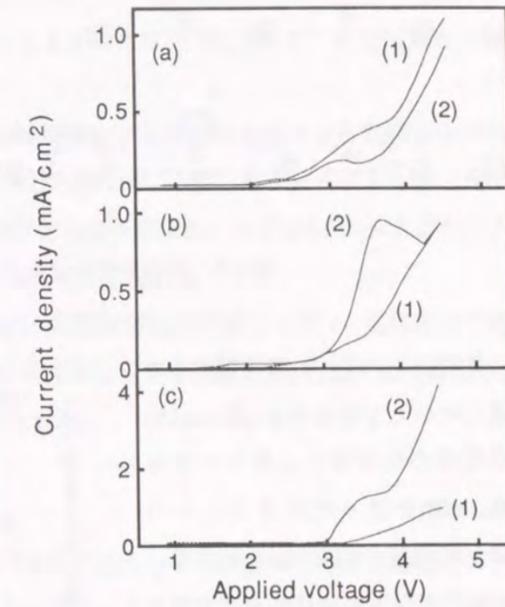


図3.5  $C_6H_5CN$ 系電解液の電流-電圧曲線

(a):  $Et_4N(p-TS)$ 、(b):  $(n-Bu)_4NClO_4$   
(c):  $(n-Bu)_4NBF_4$   
(1)チオフエンを含まない  
(2)チオフエン1.0 mol/l

電位走査: 20 mV/min、電極距離: 5 mm

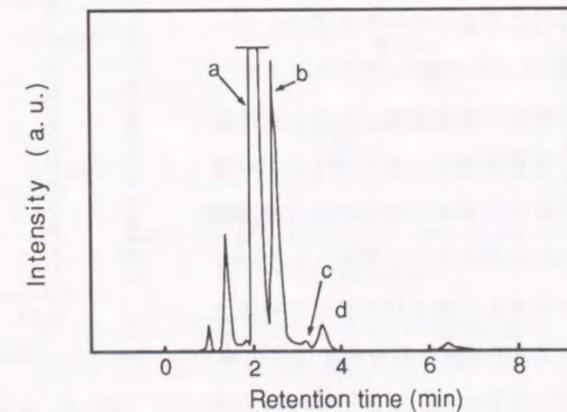


図3.6 電解反応残液のHPLCクロマトグラム  
チオフエン: 1.0 mol/l、 $(n-Bu)_4NBr$ : 0.1 mol/l  
溶媒:  $C_6H_5CN$

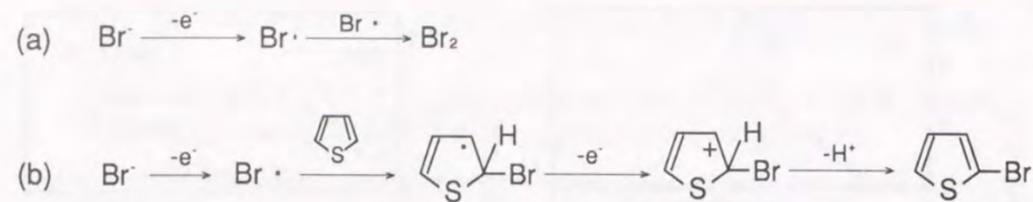


図3.7 プロモチオフェン生成の反応スキーム

傍の電位はモノマーの酸化電位まで到達しないと予想される。図3.6に低酸化電位の電解質アニオンである  $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$  を使ったチオフェンの電解反応残液のHPLC結果を示す。この反応では電流はほとんどがアニオンの酸化に消費され、プロマイドラジカルが生成する。図では溶媒(a)やモノマー(b)のピークに加えて2-プロモチオフェン(d)および3-プロモチオフェン(c)のピークが確認できる。図3.7にはプロモラジカルの発生によるプロモチオフェン生成の予想される反応スキームを示す。

図3.8および図3.9にプロモチオフェン生成の電流効率と反応の電流密度を電解質濃度、およびモノマー濃度に対してプロットした。この実験でプロモチオフェン量は、2-プロモチオフェン、および3-プロモチオフェンのHPLC検量線を作成し、これを使って求めた。定電圧電解反応では、電解質濃度が高くなると電流密度が高くなりプロマイドラジカルの発生量が増加する。この状況では図

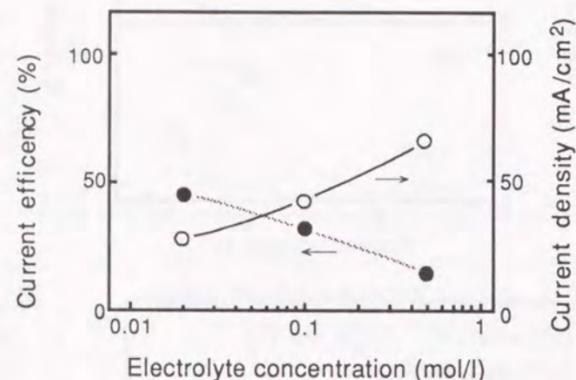


図3.8 チオフェン (1.0mol/l) と  $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$  の定電圧 (15V) 電解反応における電流密度 (○) と2-プロモチオフェン、および3-プロモチオフェン生成の電流効率 (●) の電解質濃度依存性

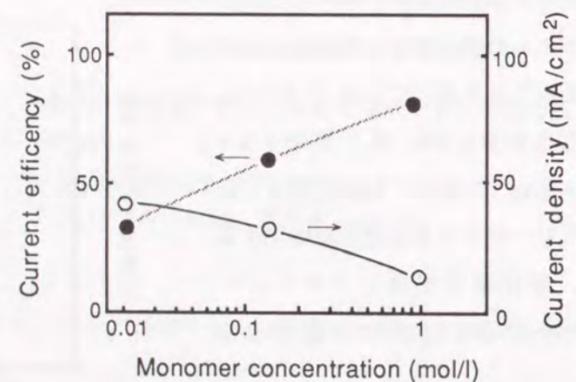


図3.9 チオフェンと  $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$  (0.1mol/l) の定電圧 (15V) 電解反応における電流密度 (○) と2-プロモチオフェン、および3-プロモチオフェン生成の電流効率 (●) のモノマー濃度依存性

3.7の式(a)が(b)に優先して起こり、図3.8で明らかなように電流効率は低下する。一方、モノマー濃度が高くなると(b)の反応が優先するようになる。このため、図3.9のように電流効率は増加する。

これらの結果は、モノマーよりも酸化電位の低い電解質アニオンを使用すると電解重合の出発物質となるラジカルカチオンが発生しないことを示している。逆に、モノマーよりも酸化電位の高い電解質アニオンではモノマーとアニオンの酸化は競争的に起こり、図3.3に示すようにアニオンの酸化電位が高いほど重合の選択性、すなわち電流効率が高くなる。

ラジカルカチオンの発生に関して、Andrieuxら<sup>9)</sup>は微量電極法で検討を行い、電解重合で発生するラジカルカチオンの生存時間が  $30\mu\text{s}$  であると報告している。ただし、次項で述べるように、これは溶媒の種類や温度によって変わると考えられる。

### 3.4.3 フィルム形成に及ぼす溶媒の影響

電解重合で生成する導電性高分子の性質は、3.2項で述べたようにそれぞれの反応因子がラジカルカチオンの発生からカップリング、脱プロトンと続く各反応ステップに及ぼす影響を反映していると考えられる。電解重合では、溶媒は電解質を解離させなければならないので極性溶媒である必要があり、溶媒と電解質アニオンの選択は反応の進行や導電性高分子生成の有無、できた導電性高分子の導電率を決める上で重要な意味を持つ。ここでは電解重合に及ぼす溶媒効果を述べる。

電解重合では、使用する溶媒の極性は反応中間体であるラジカルカチオンの反応性(安定性)を左右すると予想される。しかしながら、誘電率や双極子モーメント等の溶媒の極性を示す単一の物理パラメーターでは電解反応による導電性高分子フィルム形成の有無は説明できない。実際、種々の溶媒で電解重合し、得られる導電性高分子の電流効率をこれらのパラメーターでプロットしても相関関係は認められない。そこで、溶媒の極性を示す様々なパラメーターで電解重合反応を整理、検討した。その結果、電流密度は溶媒の極性パラメーターの

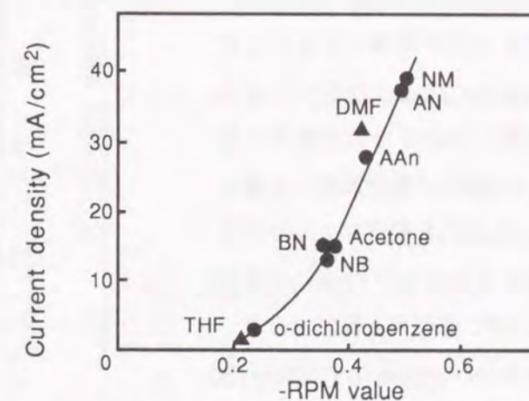


図3.10 種々の溶媒中のチオフェンの電解反応における電流密度と溶媒のRPM値

モノマー: 0.1mol/l  
電解質: 0.1mol/l、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$   
NM: ニトロメタン、NM: ニトロベンゼン BN: ベンゾニトリル、AN: アセトニトリル

うち、Reichardt<sup>7)</sup>によって提案された経験的パラメーターであるRPM(relative polarity measure)値に依存することを見いだした。このパラメーターは溶媒中で基準染料の吸収スペクトルを測定し、個々の溶媒による $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のシフトをヘキサンでの値と比較して決められる。図3.10に溶媒のRPM値と電解反応の電流密度との関係を示す。-RPM値が大きくなると電流密度が増加する。これは-RPM値が増すと電解質の解離度が増すためと考えられる。しかしながら、図からも明らかなようにRPM値では導電性高分子形成の有無は整理できない。図中、生成物はニトロベンゼン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、炭酸プロピレン、アセトン、およびo-ジクロロベンゼンでは得られるが、DMFでは大きな電流密度が観察されるにも関わらず得られない。

さらに検討した結果、導電性高分子形成の電流効率は Gutmann<sup>8)</sup>によって提案された溶媒の塩基性(親核性)パラメーターであるドナー数に依存することが明かとなった。溶媒のドナー数は溶媒とルイス酸である $SbCl_5$ とのコンプレックスの生成エンタルピーであり、ドナー数の大きな溶媒ほどルイス酸と強く相互作用する。図3.11にピロール、チオフェン、及びベンゼンの電解反応における溶媒ドナー数と電流効率

の関係を示す。ピロールのような塩基性の高いモノマーでは実験した全ての溶媒でポリマー形成が認められ、溶媒のドナー数が増大すると重合の電流効率は増大する。これはドナー数が大きな溶媒ほど反応中間体であるラジカルカチオンと強く相互作用し、これを安定化して重合の選択性が上がるためであると説明できる。図には重合温度の影響も示したが、これも温度によるラジカルカチオンの安定性の違いで説明できる。同じ溶媒でも低温ほどラジカルカチオンが安定化するため、重合の電流効率が大きくなる。逆に、ドナー数の小さな溶媒中や高温では反応中間体であるカチオンラジカルは溶媒和されずに高い活性を持ち、可溶性オリゴマーや可溶性の副生物を生成するため、重合の電流

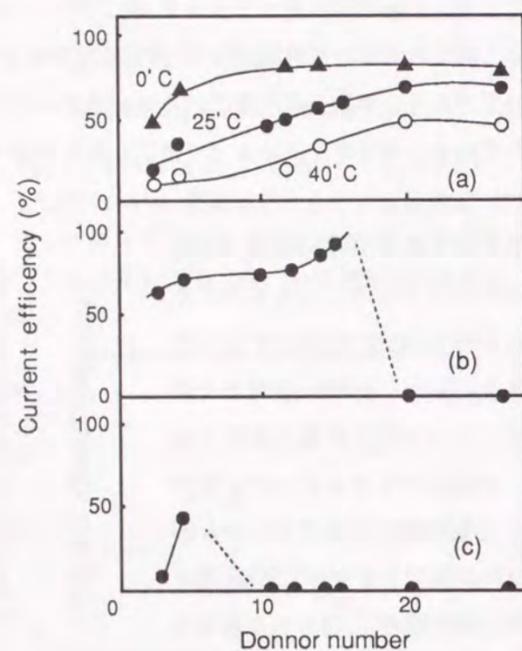


図3.11 電解反応における重合の電流効率と溶媒ドナー数

(a)ピロール、(b)チオフェン、(c)ベンゼン  
モノマー:0.1mol/l  
電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、0.1mol/l  
電圧:(a)4V、(b)(c)15V

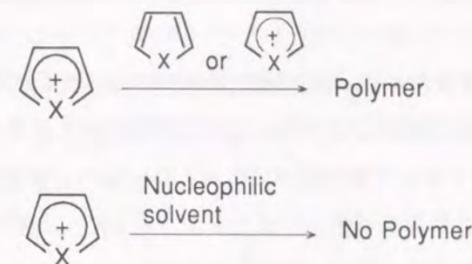


図3.12 ラジカルカチオンの反応性

効率が低くなると考えられる。

ピロールと同様、チオフェンやベンゼンでも溶媒ドナー数の上昇にともなう電流効率の増加が認められる。しかしながら、これらのモノマーでは溶媒のドナー数が大きくなり過ぎると、ある値以上で電流効率が突然にゼロとなっている。このことは図3.12に示すように溶媒の塩基性がモノマーのそれよりも小さな場合には導電性高分子が得られるが、モノマーの塩基性を超える溶媒では中間体のラジカルカチオンはモノマーではなく溶媒と相互作用し、重合が進まなくなることを示している。モノマーの種類によって重合する溶媒の限界ドナー数が異なるが、これはモノマーの塩基性あるいは求核性の違いを反映したものと考えられる。図3.13は電解重合で導電性高分子を生成する溶媒をドナー数を用いて模式的に示したものである。図中のモノマー反応性は親核性のパラメーターであり、親核性の大きなモノマーは多くの溶媒を用いて、逆に親核性の小さなモノマーはより親核性の小さな低ドナー数の溶媒を用いて導電性高分子が合成できる。図3.13に従えば、仮にモノマーに電子供与性置換基を導入して反応性(親核性)を増せばドナー数の高い溶媒からも導電性高分子が得られるようになるはずである。すでに報告されている1,4-ジメトキシベンゼンのアセトニトリル中、および炭酸プロピレン中での電解重合<sup>9)</sup>などがその例であると思われる。

以上説明したように、ドナー数を用いて溶媒によるラジカルカチオン中間体の安定化モノマーの活性を考察

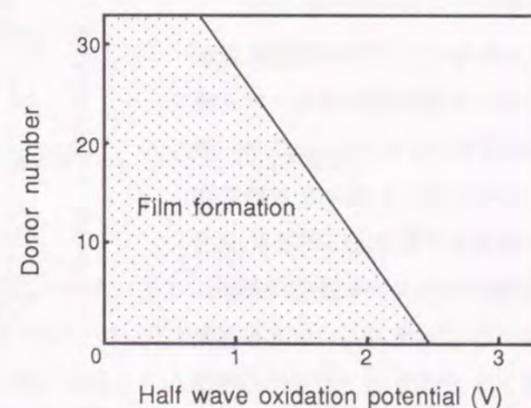


図3.13 電解重合でのモノマーの反応性(半波酸化電位)と溶媒のドナー数で示した導電性高分子形成範囲

することにより、様々な溶媒中での導電性高分子生成の有無が系統的に整理できることが明らかとなった。

ところで、定電流で電解重合すると単位時間当たりのラジカルカチオンの発生量は一定であるので、カップリング反応としてラジカルカップリングを仮定した場合、反応活性種の濃度はモノマー濃度に無関係に一定となって電流効率は変わらないものと予想される。一方、親電子置換カップリングを仮定すると、モノマー濃度の増大にともなってラジカルカチオンとモノマーとの反応確率が増し、電流効率が增大すると考えられる。実際に電流効率に対するモノマー濃度の影響を調べると、ピロール、チオフェン、及びベンゼンのすべての場合にモノマー濃度に伴う電流効率の増大が観察される。図3.14に定電流電解反応におけるポリピロール形成の電流効率のモノマー濃度依存性を示す。ピロールの重合では極めて高いモノマー濃度ではほとんど定量的にポリピロールが形成する。このとき、生成するフィルムのドーパント濃度はモノマー濃度によらず一定であった。

図3.15にはベンゼンの定電流電解反応における電流効率のモノマー濃度依存性を示す。ベンゼンはドナー数4以下のニトロベンゼンなどの低塩基性の溶媒中で重合反応が進み、通常反応条件(モノマー濃度:1mol/l以下)ではベンゾニトリルのような塩基性でラジカルカチオン安定化の程度が大きな溶媒では生成物は得られない。しかしながら、図の結果からわかるように、3mol/lを超える極めて高いモノマー濃度で突然にポリパラフェ

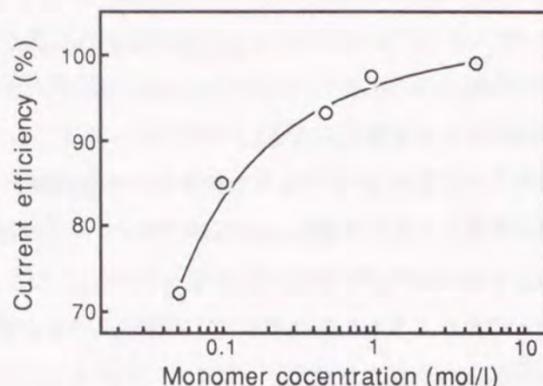


図3.14 ピロールの定電流電解反応におけるフィルム形成の電流効率のモノマー濃度依存性  
電解質:(n-Et)<sub>4</sub>N(p-TS)、0.1mol/l  
溶媒:CH<sub>3</sub>CN、電流:10mA/cm<sup>2</sup>

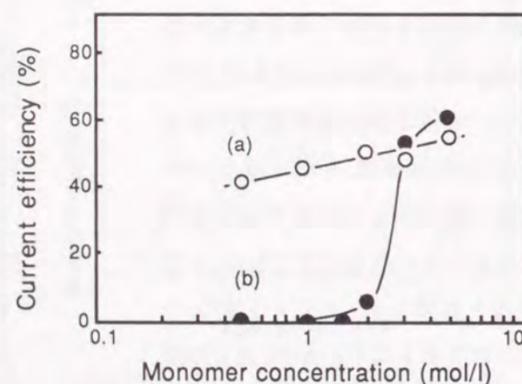


図3.15 ベンゼンの定電流電解反応におけるフィルム形成の電流効率のモノマー濃度依存性  
電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、0.1mol/l  
溶媒:(a)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN、(b)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>、電流:5mA/cm<sup>2</sup>

ニレンが高い電流効率で生成するようになる。これは溶媒によって安定化されモノマーと反応しないまま失活していたラジカルカチオンが、高いモノマー濃度の場合にはモノマーによって溶媒和が破られ、突然に反応確率が増するためであると説明される。このような挙動はラジカルカップリングでは説明できない。このため、電解重合のカップリング機構は親電子置換カップリングであると結論できる。

カップリングメカニズムに関し、Weiら<sup>10)</sup>はピチオフェン等の低酸化電位の化合物を添加したチオフェンの電解重合をサイクリックボルタモトリーを用いて反応速度論的に解析し、その反応速度がモノマー濃度に対して1次、ピチオフェン濃度に対して0.5次であることを報告している。彼らは開始反応をポリマー(ピチオフェン)の酸化、成長反応をラジカルカチオンとモノマーのカップリング、そして停止反応をラジカルカチオンどうしのカップリングとすることで上記結果を説明した。本項で得られた結論を支持していると考えられる。

#### 3.4.4 導電性に及ぼす溶媒と電解質アニオンの塩基性効果

電解重合によって共役系が生成するためには、カップリング反応に引き続いて、脱プロトン化反応が起こる必要がある。脱プロトン化にはプロトンを引き抜く、あるいは受け取る物質の存在が必須であり、電解重合の反応系では溶媒や電解質アニオンがこの役割を果たしていると考えられる。この様子を図3.16に示す。従って、脱プロトン化反応も溶媒と電解質アニオンの塩基性に影響されると予想される。

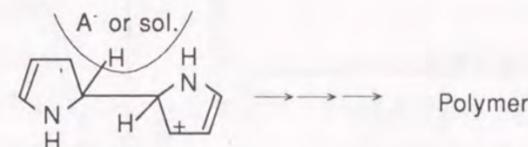


図3.16 電解重合の反応中間体からのプロトンの引き抜き。

図3.17はp-TS、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、およびBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を電解質アニオンとして電解重合したポリピロールの導電率と溶媒ドナー数の関係である。また、表3.2にこの反応で得られたフィルムのドーパント濃度をまとめるが、ドーパント濃度は溶媒の種類に関係なくほとんど一定である。また、フィルムの均一性や形態は実験の範囲内では溶媒に依存せず、電解質アニオンが同じであればほぼ同じであった。図3.17から明らかなように、p-TSを電解質アニオンとする反応では、導電率は溶媒を変えても変化しない。この場合、アニオンであるp-TSの塩基性パラメーターであるpKa値をドナー数に換算すると、およそ30と見積もることができ、実験したすべての溶媒より塩基性が強い。

表3.2 ピロールの電解重合での溶媒および電解質アニオンと生成するフィルムのドーパント濃度。ピロール：0.1mol/l、電解質：0.1mol/l、重合電圧：4V。

| Solvent            | Dopant concentration(mol% vs monomer unit) |                               |                              |
|--------------------|--|-------------------------------|------------------------------|
|                    | p-TS <sup>-</sup>                          | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| Nitoromethane      | 36.5                                       | 25.8                          | 30.8                         |
| Nitrobenzene       | 28.3                                       | 25.1                          | 30.0                         |
| Benzonitrile       | 32.3                                       | 24.8                          | 32.1                         |
| Acetonitrile       | 36.0                                       | 28.2                          | 29.8                         |
| Propylenecarbonate | 35.8                                       | 29.1                          | 29.8                         |

従って、この系では中間体からの脱プロトン反応はアニオンが担っていると考えられる。このため、溶媒の塩基性によらず共役系の長さは一定で、しかもアニオンの塩基性が溶媒に比べて大きいので、より完全な脱プロトンが行われ、溶媒に無関係に高導電性の高分子が得られると説明できる。

一方、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>やBF<sub>4</sub><sup>-</sup>では電解質アニオンの塩基性は低く、溶媒と同程度あるいはそれ以下である。この場合、溶媒の方が電解質アニオンよりも多く存在するので、主に脱プロトン反応は溶媒が行うと考えられる。その結果、塩基性の高い溶媒ほど脱プロトン化を促進するため、導電性は溶媒の塩基性に依存すると説明できる。

図3.18には電解重合後脱ドーピングしてさらに気相ヨウ素ドーピングしたポリチオフェンの導電率と電解重合における溶媒ドナー数の関係を示す。気相ドーピング前後の重量変化から計算したドーパント(I<sub>2</sub>)濃度はモノマーユニット当たり0.90~0.95molであり、重合溶媒との相関は認められなかった。図の結果から明らかなように、ポリチオフェンでも溶媒のドナー数が大きく

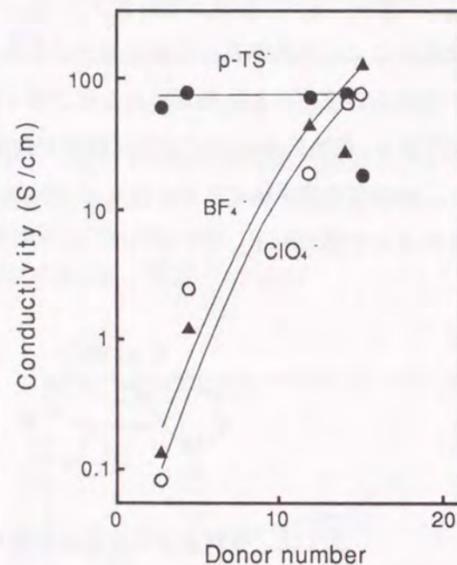


図3.17 各種電解質アニオンで電解重合したポリピロールの導電率の溶媒ドナー数依存性  
モノマー:0.1mol/l、電解質:0.1 mol/l、4V

なるにともなって導電率が增大している。このポリマーではポリピロールの場合と異なり、pKaの小さな電解質アニオンでは電解重合が進まないため、ほとんどの電解質で導電率の重合溶媒依存性が観察されると予想される。

### 3.4.5 反応による電解液の組成変化

脱プロトン反応の結果、反応液にはプロトンが蓄積するものと考えられる。図3.19に非水系(n-Bu)<sub>4</sub>NOHとメタノール混合溶液中で測定した電位差滴定から求めた酸濃度の通電電荷量依存性を示す。この反応系では強酸はHBF<sub>4</sub>と考えられるが、その量は通電によって始め上昇し、極大値をとって減少する。重合初期には陰極に析出するLiは電荷量に一致しているが、重合が進むと反応液中のLiが消費され、析出量は減少する。そのため、反応によって生成したHBF<sub>4</sub>が電解質として働くようになり、強酸濃度が減少する。その結果、電解重合を続けると陰極でプロトンが還元され、水素ガスの発生が観察される。ただしこの段階でも、電流効率は10%以下と小さいもののフィルムは生成する。

さらに反応を続けて、図3.19の条件では2500Cを越えると陽極の腐食が始まり、フィルムは得られなくなる。得られるフィルムの破断強度は反応の継続にともなって徐々に低下し、2500C付近で初期値の70%となる。この実験で測定された弱酸については詳細は明かではないが、何らかの酸性の不純物であると考えられる。ベンゾニ

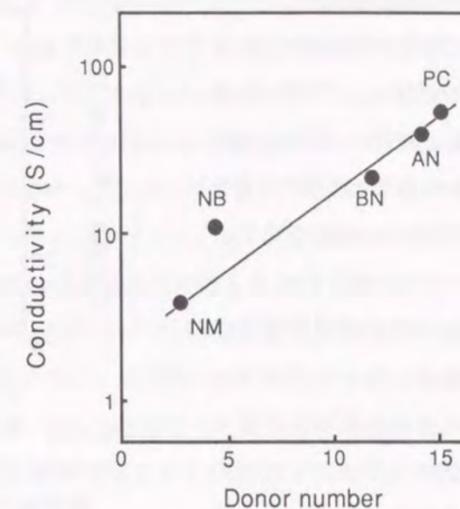


図3.18 各種溶媒から電解重合し、再ドーピング(I<sub>2</sub>)したPTの重合溶媒のドナー数と導電率の関係  
モノマー:チオフェン(0.1mol/l)  
電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>(0.1mol/l)、15V

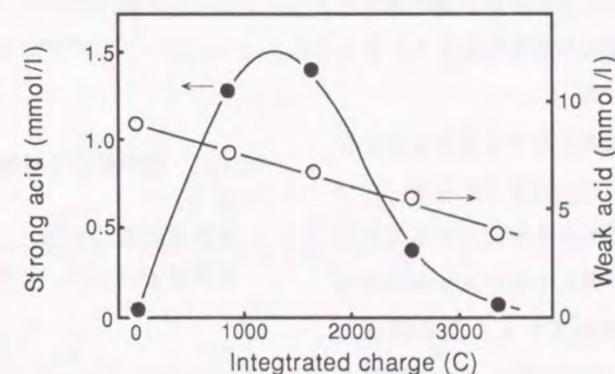


図3.19 非水系の電位差滴定 ((n-Bu)<sub>4</sub>NOH/MeOH)で測定した電解重合残液の酸濃度と通電電荷量  
電解液:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN  
チオフェン:0.1mol/l、LiBF<sub>4</sub>:0.1mol/l

トリルは安息香酸のアンモニ  
ア改質で製造されるので、安息  
香酸を不純物として含む可能  
性がある。ただし、弱酸は反応  
の初めから含まれており、重合  
の妨げやフィルム物性低下の  
原因ではないと考えられる。

図3.20は3種類の電解質濃度  
で電解重合したポリチオフェ  
ンの電流効率を累積電荷量に  
対してプロットしたものであ  
る。この図の(b)は図3.19に対  
応している。累積電荷量が増大  
すると、電流効率は始めほと  
んど一定であるが、あるところ  
から急激に減少する。この  
屈曲点は系中に含まれる全電  
解質量から計算した電荷量  
のおよそ1/2に対応している。ま  
た、この点は図3.19からもわ  
かるように系中で強酸濃度が  
最大になる電荷量とも一致し  
ている。

電解重合では重合を長く続  
けると、消費されるモノマー  
や電解質を補充しても電流効  
率や得られるフィルムの導電  
率が低下する。反応残液の

HPLC測定では、3.4.2項で説明したハロゲン化チオフェンのような低分子量の副生物は認められなかった。しかしながら、GPC測定では可溶性のオリゴマー成分が検出された。図3.21に電解重合の反応残液のGPCパターンを示す。図中、遅延時間7.5minのピークはポリスチレン換算分子量の225に対応している。未使用の電解液ではGPCでピークは認められないが、電解反応を進めるにつれて重合度3程度のオリゴマー成分が蓄積してくる。仮に、電解液中にポリチオフェンの可

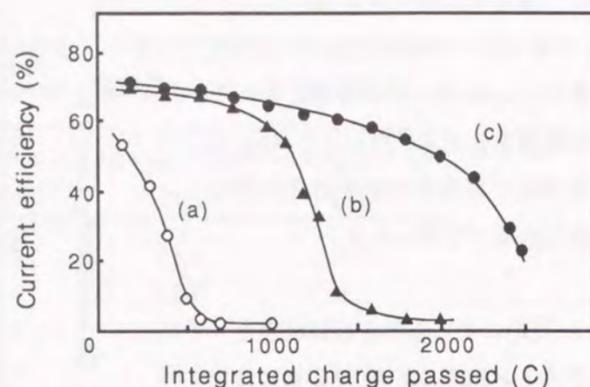


図3.20 チオフェンの電解重合における累積電荷量とフィルム形成の電流効率  
電解液:  $C_6H_5CN$ 、チオフェン(0.1mol/l)、300ml  
 $LiBF_4$ : (a)0.04mol/l、(b)0.1mol/l、(c)0.25mol/l

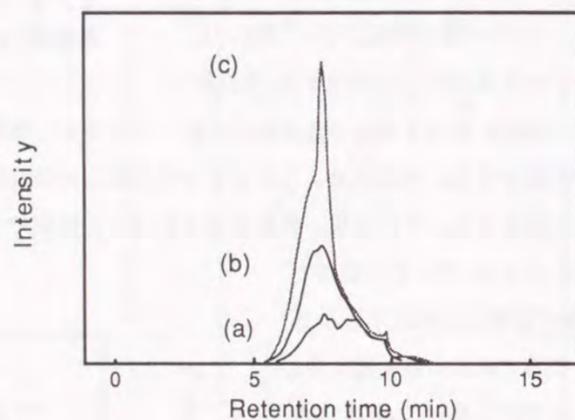


図3.21 電解重合を継続した反応残液のGPCクロマトグラム  
累積電荷量: (a)430C、(b)1260C、(c)2560C  
電解液:  $C_6H_5CN$ 、チオフェン(0.1mol/l)、 $LiBF_4$ (0.1mol/l)

溶性オリゴマーが存在すると、これはモノマーよりも酸化電位が低いので、反応活性種であるラジカルカチオンとなり易いと考えられる。このため、可溶性オリゴマー種は生成する導電性高分子の性質や構造に影響を及ぼすはずである。すでに、ピチオフェンやターチエニルの電解重合生成物は共役系長さが短く、導電率が低い<sup>11)</sup>と報告されている。これはオリゴマーが高い反応性を有するためにカップリング反応における芳香族環の $\alpha$ 位、および $\beta$ 位の選択性が失われるためである。実際に電解重合を継続した電解液から合成したフィルムと、同じ電解液から最初に得られたフィルムを比較すると、ヤング率や破断強度の低下は僅かであるが、ヨウ素を再ドーピングしたフィルムの導電率は電解反応を継続したものが $7.5 \times 10^{-1} S/cm$ であり、最初に得られたフィルムの $1.1 \times 10^2 S/cm$ よりもはるかに低下する。さらに、この2つのポリチオフェンフィルムの吸収スペクトルでは、電解を行うことによってバンド間遷移のピークが495nm(2.51eV)から465nm(2.67eV)へと短波長シフトする。これらの結果は電解重合を継続した電解液から合成したフィルムは共役系の長さが短いことを示している。

電解重合によってオリゴマーを生成する副反応については電解液中でのラジカルカチオン中間体の安定性と関連しており、オリゴマー成分はラジカルカチオン中間体がカップリングしないうちに陰極面から拡散することによって反応液中に蓄積すると予想される。

### 3.4.6 電解重合の反応メカニズム

現在、導電性高分子は新しい機能性素材としての期待から、物理、化学、電気・電子等の分野を超えた研究が活発になされており、電解重合法は高導電性のフィルムを簡便に得る方法として知られているが、研究初期にはその重合電圧が20~30Vと、それまでの電気化学の常識を超えた高いものであったため、反応メカニズムの研究は検討に値しないという見解が多かった。しかしながら、本研究の結果、電解重合はモノマーからの電子の引き抜きによって開始し、発生したラ

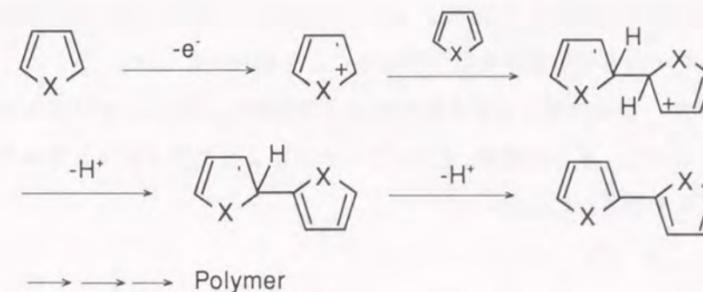


図3.22 電解重合の反応スキーム

ジカルカチオンが親電子置換カップリングし、さらに溶媒、またはアニオンによって脱プロトンされて進行するという結論が得られた。電解重合の反応機構を図3.22に示すが、電解重合反応がカチオン重合やラジカル重合等のこれまでに確立されている高分子合成反応と同じ言葉で説明、および検討できることを証明したものと考えている。

### §3.5 結 言

本章で述べた電解重合法の反応メカニズムに関する検討で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1)電解重合の物質収支を検討し、反応における正電荷の流れが電解質のカチオンによるものであることを明かした。また、導電性高分子生成の反応効率を表すパラメーターとして電流効率を新たに定義し、これに基づいて反応を解析できることを示した。
- (2)電解重合の出発物質となるラジカルカチオンはモノマーより酸化電位の高い電解質アニオンを使用した場合に生成し、その酸化電位が高いほど重合の選択性、すなわち電流効率が高くなることを明らかにした。
- (3)電解重合における電流密度は溶媒のRPM値に依存し、-RPM値が増加するほど大きくなるが、電流密度とフィルム形成の有無は無関係であることを明らかにした。
- (4)電解重合に使用する溶媒の極性は反応および生成する導電性高分子の性質に大きく影響するが、フィルム形成の電流効率を決める溶媒の極性パラメーターがドナー数であることを見いだした。
- (5)定電流電解重合のモノマー濃度の増大にともなう電流効率の向上を、重合のカップリング機構をラジカルカップリングではなく親電子置換カップリングとすることで説明できることを示した。
- (6)電解重合で得られるフィルムの導電率(共役系の長さ)は電解質アニオンおよび溶媒の塩基性(pKa、ドナー数)が大きいほど高いことを見いだした。
- (7)電解重合の反応残液を分析し、反応によって可溶性のオリゴマーが系中に蓄積し電流効率、および生成するフィルムの導電率を低下させることを明らかにした。
- (8)電解重合はモノマーからの電子の引き抜きによって開始し、生じたラジカルカチオンが親電子置換カップリングし、さらに溶媒、またはアニオンによって脱プロトンされて進行するという反応メカニズムを明らかにした。

### 参考文献

- 1) T.C.Clarke, J.C.Scott, and G.B.Street: IBM J.Res.Develop. 27 (1983) 313.
- 2) 吉野、佐藤、青木:導電性高分子の合成(導電性高分子の基礎と応用、アイピーシー)(1988) 139.
- 3) A.F.Diaz and J.C.LaCroix: 高分子 36 (1987) 278.
- 4) 佐藤、長谷川: 高分子 41 (1992) 602.
- 5) N.L.Weinberg and H.R.Weinberg: Chem.Rev. 68 (1968) 449.
- 6) C.P.Andrieux, P.Audebert, P.Hapior, and J.-M.Saveant: J.Am.Chem.Soc. 112 (1990) 2439.
- 7) C.Reichardt: Angew.Chem.Int.Ed. 18 (1979) 98.
- 8) V.Gutman: Electrochem.Acta. 21 (1976) 140.
- 9) K.Yamamoto, H.Nishide, and A.Tsuchida: Polym.Prep.Jpn. 35 (1986) 290.
- 10) Y.Wei, C.-C.Chan, J.Tian, G.-W.Jang, and K.F.Hsueh: Chem.Matter. 3 (1991) 888.
- 11) J.Roncali, M.Lamaire, R.Garreau, and F.Garnier: Synth.Met. 18 (1987) 139.

## 第4章 芳香族系導電性高分子の高次構造と電気的・力学的性質

### §4.1 緒言

導電性高分子は共役系が高度に発達した主鎖を有する高分子であるが、その性質は一般の高分子化合物と同様に分子鎖の配向や結晶化などの高次構造に依存して、大きく変化すると考えられる。これは同時に、高次構造を決める因子である分子量や分子量分布、主鎖の枝分かれなどの分子レベルの構造が導電性高分子の電気的・力学的性質に影響することを意味している。これらの分子レベルの構造は合成条件に依存するが、得られるフィルムの延伸性にも影響を及ぼす。特に、低次元の導電体である導電性高分子は分子鎖の配向によって導電率が大きく変化すると予想される。実際、電解重合では電極面に対する分子鎖の配向による導電率の異方性が報告<sup>1,2)</sup>されている。従って、より導電率の高い導電性高分子を得るには延伸配向などによる高次構造制御技術の開発は不可欠である。そこで、本章では芳香族系導電性高分子の高次構造、およびその制御技術と電気的・力学的性質との関連について検討した結果を述べる。ここでは前章までに説明した電解重合法で合成した導電性高分子に加えて、酸化剤を用いて化学的方法で重合したポリオクチルチオフェン(POT)についても検討する。

### §4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料の調整

##### (a) 複素五員環系導電性高分子の合成

芳香族複素五員環式化合物の重合体であるポリピロール(PPy)、ポリチオフェン(PT)、およびポリセレンフェン(PSe)フィルムはピロール、チオフェン、およびセレンフェンをモノマーとして第2章で示した電解重合セルを用いた電解重合で合成した。電極は陰極としてNi板、陽極として表面抵抗 $20\Omega \cdot \text{cm}^2$ のITOガラスを用いた。ピロールおよびチオフェンは試薬を蒸留して使用したが、セレンフェンはセレン粉末とアセチレンガスを反応させて合成した。

電解重合の溶媒は水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留して用い、反応はアルゴンガス気流下のドライボックス中、室温で行った。反応液組成、および電解反応条件はそれぞれ表4.1に示す通りである。また、PPyについてはp-トルエンスルホン酸ソーダに加えてm-ニトロベンゼンスルホン酸ソーダも電解質として使用した。

重合後、PPyはアセトニトリルで洗浄し、室温で2時間減圧乾燥して電極から引き剥し、厚さ $10\mu\text{m}$ のフィルムとして得た。このフィルムの残留溶媒量は5~8%であった。脱ドーピングフィ

表4.1 複素五員環系導電性高分子の電解重合条件

|     |     |   |
|-----|-----|---|
| PPy | 反応液 | モノマー：ピロール (0.25mol/l)<br>電解質：p-トルエンスルホン酸ソーダ (0.25mol/l)<br>m-ニトロベンゼンスルホン酸ソーダ (0.1mol/l)<br>溶媒：アセトニトリル |
|     | 重合  | 電圧：3.8V、温度：0℃   |
| PT  | 反応液 | モノマー：チオフェン (0.1mol/l)、電解質：LiBF <sub>4</sub> (0.1mol/l)<br>溶媒：ベンゾニトリル                                  |
|     | 重合  | 電圧：14V、温度：25℃   |
| PSe | 反応液 | モノマー：セレンフェン (0.2mol/l)、電解質：AgClO <sub>4</sub> (0.3mol/l)<br>溶媒：ベンゾニトリル                                |
|     | 重合  | 電圧：20V、温度：25℃   |

ルムは電解重合終了後に重合溶液に浸漬したまま-0.1Vの逆電圧を印加して電気化学的に脱ドーピングし、電極から引き剥した後、0.5Nのアンモニア水溶液に室温で30分間浸漬して化学的に中和し、洗浄(メタノール、30min)、乾燥(10-2mmHg、25℃、2h)して作製した。PPyの再ドーピングは電解重合したフィルムを電極に付着させたまま窒素気流下、0.5Nのアンモニア水で中和し、これを電解液(LiBF<sub>4</sub>、0.25mol/l/アセトニトリル)に浸漬して電気化学的に行った。このときの再ドーピング電圧は3.6V、反応時間は30分とした。

##### (b) ポリオクチルチオフェンの合成

POTはFeCl<sub>3</sub>を酸化カチオン化剤とする3-オクチルチオフェンの酸化重合によって合成した。具体的には0.33mol/lのFeCl<sub>3</sub>を溶解したクロロホルム溶液300mlに4.0mol/lの3-オクチルチオフェンのクロロホルム溶液10mlを滴下し、室温で2時間反応した。反応後、粗生成物(6.4g、収率85%)をメタノール、およびアセトンで洗浄し、さらにクロロホルムを溶媒としてソックスレー抽出し、可溶性のPOT溶液を得た。

また、フィルムはPOTのクロロホルム溶液を清浄なガラス基板に展開し、60℃で1時間静置乾燥して作成した。ドーピングはフィルムを0.1mol/lのFeCl<sub>3</sub>を含むニトロメタン溶液に室温で2時間浸漬して行った。

#### 4.2.2 フィルムの力学的性質、導電率、およびドーパント濃度の測定

フィルムを幅6mm、長さ80~100mmの短冊状に切りだし、Shimadzu Autograph DCS-5000を用いてチャック間距離50mmで把持し、引っ張り試験を行った。得られた応力-歪曲線より破断強度、ヤング率、破断伸び等の力学的性質を求めた。また、動的粘弾性率はToyo Baldwin Co. Ltd.製DDV II-EA Dynamic Rheovibronを用い、周波数11Hzで測定した。

導電率は第2章で述べた方法で、通常の4端子法により、幅1mm、長さ5mmのフィルムをエレクトロダック#502で電極に接続し、 $10^{-3}$ mmHg以下の真空下で測定した。また、ドーパント濃度も第2章に述べた方法で元素分析、あるいはドーピング、脱ドーピングによるフィルムの重量変化から求めた。

#### 4.2.3 ポリチオフェンフィルムの密度、X線回折図形の測定

PTフィルムの密度は第2章で述べた方法でアセトン/四塩化炭素混合溶媒を使用した浮沈法により測定した。混合溶媒の密度は30℃の恒温水槽中での液比重の測定値から計算した。X線回折はRigaku Geigerflex装置を用い、Ni-CuK $\alpha$ による広角回折写真で行った。

#### 4.2.4 ポリオクタチオフェンのキャラクタリゼーション

POTのUV-可視吸収スペクトルは0.01wt%のクロロホルム溶液を試料として波長範囲250~2200nmでShimadzu UV-VIS NIR Recording Spectrophotometerを用いて測定した。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)はTHFを流出溶媒とし、流出速度1ml/minでShodex KF-80M (dimensions 300×7.8mm, ID)を用いて行い、254nmのUV吸光度をモニターして測定した。POTの分子量はGPC測定結果からポリスチレンに換算して求めた。

### § 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 複素五員環系導電性高分子の力学的性質

複素五員環式化合物を繰り返し単位とする導電性高分子の電気的・力学的性質は当然のことながらヘテロ原子の種類によって変わると予想される。ここではPPy、PT、及びPSeの力学的性質の安定性とドーピング状態の関係を述べ、次にドーピングしたPPyについて力学的性質をまとめる。

表4.2はPPy、PT、およびPSeの引っ張り強度とヤング率である。この表より、ドーピングしたPPyはポリエチレンよりも高強度であるが、脱ドーピングすると強度、弾性率ともに激減することがわかる。ただし、脱ドーピングしたフィルムも酸素に曝すことなく再ドーピングすると力学的性質があまり低下しないと見える。この結果はPPyの空気中での安定性に脱ドーピングと雰囲気中の酸素が関係することを示しており、脱ドーピングしたフィルムでは酸素酸化によって不可逆的に強度低下が進むと考えられる。PPyの酸化過程の詳細については第6章にまとめる。

表4.2 ドーピングおよび脱ドーピングした複素五員環系導電性高分子の力学的性質

| Polymer |                                      | Tensile strength (MPa) | Young's modulus (GPa) |
|---------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| PPy     | p-TS <sup>-</sup> doped              | 40.0                   | 1.43                  |
|         | undoped                              | 2.5                    | 0.235                 |
|         | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> redoped | 21.0                   | 0.57                  |
| PT      | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> doped   | 15.0                   | 0.36                  |
|         | undoped                              | 55.0                   | 1.30                  |
| PSe     | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> doped   | 12.0                   | 0.74                  |

一方、PTでは脱ドーピングしたフィルムの方が強度が高い。この結果はPTでは分子鎖とドーパントの相互作用が分子鎖どうしより小さいことを示しており、このポリマーが自発的に脱ドーピングしやすいことと関連している。また、PSeは他のPPy、PTと比べて強度が低い、導電率の違い( $\sigma=10^{-4}$ S/cm)<sup>4)</sup>ほどには小さくない。これはPSeの低導電率の理由が、力学強度に影響するような単なるモルフォロジーや分子量の違いに起因しているのではなく、ヘテロ原子の違いによる何らかの本質的な原因によることを示唆している。

次に、電解重合法で合成したm-ニトロベンゼンをドーパントとするPPyの力学的性質の温度依存性をまとめる。次項では重合直後の乾燥していないPPyの延伸挙動について説明するが、ここでは重合後溶媒を完全に蒸発させてほとんど伸びを示さないPPyを試料として、その性質を検討する。試料としたフィルムの膜厚および密度はそれぞれ15 $\mu$ m、および1.35g/cm<sup>3</sup>、導電率は室温で70S/cmであり、元素分析から求めたドーパント濃度はピロールの繰り返しユニット当たり34mol.%であった。また、赤外吸収スペクトルでは残留した溶媒に起因するピークは認められなかった。

破断強度、ヤング率および延伸等の力学

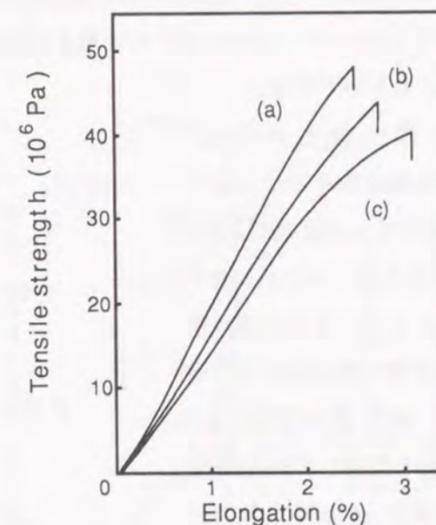


図4.1 電解重合法で合成したPPyフィルムの応力-歪曲線  
(a)20℃、(b)120℃、(c)180℃  
引っ張り速度：10%/min。

的性質の温度依存性を検討するために、種々の温度で試料の応力-歪曲線を測定した。図4.1にPPyの代表的な応力-歪曲線を示す。この結果より、溶媒を除いたPPyはほとんど延伸できないが、ポリエチレンやポリスチレンなどの汎用高分子に比べて同等かそれ以上の高い破断強度を有していることが分かる。特にこのポリマーでは高温でも強度の低下は少なく180℃でも破断強度は室温の80%程度を維持しているため、短時間であれば耐熱性に優れた材料であるといえる。

図4.2は応力-歪曲線から求めた破断強度、およびヤング率の温度依存性である。図から明らかなように、破断強度は温度に対して一様に低下するが、ヤング

率は140℃付近を屈曲点としてそれ以下の温度範囲ではゆっくりと、それ以上の温度範囲では急激に低下している。また、破断伸びも140℃以下では2.5~2.6%であるのに対し、140℃以上では3.3%となる。このような力学的性質の屈曲点の存在はこの温度領域におけるPPyの分子運動の存在を示唆するものである。

図4.3に損失弾性率 ( $\tan \delta = E''/E'$ )の温度分散を示す。130~140℃付近のピークと10℃、および-90℃の小さなピークが現れており、メインピークの温度は図4.2のヤング率の屈曲温度と一致している。通常、損失弾性率は分子鎖の運動を反映しており、主分散はその高分子のガラス転移点に現れる。このことから、図4.3のピークはPPyのガラス転移によるものとも見ることができ、破断強度は140℃以上でも急

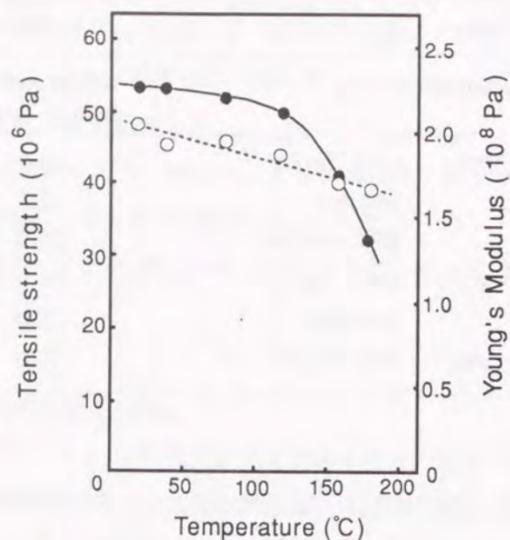


図4.2 PPyフィルムの破断強度 (○)、およびヤング率 (●) の温度依存性

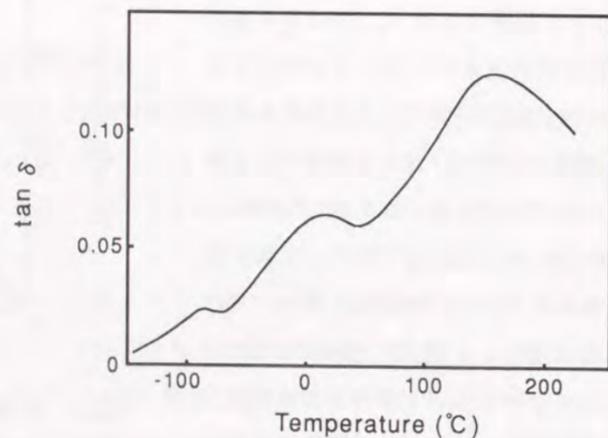


図4.3 PPyフィルムの損失弾性率( $\tan \delta$ )の温度分散  
周波数11Hz、昇温速度5℃/min

激には減少せず、一般的な高分子のガラス転移の挙動とは異なっている。特に、PPyフィルムはX線回折図形に結晶性のピークは認められず、非晶性高分子と考えられることから損失弾性率のピークの帰属にはより詳細な研究が必要と思われる。

以上の検討の結果、芳香族系の導電性高分子はその電気的性質ばかりでなく力学的性質にも特徴があり、条件を選んで合成したものは一般の高分子材料と同等かそれ以上の破断強度を示すことが明かとなった。

#### 4.3.2 延伸によるポリピロールの性質の変化

導電性高分子の電気伝導は主鎖方向に広がる共役系に起因し、その電気的性質は分子の配向を反映している。そのため、高導電性のフィルムを得る方法の一つとして分子配向などの高次構造制御の検討は重要であると考えられる。また、延伸などによる導電率の変化から、逆に分子配向の情報も得られると予想される。本項では延伸によるPPyの性質の変化を検討し、延伸による応力緩和過程と分子配向について考察する。

電解重合法で合成したPPyは高導電性で力学的性質も優れており、ドーパントの種類や含まれる量にもよるが室温での導電率、破断強度は、それぞれ100S/cm、および59MPaに達する。このフィルムは当初、3~17%の小さな歪で切断<sup>9)</sup>と言われていたが、重合条件を選択して低温で合成すると2倍以上に延伸可能なフィルムが得られ、室温での導電率が1000S/cmを超えることが報告<sup>6,7)</sup>されている。これに先立って、Wynneら<sup>8)</sup>はフィルム中に残留する溶媒がPPyの伸びに影響し、最大50%まで延伸できると報告している。しかしながら、この報告では延伸フィルムの導電率は未延伸のものと同様で、その異方性も認められないとされている。以下、PPyフィルムの延伸過程における導電率の変化を、in-situ測定より検討した結果<sup>9)</sup>を述べる。

重合直後のPPyフィルムでは0.1以上の延伸倍率( $dL/L$ ;  $L$ はフィルム長さの初期値、 $dL$ は破断までの伸び)が観察されたが、100℃で熱処理したものではWynneらが報告<sup>8)</sup>したように延伸が認められなかった。そのため、電解重合直後のフィルムを用いて検討を行った。試料である未延伸フィルムは室温での導電率が

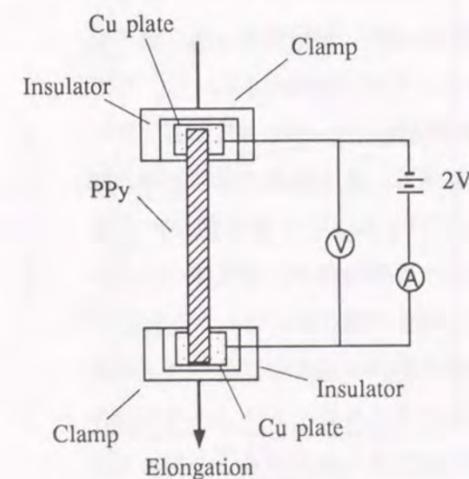


図4.4 PPyの延伸過程における導電率のin-situ測定系

100S/cmで、ドーパントとしてモノマーユニット当たり33-35mol%のp-TSアニオンを含んでいる。本項の実験では延伸前後のフィルムの重量は一致しており、PPyでは延伸によってドーパント濃度は変化しないと考えられる。

図4.4に延伸過程における導電率のin-situ測定系の概略を示す。導電率は引っ張り試験機の上下のクランプに銅板からなる電極を取り付け、その間の電気抵抗を測定する2端子法で行った。

図4.5は種々の引っ張り速度でのPPyフィルムの応力-歪曲線であるが、図から明らかなように、このフィルムでは引っ張り速度によって応力-歪曲線が大きく変わる。すなわち、引っ張り速度が1%/minから20%/minに増加すると延伸倍率は0.55から0.1に減少し、ヤング率は1.7GPaから3.2GPaに増大する。しかしながら、降伏伸びはすべての場合に0.05付近に現れ、破断強度も引っ張り速度によらずほぼ80MPaであった。ただし、降伏強度は引っ張り速度が遅くなるほど低下し、最も低速で延伸すると図4.5(d)に示したように降伏伸びが不明瞭になって弾性体から粘性体へのスムーズな転移が起こる。このような応力-歪曲線の結果は通常の高分子フィルムの結果と同じものであり、PPyでも延伸過程で分子鎖の緩和が起こり得ることを示している。

図4.6は応力-歪曲線と同時に測定したクランプ間の電気抵抗の変化である。

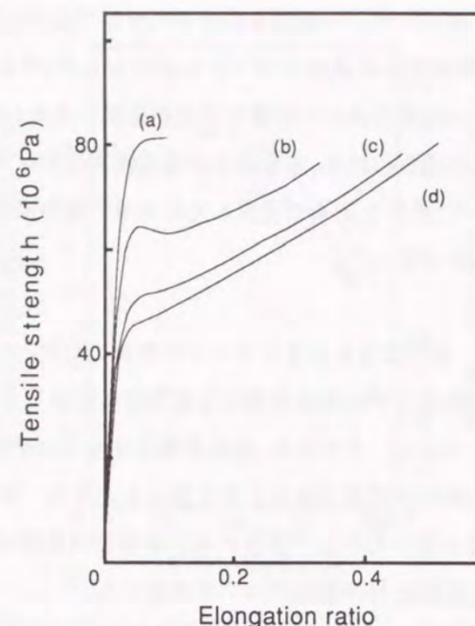


図4.5 PPyの応力-歪曲線  
引っ張り速度:(a)20%/min、(b)10%/min  
(c)2%/min、(d)1%/min。

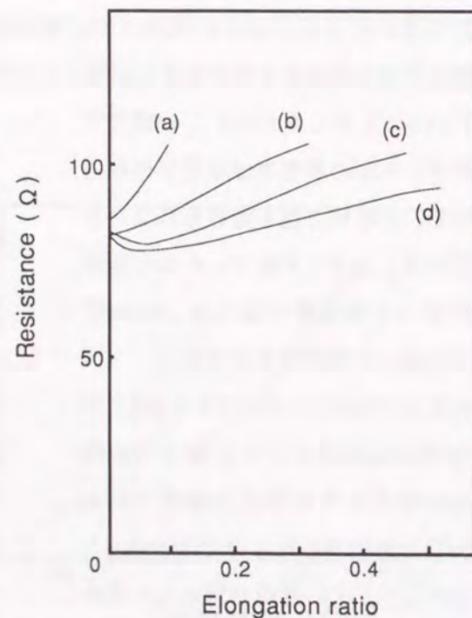


図4.6 PPyフィルムの延伸過程における抵抗変化  
引っ張り速度:(a)20%/min、(b)10%/min  
(c)2%/min、(d)1%/min。

前にも説明したように、この抵抗は2端子法で測定したために接触抵抗を含んでいる。そのため延伸フィルムの導電率を4端子法で測定し、クランプ間の抵抗との差を接触抵抗として各測定値から差し引いた。引っ張り速度が小さいとき(c、およびd)には抵抗は初め低下しその後徐々に増大する。また、PPyは延伸率0.05で抵抗の最小値 $R_{min}$ を示すが、これはフィルムの降伏伸びと一致している。また、引っ張り速度が大きい(a)と抵抗は伸びとともに急激に増大する。

図4.7は前図の抵抗値から接触抵抗を補正し、さらに延伸によるフィルムの体積変化がないとして計算した、試料の導電率変化である。当然ながら、導電率も延伸速度に依存して異なる曲線に沿って変わり、低速で延伸するほど高導電性となる。

図4.8は延伸過程におけるフィルムの密度変化である。延伸倍率0.1まで密度の増加がみられるが、その値は0.6%と小さい。ただし、この密度変化は図4.6における延伸初期の抵抗の減少と関連していると考えられ、この延伸倍率の範囲で抵抗を低下させるような何らかの凝集構造の変化が起こっている可能性がある。

図4.9は延伸した後、応力を取り除いたフィルムの収縮率を延伸倍率ごとに示したものである。高倍率まで延伸し、そのまま保持したフィルムの収縮率は小さいが、この結果は、PPyフィルムでは弾性領域を越えて変形すると塑性流動が起こ

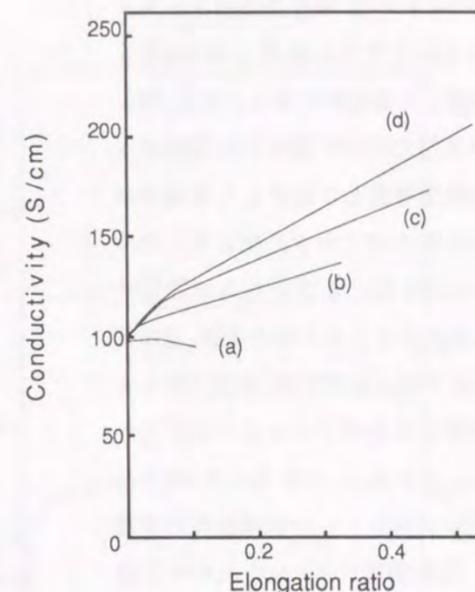


図4.7 PPyフィルムの延伸過程における導電率の変化  
引っ張り速度:(a)20%/min、(b)10%/min  
(c)2%/min、(d)1%/min

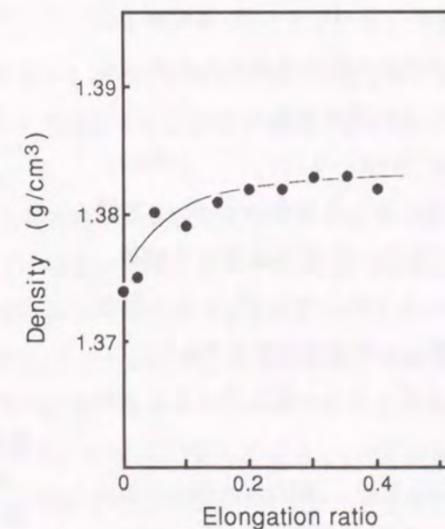


図4.8 延伸し、応力緩和させたPPyフィルムの密度

ることを示している。

図4.10は延伸後、緩和させたフィルムの延伸方向とそれと垂直方向の4端子法で測定した導電率である。また、図には延伸過程で同時に測定した抵抗から接触抵抗を考慮して計算した導電率の結果(b)も合わせて示す。図より、延伸倍率が0.25を越えるフィルムは導電率の異方性を示すことがわかるが、延伸倍率0.25以下では延伸方向、垂直方向ともに導電率は未延伸フィルムの値と変わらない。さらに、この結果より4端子法で測定しプロットした延伸方向の導電率は、延伸過程にin-situで求めた曲線から外れていることがわかる。これは4端子法の測定を行った試料の緩和過程における導電率変化に起因すると考えられる。

ところで、延伸によってフィルムの体積Vが変わらないとすれば、導電率 $\sigma$ は試料の抵抗Rと延伸倍率dL/Lを使って4.1式のように表される。

$$\sigma = (L^2/RV)(1+dL/L)^2 \quad (\text{式4.1})$$

図4.10に示した曲線(a)は式4.1で試料の抵抗Rが一定(延伸過程での結果、図4.6(c)、より $R_{min}=77\Omega$ )であると仮定して計算した導電率の変化である。プロットした点とよく一致していることがわかる。

図4.11は延伸し、緩和させたフィルムの抵抗と応力の経時変化である。抵抗は緩和過程で降伏点での最小値( $R_{min}$ )まで低下する。この結果は、延伸倍率0.1

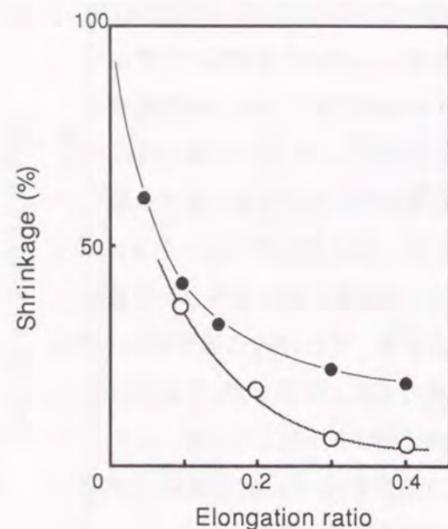


図4.9 PPyフィルムの収縮率の延伸倍率依存性 (●) 延伸直後、(○) 延伸後、緩和

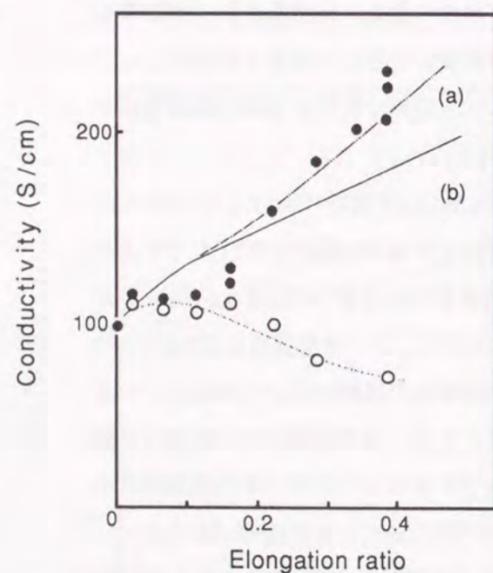


図4.10 延伸し、緩和したフィルムの延伸方向(●)と垂直方向(○)の導電率、および延伸過程の抵抗変化から計算した導電率(b)の延伸倍率依存性

(a)式4.1からRを一定( $77\Omega$ )として計算した導電率の延伸倍率依存性

以上では延伸しても完全に緩和させたフィルムでは全体の抵抗は変わらないことを示している。言い換えれば、延伸し、応力緩和させたPPyの導電率は延伸倍率に対して $(1+dL/L)^2$ に比例して変化する。これはPPyが低次元導電体であることを示すものであり、延伸しても抵抗が変わらないことは、延伸によってフィルムの長さが増加しても分子鎖が配向して電気伝導の経路の長さが変わらないためと説明される。均一な媒体では、抵抗は変形させた距離と断面積の減少に直接関連しているため、導電率ではなく抵抗が延伸倍率に対して $(1+dL/L)^2$ に比例すると考えられる。今回の実験結果では図

4.6(a)に示すような、延伸速度が大きく緩和過程をとまわずに変形が起こる場合に、長さの2乗に比例した抵抗の増大がみられる。延伸フィルムで確認された導電率の異方性もPPyの低次元導電体としての性質を反映していると思われる。

延伸フィルムのアレニウスプロットから求めた導電率の見かけの活性化エネルギーは、延伸方向と垂直方向で導電率が大きく違うにも関わらず、ほとんど同じであった。これは延伸と垂直方向でも電荷移動は分子鎖間の接触点を介し、主鎖に沿って起こることを示唆している。

以上の検討の結果、電解重合で合成した導電性PPyフィルムの応力-歪曲線は通常の熱可塑性ポリマーと類似しており、弾性変形に引き続いて塑性流動することが明らかとなった。このフィルムを延伸して応力緩和すると延伸方向の導電率が長さの2乗に比例して増大し、フィルム全体の抵抗は変わらないことを明らかにした。一方、応力緩和をとまわらないような大きな速度で延伸すると、全体の抵抗が長さの2乗に比例して増大することも示した。また、延伸倍率0.25以上で導電率の異方性も観測された。これらの結果はPPyフィルムの低次元導電体としての性質を反映したものであると考えられる。ここで述べたPPy延伸過程における導電率のin-situ測定結果は、

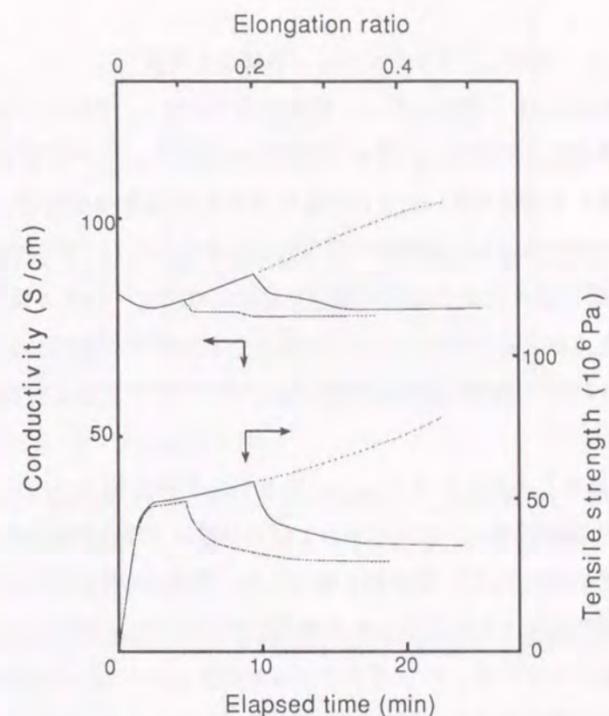


図4.11 延伸し、途中で応力緩和させたPPyの抵抗と応力の経時変化

最近になってLeeら<sup>10)</sup>によってトレースされ、再現性が確認されている。

#### 4.3.3 延伸したポリチオフェンの構造と性質

第2章でも一部触れたが、電解重合で合成したPTフィルムも延伸可能で、破断伸びは電解重合の条件に応じて変化し、最大で0.6以上に達する。この現象はPTフィルムの基本的な力学的性質を測定する過程で見いだされたものであるが、当初は試料合成時に従来までの条件と異なる何らかの要因が作用して延伸性が発現したと考えられた。そこで重合と延伸性の関係を検討した結果、第2章で述べたように電解重合で合成したPTフィルムの延伸は一般的なもので、均一な状態で得られるほとんどのフィルムは10%以上まで延伸可能であることが明らかとなった。ここでは延伸したPTフィルムの構造と性質、およびドーピングによる高導電化についてまとめる。

##### (a) 延伸したポリチオフェンの構造と力学的性質

PTの破断強度、ヤング率および延伸等の力学的性質の温度依存性を検討するために、種々の温度で試料の応力-歪曲線を測定した。図4.12に代表的な応力-歪曲線を示す。PPyの場合と同様な弾性変形とそれに続いた塑性変形が認められ、降伏応力は延伸温度が高くなるほど低下し不明瞭になっている。PTは室温での破断強度はPPyに比べて2倍以上の121MPaであり、エンジニアリングプラスチックに匹敵する高強度フィルムであるといえる。破断強度の温度依存性はPPyよりも大きく、室温での121MPaが120℃になると35%低下して78MPaとなる。また、図には50%延伸

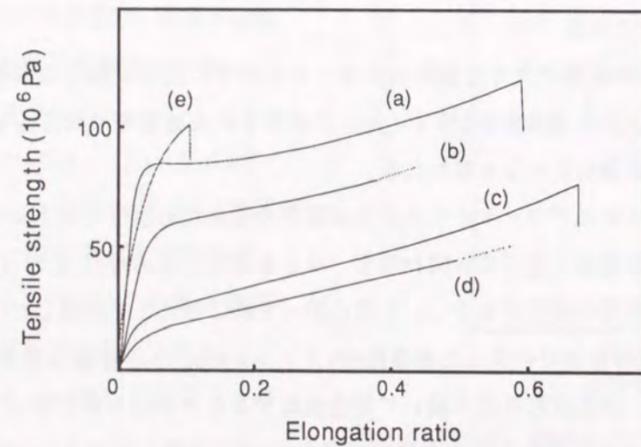


図4.12 PTの応力-歪曲線  
測定温度：(a)20℃、(b)80℃、(c)120℃、(d)160℃、(e)180℃  
(a)~(d)は未延伸フィルム、(e)は50%延伸フィルム、引っ張り速度：5%/min

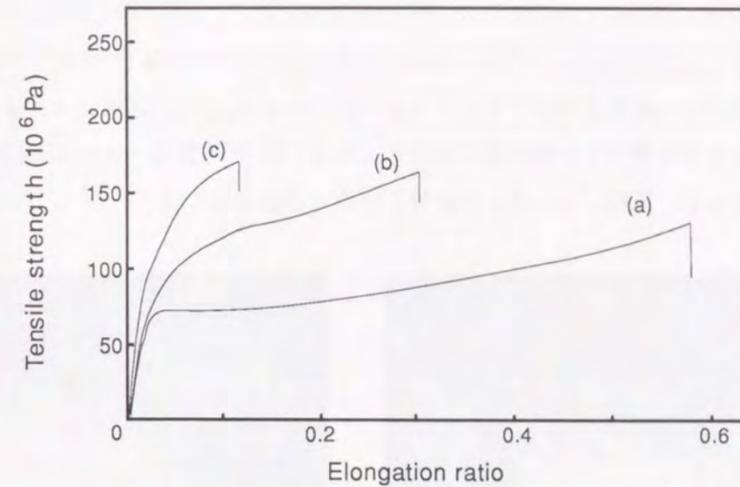


図4.13 延伸PTの応力-歪曲線。(a)未延伸、(b)30%延伸、(c)50%延伸。  
引っ張り速度：5%/min、温度：25℃。

したPTフィルムの結果もあわせて示したが、このフィルムは180℃という高温でも100MPaを越える破断強度を有している。

延伸フィルム(延伸後、100℃で30分間熱処理)の室温で測定した応力-歪曲線を図4.13に示す。破断伸びは30%延伸フィルムでは30%、50%延伸フィルムでは10%と、最終的な伸びは未延伸フィルムの60%と同じ値になる。図から明かなように延伸フィルムの破断強度は高く、延伸率30%では161MPa、50%では170MPaである。

PTは延伸とともに表面が平滑となり、光沢が増す。また、構造も変化すると考えられる。図4.14はフィルムの密度と延伸倍率の関係である。PPyでは延伸しても密度はほとんど変化しなかったのに対してPTの場合は延伸倍率25%までに1.49 g/cm<sup>3</sup>から1.45 g/cm<sup>3</sup>に急激に低下し、それ以上の延伸倍率で一定となっている。このような密度変化は通常の高分子材料の延伸では見られないもの

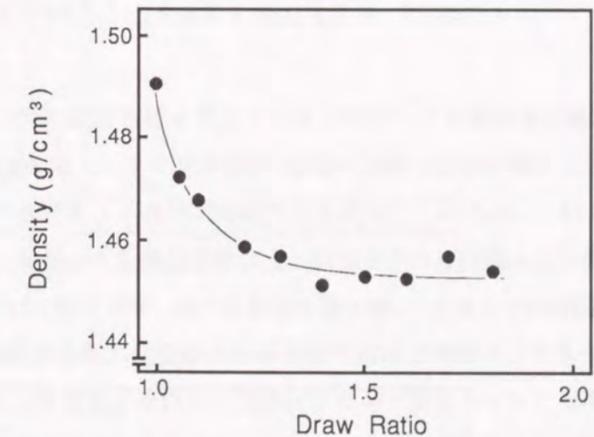


図4.14 PTの延伸倍率と延伸フィルムの密度

であり、PT独自の構造変化を反映している可能性がある。

未延伸、および50%延伸したPTフィルムの広角X線回折図形(図4.15)では、未延伸フィルムの場合には規則性のない非晶質の存在を示すハローが現れるのに対し、延伸フィルムでは何らかの規則構造の存在を示す独立した回折図形が認められる。加えて、延伸フィルムの回折リングには弱い集中が認められ、延伸による緩やかな分子配向が示唆される。

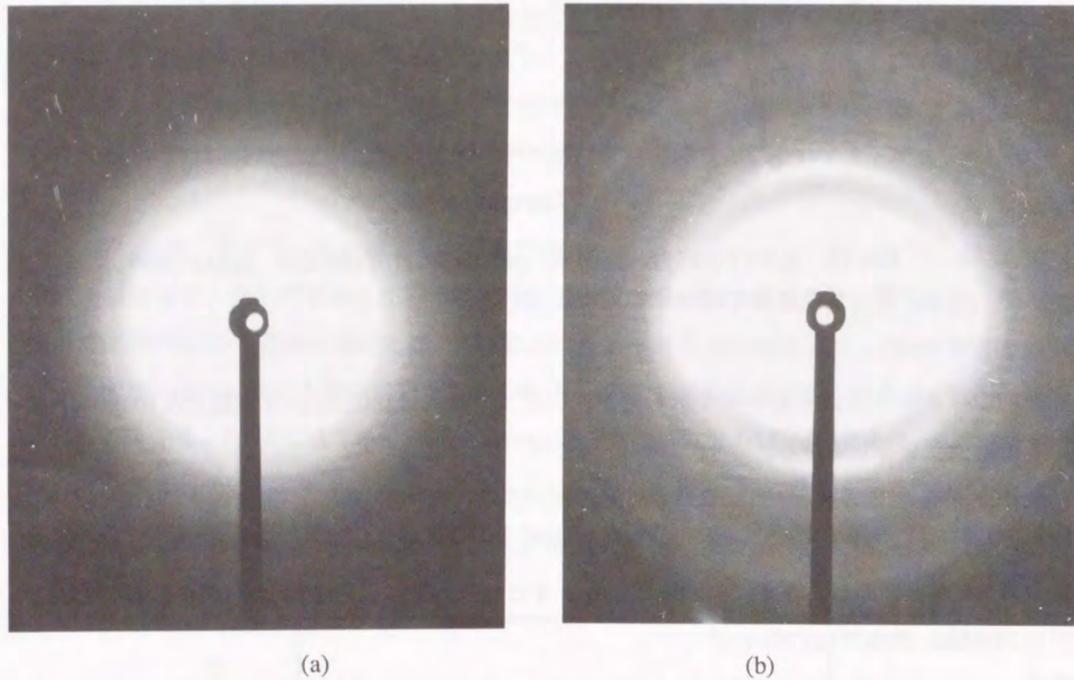


図4.15 未延伸(a)および延伸(b)したPTフィルムの広角X線回折図形

X線回折図形より、延伸によって生ずる規則構造、すなわち結晶の晶系、および格子定数を求めることができる。検討の結果、延伸ポリチオフェンのX線の回折図形は、格子定数が $a=10.8$ 、 $b=4.74$ 、 $c=7.56$ の斜方晶系の場合に現れると予想される回折に一致した。表4.3に各ミラー指数ごとに観察された面間隔と上の単位胞構造から計算した面間隔をまとめる。

延伸PTフィルムのc軸の格子定数は7.56であるが、この値は単位胞が交互に向かい合った2つのチオフェン環から構成されていると仮定して求めた長さ、およびBredasら<sup>11)</sup>によるクォーターチオフェンの最適エネルギー配位の検討から計算された値7.8と一致している。c軸に沿って交互に芳香環が向かい合った構造は複素環系高分子の構造としては一般的なものである。表4.3では面間隔の実測値と計算値が良く一致しており、選択した結晶系が妥当なものであることを示している。しかしながら、この格子定数は化学重合法で合成し、熱処理したPTについて報告さ

表4.3 延伸したPTフィルムのX線回折結果

| 2θ<br>(deg.) | d spacings (Å) |       | Miller indices<br>(hkl) |
|--------------|----------------|-------|-------------------------|
|              | obd.           | cald. |                         |
| 8.8          | 10.8           | 10.8  | 100                     |
| 11.8         | 7.49           | 7.56  | 001                     |
| 16.5         | 5.37           | 5.40  | 200                     |
| 18.8         | 4.71           | 4.74  | 010                     |
| 20.1         | 4.39           | 4.39  | 201                     |
|              |                | 4.34  | 110                     |
| 22.0         | 4.01           | 4.02  | 011                     |
| 23.5         | 3.77           | 3.78  | 002                     |
|              |                | 3.76  | 111                     |
| 24.9         | 3.57           | 3.60  | 300                     |
|              |                | 3.57  | 102                     |
|              |                | 3.56  | 210                     |
| 27.9         | 3.19           | 3.25  | 301                     |
|              |                | 3.22  | 211                     |
| 31.0         | 2.86           | 2.87  | 310                     |
|              |                | 2.85  | 112                     |
| 33.4         | 2.68           | 2.68  | 311                     |
| 37.3         | 2.40           | 2.37  | 020                     |
| 39.5         | 2.28           | 2.31  | 120                     |
|              |                | 2.26  | 021                     |
| 42.2         | 2.14           | 2.17  | 220                     |

れた値<sup>12)</sup>とは大きく異なっている。また、延伸PT結晶の空間群は今回の実験結果のみでは求めることができなかった。

図4.16に固体<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。未延伸、延伸PTフィルムともにチオフェン環の $\alpha$ 、および $\beta$ 炭素の強いピークと小さなサイドバンドが認められるが、延伸フィルムではメインピー

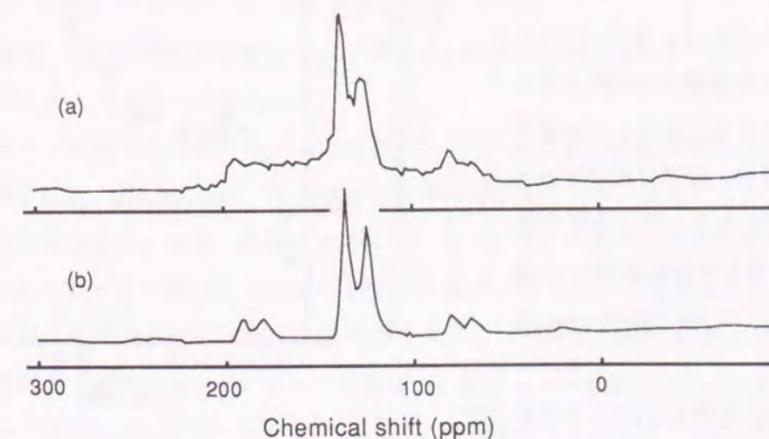


図4.16 未延伸(a)および延伸(b)したPTフィルムの固体<sup>13</sup>C-NMRスペクトル

クがシャープに現れている。これは延伸フィルムの炭素が未延伸フィルムに比べて強い束縛状態にあることを示しており、高分子の場合は結晶性が増したものと解釈される。この結果からも延伸による結晶化が示唆される。

延伸PTの結晶系の格子定数から、単位胞中に2本の分子鎖があると仮定してX線の密度を計算すると1.42 g/cm<sup>3</sup>となる。この値は実測した未延伸フィルムの密度、1.49 g/cm<sup>3</sup>より小さい。図4.14では延伸による密度の低下が観察されたが、上の結果より、この密度低下は結晶化によるものと考えられる。通常、ポリエチレン等の他の高分子も延伸によって結晶化度が增加するが、これらの高分子では結晶の密度は非晶よりも大きいため、密度も増加する。これに対して、電解重合法で合成したPTは非晶状態でしかも密に充填された構造であり、延伸によって密度の小さな規則構造に変化するといえる。結晶への相転移は図4.14より0~20%の延伸倍率の範囲で起こり、その結晶化度は非晶部の密度を1.49 g/cm<sup>3</sup>、結晶の密度を1.42 g/cm<sup>3</sup>とするとおよそ50~60%と計算される。このようなPTの延伸による構造変化は他の高分子にはみられない特徴的なものである。

高倍率まで延伸可能な条件で合成したPTは大きな破断強度を示すが、延伸過程における結晶化の影響は力学的性質ばかりでなく導電率などの電気的性質にも影響を及ぼす。図4.17には延伸PTフィルムにヨウ素を気相で再ドーピングした試料の導電率の延伸倍率依存性を示す。図4.14の密度変化と同様に、延伸倍率の範囲0~20%で導電率が150S/cmまで増大し、それ以上では一定となっている。一般に、固体の導電率は非晶性のものより結晶性のものの方が高いと考えられることから、この結果もPTでは非晶構造から結晶構造への相転移が延伸倍率0~20%の範囲で起こることを示している。また、PTフィルムは引っ張り試験機では60%までの延伸が可能であるが、手回し式の延伸機を用いて温浴中、低速で延伸すると2倍以上に延伸できる。図にはその結果も示したが、導電率は延伸倍率1.7以上で再び上昇し、2.2倍で300S/cmに達する。

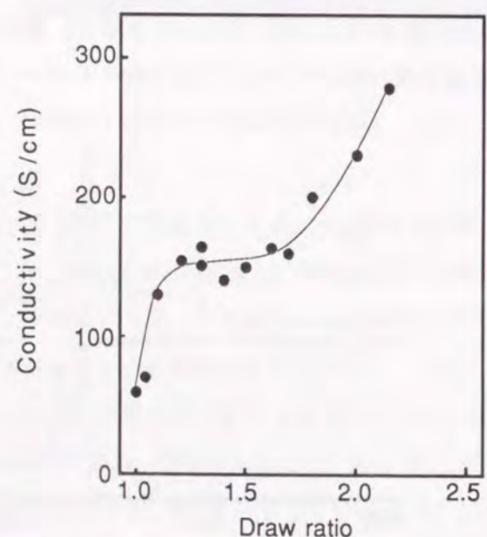


図4.17 延伸し、ヨウ素を再ドーピングしたPTフィルムの延伸倍率と導電率 (室温)

図4.18に、60%延伸したPTフィルムの表面SEM写真を示す。延伸方向に配列したフィブリル状の構造が観察され



図4.18 延伸したPTフィルムの表面形態(SEM写真)

る。この結果とX線回折図形で観察された配向性のピーク、さらに延伸方向で測定した導電率の上昇を考慮すると、延伸したPTフィルムでは前述した結晶化に加えて通常の高分子と同様に分子鎖の配向も起こっているものと考えられる。

#### (b) 延伸ポリチオフェンのドーピングと電気的性質

次に、延伸したPTの電気的性質について述べる。試料は室温で50%まで延伸し、減圧下120℃で60分熱固定したフィルムである。

脱ドーピング状態の延伸PTフィルムは導電率が10<sup>-9</sup>S/cm以下の絶縁体であり、ドーピングによって導体となる。表4.4に延伸したPTフィルムを種々の条件でドーピングしたフィルムの室温で測定した導電率をまとめる。液相におけるドーピングはヨウ素の場合は飽和濃度の溶液で、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とHBF<sub>4</sub>ではそれぞれ10wt.%および16wt.%の溶液で行った。この表より200S/cmを越える導電率が気相および液相(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>)でのヨウ素ドーピングで得られることがわかる。これらの試料ではヨウ素ドーピングによって重量はもとのフィルムの約2.55倍に増加するが、ドーパントアニオン種をI<sub>3</sub><sup>-</sup>としたドーパント濃度はモノマーユニットに対して33mol%と計算される。また、液相ドーピングでは溶媒の塩基性が小さくなるほど高導電性のフィルムとなる。これは第3章で考察したドーパントアニオンに対する溶媒のドナー効果で理解できると考えられる。

表4.4 ドーピングした延伸PTフィルムの導電率

| Method       | Dopant                         | Solvent                             | Dopant conc. (mol%) | Conductivity (S/cm) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Vapor phase  | iodine                         | -                                   | 34.6                | 200                 |
|              | SO <sub>3</sub>                | -                                   | -                   | 14                  |
| Liquid phase | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O                    | -                   | 180                 |
|              | HBF <sub>4</sub>               | H <sub>2</sub> O                    | 8.3                 | 1.3                 |
|              | iodine                         | HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 30.0                | 0.29                |
|              | iodine                         | THF* <sup>1</sup>                   | 29.0                | 1.1                 |
|              | iodine                         | PC* <sup>2</sup>                    | 9.2                 | 13                  |
|              | iodine                         | CH <sub>3</sub> CN                  | 34.8                | 195                 |
|              | iodine                         | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>     | 34.5                | 220                 |
|              | iodine                         | CCl <sub>4</sub>                    | 35.0                | 300                 |

\*1 Tetrahydrofuran

\*2 Propylenecarbonate

図4.19に25℃で気相ヨウ素ドーピングしたフィルムのドーパント(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)濃度の経時変化を示す。延伸フィルムではドーパント濃度は3.5時間まで直線的に増加し、33~35mol%となった後飽和する。一方、未延伸フィルムでは同様の直線的な増加が認められるが、ドーパント濃度は33~35mol%を越えて増加し、40

mol%で飽和する。ただし、すでに述べたように飽和状態までドーピングしたフィルムの導電率は、ドーパント濃度の小さい延伸フィルムの方が大きい。

ドーパント濃度に対する室温での導電率を図4.20に示す。延伸フィルムでは導電率は異方性を示し、延伸方向の導電率は垂直方向よりも2倍以上大きい。また、延伸フィルムではドーパント濃度が33mol%を越えると延伸方向、垂直方向ともに導電率が急激に増大し、室温でのドーピングで

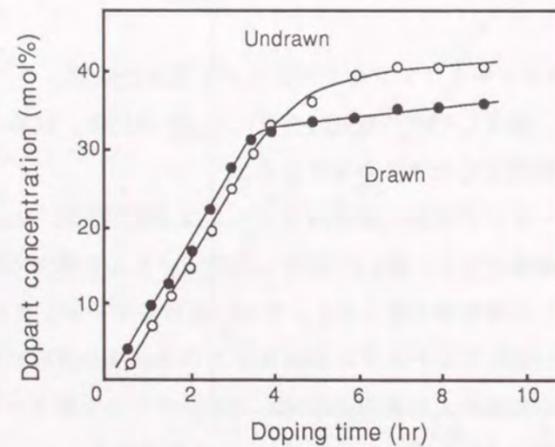


図4.19 気相ヨウ素ドーピングした未延伸 (○) および延伸 (●) PTフィルムのドーピング時間とドーパント (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) 濃度

は延伸方向で200S/cmに達する。これに対して、未延伸フィルムでは導電率の最大値は60 S/cmであり、延伸フィルムでみられた33 mol%付近の屈曲点も不明瞭である。

図4.21は未延伸および延伸フィルムの導電率の温度依存性である。未延伸フィルムでは広い温度範囲にわたって導電率は温度(1/T)に対して直線的に変化し、室温付近の電気伝導の活性化エネルギーは14meVである。延伸フィルムでは直線性は-70℃以下で観測されるが、それ以上では直線からはずれる。また、図より延伸フィルムの延伸方向と垂直に測定した導電率は延伸方向よりも小さいにもかかわらず、低温域での活性化エネルギーは延伸方向と同じであることがわかる。すでに述べたように、同様の結果はPPyでも観測されている。

気相ヨウ素ドーピングでは温度上昇にともなうヨウ素蒸気圧の上昇は、ドーピング速度、および飽和ドーパント濃度を引き上げる。表4.5は未延伸および延伸フィルムの各温度での飽和ドーパント濃度と導電率である。通常の電解重合で合成したPTは33~35mol%かそれ以下のドーパント濃度であるが、高温でドーピングしたフィル

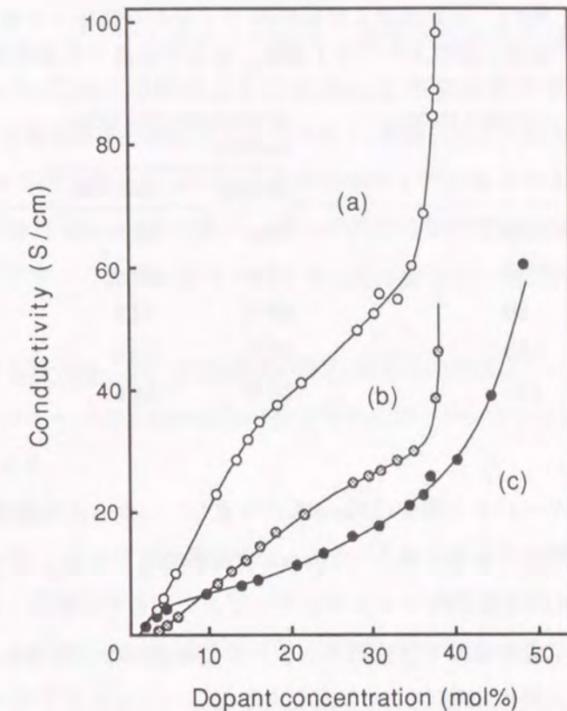


図4.20 気相ヨウ素ドーピングした未延伸および延伸PTフィルムの導電率のドーパント濃度依存性 (a)未延伸、(b)延伸方向、(c)延伸と垂直方向ドーピング：25℃、24時間

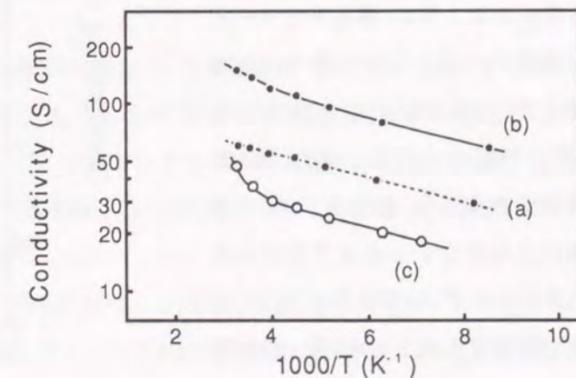


図4.21 気相ヨウ素ドーピング(25℃、24h)した未延伸(a)および延伸(b:延伸方向、c:垂直方向)PTフィルムの導電率のアレニウスプロット

表4.5 未延伸および延伸PTフィルムの気相ヨウ素ドーピング(24h)におけるドーピング温度と飽和ドーパント濃度、および室温での導電率

| Doping temp. (°C) | Dopant concentration (mol%) |         | Conductivity at doping temp. (S/cm) |         |
|-------------------|-----------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
|                   | Drawn                       | Undrawn | Drawn(//)                           | Undrawn |
| 25                | 34.6                        | 45.4    | 200                                 | 60      |
| 50                | 42.4                        | 48.4    | 220                                 | 80      |
| 80                | 49.0                        | 52.5    | 250                                 | 100     |
| 100               | 55.9                        | 56.8    | 330                                 | 190     |
| 120               | 55.9                        | 56.8    | 720                                 | 250     |

ムのドーパント濃度は50mol%にも達し、しかもこの領域では図4.19に示したように導電率が急激に増大するため最大720S/cmもの高導電性となる。

図4.22は延伸PTフィルムをドーピングしながら昇温したときの延伸方向の導電率である。この試料は予め室温で24時間ドーピングを行い、カーボンペーストを用いて導電率測定用の4端子(モリブデン製)に接続してヨウ素を入れたガラス製のセルに装着した。測定ではセルを-50°Cまで冷却し、減圧した後、減圧弁を閉じてそのまま120°Cまで昇温しその温度で1時間放置して昇温と同じ速度で室温まで冷却した。図から明らかなように、導電率はドーピング温度の上昇とともに緩やかに増大するが、100°C以上では激増して120°Cで700S/cmとなる。また、図4.22で注目される点は、試料を120°Cで導電率の変化がなくなるまで放置したにもかかわらず、冷却するとさらに導電率が上昇する点である。冷却時の導電率は30°C付近で極大を示し、最大1.0kS/cmというPTとしては極めて大きな値となった。

導電率の温度依存性において、極大

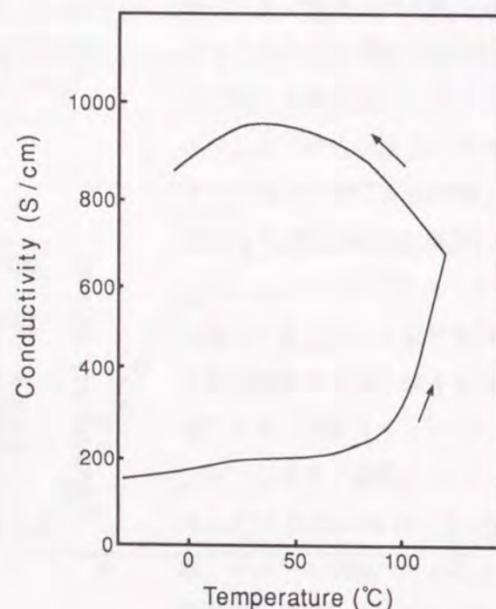


図4.22 気相ヨウ素ドーピングしながら測定した延伸PTフィルムの導電率の温度依存性。昇温、降温速度:2°C/min

値を示す例は高濃度ドーピングしたポリアセチレン<sup>13,14)</sup>や未延伸のPT<sup>15)</sup>、ポリ(3-メチルチオフェン)<sup>16)</sup>フィルムでも報告されている。ポリアセチレンの場合、導電率の極大化現象はFluctuation-induced tunneling conductionモデル<sup>17)</sup>で説明されている。これは絶縁性媒体中に金属的伝導をする粒子が分散した系の導電機構を表現するものであり、高濃度にドーピングしたPTフィルムの場合も一部が金属的な電気伝導となっていることを示唆していると考えられる。ただし、このような金属的な導電特性はin-situヨウ素ドーピングの場合以外では観察されなかった。これはPTが脱ドーピングしやすく、高濃度にドーピングしても測定中に金属的性質が失われるためであると考えられる。

以上のような延伸PTフィルムの大きな導電率、および金属的電気伝導特性の理由としては、延伸フィルムがもとの構造よりも粗にパッキングされた規則構造であるためドーパントの拡散、吸着が容易であることが第一に挙げられる。

#### 4.3.4 ポリアルキルチオフェンの分子量と電気・力学的性質

##### (a) 分子量と電気的性質

導電性高分子は一般に溶媒に不溶で分解温度まで融解しないため成形加工が困難である。この性質はまた、導電性高分子では分子量や分子量分布といった高分子としての基本的な情報も解析しにくいことも意味しており、実際、分子量と電気的、力学的性質の関係についての知見もほとんど得られていなかった。しかしながら、最近、長鎖アルキル置換基をもつポリアルキルチオフェンが有機溶媒に可溶であることが明らかとなり<sup>18)</sup>、様々な用途が期待できることから注目を集めている<sup>19)</sup>。ここでは代表的な可溶性導電性高分子であるポリ(3-オクチルチオフェン)(POT)の分別沈澱法による分子量制御と、分子量制御したフィルムの電気的、力学的性質について検討した結果<sup>20)</sup>をまとめる。

分別沈澱法は可溶性導電性高分子を良溶媒に溶解し、貧溶媒を滴下して分子量による溶解度の違いを利用して高分子量を沈澱させる方法であるが、可溶性の導電性高分子に適応したのは我々が最初である。ポリアルキルチオフェンについてはクロロホルムなどの非極性溶媒を良溶媒としてその溶液にメタノールなどの極性溶媒を滴下して行う。一般に、高分子は分子量が高いほど溶解度が低く、この操作では先に沈澱する。

実験ではFeCl<sub>3</sub>を酸化剤として3-オクチルチオフェン(試薬)を酸化的カチオン重合し、得られたPOTの5.0wt.%クロロホルム溶液20mlにメタノール10mlを加え、沈澱物(POT-1)と溶液(POT-2)に分別した。次に、POT-1とPOT-2ともに溶媒を乾燥させ、もう一度5.0wt.%のクロロホルム溶液としメタノールで沈澱物(POT-1a、POT-2a)と溶液(POT-1b、POT-2b)に分別し、4種類のPOT溶液とした。それぞれの重量比率はPOT-1a:20wt.%、POT-1b:34wt.%、POT-2a:18wt.%、POT-2b:28wt.%であった。また、分別したPOTをキャストして作成したフィルムの元素分析結果は、分別する前

の試料と一致し、赤外吸収スペクトルおよび $^{13}\text{C}$ -NMRの結果も各試料間に違いはみられなかった。

分別したPOTは分子量が異なり、しかも分子量の分布が狭くなる。図4.23に合成直後および分別沈澱したPOTのGPCパターンをそれぞれの数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(MW)とあわせて示す。図ではPOT-1bはほぼPOT-2aと一致したため表示していない。これより、POT-1aの数平均分子量はPOT-2bの10倍以上であることがわかる。また、分子量分布のパラメーターであるMw/Mnは分別によって小さくなり、分布が狭くなっていることがわかる。

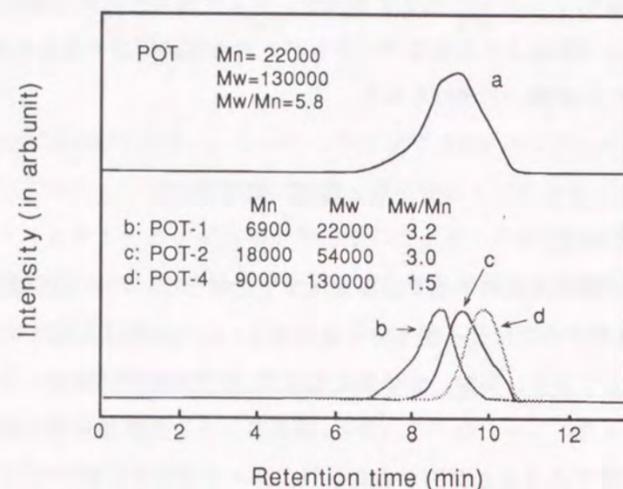


図4.23 POTのGPCパターンおよび平均分子量  
a:分別沈澱前、b:分別沈澱後POT-2b、c:POT-1b、d:POT-1a  
Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

上記の試料を使って可溶性導電性高分子の分子量と電子構造の関係を、吸収スペクトルから検討した。その結果、すでに報告されているようにPOTではクロロホルム溶液とフィルムでは同じ試料でも吸収スペクトルに違いがみられた。すなわち、バンド間遷移に帰属される吸収ピークは溶液では440nm(2.82eV)であるがフィルムでは510nm(2.43eV)にシフトする。これにともなって溶液およびフィルムの吸収端もそれぞれ2.21eVおよび1.86eVと見積もられる。この吸収スペクトルの違いはPOTの主鎖の平面性に影響するアルキル側鎖のコンフォメーション変化によるものと説明されている<sup>21)</sup>。ここではPTのバンドギャップエネルギーが2.1eVであることを考慮して、POTの値をクロロホルム溶液中で測定した2.21eVとして検討を進める。

図4.24に各試料の吸収スペクトルから $(\text{Abs } \hbar\omega)^{1/2}$ と $\hbar\omega$ をプロットした結果を示す。ここでAbsは溶液の濃度とセル長を一定として測定した任意単位の吸光度で、吸光係数に対応してい

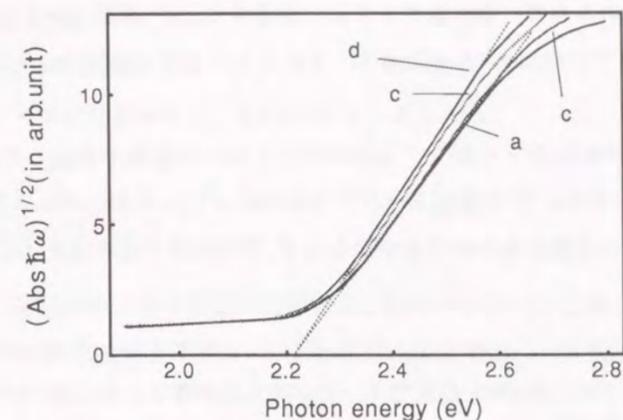


図4.24 分別沈澱したPOTの $\text{CHCl}_3$ 溶液の吸収スペクトルの $(\text{Abs } \hbar\omega)^{1/2}$ と $\hbar\omega$ のプロット  
a: POT-2b、b:POT-1b、c:POT-2a、d:POT-1a

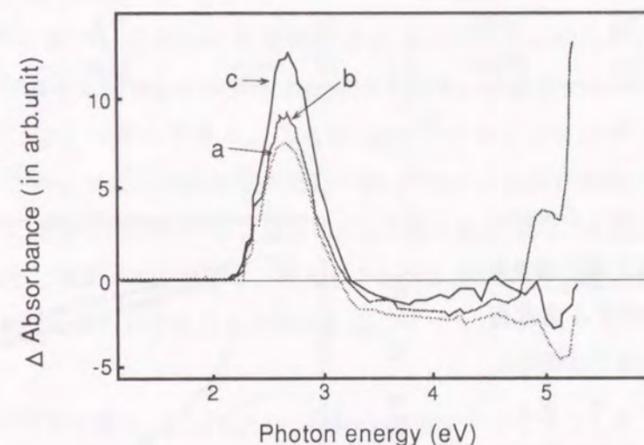


図4.25 分別沈澱したPOTの $\text{CHCl}_3$ 溶液のPOT-2bを基準とする差スペクトル  
a:POT-1b、b:POT-2a、c:POT-1a

る。図から明らかなようにバンドギャップエネルギー、すなわち図の $\hbar\omega$ 軸に外挿した点は分子量に依存せず各試料で正確に一点、2.21eVに集束している。これはフィルムの吸光度をプロットしても同様で、この場合には1.86eVに集束する。以上の結果から、POTのバンド構造は分子量や分子量分布には依存しないことがわかる。

ポリアルキルチオフェンの分子量による吸収スペクトルの違いを検討するため、図4.25に最も低分子量のPOT-2bを基準とする差スペクトルを示す。分子量が大きくなるにつれて2.8eV付近のバンド間遷移の吸収強度が増大することがわかる。また、一般に分子量が増大し共役系が長くな

ると吸収ピークは低エネルギー側にシフトすると予想されるが、実測したピーク位置はクロロホルム溶液中での測定では437nmから442nmへ、フィルムの測定では505nmから510nmへとわずかに移行している。

ニトロメタン中でFeCl<sub>3</sub>をドーピングしたPOTフィルムの室温で測定した導電率とドーパント濃度を表4.6にまとめる。ここではドーパントをFeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>としてドーパント濃度を計算した。ドーパント濃度はほとんど変わらないにもかかわらず、数平均分子量の増大にともなって導電率が上昇する。

表4.6 FeCl<sub>3</sub>/MeNO<sub>2</sub> 溶液でドーピングしたPOTフィルムのドーパント濃度と導電率

| Sample | Mn    | Dopant conc. (mol%) | Conductivity (S/cm) |
|--------|-------|---------------------|---------------------|
| POT-2b | 6900  | 20                  | 1.9                 |
| POT-1b | 18000 | 22                  | 7.4                 |
| POT-1a | 90000 | 20                  | 10.4                |

図4.26はドーピングしたPOTフィルムの導電率の温度依存性である。log σ の T<sup>-1/4</sup> に対する直線関係がPOT-1bとPOT-1aでは測定した全温度範囲にわたって、また、低分子量のPOT-2bでは低温域のみではあるが認められる。これはPOTにおいてもキャリア移動は他の多くの導電性高分子で報告されているように3次元の広範囲ホッピング過程<sup>22)</sup>に従うことを示している。広範囲ホッピングモデルでは導電率σと温度Tに関して次の式4.2の関係が理論的に求められている。

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (4.2)$$

T<sub>0</sub>およびσ<sub>0</sub>は次のように与えられる。

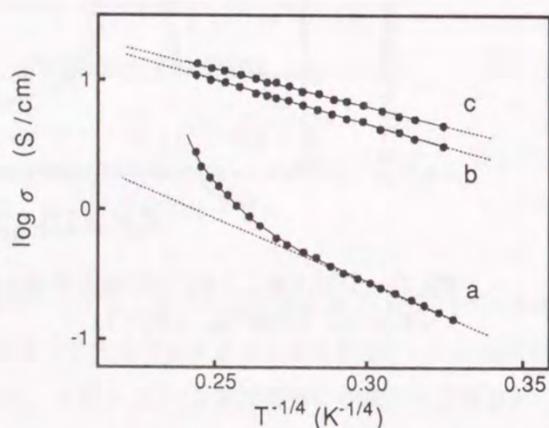


図4.26 FeCl<sub>3</sub>/MeNO<sub>2</sub> 溶液でドーピングしたPOTフィルムの導電率の温度依存性  
a:POT-2b、b:POT-1b、c:POT-1a

$$T_0 = \lambda \alpha^3 / k_B N(E_f) \quad (4.3)$$

$$\sigma_0(T) = e^2 R^2(T) \nu_0 N(E_f) \quad (4.4)$$

ここで、R(T)はホッピング距離であり、式4.5のように表される。

$$R_m = \left\{ \frac{9}{8 \pi \alpha N(E_f) k_B T} \right\}^{1/4} \quad (4.5)$$

eは電子の電荷、N(E<sub>f</sub>)はフェルミ順位の状態密度、k<sub>B</sub>はボルツマン定数、αは波動関数の広がり逆数の逆数(α<sup>-1</sup>は波動関数の局在半径)、λは無次元の定数-18.1、ν<sub>0</sub>は振動のパラメーターである。

これらの関係から、ν<sub>0</sub>を導電性高分子の典型的な値、10<sup>13</sup>s<sup>-1</sup>として式4.5、および式4.6を使って状態密度とホッピング距離が計算できる。

$$N(E_f) = (1.966 \times 10^{48} / \nu_0^3) \times [(\sigma_0 T^{1/2})^3 T_0^{1/2}] \quad (4.6)$$

$$a = (21.22 \times 10^{13} / \nu_0) [(\sigma_0 T^{1/2})^3 T_0^{1/2}] \quad (4.7)$$

計算では、σ<sub>0</sub>T<sup>1/2</sup>とT<sub>0</sub><sup>1/2</sup>は図4.26の導電率測定結果からlog(σ T<sup>1/2</sup>)をT<sup>-1/4</sup>に対してプロットし、実験的に求める。得られた結果を表4.7にまとめる。状態密度はPOTの分子量に依存せず10<sup>17</sup>states cm<sup>-3</sup>eV<sup>-1</sup>のオーダーである。この値はPT<sup>23)</sup>よりも大きい、PPy<sup>24)</sup>やポリアセチレン<sup>25)</sup>よりも小さい。また、波動関数の局在半径α<sup>-1</sup>は高分子量の試料ではホッピング距離と同程度であるが、低分子量のPOT-2bではその65%であった。このα<sup>-1</sup>の値はGPCパターンから概算した分子の長さとはほぼ一致している。以上のことから、POTの分子量による導電率の変化は主にα<sup>-1</sup>の違いを反映したものであると予想される。

表4.7 分子量別したPOTをFeCl<sub>3</sub>/MeNO<sub>2</sub> 溶液でドーピングしたフィルムの導電率温度依存性から求めたMottパラメーター

| Sample | Mn    | T <sub>0</sub> (×10 <sup>4</sup> K) | N(E <sub>f</sub> ) (×10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> ) | α <sup>-1</sup> (×10 <sup>2</sup> Å) | R (×10 <sup>2</sup> Å) |
|--------|-------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------|
| POT-2b | 6900  | 3.36                                | 2.87  | 2.7                                  | 4.1                    |
| POT-1b | 18000 | 1.07                                | 3.00  | 4.0                                  | 4.4                    |
| POT-1a | 90000 | 0.885                               | 2.71  | 4.5                                  | 4.6                    |

図4.26では低分子量のPOT-2bのみが-70℃以上で広範囲ホッピングからはずれていたが、このような挙動は多くの芳香族系導電性高分子に見られることであり、主鎖末端などの欠陥によってバイポーラロンの動きが制限されるためと考えられる。これに対して、高分子量の試料では測定した全温度範囲で導電率の温度依存性は3次元の広範囲ホッピングに従い、これらの試料が1次

元の高分子鎖が高度に乱れた構造であることが示唆される。これはまた、電荷移動が高分子鎖に広がったパイポーラロンによって起こることも意味している。

(b) 延伸に及ぼす分子量効果

分子量は導電性高分子の電気的性質ばかりでなく力学的性質にも影響すると考えられる。そこで次に、POTの延伸に及ぼす分子量効果を検討した。表4.8にこの検討に使用した試料のGPC測定より求めた分子量とキャストフィルムの室温での導電率をまとめる。この場合も分子量制御は前項と同様の分別沈澱法で行った。また、図4.27にはキャストフィルム(Mn=240,000)の動的粘弾性測定結果を示す。この図では-20℃付近に損失弾性率 $\tan \delta$ のピークが認められ、この温度域で弾性率 $E'$ が急激に減少している。この $\tan \delta$ および $E'$ の変化は通常の結晶性高分子のガラス転移

表4.8 分別沈澱したPOTの分子量および分子量分布と $\text{FeCl}_3/\text{MeNO}_2$ 溶液でドーピング(2hr)したフィルムの導電率

| Sample | Mn     | Mw     | Mw/MN | Conductivity (S/cm) |
|--------|--------|--------|-------|---------------------|
| a      | 10000  | 44000  | 4.3   | 3.9                 |
| b      | 55000  | 180000 | 3.3   | 6.4                 |
| c      | 240000 | 590000 | 2.5   | 11.5                |

による変化と極めて類似している。しかしながら、POTのX線回折図形では結晶性のピークは観測されず、また、 $\tan \delta$ のピーク温度も分子量に依存しない。このことから、POTの-20℃付近の分散は通常の結晶性高分子のガラス転移ではなく、他の分子運動、例えばPOTの長鎖アルキル鎖の運動などであると考えられる。いずれにしても図4.27からPOTは室温では柔軟性に富んだフィルムであることが分

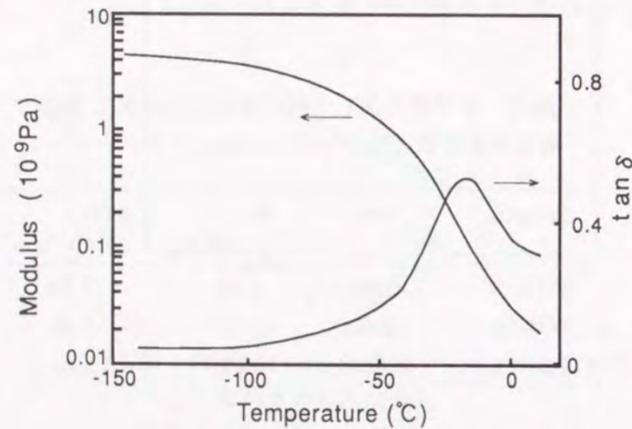


図4.27 分子量分別したPOT(Mn=240,000)のキャストフィルムの弾性率( $E'$ )、貯蔵弾性率( $E''$ )、および損失弾性率( $\tan \delta$ )の温度依存性  
周波数:0.1Hz、昇温速度:2℃/min

かる。

粘弾性率の測定結果から予想されるように、POTは室温で延伸可能である。図4.28に分子量分別した試料室温での破断伸びと分子量の関係を示す。分子量と共に破断伸びは増大し、最大500%に達する。延伸したPOTフィルムはX線回折図形に結晶性のピークは認められず、電解重合で合成したPTのような延伸による結晶化は起こらないと考えられる。また、表面構造のSEMによる観察でもPTで見られた配向したフィブリル構造は認められない。

前項で述べたように未延伸フィルムの導電率は分子量と共に増大するが、延伸すると導電率はさらに上昇する。図4.29はドーピングした延伸POTフィルムの導電率の温度依存性である。延伸フィルムでは導電率は異方性を示し、延伸方向の導電率は未延伸フィルムの10倍に達する。一方、垂直方向では70%に減少し、その異方性比は10倍以上となる。また、 $\log \sigma$ の $T^{-1/4}$ に対する直線関係が延伸方向、垂直方向ともに測定した全温度範囲にわたって認められる。これは延伸したフィルムにおいてもキャリア移動は3次元の広範囲ホッピングプロセスに従うことを示している。式4.2~4.6を用いて計算した延伸フィルムのホッピングパラメーターを未延伸フィルムの結果と比較して表4.9にまとめる。延伸フィルムでは温度依存性の傾きは導電率の測定方向によらず未延伸フィルムの傾きとほぼ

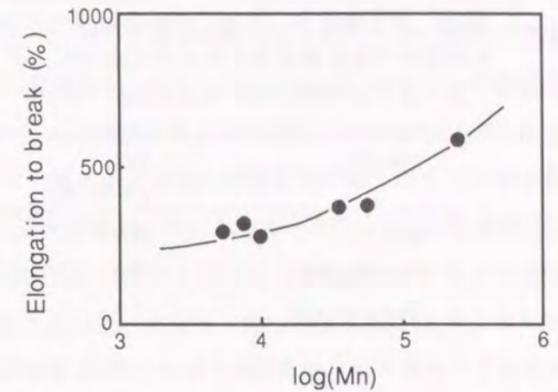


図4.28 分子量分別したPOTのキャストフィルムの破断伸びと分子量

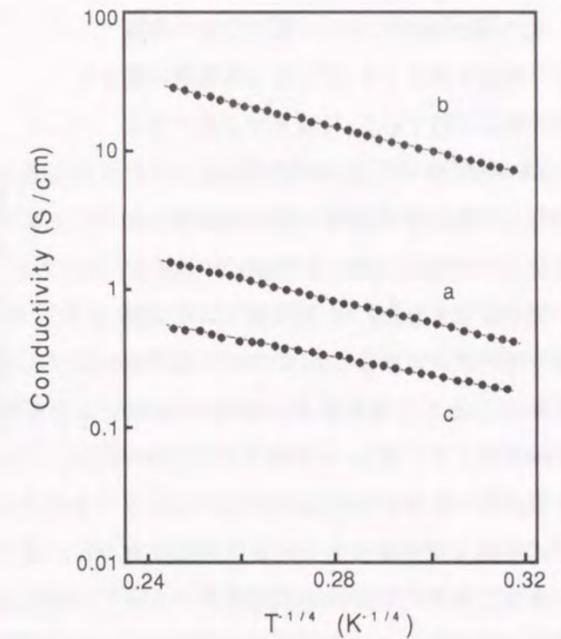


図4.29 分子量分別したPOT(Mn=240,000)の未延伸および3倍延伸フィルムの導電率の温度依存性  
ドーピング:  $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ 溶液中、室温2hr

表4.9 分子量分別したPOT(Mn=240,000)の未延伸および3倍延伸フィルムの導電率の温度依存性から求めたホッピングパラメーター  
ドーピング:FeCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>、2hr

| Sample       | T <sub>0</sub><br>(×10 <sup>3</sup> K) | R <sub>150K</sub><br>(×10 <sup>2</sup> Ω) |
|--------------|--|---|
| undrawn      | 2.6                                    | 2.0                                       |
| Drawn(para.) | 3.5                                    | 4.2                                       |
| Drawn(perp.) | 2.2                                    | 1.2                                       |

一致し、従ってT<sub>0</sub>は分子配向の影響を受けない。延伸過程では状態密度は変化しないと考えられるので、式4.3から波動関数の広がり(α<sup>-1</sup>)も変わらないといえる。一方、ホッピング距離Rは異方性を示し、延伸方向が大きい。以上の結果から、延伸したPOTフィルムで観察される導電率の異方性は分子配向によるホッピング距離の偏りを反映したものであると考えられる。

次に、延伸過程における延伸方向の導電率の変化を検討する。図4.30は導電率の延伸倍率依存性である。前項までに述べたようにPTの延伸では延伸初期の結晶化にともなう不均一な導電率の増加が観測されたが、POTの場合はPPyと同様に導電率が一樣に変化する。図から明らかなように導電率は対数プロットで直線であり、延伸とともに上昇して高分子量の試料では160 S/cmに達する。また、その傾きはPOTの分子量が増大するにつれて大きくなる。ここで、n倍まで延伸したフィルムの導電率をσとし、未延伸フィルムの導電率をσ<sub>0</sub>、直線の傾きをaとすると導電率の変化は式4.7のように表される。

$$\sigma = n^a \sigma_0 \quad (4.7)$$

すなわち、図4.30の結果は分子量によって式4.7のaが変わることを示している。以下、POTの分子量と延伸性の関係について考察する。すでに述べたように、POTはX線回折で結晶性のピークを持たない非晶性高分子であり、その凝集構造は分子鎖がランダムにパッキングしたものか、あるいは分子鎖の集合体であるフィブリ

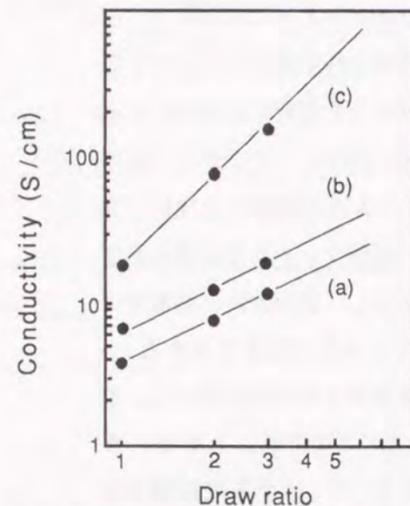


図4.30 分子量分別したPOTの導電率の延伸倍率依存性  
Mw:(a)10000、(b)55000、(c)240000  
ドーピング:FeCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>溶液中、室温2hr

ルが凝集したものと考えられる。いずれにしても導電性を担っている導電要素は一次元的な構造であると考えられ、未延伸フィルムではこの一次元的な導電要素が入り組んだ等方的な凝集構造になっているものと予想される。ここで、導電要素内の電気伝導の活性化エネルギーは導電要素間のホッピングエネルギーよりも十分に小さいと仮定する。まず、長さLの等方的な未延伸フィルムをL(1+Δ)まで延伸した場合を考えると、仮に糸まり状の導電要素が滑ることなく長さ方向に引き延ばされるとするとフィルム全体の抵抗は変わらないと考えられる。この現象は前項で述べた電解重合で合成したPPyの延伸過程(低歪速度)における抵抗変化で観察されたものである。また、一次元の導電要素間に滑りが起こるときには、その滑りをxΔL(0≤x≤1)とするとその分だけ導電経路が延長される。このときの抵抗Rは、延伸する前の抵抗をR<sub>0</sub>として次のようになる。

$$R = R_0(1+x\Delta) \quad (4.8)$$

延伸によってフィルムの体積Vが変わらないとすると、フィルムの断面積Sは

$$S = V/L(1+\Delta) \quad (4.9)$$

となる。従って導電率σは式4.10で表される。

$$\sigma = \frac{(1+\Delta)}{RS} = \frac{L^2(1+\Delta)^2}{R_0 V(1+x\Delta)} \quad (4.10)$$

この式は、延伸時に導電要素間に滑りがない場合、すなわちx=0の場合には導電率は延伸倍率(1+Δ)の2乗に比例し、逆に変形がすべて導電要素の滑りによる場合、すなわちx=1の場合には導電率は延伸倍率に比例することを示している。金属のような等方的な固体では引き延ばしても導電率は変わらないが、導電性高分子のような一次元的な導体の場合は変形がすべて導電要素の滑りを引き起こす場合でも導電要素間の電気的相互作用の場所が移動するため、導電率は延伸倍率に比例する。実際の導電性高分子の延伸では導電要素の伸びと滑りが共に起こると考えられ、導電率の延伸倍率依存性は1乗から2乗の間になると予想される。

図4.30の結果では、POTの導電率は分子量が大きいものでは延伸倍率の2乗に比例し、低分子量フィルムでは1.1~1.3乗に比例して増加する。これを上の検討に基づいて考察すると、POTの延伸過程では分子量が大きいほど導電要素間の滑りが抑えられ、導電経路の延長なしに変形が行われるが、低分子量のフィルムでは導電要素間の滑りが生じ導電経路が延びると考えられる。

以上の結果はPOTの分子鎖自体の導電率はフィルム等の固体として測定される導電率に比べてはるかに高いことを示しており、導電性高分子の高分子量化や分子鎖配向の制御によってさらに高導電性の材料が得られる可能性を示唆するものである。

#### §4.4 結言

本章で述べた芳香族系導電性高分子の凝集構造と電気的・力学的性質に関する検討で得られ

た結果を要約すると次のようになる。

- (1)電解重合で合成したPPy、PT、およびPSeの電気的・力学的性質を検討し、これらが同じ程度の力学的性質を有しているにもかかわらず、導電率が大きく違うことを明らかにし、導電率の違いがフィルムの凝集状態に起因するものではなく、ヘテロ原子の影響によるものであると考察した。
- (2)電解重合法で重合条件を選んで合成したPPyは汎用高分子に比べて高い破断強度を有しており、180℃でもその値は室温の80%程度を維持しており、耐熱性に優れた材料であることを見いだした。
- (3)電解重合で合成したPPyは延伸倍率55%までの延伸が可能であり、55%延伸フィルムでは延伸方向の導電率が230S/cmに達することを見いだした。
- (4)電解重合で合成したPPyフィルムの延伸過程における抵抗変化を検討し、フィルムの抵抗は延伸速度に依存して、延伸速度が大きい場合には延伸倍率の2乗に比例し、延伸速度が小さい場合、および延伸後応力緩和したフィルムの抵抗は延伸倍率に依存しないことを見いだした。この結果から、低速で延伸したPPyフィルムの導電率は延伸倍率の2乗に比例することを示した。
- (5)延伸したPPyフィルムは延伸方向と垂直方向では、導電率は異方性を示すが、電気伝導度の活性化エネルギーは変わらないことを明らかにした。
- (6)電解重合で合成したPTの延伸では弾性変形とそれに続く塑性変形が起こり、フィルムの破断強度は121MPaと、エンジニアリングプラスチックに匹敵することを明らかにした。また延伸フィルムの破断強度は延伸率30%では161MPa、50%では170MPaに達することを示した。
- (7)X線回折図形の解析より、延伸PTフィルムは結晶性の回折ピークを示し、その結晶は格子定数が $a=10.8\text{ \AA}$ 、 $b=4.74\text{ \AA}$ 、 $c=7.56\text{ \AA}$ の斜方晶系であることを示した。また、結晶系から計算した密度は未延伸フィルムの密度よりも小さく、延伸による密度低下は結晶化によるものであることを明らかにした。
- (8)延伸PTフィルムを昇温しながら気相でヨウ素ドーピングすると、120℃でドーパント濃度が55%、導電率720S/cmに達することを示した。また、このフィルムの導電率は120℃から30℃の温度範囲で負の活性化エネルギーを持つ金属的なものであることを示した。この試料の導電率は30℃で1000S/cmに達することを明らかにした。
- (9)POTの分子量制御方法として分別沈澱法を開発し、分子量と導電率の関係を検討した。その結果、分子量の増大にともなって導電率が上昇することを見だし、広範囲ホッピングモデルに基づく検討により分子量が高くなるにつれてポーラロンまたはバイポーラロンの波動関数の局在半径が大きくなって導電率が上昇することを明らかにした。
- (10)POTの延伸に及ぼす分子量効果を検討し、分子量と共に破断伸びは増大し、最大500%に達

することを示した。また、延伸フィルムの導電率の異方性を観察し、広範囲ホッピングモデルに基づく解析から、この異方性は分子配向によるホッピング距離の偏りに起因することを明らかにした。

- (11)分子量の異なるPOTの延伸倍率と導電率の関係を検討し、高分子量の試料では導電率は延伸倍率の2乗に比例して増加するが、分子量が低くなるにつれて延伸倍率の1乗に比例することを見いだした。この現象を解析するために次元の導電要素の伸びと滑りのモデルを提案し、分子量が大きいほど延伸過程では導電要素間の滑りが抑えられ、低分子量では導電要素間の滑りが大きくなることを明らかにした。

参考文献

- 1) K.Kaneto, K.Yoshino, and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* 21 (1982) L567.
- 2) M.Ito, H.Shioda, and K.Tanaka: *J.Polym.Sci.,C,Polym.Lett.Ed.* 24 (1986) 147.
- 3) K.Yoshino, M.Tabata, M.Satoh, K.Kaneto, and T.Ohsawa: *Technol.Rept. Osaka Univ.* 35 (1985) 1807.
- 4) K.Yoshino, K.Kaneto, S.Inoue, and K.Tsukagoshi: *Jpn.J.Appl.Phys.* 22 (1984) L701.
- 5) A.F.Daiz and B.Hall: *IBM J.Res.Develop.* 27 (1983) 342.
- 6) M.Ogasawara, K.Funahashi, T.Demura, and K.Iwata: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 118 (1985) 159.
- 7) M.Ogasawara, K.Funahashi, T.Demura, T.Hagiwara, and K.Iwata: *Synth.Met.* 14 (1986) 61.
- 8) K.J.Wynne and G.B.Street: *Macromol.* 18 (1986) 2361.
- 9) M.Satoh, K.Imanishi, Y.Yasuda, R.Tsushima, S.Aoki, and K.Yoshino: *J. Phys.D,Appl. Phys.* 21 (1988) 1782.
- 10) J.H.Lee and I.J.Chung: *Synth.Met.* 53 (1993) 245.
- 11) J.L.Bredas, B.Themans, J.G.Fripiat, and J.M.Andre: *Phys.Rev.B* 29 (1984) 6761.
- 12) Z.Mo, K.B.Lee, Y.B.Moon, M.Kobayashi, A.J.Heeger, and F.Wudl: *Macromol.* 18 (1985) 1972.
- 13) Y.W.Park, A.J.Heeger, M.A.Druy, and A.G.MacDiarmid: *J.Chem.Phys.* 78 (1980) 946.
- 14) S.Masuguchi, K.Mizoguchi, K.Kume, and H.Shirakawa: *Synth.Met.* 22 (1987) 41.
- 15) S.Hotta, T.Hosaka, and W.Shimotsuma: *Synth.Met.* 6 (1983) 69.
- 16) S.Hotta, T.Hosaka, M.Soga, and W.Shimotsuma: *Synth.Met.* 9 (1984) 381.
- 17) P.Sheng, E.K.Sichel and J.L.Gittleman, *Phys.Rev.Lett.* 40 (1978) 1197.
- 18) R.L.Elsenbaumer, K.Y.Jen, and R.Oboodi: *Synth.Met.* 15 (1986) 169.
- 19) S.X.Cai, J.F.W.Keana, J.C.Nabity, and M.N.Wybourne: *J.Mol.Electron.* 7 (1991) 63.
- 20) H.Ishikawa, X.Xu, A.Kobayashi, M.Satoh, M.Suzuki, and E.Hasegawa: *J. Phys.D:Appl. Phys.* 25 (1992) 897.
- 21) K.Yoshino, D.Love, M.Onoda, and R.Sugimoto: *Jpn.J.Appl.Phys.* 19 (1988) L2388.
- 22) N.F.Mott and E.A.Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon) (1979).
- 23) Y.Yumoto and S.Yoshimura: *Synth.Met.* 13 (1986) 185.
- 24) J.C.Scott, J.L.Bredas, K.Yakushi, P.Pflugger, and G.B.Street: *Synth.Met.* 9 (1984)

165.

- 25) A.J.Epstein, H.Rommelman, R.Bigelow, H.W.Gibson, D.M.Hoffman and D.B.Tanner: *Phys.Rev.Lett.* 50 (1983) 1866.

## 第5章 芳香族系導電性高分子の導電機構

### §5.1 緒言

導電性高分子は主鎖中に連続した共有結合を持ち、その分子構造上の特徴から他の高分子には見られない特徴的な電気的・光学的性質を示す。これらの高分子は分子鎖の電子状態の変化にともなって導電率が絶縁体状態から半導体領域まで大きく変化し、高分子半導体とも呼ばれている。前章まではポリピロール(PPy)やポリチオフェン(PT)、ポリパラフェニレン(PPP)などの芳香族系導電性高分子の合成と構造制御に着目した研究成果を述べた。しかしながら、導電性高分子の電子工学分野への応用を検討する場合、電子構造の解明とドーピング等による電子状態を制御する技術の開発は不可欠である。さらにそれらの電気伝導メカニズムに基づいた解析も、機能性材料としての応用の可能性を高める上で、重要な意味を持つと考えられる。このような観点から、本章では筆者らによって初めて電子構造の解析が容易なフィルムとして合成されたPPPのドーピングと電子構造の関係、ポリアルキルチオフェン系共重合体の共重合比と電子構造の関係、およびポリアニリン(PAn)のドーパントおよび熱処理が導電機構に及ぼす影響について検討した結果をまとめる。

### §5.2 実験方法

#### 5.2.1 試料の調製

##### (a) ポリパラフェニレンの合成

PPPの合成は、第2章で得られた結果に従って、 $\text{LiAsF}_6$  と  $\text{CuCl}_2$  を複合電解質とするベンゼンの電解重合によって行った。反応溶液の組成はニトロベンゼンを溶媒とし、モノマー濃度  $2\text{mol/l}$ 、電解質 ( $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CuCl}_2$ ) 濃度はそれぞれ  $0.1\text{mol/l}$  であった。反応に先立ってニトロベンゼンおよびベンゼンは水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留し、 $\text{LiAsF}_6$  および  $\text{CuCl}_2$  は  $60^\circ\text{C}$  で24時間以上減圧乾燥した。また、重合操作はArガス雰囲気下で行った。電解重合はITOガラス(表面抵抗  $20\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) を陽極とし、Ni板を陰極として重合電圧  $30\text{V}$  で実施した。

重合後、得られた赤茶色のPPPフィルムは電極を短絡して電気化学的に脱ドーピングし、ベンゼンで洗浄した後、 $400^\circ\text{C}$  で24時間減圧乾燥した。これとは別に脱ドーピングせずに洗浄(ベンゼン)、乾燥( $60^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{hr}$ )したドーピング状態のフィルムも調整した。脱ドーピングした中性フィルムの元素分析によるC:H比は1.48:1で、第2章で述べたようにPPPの分子構造から予想される値1.5:1とほぼ一致した。また、この試料の赤外吸収スペクトルも第2章の結果と同様、パラ置換およびモノ置換ベンゼンによる吸収のみが認められ、オルトまたはメタ置換体の吸収は観測されな

かった。

##### (b) ポリアルキルチオフェン共重合体の合成

ポリアルキルチオフェン共重合体として3-オクチルチオフェンと3-メチルチオフェンをモノマーとする重合反応の生成物を検討した。重合は  $\text{FeCl}_3$  を酸化カチオン化剤とする3-オクチルチオフェンと3-メチルチオフェン(試薬)の酸化重合で行った。具体的には  $0.33\text{mol/l}$  の  $\text{FeCl}_3$  を溶解した  $\text{CHCl}_3$  溶液  $300\text{ml}$  に仕込比を変えた合計  $4.0\text{mol/l}$  の3-オクチルチオフェンおよび3-メチルチオフェンの  $\text{CHCl}_3$  溶液  $10\text{ml}$  を滴下し、攪拌下、室温で1.5時間反応した。反応後、粗生成物をメタノール、およびアセトンで洗浄し、さらに  $\text{CHCl}_3$  を溶媒としてソックスレー抽出し、可溶性のポリマー溶液を得た。

また、フィルムはポリマーの  $\text{CHCl}_3$  溶液をガラス基板に展開し、 $60^\circ\text{C}$  で1時間静置乾燥して作成した。ポリアルキルチオフェンのドーピングは  $0.1\text{mol/l}$  の  $\text{FeCl}_3$  を混合したニトロメタン溶液にフィルムを浸漬(室温、2hr)して行った。

図5.1に反応生成物を抽出したポリマー溶液の  $\text{CDCl}_3$  溶液中で測定した  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。図から明らかなように、共重合体ではポリオクチルチオフェンのピークに加えて  $2.24\text{ppm}$  と  $2.42\text{ppm}$  に3-メチルチオフェンに起因するピークが現れ、モノマー仕込比の増加にともなって増大する。ポリ(3-メチルチオフェン)は溶媒に不溶であるから、可溶性の生成物に認められる3-

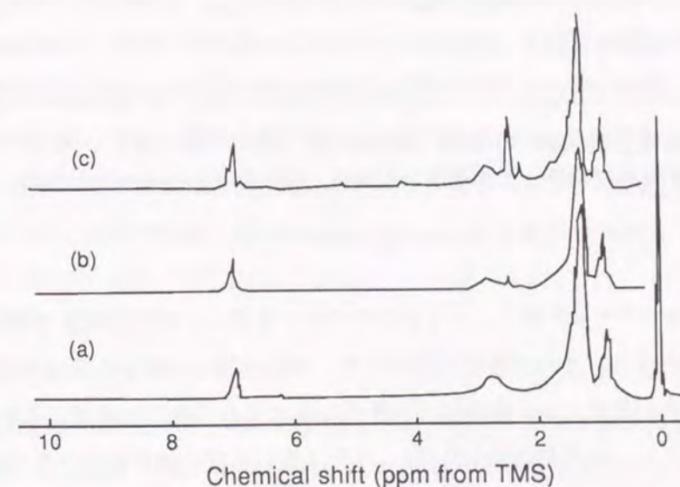


図5.1 ポリアルキルチオフェン共重合体の  $\text{CDCl}_3$  を溶媒として測定した  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル  
3-オクチルチオフェン、3-メチルチオフェン仕込比:(a)100:0、(b)80:20、(c)60:40

メチルチオフェンのピークはこれが共重合体であることを証明している。ただし、これらの測定からはランダム共重合体かブロック共重合体であるかについての知見は得られなかった。図より、メチルチオフェンに起因するピーク強度と6.85ppmの芳香族プロトンの強度比を求め、生成したポリアルキルチオフェン共重合体の共重合比を評価した。その結果、モノマー仕込比(オクチルチオフェン:メチルチオフェン)が80:20の反応では共重合比は79:21、また、60:40の反応では57:43となり、それぞれ仕込比に応じた組成の共重合体の生成が確認される。また、元素分析から計算した共重合比もそれぞれ83:17、および61:39とモノマーの仕込比と一致する。

ポリアルキルチオフェンではアルキル鎖長が大きくなるにつれて溶媒への溶解度が上昇する。すなわち、それぞれのホモポリマーではポリ(3-メチルチオフェン)が不溶性、ポリ(3-オクチルチオフェン)が溶媒可溶性である。そのため、上に述べた合成操作では組成比に応じて共重合体の溶解度が変化し、溶解度が小さくなるにつれて低分子量の生成物のみが得られるようになると予想される。表5.1にGPCパターンから求めた分子量をまとめる。

表5.1 3-オクチルチオフェン(OT)、3-メチルチオフェン(MT)の仕込比と生成する共重合体のGPC測定から求めた分子量

| OT/MT | Mw                | Mn                | Degree of polymn. | Mw/Mn |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 100/0 | $2.2 \times 10^5$ | $3.5 \times 10^4$ | 180               | 6.3   |
| 90/10 | $2.0 \times 10^5$ | $3.1 \times 10^4$ | 168               | 6.6   |
| 80/20 | $1.7 \times 10^5$ | $2.2 \times 10^4$ | 126               | 7.8   |
| 70/30 | $1.2 \times 10^5$ | $2.0 \times 10^4$ | 121               | 5.8   |
| 60/40 | $8.4 \times 10^4$ | $9.9 \times 10^3$ | 63                | 8.1   |

GPC測定:カラムShodex KF-80M (dimensions 300×7.8mm,ID)、検出254nmUV吸収  
流出溶媒THF、流出速度1ml/min、分子量はポリスチレン換算

以上の結果から、3-メチルチオフェンと3-オクチルチオフェンの混合溶液を酸化カチオン重合すると共重合体が生成し、その共重合比はモノマーの仕込比と一致することを確認した。分子量は共重合体の3-メチルチオフェン組成比が大きくなるにつれて低下するが、これは3-メチルチオフェンが多くなるにつれて溶解度が低下し、高分子量の共重合体が抽出できなくなったためと考えられる。

### (c) ポリアニリンの合成とドーピング

PAnはアルキルベンゼンスルホン酸をプロトン酸として、酸化剤によるアニリンの酸化重合で

合成した。酸化剤としてはペルオキシ2硫酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、および2クロム酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )を使用し、電気的性質に及ぼすアルキルベンゼンスルホン酸のドーパント効果の検討にはペルオキシ2硫酸アンモニウムを、また、ドーピングしたPAnの熱処理効果の検討には2クロム酸ナトリウムを選択した。

ペルオキシ2硫酸アンモニウムを酸化剤とするPAnの合成は、0.1mol/lのアルキルベンゼンスルホン酸水溶液に濃度0.1mol/lとなるようにアニリンを溶解し、この溶液にアルキルベンゼンスルホン酸と当モルのペルオキシ2硫酸アンモニウムを滴下して行った。反応は攪拌下、温度 $0 \pm 3^\circ\text{C}$ で3時間続けた。アルキルベンゼンスルホン酸としてp-トルエンスルホン酸(H-pTS)、オクチルベンゼンスルホン酸、およびドデシルベンゼンスルホン酸を使用した。反応後、生成した黒色の粉末をろ別し、水とメタノールで洗浄してPAnを得た。生成物はプロトン酸として使用したアルキルベンゼンスルホン酸アニオンをドーパントとして含んでおり、元素分析から求めたドーパント濃度はモノマーユニット当たりH-pTSの反応では18mol%、オクチルベンゼンスルホン酸では24mol%、ドデシルベンゼンスルホン酸では40mol%であった。これらのPAnは必要に応じて対応するアルキルベンゼンスルホン酸の0.1mol/l水溶液に浸漬してさらにドーパント濃度を制御(再プロトネーション)した。得られた粉末をアンモニア水溶液で脱ドーピングし洗浄、乾燥した試料の元素分析結果、赤外吸収スペクトル、およびX線 photoelectron spectroscopyはエメラルディンベースタイプのPAnで報告されているものと一致した。

2クロム酸ナトリウムを酸化剤とするPAnの合成は3.3mol/lのH-pTS水溶液に濃度0.1mol/lとなるようにアニリンを溶解し、この溶液にH-pTSと当モルの2クロム酸ナトリウムを滴下して行った。反応は攪拌下、温度 $0 \pm 3^\circ\text{C}$ で3時間続けた。反応後、生成した黒色の粉末をろ別し、水とメタノールで洗浄してPAnを得た。生成物はH-pTSアニオンをドーパントとして含んでおり、元素分析から求めたドーパント濃度はモノマーユニット当たり30mol%であった。ペルオキシ2硫酸アンモニウムを酸化剤として合成したPAnと同様に、脱ドーピングした試料の元素分析結果、赤外吸収スペクトル、およびX線 photoelectron spectroscopyはエメラルディンベースタイプのPAnで報告されているものと一致した。

### 5.2.2 電気化学的測定

PPPの電気化学的測定はアニオンの吸脱着過程(p-型ドーピング)についてはLi線を参照電極とし、Ni板を対抗電極として、0.1mol/lのLiAsF<sub>6</sub>を支持電解質とするプロピレンカーボネート溶液で行った。また、カチオンの吸脱着過程(n-型ドーピング)については銀線を参照電極としNi板を対抗電極として過塩素酸テトラブチルアンモニウム( $(\text{n-Bu})_4\text{NClO}_4$ )を支持電解質とするアセトニトリル中で行った。測定雰囲気はともにArガス気流下、温度は $25^\circ\text{C}$ とした。実験に当たり、プロピレンカーボネートおよびアセトニトリルは試薬を水素化カルシウムで脱水後減圧蒸

留し、LiAsF<sub>6</sub>および(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>は減圧乾燥して精製した。

### 5.2.3 導電率、吸収スペクトルおよび熱拡散係数の測定

フィルムの導電率測定は短冊状に切り出した試料をその導電率に応じて10<sup>-6</sup>S/cm以下では2端子法で、それ以上では4端子法で測定した。また、粉末の導電率は円盤状に加圧成形したペレットを幅1mm、長さ12mmの短冊状に切り出して試料とした。測定は10<sup>-5</sup>mmHgの真空下または10<sup>-2</sup>mmHgのArガス雰囲気下で行った。試料と電極との接続はカーボンペースト(エレクトロダック#502)を用い、Arガスドライボックス中で行った。また、導電率の温度依存性は100Kから270Kの温度範囲で昇温速度0.5K/minで測定した。温度制御はOxford ITC4 Temperature Controllerで行った。

フィルムの吸収スペクトルは波長範囲320nmから2200nmでHITACHI 330スペクトロフォトメーターを使用して測定した。また、ドーピング過程における吸収スペクトルの同時測定は5.22項の溶液および電極構成を吸収スペクトル測定用セルにセットして行った。

フィルムの熱拡散係数は真空理工(株)製Thermal Analyzer PIT-1で測定した。この装置はパルス光照射下の熱量測定法に基づくもので、特に薄膜の熱拡散係数測定に適したものである。

## § 5.3 結果と考察

### 5.3.1 ポリパラフェニレンのアニオンドーピングと電子構造

従来、PPPはKovacic法<sup>1)</sup>によって化学的に合成され、AsF<sub>6</sub>でドーピングすると導電率は500S/cmに達すると報告<sup>2,3)</sup>されていた。しかしながら、この方法で得られるPPPは粉末状態であるために吸収スペクトルなどの測定は難しい。そのため、従来よりPPPのフィルム化を目的に種々の検討が行われてきた。その例としては、高速で回転する溶液中でFriedel-Crafts反応を行い、反応容器壁面に薄膜を析出させる方法<sup>4)</sup>やPPPの粉末を加熱蒸発させて基板に析出させる方法<sup>5)</sup>などが挙げられるが、電子構造の解析までには至っていなかった。ただし、前者の報告ではドーピングによる吸収スペクトルの変化、および3.0eVに対応する吸収スペクトルの等吸収点が示されている。

ここでは第2章で得られた成果である、CuCl<sub>2</sub>とLiAsF<sub>6</sub>の複合電解質を使用し、ニトロベンゼン中でベンゼンを電解重合したフィルムについて、そのドーピングと電子構造の関係を検討した結果について述べる。

電解重合で合成したPPPフィルムの導電率を表5.2にまとめる。室温で測定したPPPの導電率は電解重合直後では100S/cmと、PPyやPTなどの電解重合法で得られる他の導電性高分子と同程度の導電率を示す。ただし、PPPフィルムでは重合直後の電気化学的脱ドーピング過程における電荷量から計算したドーパント濃度はモノマーユニットに対して6~8mol%であり、PTなどの芳香

表5.2 PPPの室温で測定した導電率

|                     | As-grown | Compensated by NH <sub>3</sub> | After annealing at 400°C | I <sub>2</sub> doped* | SO <sub>3</sub> doped* |
|---------------------|----------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| Conductivity (S/cm) | ca.100   | ca.10 <sup>-10</sup>           | <10 <sup>-12</sup>       | 1.7×10 <sup>-3</sup>  | 8.4×10 <sup>-4</sup>   |

\* Vapor phase doping, 2hr, at 25°C.

族複素5員環系の導電性高分子のドーパント濃度25~33mol%よりも小さい。従って、ドーパント濃度を他の導電性高分子と同じ程度に増加すればさらに導電率が增大すると予想される。実際、化学重合で合成したAsF<sub>6</sub>をドーパントとするPPPではモノマーユニットに対してドーパント濃度26mol%で導電率500S/cmとなることが報告されている。一方、電解重合で合成したPPPフィルムの導電率は不安定であり、重合直後から雰囲気によらず減少する。Arガス気流下では重合後1時間で0.1S/cmとなる。

表にも示したが、PPPをアンモニア蒸気に接触させて化学的に脱ドーピングすると、導電率は10<sup>-10</sup>S/cmに低下し、さらに減圧下400°Cで24時間熱処理すると10<sup>-12</sup>S/cmとなる。この導電率は中性化したPPPの本来の値であると考えられる。また、PPPは他の導電性高分子と同様に可逆的なドーピングと脱ドーピングが可能であるが、脱ドーピングしたフィルムをI<sub>2</sub>やSO<sub>3</sub>蒸気で再ドーピングした場合には電解重合直後のAsF<sub>6</sub>をドーパントとする試料より導電率は低い。

図5.2は脱ドーピングおよびI<sub>2</sub>ドーピングしたフィルムの導電率の温度依存性である。導電率変化は他の導電性高分子と同様に熱活性化型であり、室温付近の活性化エネルギーはI<sub>2</sub>ドーピングフィルムでは57meV、脱ドーピングフィルムでは550meVと計算される。

PPPフィルムのESR測定の結果を表5.3にまとめる。脱ドーピングフィルムの室温で測定した共鳴ス

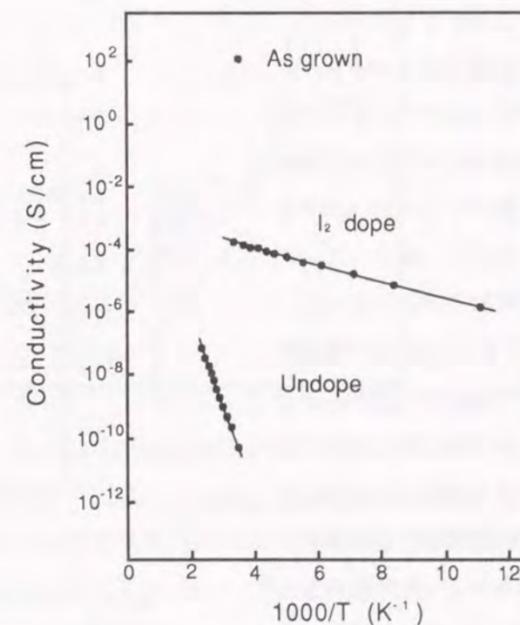


図5.2 脱ドーブ、およびI<sub>2</sub>ドーブPPPフィルムの導電率の温度依存性と電解重合直後の導電率

表5.3 電解重合で合成したPPPフィルムのESR測定結果(25°C)

| Sample                       | Line width (Gauss) | Spin density (spins/g) |
|------------------------------|--------------------|------------------------|
| As-grown                     | 0.14               | $1.2 \times 10^{20}$   |
| Compensated by $\text{NH}_3$ | 5.0                | $1.1 \times 10^{19}$   |
| After annealing at 400°C     | 4.0                | $5.6 \times 10^{18}$   |

ベクトルは線幅4.0Gaussの単一ピークであり、積分強度から計算したスピン濃度は $5.6 \times 10^{18}$  spins/gであった。これはPPPのモノマーユニット1400に1つのスピンが存在することを示している。一方、電解重合直後の $\text{AsF}_6^-$ アニオンをドーパントとするPPPフィルムは線幅は0.14Gaussであり積分強度は $1.2 \times 10^{20}$  spins/g、すなわちモノマーユニット66に対して1個のスピンの割合である。また、g値は2.003とKispertら<sup>9)</sup>によって報告されたKovacic法で合成したPPPと一致した。今回のドーピングしたPPPフィルムではESRピークの線幅は狭いが、これは試料の高移動度に起因する、いわゆるmotional narrowing効果によると考えられる。ただし、ドーピングフィルムの線幅および積分強度は重合から10日後には $10^{-5}$ mmHg以下の真空中に保存してもそれぞれ0.7Gauss、および $9.3 \times 10^{19}$  spins/gとなる。この結果はPPPは高真空下でも自発的に脱ドーピングが進むことを示している。

図5.3にPPPフィルムのサイクリックボルタモグラムを示す。結果はPTやPPyと同様の典型的な導電性高分子のパターンであり、ドーピング、脱ドーピング波形が可逆的であることより、PPPの場合も二次電池の電極活物質として利用が可能であるといえる。図の酸化還元波形では3.9Vに小さな酸化ピークが、また、4.2Vと3.2Vに還元波のピークが認められる。還元波の3.2Vの小さなピークは酸化波の3.9Vに対応する脱ドーピング波形と考えられるが、4.2Vのピ

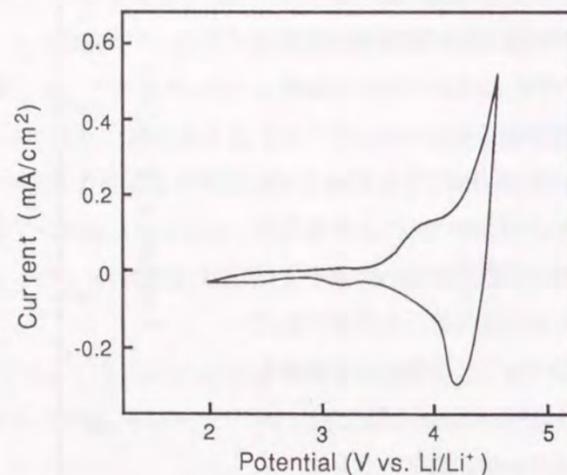


図5.3 PPPフィルムのサイクリックボルタモグラム  
 溶媒:プロピレンカーボネート  
 支持電解質: $\text{LiAsF}_6$  (0.1mol/l)  
 電位走査速度:50mV/sec、参照電極:Li

ークはさらに高電位側の酸化ピークに対応すると思われる。PPPについては2段階の酸化過程がHF水溶液中でのベンゼンの電解重合で合成した試料について報告<sup>7)</sup>されているが、今回の電解液系では4.5V以上では溶媒自体の酸化が顕著となるため5V以上の酸化ピークの解析は困難であった。

図5.4に電気化学的ドーピング過程におけるPPPフィルムの吸収スペクトルの変化を示す。ドーピングにともなってフィルムの色相は黄色がかった茶色から紫色に変化する。図から明らかなように吸収スペクトルの等吸収点が3.0eVに観測される。この等吸収点の位置は、回転する溶液中でFriedel-Crafts反応を行って作成したPPPフィルムで観察された結果と一致する。また、中性フィルムでは3.4eVに価電子帯(VB)から伝導帯(CB)へのバンド間遷移によるものと思われる強い吸収ピークが認められる。この中性フィルムのスペクトルの $(\alpha \hbar \omega)^2$ と $\hbar \omega$ プロットの線形関係からPPPのバンドギャップエネルギーは3.0eVと計算される。ここで $\alpha$ および $\hbar \omega$ はそれぞれ吸光係数および光子エネルギーである。測定されたバンドギャップエネルギーは吸収スペクトルの等吸収点と一致し、Valence-Effective Hamiltonianを使って分子軌道計算から予測した値3.2eV<sup>8)</sup>ともほぼ一致する。

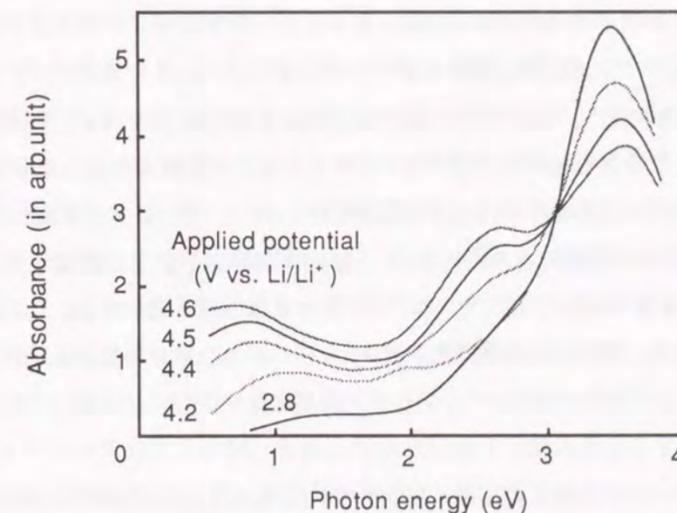


図5.4 PPPフィルムの電気化学的酸化ドーピング過程における吸収スペクトル  
 溶媒:プロピレンカーボネート、支持電解質: $\text{LiAsF}_6$  (0.1mol/l)、参照電極:Li

中性PPPをドーピングすると低ドーパント濃度域(図5.4の4.2V)では1.0eVおよび2.0eVにギャップ間準位が生成する。さらにドーピングが進行すると2.0eVのピークは消失し、バンド間遷移の吸収も減少する。そして2.4eVおよび0.8eVのギャップ間準位の吸収が増大する。

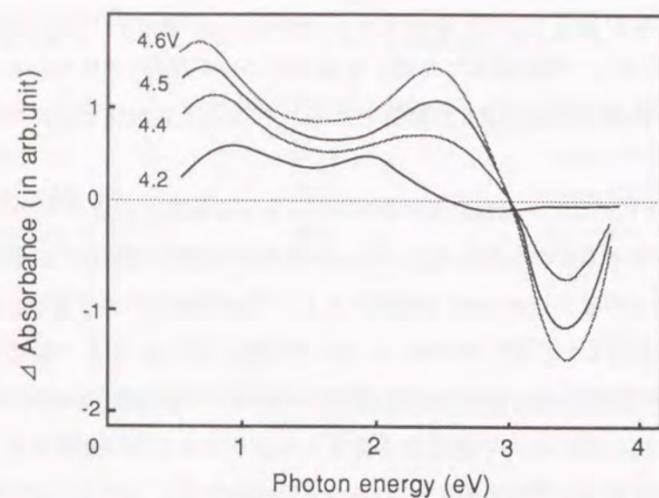


図5.5 PPPフィルムのドーピング過程における吸収スペクトルの中性フィルムを基準とする差スペクトル  
 溶媒:プロピレンカーボネート、電解質:LiAsF<sub>6</sub> (0.1mol/l)

ドーピングによる吸収スペクトルの変化を図5.5の差スペクトルでより詳細に検討する。低濃度ドーピングフィルムの1.0および2.0eVの吸収エネルギーの和はバンド間遷移エネルギーと一致し、価電子帯からギャップ間準位であるポラロン(P<sup>•</sup>, P<sup>-</sup>)、またはバイポラロン(BP<sup>•</sup>、BP<sup>-</sup>)準位への遷移エネルギーに対応すると考えられる。すなわち、ドーピング初期には価電子帯および伝導帯のバンド端から1.0eVの位置に2つの新たな準位が生成する。しかしながら、低濃度ドーピング領域ではバンド間遷移のピーク強度は変化しない。ドーピングが進行すると、価電子帯-バイポラロン準位の遷移エネルギーは0.8、および2.4eVに移行し、価電子帯と伝導帯のギャップエネルギーは3.2eVに広がって、バンド間遷移の吸収強度も減少する。これはドーピングともなると価電子帯、伝導帯の状態密度が減少し、バイポラロン準位が上下のバンド端方向に移行することを示している。すなわち、ドーピングが進むにつれてバイポラロン準位が高エネルギー側にシフトする。この様子を図5.6に示す。通常、PTなどではドーパント濃度の増加ともなると、バイポラロン準位の位置は変わらずに価電子帯および伝導帯の準位が移動する。そのため、上下のバンド端から2つのバイポラロン準位の距離はPPPの場合とは反対に増大する<sup>9)</sup>。ドーピングしたPPPの導電率はすでに述べたように極めて不安定であったが、ここで説明したバイポラロン準位の通常の導電性高分子とは異なるシフトと関連していると思われる。PPPのギャップ内準位の高エネルギーシフトの理由は明かではないが、一つの可能性としてPPPのフェニレン環の回転が制限されることによるクーロン反発が考えられる。

以上のPPPのアニオンドーピングによる導電率、ESRおよび吸収スペクトルの検討の結果、電

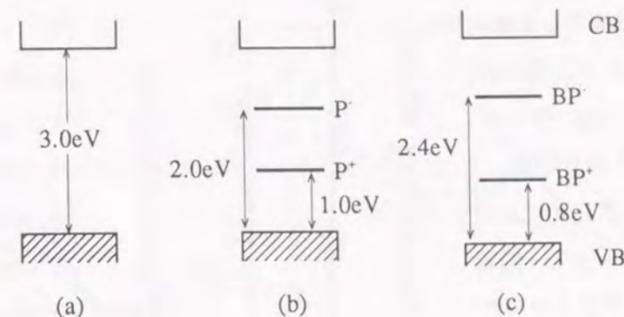


図5.6 PPPフィルムのバンド構造  
 a:中性状態、b:低濃度ドーピング状態、c:高濃度ドーピング状態

子構造が明かとなり、分子軌道法によって理論的に予想された値とも一致することがわかった。また、ドーピングフィルムの導電率の不安定性はドーピングの進行にもなうバンド間準位の高エネルギー側へのシフトに関連している可能性を明らかにした。

### 5.3.2 ポリパラフェニレンのカチオンドーピング

導電性高分子はドーパントとの相互作用によって電荷移動複合体を形成して導電性を示すが、電子供与性、すなわちドナー性の化合物ばかりでなく、電子吸引性のアクセプター性化合物もドーパントとして作用し、電荷移動複合体を形成すると考えられる。しかしながら、導電性高分子の合成とその性質に関する研究はアニオンをドーパントとするp型ドーピングの場合が多く、カチオンをドーパントとするn型ドーピングの報告は限定されている。これはドーパントとなるカチオンはアニオン化合物に比べて種類が少なく、イオン化ポテンシャルのバリエーションも小さいなどの理由による。また、PPyのようにn型ドーピングできないものもある。芳香族系導電性高分子では、Kovacic法で合成したPPP粉末<sup>9)</sup>や電解重合法によるPT<sup>10)</sup>などについて、n型ドーピングが報告されている。以下、本項では電解重合で合成したPPPフィルムのカチオンドーピングを述べる。

前項と同様に、PPPはCuCl<sub>2</sub>とLiAsF<sub>6</sub>の複合電解質を使用し、ニトロベンゼン中でベンゼンを電解重合して合成した。また、重合したフィルムはそのまま電気化学的に脱ドーピングし、ベンゼンで洗浄し、減圧下、400℃で24時間熱処理した。

図5.7にPPPフィルムITOガラスに付着させたまま、(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>を電解質とするアセトニトリル溶液中で電気化学的に還元したフィルムの吸収スペクトルを示す。図から明らかなように電気化学的な還元によってもPPPの吸収スペクトルは変化し、(n-Bu)<sub>4</sub>Nカチオンはドーパントとして作用することが分かる。フィルムの色相もp型ドーピングの場合と同様に中性状態の黄色がかっ

た茶色からドーピング状態の紫色へと変化する。図より、3.4eVのバンド間遷移によると思われる強い吸収と0.7~1.0eVおよび1.9~2.4eVの弱い吸収が観察される。カチオンドーピングによって出現する2つのピークは、価電子帯からドーピングによってバンド内に生成する2つのポーラロンまたはバイポーロン準位への遷移による吸収であると考えられる。これらの準位のバンド端からの位置はp型ドーピングの場合とほぼ一致している。

次に、n型ドーピングをより詳細に検証する目的で、ドーピング過程における電気化学的な変化を検討した。図5.8はPPPフィルムのサイクリックボルタモグラムと、同時に測定した525nmの吸収強度の変化である。吸収強度の測定波長は2.36eVで、これは図5.8の価電子帯からドーピングで生成するバンド内準位への遷移エネルギーに対応している。サイクリックボルタモグラムの結果はPPPフィルムが可逆的にn型ドーピングできることを示しており、その形は導電性高分子の典型的な還元-酸化波形であることが分かる。還元-酸化波の-1.2V付近の酸化ピークはそれ以下の電位でドーピングされたカチオンの

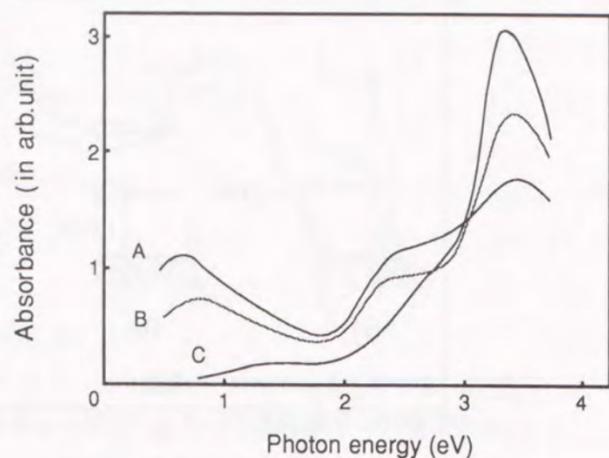


図5.7 PPPフィルムの電気化学的還元過程における吸収スペクトル

溶媒:CH<sub>3</sub>CN、支持電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1mol/l)  
対向電極:Ni板。電圧:(A)3.4V、(B)3.3V、(C)1.0V

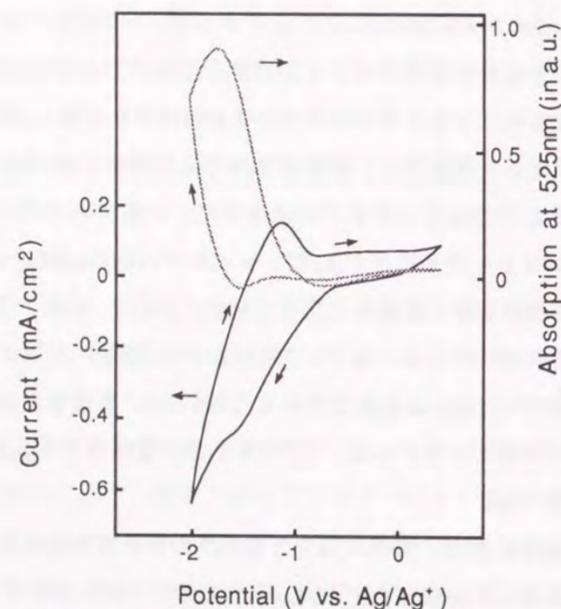


図5.8 PPPフィルムの電気化学的還元過程におけるサイクリックボルタモグラムと、同時に測定した525nmの吸収強度

溶媒:CH<sub>3</sub>CN、支持電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1mol/l)  
電位走査速度200mV/sec、参照電極:Ag

脱ドーピングによると考えられる。カチオンドーピングの場合も-2V以下では溶媒あるいは電解質の反応によって電流は著しく増大し、可逆性は認められなかった。図では-1.6Vに弱い還元ピークが観測され、吸収強度は-1.6Vから急激に増大している。また、-2Vで走査電位が反転した後も吸収強度は-1.6Vまで増大を続け、その後減少する。これはカチオンが-1.6V vs. Ag/Ag+を境にドーピング、脱ドーピングすることを示している。

図5.9にカチオンドーピングしたPPPフィルムの中性フィルムに対する吸収スペクトルの差スペクトルを示す。アニオンドーピングの場合と同様に等吸収点が3.0eVに観測される。図では等吸収点はマイナス領域に位置しているが、これは電気化学的還元過程における電解液の劣化等によるものと考えられる。この実験では、Aは最もドーピングが進んでいるが、通電電荷量から計算したドーパント濃度はモノマーユニット当たり6mol%であり、p型ドーピングの場合と同じレベルであった。このドーパ

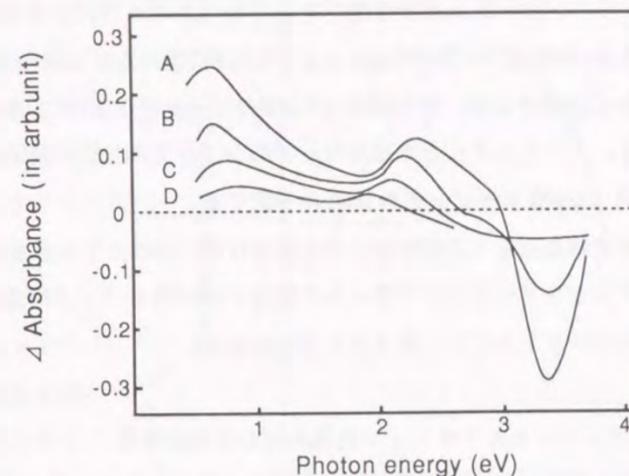


図5.9 PPPフィルムの電気化学的カチオンドーピング過程における吸収スペクトルの中性フィルムを基準とする差スペクトル

溶媒:CH<sub>3</sub>CN、電解質:(n-Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1mol/l)  
電圧:(A)-3.4V、(B)-3.3V、(C)-3.2V、(D)-3.0V

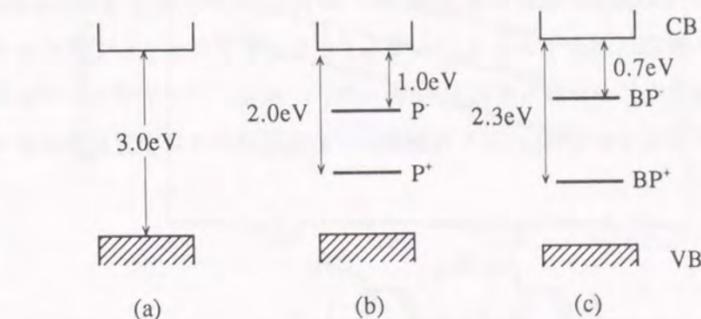


図5.10 n型ドーピングの結果から求めたPPPフィルムのバンド構造  
a:中性状態、b:低濃度ドーピング状態、c:高濃度ドーピング状態

ト濃度はKovacic法で合成したPPP粉末のAsF<sub>5</sub>ドーピングで報告された40mol%<sup>2)</sup>より小さい。PPPのカチオンドーピングでは電圧をかけるとギャップ内に生成する準位への遷移によると考えられる2つの吸収ピークが1.0eVおよび2.0eVに現れる。これらのピーク強度はドーピングが進むにつれて増大するが、その位置も1.0eVのピークが0.7eVへ、また、2.0eVのピークが2.6eVにシフトする。ドーピングにともなうピークのシフト方向は他の導電性高分子とは逆方向であり、すでに説明したp型ドーピングの結果と一致する。

以上の実験結果から、PPPのバンド構造は図5.10のように示される。図から明らかなように、前項のアニオンドーピングで得られた結果とほぼ同じバンド構造で、ドーピングにともなうバンド内準位のシフト方向も一致することがわかる。

### 5.3.3 ポリアルキルチオフェン共重合体の電気的性質

導電性高分子の電子構造とそれを反映する電気的性質は高分子主鎖を構成する原子の結合様式によって決まり、主に、モノマーユニットの種類に依存する。しかしながら、導電性高分子では有機分子の多様性を利用した電子構造の制御が可能であり、制御技術の開発は導電性高分子の用途開発と性質の理解に結びつくものと考えられる。その具体的方法としては異なる種類のモノマーによる共重合や主鎖の結合様式に影響する置換基導入などが挙げられる。本項ではチオフェン誘導体であるオクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体に関する電気的性質の検討結果を、特に共重合比の影響について述べる。

オクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体の分子構造を図5.11に示す。実験項でも述べたように、生成物がランダム共重合であるが交互共重合であるかの情報は得られていない。共重合体はメチルチオフェンの共重合比40%以下ではCHCl<sub>3</sub>に可溶であり、それ以上では一部溶解するが不溶性の残留物が残る。可溶性共重合体のCHCl<sub>3</sub>溶液で測定した吸収スペクトルではバンド間遷移と考えられる強い吸収ピークが440nm(2.8eV)に認められ、メチルチオフェンの割合が増加するにつれて僅かではあるが、初め長波長側(439→447nm)に、次に短波長側(→443nm)にシフトする。しかしながら吸収スペクトルから、 $(\alpha \hbar \omega)^2$ と $\hbar \omega$ をプロットして求めたバンドギャップエネルギーは共重合比にかかわらず2.2eVであった。一般に、バンドギャップエネルギーの異なる導電性高分子の共重合体では、バンド間遷移による吸収ピークは交互共重合体の場合は両

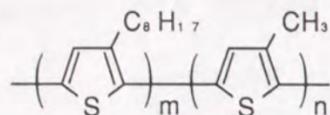


図5.11 オクチルチオフェン、メチルチオフェン共重合体の分子構造

者の中間に、また、ブロック共重合体の場合は2つの吸収ピークが合成されて観察されると予想される。測定の結果は共重合体の電子構造が同じであることを示しているが、それぞれのホモポリマーが2.2~2.3eVのほぼ同じバンドギャップエネルギーを持つために共重合の様式は解析できない。これに関連して、最近、佐藤ら<sup>11)</sup>はドデシルチオフェンとメチルチオフェンの電解共重合を検討し、構造がランダム共重合体であること、および共重合体のメチルチオフェン含有量増加にともなう導電率の上昇を報告している。

図5.12に共重合体キャストフィルムをヨウ素ドーピングしたフィルムの室温で測定した導電率と共重合比の関係を示す。フィルムの重量変化から求めたドーパント濃度はすべての試料でモノマーユニット当たり30~35mol%であった。メチルチオフェンの割合が増加するにつれて導電率は上昇し、20mol%

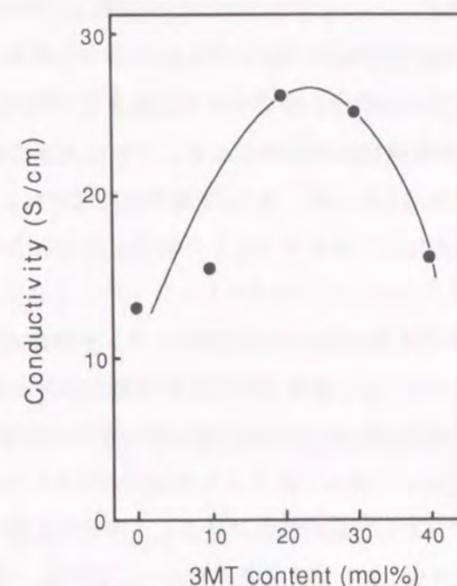


図5.12 気相ヨウ素ドーピングしたオクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体キャストフィルムの共重合比と室温導電率

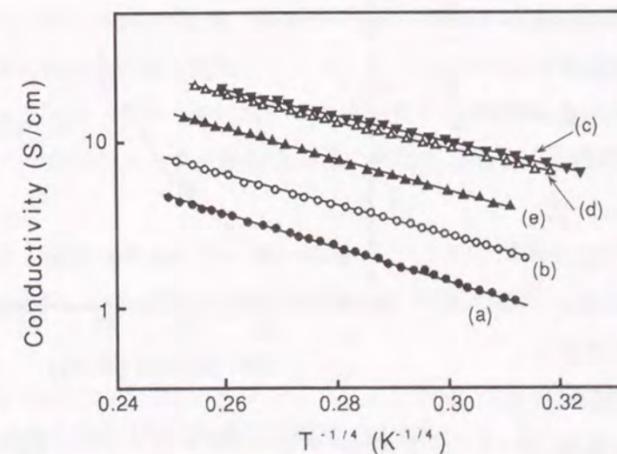


図5.13 気相ヨウ素ドーピングしたオクチルチオフェン、メチルチオフェン共重合体キャストフィルムの導電率の温度依存性  
オクチルチオフェン、メチルチオフェン共重合比、(a)100:0、(b)90:10、(c)80:20、(d)70:30、(e)60:40

で2倍の26S/cmに達するが、その後減少する。この変化は吸収ピークのシフトと対応している

図5.13は共重合体キャストフィルムをヨウ素ドーピングしたフィルムの導電率の温度依存性である。図から明らかなように可溶性オクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体では $\log \sigma$ と $T^{-1/4}$ に直線関係が認められる。これは共重合体でも電気伝導が広範囲ホッピングモデルに従うことを示している。また、室温での導電率およびバンド間遷移の吸収ピークのシフトと同様に図の直線はメチルチオフェンの割合が増えるにつれて測定した全温度範囲で一度上昇し、次に減少する。

第4章に示した3次元の広範囲ホッピング伝導の関係式、式4.2~式4.5を用いて計算したオクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体のホッピングパラメーターのうち、フェルミ準位における状態密度 $N(E_f)$ と $T=150K$ でのホッピング距離 $R$ の共重合比依存性を図5.14に示す。共重合体の $N(E_f)$ はメチルチオフェンの割合が増すにつれて増大する。これはオクチルチオフェンの大きなアルキル側鎖の割合が減少し、導電性に寄与する主鎖の割合が増大するためと考えられる。これに対して、 $R$ はメチルチオフェンが多くなるほど減少する。第4章4.3.4項ではポリオクチルチオフェンの分子量と広範囲ホッピングモデルのホッピングパラメーターを解析し、分子量が大きくなるほどホッピング距離が大きくなることを示した。これを考慮すると、上記の共重合体のホッピング距離の減少は酸化カチオン重合で合成し可溶性部分のみを抽出した共重合体の分子量がメチルチオフェン量が増すにつれて小さくなることを示していると考えられる。一方、波動関数の局在半径 $a^{-1}$ はメチルチオフェンの含有率0~20mol%では $2 \times 10^7 \text{cm}$ でほぼ一定であるが、それ以上で減少し、40mol%では $1.07 \times 10^7$ となる。この結果も、メチルチオフェン組成比の増大にともなう共重合体の低分子量化を示している。

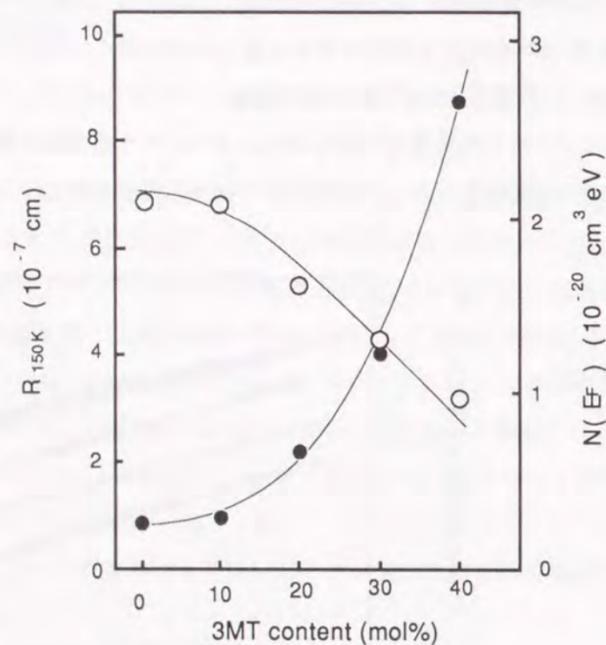


図5.14 気相ヨウ素ドーピングしたオクチルチオフェン、メチルチオフェン共重合体キャストフィルムのフェルミ準位における状態密度、および $T=150K$ として計算したホッピング距離の共重合比依存性

以上、ポリアルキルチオフェンの共重合による導電率の制御とその広範囲ホッピングモデルに基づいた検討結果を述べた。共重合体において導電率が共重合比に対して極大を示す理由としてはメチルチオフェンの増大にともなう状態密度の増加とホッピング距離減少の2つの要素が組み合わされたためであると考えられる。

#### 5.3.4 ポリアニリンの電気的性質におよぼすドーパント効果

PAnには酸化状態の異なる3種類の分子構造、すなわちロイコエメラルディン、エメラルディン、およびパーニグラニリンが知られている<sup>12)</sup>。この中でエメラルディンはPAnの基本形であり、図5.15に示すように50%の窒素原子がプロトン化した分子構造で表される。このポリマーはプロトン酸によってドーピングが可能であり、導電性のエメラルディンソルトとなる。

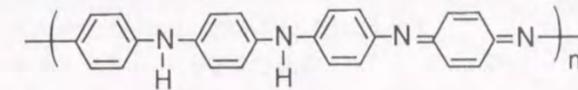


図5.15 エメラルディンベースタイプPAnの分子構造

前項および第4章4.3.4項でも述べた通り、ポリアセチレンやポリアルキルチオフェンなどの通常の導電性高分子では導電率の温度依存性は3次元の広範囲ホッピングモデルに従うが、ドーピングしたPAnの導電率( $\log \sigma$ )は $T^{-1/2}$ に従い、粉末を成形したペレットでも1次元の広範囲ホッピング機構が成立しているように観察される<sup>13)</sup>。これを説明するために、いくつかのモデル<sup>14-16)</sup>の適用が検討されたが、Wangら<sup>17)</sup>は、隣接分子鎖間の効果を考慮した擬1次元広範囲ホッピングモデルで導電率の温度依存性を説明している。このモデルに従うと、PAnの電気伝導は分子鎖と垂直方向のホッピングパラメータに大きな影響を受ける。実際に、PAnに置換基を導入すると、分子鎖間のホッピングパラメーターが変化しその変化に対応して導電率が変化する<sup>18)</sup>ことも報告されている。

本項ではアルキル鎖長の異なるアルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPAnを合成し、ドーパントの分子サイズと電気的性質の関係を擬1次元広範囲ホッピングに基づいて考察する。

脱ドーピングした中性のPAnはN-メチルピロリドン(NMP)などの塩基性溶媒に2wt.%まで溶解する。図5.16は3種類のアルキルベンゼンスルホン酸をプロトン酸として合成したPAnのNMP溶液の吸収スペクトルである。この測定では、溶液のPAn濃度は3種類とも重量%で一定とした。1.9eVおよび3.8eVに強い吸収ピークが観察され、ベンゼンおよびキノイド構造の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の特性吸収を示すエメラルディンベースの吸収スペクトルと一致した。この結果から、PAnの吸収

スペクトルはドーパントであるアルキルベンゼンスルホン酸のアルキル鎖長の影響を受けず、ほとんど同じ電子構造を持つことがわかる。また、吸収強度はドーパントの分子量が大きくなるにつれて僅かに低下している。

図5.17にモノマーユニット当たり50mol%のアルキルベンゼンスルホン酸をドーピングしたPANの導電率の温度依存性を示す。 $T^{1/2}$ に対する $\log \sigma$ の直線関係が成立しており、アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANにおいても電気伝導特性は1次元または擬1次元の広範囲ホッピングモデルに従うことがわかる。ドーパントのアルキル側鎖が長くなるにつれて測定した全温度域で導電率は低下するが、図の直線の傾きは変わらず、すべての試料でほぼ一定の値、 $7 \times 10^1 K^{1/2}$ となる。この値はHClをドーパントとするPANで報告された傾き<sup>19)</sup>とも一致している。

PANでは導電率の $T^{1/2}$ 依存性について詳細に検討されており、すでに述べたように擬1次元広範囲ホッピングに

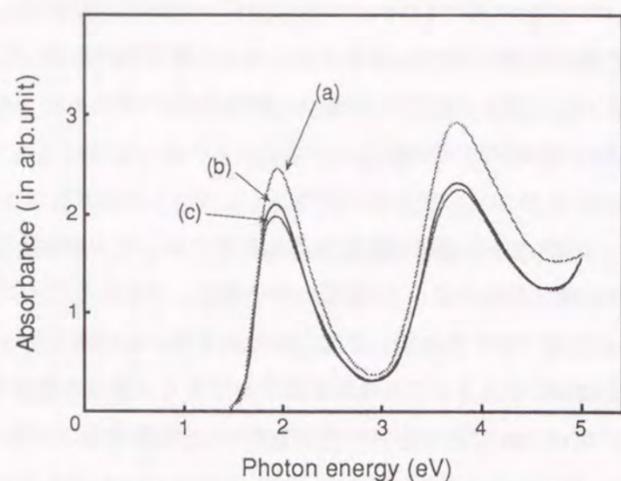


図5.16 PANのNMP溶液の吸収スペクトル  
プロトン酸:(a)H-pTS、(b)オクチルベンゼンスルホン酸  
(c)ドデシルベンゼンスルホン酸。

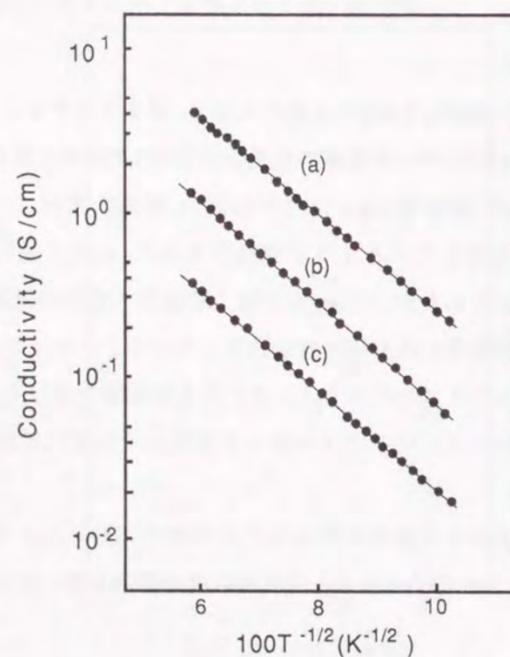


図5.17 アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANの導電率の温度依存性  
(a)H-pTS、(b)オクチルベンゼンスルホン酸  
(c)ドデシルベンゼンスルホン酸

よる説明がなされている。このモデルでは、高分子の主鎖に垂直方向の分子鎖間の電気伝導として以下の関係式が提案されている。

$$\sigma_{\perp} = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}] \quad (5.1)$$

ここに、

$$\sigma_0 = [e^2 N(E_f) \nu_{ph} / A] (\beta^{-1})^2 (t_{\perp} \tau_i^2 \pi / \hbar)^2 \quad (5.2)$$

$$T_0 = 16 \alpha / N(E_f) k_B z \quad (5.3)$$

上式で、 $e$ は電子の電荷、 $N(E_f)$ はフェルミ準位での状態密度、 $\nu_{ph}$ は格子振動のパラメーター、 $A$ は分子鎖の平均断面積、 $\beta^{-1}$ は分子鎖と垂直方向の波動関数の局在半径、 $t_{\perp}$ は分子鎖間移動積分、 $\tau_i$ は平均自由時間、 $\hbar$ はプランク定数、 $\alpha^{-1}$ は波動関数の分子鎖方向の局在半径、 $k_B$ はボルツマン定数、そして $z$ は最近接分子鎖の数(約4)である。

図5.18にH-pTSをドーパントとするPANの導電率の温度依存性に及ぼすドーパント濃度の影響を示す。図から明らかなように、ドーパント濃度が変わっても $T^{1/2}$ に対する $\log \sigma$ の直線関係が維持されるが、直線の傾き、すなわち $T_0$ はドーパント濃度がモノマーユニット当たり24mol%、および50mol%が同じであるのに対し、20mol%では小さい。すなわち、H-pTSをドーパントとするPANでは $T_0$ はドーパント濃度24mol%以上で飽和する。同様の傾向はオクチルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANでも確認される。

図5.19に3種類のアルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANの導電率の温度依存性から求めた直線の傾き、 $T_0$ とドーパント濃度の関係を示す。図から明らかなように、ドーパント濃度が大きくなると $T_0$ は減少し、50mol%では各ドーパントとも $5 \times 10^3 K$ で一定となる。ただし、ドーパントの種類によって $T_0$ の飽和値に達するドーパント濃度が異なり、p-TSでは24mol%以上、オクチルベンゼンスルホン酸では40mol%以上、そしてドデシルベンゼンスルホン酸では

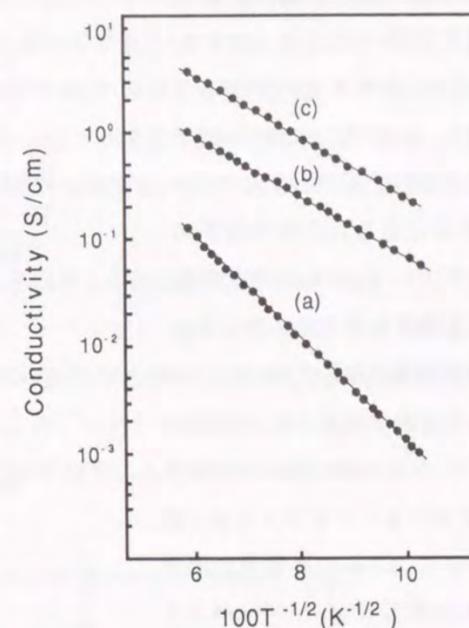


図5.18 H-pTSをドーパントとするPANの導電率の温度依存性  
ドーパント濃度:(a)18mol%、(b)24mol%、  
(c)50mol%

ほぼ50mol%と、アルキル鎖長が長くなるにつれて高濃度側へ移行する。ここで、ドーパントの種類によらず  $\alpha^{-1}$  が一定であると仮定すると、高濃度にドーピングした試料の  $N(E_f)$  は実験したドーパントすべての場合にほぼ同じレベルとなる。これはPANの主鎖に置換基を導入して  $N(E_f)$  に対するドーパント濃度の影響を検討した報告<sup>17)</sup>とは異なっている。一方、式5.3から  $\alpha^{-1}$  を  $10 \text{ \AA}^{-1}$ <sup>17)</sup>として計算した  $N(E_f)$  は  $9 \times 10^7 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  となり、他の導電性高分子で報告されている値<sup>20,21)</sup>とほぼ一致する。ここでの検討で明かとなったドーパントの種類による  $T_0$  の飽和濃度の違いは、ドーパントとPANの電荷移動錯体形成に影響するアルキルベンゼンスルホン酸の性質、例えばpKaなどの違いを反映したものであると考えられる。

図5.20はモノマーユニット当たり50mol%のアルキルベンゼンスルホン酸でドーピングしたPANの導電率の温度依存性から計算した  $\sigma_0$  とドーパントのアルキル鎖長の関係である。 $\sigma_0$  はアルキル鎖長が長くなるにつれて直線的に減少する。すでに述べたように、このドーパント系では  $N(E_f)$  はアルキル鎖長の影響を受けず、また平均自由時間  $\tau_i$  も変わらないと考えられるので、式5.2では  $\beta^{-1}$  と  $t_1$  以外はドーパントの種類に影響されない。すなわち、図5.20で認められる  $\sigma_0$  の減少はドーパントのアルキル鎖長の増加にともなう分子鎖と

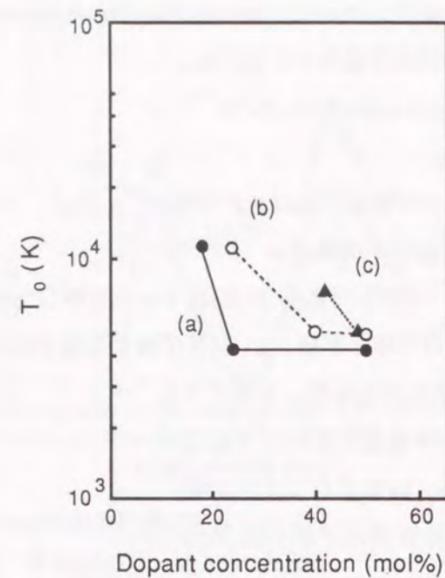


図5.19 ドーピングしたPANペレットの  $T_0$  とドーパント濃度  
(a)p-TS、(b)オクチルベンゼンスルホン酸  
(c)ドデシルベンゼンスルホン酸

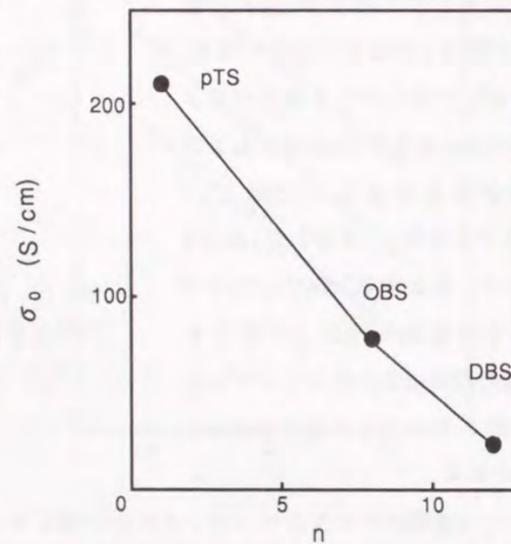


図5.20 アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANの導電率の温度依存性から求めた  $\sigma_0$  とドーパントアルキル鎖長  
ドーパント濃度：50mol%

垂直方向の波動関数の局在半径  $\alpha^{-1}$ 、および分子鎖間移動積分  $t_1$  の減少によるものと考えられる。

ここで説明した結果は、PANの波動関数の局在半径がドーパントのサイズ、または長さが大きくなると分子鎖と垂直方向のみが急激に減衰することを示している。すでに、PAN主鎖に置換基を導入すると分子鎖と垂直方向の局在半径が減少することは報告<sup>17)</sup>されているが、今回の実験結果はドーパントの分子サイズによって同様のホッピングパラメーターの制御が可能であることを示すものである。

### 5.3.5 ポリアニリンの電気的性質におよぼす熱処理効果

アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPANを窒素気流下、または高真空下、200℃までの温度で熱処理すると、導電率は初めの数時間で最大4倍まで上昇し、その後初期値の50~60%まで減少して1000時間以上一定の値を保持する。この変化の過程では、赤外吸収スペクトル、NMRなどの通常のキャラクタリゼーションの方法では構造に違いは認められない。本項では我々によって発見されたPANの熱処理による導電率の増減を、前項に引き続いて擬1次元広範囲ホッピングに基づいて解析し、結果をまとめる。

図5.21は熱処理したPANの室温で測定した導電率と熱処理時間の関係である。130℃以上で熱処理するとPANの導電率は処理時間に対してピークを示し、高温になるほど最大値に達するまでの時間は短くなる。すでに述べたように、赤外吸収スペクトルやNMRでは熱処理前後、および長時間熱処理後の試料に違いは認められず、このプロセスではPAN主鎖の開環や架橋などの構造変化は起こらないと予想される。また、元素分析結果にも熱処理による変化は認められず、状態

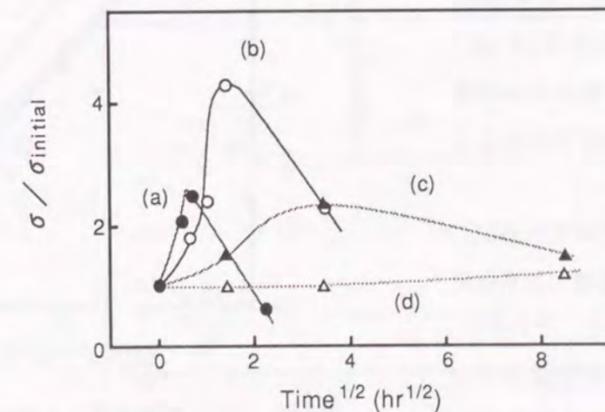


図5.21 熱処理したPANの室温で測定した導電率の変化  
熱処理温度:(a)180℃、(b)150℃、(c)130℃、(d)100℃

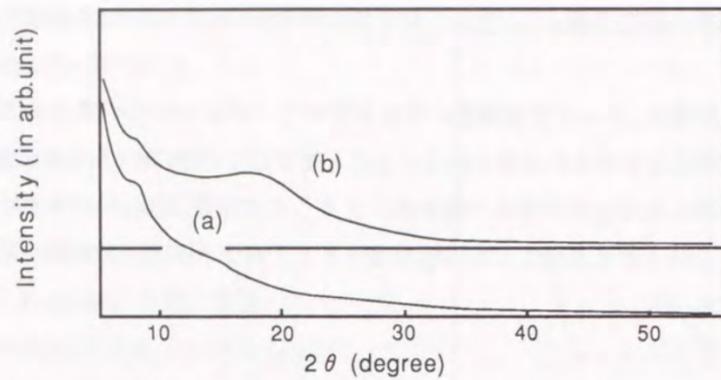


図5.22 p-TSをドーパントとするPAnの粉末X線回折図形  
(a)熱処理前、(b)150°C、2時間熱処理後

密度 $N(E_f)$ の主な因子であるドーパント濃度も変化しないと考えられる。

PAnの熱処理による導電率増加に関して、考えられる理由としては熱処理によるPAn分子とドーパントとの電荷移動効率の増加が挙げられる。高温域では分子鎖の運動性が增大し、その結果ドーパントアニオンの移動あるいは再配置が起こり、全体として電荷移動効率を増大させることが予想される。導電率が上昇する要因の

もう一つの可能性としては、熱処理過程におけるPAnの高次構造、または凝集構造の変化が挙げられる。PAnの熱処理(150°C)前後の粉末X線回折結果を図5.23に示す。熱処理しない試料では結晶性の回折ピークは認められないが、熱処理するとブロードではあるが $2\theta = 21^\circ$ 付近( $d=4.3 \text{ \AA}$ )にピークが現れ、PAnの凝集構造に何らかの規則性が現れることがわかる。

図5.23、24および25はそれぞれ180°C、150°Cおよび130°Cで熱処理したPAnの導電率の温度依存性である。それぞれ、 $\log \sigma$ と $T^{1/2}$ の間に良好な直線関係が認められ、電気伝導プロセスは擬1次元広範囲ホッピングモデルで解析できることがわかる。図から明らかなように、

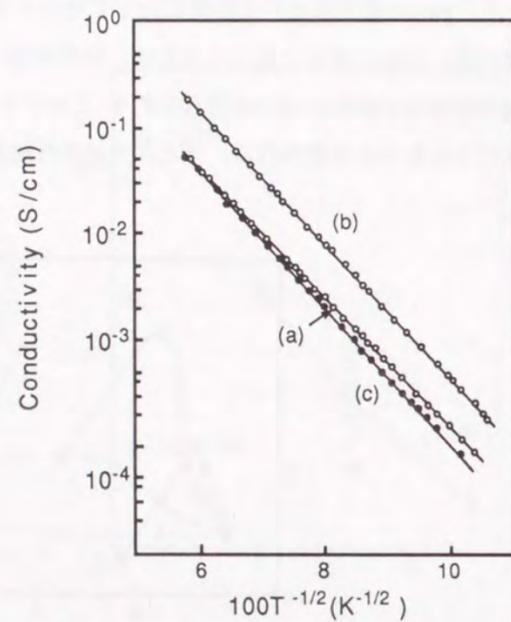


図5.23 180°Cで熱処理したPAnの導電率の温度依存性  
(a)熱処理なし、(b)30分、(c)5時間

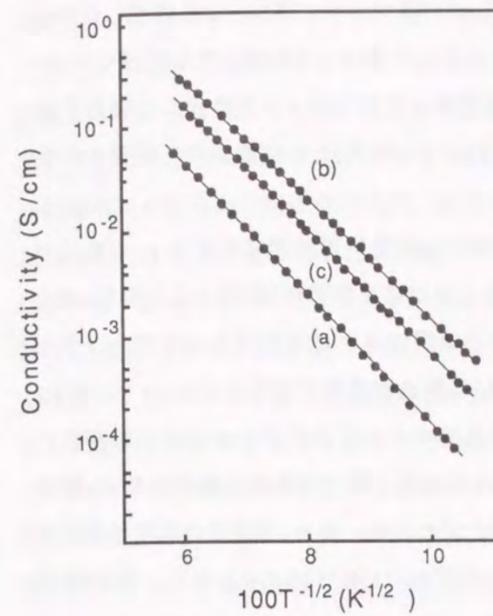


図5.24 150°Cで熱処理したPAnの導電率の温度依存性  
(a)熱処理なし、(b)2時間、(c)5時間

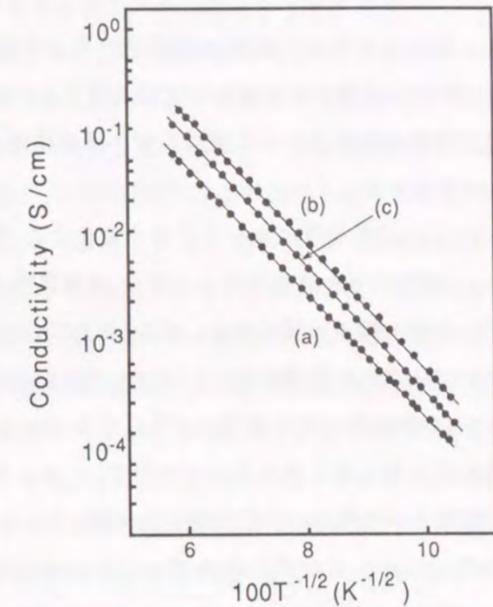


図5.25 130°Cで熱処理したPAnの導電率の温度依存性  
(a)熱処理なし、(b)12時間、(c)72時間

それぞれの熱処理温度で、導電率の温度依存性を示す直線は平行に移動する。また、直線の傾きは熱処理温度、時間にかかわらずほぼ同じ値、 $1.3 \times 10^2 \text{ K}^{1/2}$ となる。

以上の結果を前項と同様に擬1次元広範囲ホッピングに基づいて解析する。式5.3より、 $T_0$ は

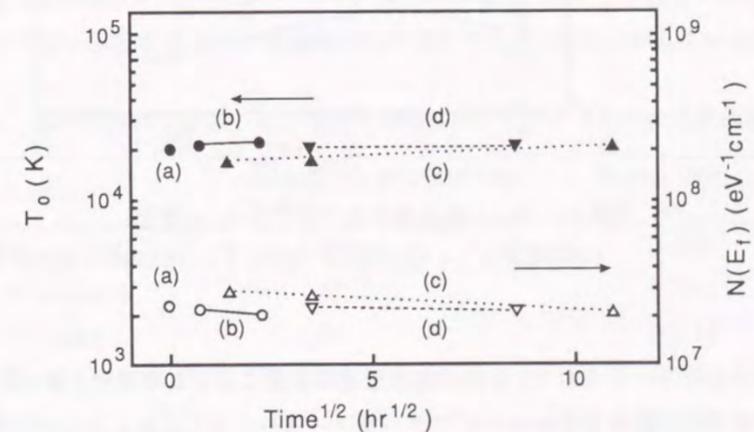


図5.26 熱処理したPAnの熱処理時間に対する $T_0$ および $N(E_f)$ の変化  
(a)熱処理なし、(b)180°C、(c)150°C、(d)130°C

$N(E_i)$ および $\alpha$ に依存するため、 $\alpha$ を一定とすると $N(E_i)$ が計算できる。図5.26は熱処理したPAnの $T_0$ と式5.3より求めた $N(E_i)$ の熱処理時間との関係である。計算は $\alpha^{-1}$ を10Åとして行った。一般に、擬1次元広範囲ホッピングでは $T_0$ はドーパント濃度およびドーパントアニオンと高分子鎖の電荷移動の効率によって決まるが、図の結果では、 $T_0$ および $N(E_i)$ ともに熱処理に影響されないことがわかる。

一方、 $\sigma_0$ は熱処理によって大きく変化する。図5.27はPAnの熱処理時間に対する $\sigma_0$ の変化である。100℃以上の熱処理によって $\sigma_0$ は導電率の変化と同様に初期値の3倍以上に上昇し、極大を示した後、徐々に減少する。式5.2および5.3より分子鎖間のホッピングパラメーター、 $\beta^{-1}$ 、 $t_{11}$ および $\tau_{11}$ は $T_0$ に影響しない。また、図5.26より $N(E_i)$ は熱処理過程で変化しないので、式5.2より $\sigma_0$ の熱処理による変化は $\beta^{-1}$ 、 $t_{11}$ および $\tau_{11}$ の分子鎖間のホッピングパラメーターの変化に対応していると考えられる。この中で、 $\tau_{11}$ および $\beta^{-1}$ は熱処理初期の導電率上昇期に粉末x線図形で観察された構造の規則性増加と関連しているものと思われる。また、導電率の温度依存性から計算したホッピングエネルギー、 $\delta_E = (k_B/2)(T_0 T)^{1/2}$ <sup>18)</sup>は-150Kで80meVとなり、熱処理過程では変化せず一定である。これらの考察より、 $t_{11} (= \int \psi \mu^* \delta_E \psi \nu dr$ ;  $\mu$ と $\nu$ は異なる分子鎖を示す)は分子鎖と垂直方向の波動関数の局在半径、 $\beta^{-1}$ に依存して変化したものと説明される。

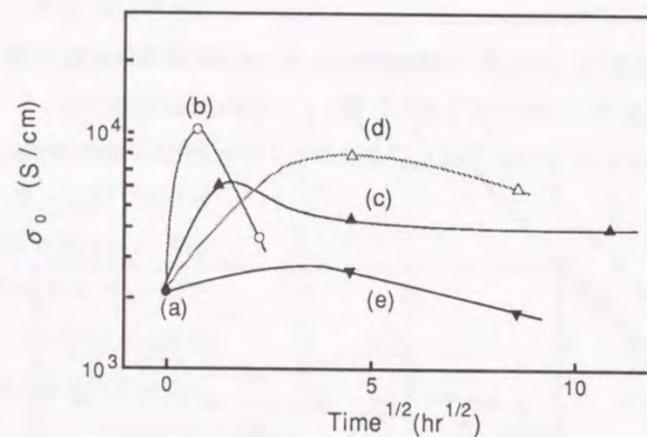


図5.27 PAnの熱処理時間に対する $\sigma_0$ の変化  
(a)熱処理なし、(b)180℃、(c)150℃、(d)130℃、(e)100℃

以上の結果から明らかにされた、PAnの熱処理過程初期における導電率上昇、およびその要因であるPAnの分子鎖と垂直方向のホッピングパラメーター、 $\beta^{-1}$ 、 $t_{11}$ および $\tau_{11}$ の増加は凝集構造の変化を反映していると考えられる。熱処理による分子配列の規則性向上がその主な原因として

挙げられる。

次に、導電率が極大を示した後の減少過程を検討する。この場合も熱処理初期と同様に $\sigma_0$ は変化するが、 $T_0$ は変わらない。すなわち、熱処理の第二段階における導電率の減少も分子鎖と垂直方向のホッピングパラメーター $\beta^{-1}$ 、 $t_{11}$ および $\tau_{11}$ の変化によるものと予想される。熱処理初期には高分子鎖の規則性向上が見られたが、これは130℃以上では分子鎖の運動性の増加とそれにとまなう分子の再配列が起こり得ることを示している。ところで、Josefowiczら<sup>22)</sup>はドーピングしたPAnのキャストフィルムは結晶性であり、結晶の高分子鎖と垂直方向のセル定数は7Å以上であると報告している。この値は今回の実験で得られた熱処理初期の規則性が発現した長さ、4.3Åよりも大きい。従って、PAn分子鎖の最適間隔は熱処理初期の分子鎖の間隔よりも大きいものと考えられる。そのため熱処理の進行にともなって初め分子鎖の規則性が発現し、次にその間隔が徐々に増大したことも考えられる。実際、長時間熱処理した試料のx線回折図形では $2\theta = 16^\circ$ に弱いピークが現れてくる。つまり、熱処理前のPAnは規則性はないけれども密にパッキングされた構造であり、熱処理による分子の運動性の増加にともなって、初めにゆるい規則性が現れ、次に疎にパッキングした構造に変わるものと考えられる。このような相構造は通常の高分子とは大きく異なっているが、第4章4.3.3でも述べたとおり電解重合で合成したPTでも観察されている<sup>23)</sup>。PTの場合には、延伸するとその構造は規則性のない密にパッキングされた非晶から、疎にパッキングされた規則性のある結晶へと変化する。

本項の結果は熱処理によってPAnのフェルミ準位の状態密度を変えることなく分子鎖間方向の波動関数の局在半径と平均自由時間、および分子鎖間移動積分を制御できることを示している。PAnでは熱処理初期には分子鎖の規則性が向上し、熱処理が進むと分子鎖の再配列が起こって分子鎖間の距離が長くなる。このため、分子鎖間方向のホッピングパラメーターは初め増加し、次に減少する。これは擬1次元広範囲ホッピングモデルに従うPAnなどでは分子鎖間の配列や距離を制御すると任意の温度特性を持つ導電性材料が設計できる可能性を示している。

表5.4 電解重合法で合成した芳香族系導電性高分子フィルムの熱拡散係数

| Sample       | Conductivity of doped film (S·cm <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup> | Thermal diffusivity (cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> ) |
|--------------|---|---|
| PT undrawn   | 45  | 0.0190  |
| PT drawn(//) | 150   | 0.0242  |
| PT drawn(⊥)  | 60  | 0.0188  |
| PPy          | 60  | 0.0280  |
| PPP          | 1.7×10 <sup>-3</sup>  | 0.0202  |

\* PT,PPP: Vapor phase I<sub>2</sub> doping, 25℃, 2hr.  
PPy : As grown

### 5.3.6 芳香族系導電性高分子の熱伝導

熱伝導は電気伝導とならんで物質の代表的な輸送現象である。本項では芳香族系導電性高分子フィルムの熱伝導性の測定結果について述べる。

表5.4に電解重合法で合成される代表的な芳香族系導電性高分子であるPPy、PTおよびPPPの室温で測定した熱拡散係数とドーピングしたフィルムの導電率をまとめる。この表でPPyはドーピング状態(ドーパント:p-TS、導電率:60S/cm)、他は脱ドーピング状態(導電率: $<10^9$ S/cm)である。

表の結果から明らかなように、ドーピング状態のPPyと中性状態のPTおよびPPPの熱拡散係数は導電率が10桁以上違うにもかかわらず同程度である。この結果は導電性高分子では、自由電子による金属の熱伝導モデルに基づくビーデマン・フランツの法則は適用できないことを示している。また、導電性高分子の熱拡散係数はポリエチレン( $0.0013\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )などの汎用高分子と比べると著しく大きく、ステンレスに匹敵する値となった。ただし、熱伝導度 $k$ は熱拡散係数を $a$ として $K=ac\rho$ ( $c$ は比熱、 $\rho$ は密度)で表されるので、 $c$ および $\rho$ の関係でステンレスよりは1桁以上低くなる。表にはドーピングしたフィルムの導電率もまとめたが、熱拡散係数との相関は認められない。表4.4では延伸したPPyで導電率と同様に熱拡散係数にも異方性が観察される。

以上の結果から、芳香族系導電性高分子の熱伝導は電子またはホールなどの導電性を担うキャリアを媒介とするものではなく、主に分子鎖を媒介とするものであると考えられる。しかしながら、導電性高分子の熱拡散係数自体が通常の高分子よりも著しく大きいことより、熱拡散にはフォノンだけではなく共役系を構成する電子の寄与があるものと予想される。

### §5.4 結言

本章で述べた芳香族系導電性高分子の導電機構に関する検討で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1)PPPのアニオンドーピングにともなう導電率、ESRおよび吸収スペクトルの変化を検討し、その電子構造を明かにした。PPPのバンドギャップエネルギーは3.0eVであった。
- (2)PPPのアニオンドーピング過程における電子構造の変化を検討した。ドーピング初期にはバンド端から1.0eVの位置に2つのポーラロン準位が生成し、ドーピングの進行にともなって0.8eVの位置に移行する。これはドーピングが進むにつれてバンド内準位が高エネルギー側へシフトすることを意味しており、PPPのドーピング状態の不安定性と関連しているものと考えた。
- (3)PPPの電気化学的還元過程における吸収スペクトル、サイクリックボルタモグラムを検討し、可逆的なカチオンドーピングを確認した。また、還元過程での吸収スペクトル変化から、カチオンドーピングにともなうポーラロン準位のシフト方向がアニオンドーピングで観察されたものと同様に高エネルギー側であることも明かにした。
- (4)オクチルチオフェンとメチルチオフェン混合溶液の酸化カチオン化剤を用いた反応を検討

し、 $^1\text{H-NMR}$ および元素分析から共重合体の生成を確認し、その共重合比はモノマーの仕込比に一致することを見いだした。また、吸収スペクトルから求めたバンドギャップエネルギーは共重合比に依存せず、2.2eVであることを明らかにした。

- (5)オクチルチオフェンとメチルチオフェン共重合体の導電率が共重合比に対して極大を示すことを見だし、その理由を導電率の温度依存性から広範囲ホッピングモデルに基づいて検討した。その結果、メチルチオフェンの増大にともなう状態密度の増加とホッピング距離の減少の2つの要素が組み合わされて極大を示すことを明らかにした。
- (6)アルキル鎖長の異なるアルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPAnを合成し、ドーパントの分子サイズと電気的性質を擬1次元広範囲ホッピングモデルに基づいて検討した。その結果、分子鎖に垂直方向の波動関数の局在半径がドーパントのサイズと密接に関連することを明らかにした。これにより、ドーパントの選択によるホッピングパラメーター制御の可能性を示した。
- (7)PAnの熱処理における初期の導電率増大と引き続いて起こる減少を、導電率の温度依存性から擬1次元広範囲ホッピングに基づいて検討した。その結果、熱処理初期の導電率上昇はPAn分子鎖の規則性の向上にともなう分子鎖と垂直方向のホッピングパラメーターの増加に起因することを明らかにした。また、引き続いて起こる導電率の減少は熱処理の進行にともなう分子鎖間隔の増大によるものであることを考察した。
- (8)PPy、PTおよびPPPの熱拡散係数を測定し、それが他の有機高分子と比べると著しく大きく、ステンレスに匹敵する値であることを見いだした。また、熱伝導のタイプは金属の自由電子による熱伝導様式ではなく主に分子鎖を媒介とするものであることを明らかにした。

## 参考文献

- 1) P.Kovacic and A.Kyriakis: *J.Am.Chem.Soc.* **85** (1963) 454.
- 2) D.M.Ivory, G.G.Miller, J.M.Sowa, L.W.Shacklette, R.R.Chance, and R.H.Baughman: *J.Chem.Phys.* **71** (1979) 1506.
- 3) L.W.Shacklette, R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller and R.H.Baughman: *Synth.Met.* **1** (1979) 307.
- 4) B.Tieke, C.Bubeck, and G.Lieser: *Makromol.Chem.,Rapid Commun.* **3** (1982) 261.
- 5) M.Komakine, T.Namikawa, and Y.Yamazaki: *Makromol.Chem.Rapid Commun.* **7** (1986) 139.
- 6) L.D.Kispert, L.A.Files, J.E.Frommer, L.W.Shacklette, and R.R.Chance: *J.Chem.Phys.* **78** (1983) 4858.
- 7) I.Rubinstein: *J.Electrochem.Soc.* **130** (1986) 1506.
- 8) J.L.Bredas, R.R.Chance, R.Silbey, G.Nicolas, and Ph.Durand: *J.Chem. Phys.* **77** (1982) 371.
- 9) P.Pfluger, M.Krounbi, and G.B.Street: *J.Chem.Phys.* **78** (1983) 3212.
- 10) K.Kaneto, S.Ura, K.Yoshino, and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* **23** (1984) 189.
- 11) M.Sato, T.Shimizu, and A.Yamauchi: *Synth.Met.* **41** (1991) 551.
- 12) A.G.MacDiarmid and A.J.Epstein: *Fraday Discuss.Soc.* **88** (1989) 317.
- 13) B.Lundberg, W.R.Salaneck, and I.Lundstrom: *Synth.Met.* **21** (1987) 143.
- 14) P.Sheng, and B.Abeles: *Phys.Rev.Lett.* **28** (1982) 34.
- 15) B.I.Shklovskii and A.L.Efros: "Electronic Properties of doped semiconductors" (Springer, New York, 1984).
- 16) A.N.Bloch, R.B.Weisman, and C.M.Varma: *Phys.Rev.Lett.* **28** (1972) 753.
- 17) Z.H.Wang, H.H.Javadi, A.Ray, A.G.MacDiarmid, and A.J.Epstein: *Phys.Rev. B* **42** (1990) 5411.
- 18) Z.H.Wang, A.Ray, A.G.MacDiarmid, and A.J.Epstein: *Phys.Rev.B* **43** (1991) 4373.
- 19) F.Zuo, M.Angelopoulos, A.G.MacDiarmid, and A.J.Heeger: *Phys.Rev. B* **36** (1987) 3475.
- 20) H.Ishikawa, X.Xu, A.Kobayashi, M.Satoh, and E.Hasegawa: *J.Phys.D Appl. Phys.* **25** (1992) 897.
- 21) K.Sato, M.Yamaura, T.Hagiwara, K.Murata, and M.Tokumoto: *Synth.Met.* **40** (1991) 35.
- 22) M.E.Jozefowicz, R.Laversanne, H.H.S.Javadi, and A.J.Epstein: *Phys.Rev. B* **39** (1989) 12958.
- 23) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **159** (1988) 289.

## 第6章 芳香族系導電性高分子の安定性と劣化機構

### §6.1 緒言

芳香族系導電性高分子は前章までに述べたとおり、機能性材料としての特徴的な電気的・力学的性質を示し、その性質を利用した様々な用途開発が期待されている。しかしながら、用途開発に当たっては材料の基礎特性としての安定性と劣化機構に関する知見、さらには劣化防止方法の提案が必要であると考えられる。以上の観点から、本章では代表的な芳香族系導電性高分子であるポリピロール(PPy)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリアニリン(PAn)、およびポリチオフェン(PT)とその誘導体、ポリメチルチオフェン(PMT)、ポリヘキシルチオフェン(PHT)、ポリオクチルチオフェン(POT)の安定性と劣化機構について検討した結果について述べる。

### §6.2 実験方法

#### 6.2.1 試料の調整

実験に用いた芳香族系導電性高分子は電解重合法(PPy、PT、PMT、PHT)、酸化的カチオン重合法(PPy、PMT、PHT、POT)、および酸化重合法(PAn)で合成した。具体的な合成手順を以下にまとめる。

#### (a) 電解重合法による合成

PPy、PTおよびPPPフィルムはピロール、チオフェンおよびベンゼンをモノマーとして第2章に示した電解重合セルを用いた電解重合で合成した。電極は陰極としてNi板、陽極として表面抵抗 $20\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ のITOガラスを用いた。また、PT誘導体であるPMT、およびPHTもそれぞれ3-メチルチオフェン、および3-ヘキシルチオフェンをモノマーとして合成した。モノマーは3-ヘキシルチオフェンを除いて試薬をそのまま使用し、3-ヘキシルチオフェンは3-プロモチオフェンを出発原料として $\text{NiCl}_2 \cdot \text{CH}_2[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ とGrignard試薬、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}/\text{Et}_2\text{O}$ を用いて合成し、精製(減圧蒸留、 $85^\circ\text{C}/7\text{mmHg}$ )して用いた。溶媒は水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留して用い、反応はArガス気流下のドライボックス中で行った。電解重合法の反応液組成、電解重合条件をそれぞれ表6.1に示す。

#### (b) 酸化的カチオン重合によるポリピロールの合成

安定性の検討に用いたPPyの合成は、第二鉄イオンによるピロールの酸化的カチオン重合で行った。この方法では第二鉄塩の対アニオンの種類によってドーパント種の制御が可能<sup>1)</sup>であり、

表6.1 複素五員環系導電性高分子の電解重合条件

|     |     |   |
|-----|-----|---|
| PPy | 反応液 | モノマー：ピロール (0.25mol/l)<br>電解質：ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (0.25mol/l)<br>溶媒：アセトニトリル                               |
|     | 重合  | 電圧：3.8V、温度：25℃  |
| PT  | 反応液 | モノマー：チオフェン (0.1mol/l)、電解質：LiBF <sub>4</sub> (0.3mol/l)<br>溶媒：ベンゾニトリル                                  |
|     | 重合  | 電圧：14V、温度：25℃   |
| PPP | 反応液 | モノマー：ベンゼン (0.25mol/l)<br>電解質：LiAsF <sub>6</sub> (0.1mol/l)、CuCl <sub>2</sub> (0.1mol/l)<br>溶媒：ニトロベンゼン |
|     | 重合  | 電圧：20V、温度：25℃   |
| PMT | 反応液 | モノマー：3-メチルチオフェン (0.1mol/l)<br>電解質：LiBF <sub>4</sub> (0.3mol/l)<br>溶媒：ベンゾニトリル                          |
|     | 重合  | 電圧：14V、温度：25℃   |
| PHT | 反応液 | モノマー：3-ヘキシルチオフェン (0.1mol/l)<br>電解質：LiBF <sub>4</sub> (0.3mol/l)<br>溶媒：ベンゾニトリル                         |
|     | 重合  | 電圧：14V、温度：25℃   |

絶縁性の基盤上でも比較的穏和な条件で反応が進む。反応条件はCl、NO<sub>3</sub>、ドデシル硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)、およびブチルナフタレンスルホン酸(BNS)をアニオンとする第二鉄塩の50wt.%メタノール溶液に、第二鉄イオンに対して0.43mol以上のピロールを滴下し、空气中30℃で、1時間反応させ、濾別後、メタノール洗浄及び減圧乾燥した。また、得られたPPy粉末はそのまま、あるいは必要に応じて直径10mmのディスクに加圧成形して試料とした。

#### (c) 酸化的カチオン重合によるポリチオフェン誘導体の合成

酸化的カチオン重合によるPMT、PHT、およびPOTはFeCl<sub>3</sub>を酸化剤として3-メチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、および3-オクチルチオフェンから合成した。具体的には0.33mol/lのFeCl<sub>3</sub>を溶解したCHCl<sub>3</sub>溶液300mlに4.0mol/lの3-メチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、または3-オクチルチオフェンのCHCl<sub>3</sub>溶液10mlを滴下し、室温で2時間反応した。反応後、粗生

成物をメタノール、およびアセトンで洗浄し、さらにCHCl<sub>3</sub>を溶媒としてソックスレー抽出し、可溶性のポリチオフェン誘導体溶液を得た。

また、フィルムは可溶性PT誘導体のCHCl<sub>3</sub>溶液をガラス基板に展開し、60℃で1時間静置乾燥して作成した。

#### (d) ポリアニリンの合成

PAnは硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸 (p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸)、βナフタレンスルホン酸、およびカルボン酸化合物(クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸)をプロトン酸とする酸化重合で合成した。酸化剤としてはペルオキシ2硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、APS)、および2クロム酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、SDC)を使用した。重合は0.1mol/lのプロトン酸水溶液に濃度0.1mol/lとなるようにアニリンを溶解し、プロトン酸と等モルのAPSまたはSDCを滴下し、反応温度0±3℃で3時間行った。反応後、生成した黒色の粉末をろ別し、水とメタノールで洗浄してPAnを得た。生成物は使用したプロトン酸をドーパントとして含んでおり、元素分析から求めたドーパント濃度はモノマーユニット当たり30mol%であった。また、アンモニア水溶液で脱ドーピングした試料の元素分析結果、赤外吸収スペクトル、およびX線 photoelectron spectroscopyはエメラルディンベースタイプのPAn<sup>2)</sup>として報告されているものと一致した。

#### 6.2.2 熱的性質の測定

導電性高分子の熱重量変化はマックサイエンス(株)製TG-DTA2000を用いて、窒素または空気気流下(100ml/min)、昇温速度10℃/minで600℃まで測定した。

フィルムの線膨張係数の測定はマックサイエンス(株)製TMA-4000を用いて、窒素気流下(100ml/min)、昇温速度10℃/minで測定した。

#### 6.2.3 ドーパント濃度と導電率、赤外吸収スペクトルの測定

PPyのドーパント濃度はCHNSの元素分析測定値から計算して求めた。電解重合で合成し脱ドーピングしたPT、PHT中の残存ドーパント(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)濃度は燃焼ガスのプラズマ発光法でB量を測定して求めた。また、FeCl<sub>3</sub>を用いて酸化的カチオン重合で合成したPHT中の残存ドーパント(Cl<sup>-</sup>)は燃焼ガスをイオンクロマトを用いて定量し、計算した。

フィルムの導電率測定は短冊状に切り出した試料をその導電率に応じて10<sup>-6</sup>S/cm以下では2端子法で、それ以上では4端子法で測定した。また、粉末状試料の導電率は円盤状に加圧成形したペレットを短冊状に切り出して試料とした。測定は10<sup>-3</sup>mmHgの真空下または10<sup>-2</sup>mmHgのArガス雰囲気下で行った。試料と電極との接続にはカーボンペースト(エレクトロダック#502)を用

いた。

フィルムの赤外吸収スペクトルは約1cm×1cm、厚さ10~20μmの試料をKBr板にはさみ、ATR法にて日本電子(株)製FT-IR、JIR-100を用いて測定した。

### § 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 ポリピロールの熱安定性と劣化機構

PPyはピロールの電解重合、あるいは酸化剤による酸化的カチオン重合で合成され、いずれの場合も重合と同時にドーピングが起こり、電解重合では電解質のアニオンが、また、酸化的カチオン重合では酸化剤を起源とするアニオンあるいは別に添加したアニオンがドーパントとなる。得られるPPyの導電率は電解重合の場合は最大500S/cm<sup>31</sup>、酸化的カチオン重合では100S/cmに達する。一般に、導電性高分子のp-型ドーピングでは高分子主鎖の共役系からドーパントに電子が移るため、主鎖骨格の炭素間距離が変化して正に帯電したポーラロンが形成され、バンドギャップ内に新しいエネルギー準位が生成する。逆に、電子がドーパントから再びポーラロン準位に移り、電荷移動相互作用が失われると脱ドーピングが起こる。PPyの場合は他の導電性高分子の比べてイオン化ポテンシャルが小さく、バンドギャップエネルギーも3eVと小さいために価電子帯の位置も他の導電性高分子よりも高い<sup>4)</sup>。このことは、PPyではドーパントとして使用できるアクセプターの種類が多く、しかもドーピング状態が安定であることを示している。

このような背景から、PPyの導電性材料としての用途開発が現実的なものとなりつつある。しかしながら、実際には100℃以上の空気中や、室温に近い温度でも長期間放置すると導電率の低下が観察される。PPyの導電率の熱劣化に関し、Samuelsonら<sup>3)</sup>はドーパントアニオンの種類によって2種類の異なる速度論過程が観測され、パラトルエンスルホン酸をドーパントとするPPyは一次の速度論で、他のドーパントの場合は高次の速度論で熱劣化が記述できると報告している。実際の導電性材料としてPPyを検討する場合、この導電率の熱劣化が何に起因するのか、劣化過程でどのような化学変化が起こるのか、また、何らかの手段で劣化を防止できるか否か、更には防止できる場合には熱安定性の限界がどの温度範囲にあるのか、等を明らかにする必要がある。以下にPPyの熱安定性と劣化機構について検討した結果を述べる。

初めに、ドーパントに依存するPPyの熱安定性の違いを検討する目的で、酸化的カチオン重合で合成したPPyの窒素気流下での熱重量変化を測定した。結果を図6.1に、図から読み取った熱重量変化の変曲点及び、5%重量減少温度を表6.2にまとめる。PPyはドーパントの種類によって熱安定性が異なり、ドーパントの分子量が大きなものほど熱重量減少が小さい。図の中で、塩素は熱重量減少量としては小さいが、これはこのドーパントが低分子量である為で、減少自体は100℃以下から始まっている。測定した試料のうちDBS、およびBNSアニオンをドーパントとするPPyは250℃まで重量減少が認められない。また、DBSアニオンをドーパントとするPPyは600℃

表6.2 窒素中での熱重量減少曲線(昇温速度:10℃/min)から求めたPPyの熱重量減少開始温度(T<sub>i</sub>)、および5%重量減少温度(T<sub>9.5%</sub>)

| Dopant   | Mw    | T <sub>i</sub> (°C) | T <sub>9.5%</sub> (°C) |
|--|-------|---------------------|------------------------|
| Cl <sup>-</sup>  | 35.5  | <100                | 161                    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                 | 62.0  | 115                 | 130                    |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 265.4 | 188                 | 184                    |
| DBS <sup>-</sup>   | 323.5 | 286                 | 279                    |
| BNS <sup>-</sup>   | 263.0 | 293                 | 297                    |

では色相が黒変し重量が初期の45%まで減少した。モノマーユニット当たり30mol%のDBSアニオンをドーパントとするPPyでは60wt.%のDBSアニオンが含まれており、この値は600℃までの重量減少55wt.%と一致する。従って、窒素中でのPPyの熱重量減少はドーパントの脱離または分解によるポリマーからの消失であると予想される。また、図の結果で、DBSよりも分子量の小さいBNSアニオンをドーパントとするPPyが最も高温まで重量減少しないことより、ドーパントの分子量よりも高さがPPyの耐熱性を決める要因であることが示唆される。

図6.2にはDBSアニオンをドーパントとするPPyの空気中で測定した熱重量変化を窒素中での結果と比較して示す。窒素中では250℃、および400℃付近から始まる2段階の重量減少が観察される。第1段階の減少は、先に述べたようにドーパントの脱離による考えられる。また、第2段階目の小さな減少については詳細は不明であるが、残留したドーパント自体の分解の可能性が考えられる。一方、空気中では250℃まで窒素中での曲線に沿って変化するが、それ以上の温度では急激に重量が減少し、600℃までに試料はほとんど消失した。図6.1に示したドーパントの種類に依存する250℃までの重量減少は雰囲気依存しないことより、酸化劣化ではなくドーパントの

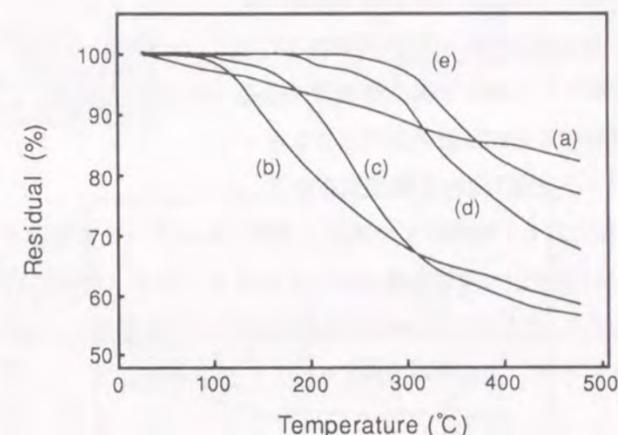


図6.1 酸化的カチオン重合で合成したPPyの窒素気流下で測定した熱重量変化  
昇温速度:10℃/min  
ドーパント:(a)Cl<sup>-</sup>、(b)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(c)ドデシル硫酸イオン、(d)DBS<sup>-</sup>、(e)BNS<sup>-</sup>

脱離によるものと予想される。ドーパントであるDBSの熱重量変化の測定では空气中、窒素中ともに360℃まで重量減少は認められなかった。

以上のような加熱による重量減少にともなって導電率も変化すると予想される。表6.3は空气中で調製し、窒素中及び空气中で熱処理したPPyの導電率である。窒素中では導電率の低下もドーパントの分子量が大きくなるほど抑えられ、DBSアニオンではむしろ増大する。熱処理による導電率の増加は分子量の大きなドーパントを含むPPyを非酸素存在下、

150℃以上で熱処理した場合に観察されるが、その理由としては第4章で述べたPPy分子鎖の140℃付近からの運動性増加にともなうドーパントの再配列<sup>9)</sup>によるドーピング効率の増加が考えられる。空气中では熱処理温度(150℃)が熱重量減少の始まる温度(DBSで250℃)より低いにもかかわらず、導電率は2時間で著しく低下する。

表6.3 窒素中および空气中で熱処理したPPyの導電率  
熱処理温度150℃、熱処理時間2hr

| Dopant   | Conductivity (S/cm) |                   |                      |
|--|---------------------|-------------------|----------------------|
|  | Initial             | in N <sub>2</sub> | in Air               |
| Cl <sup>-</sup>  | 36.0                | 1.2               | 2.6×10 <sup>-5</sup> |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                 | 7.4                 | 1.5               | -                    |
| C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 19.3                | 12.8              | 4.3×10 <sup>-3</sup> |
| DBS <sup>-</sup>   | 41.0                | 58.0              | 7.9×10 <sup>-3</sup> |

図6.3には電解重合法で合成したDBSアニオンをドーパントとするPPyフィルムの線膨張係数を示す。PPyフィルムは140℃付近までは2~3ppm/℃の高分子としては小さな線膨張係数を示すが、140℃を越えると急激に増大し、240℃以上で収縮に転じる。この温度は酸化カチオン重合で合成した試料のTG曲線の重量減少温度と一致する。この結果もPPyの240℃からの重量減少が

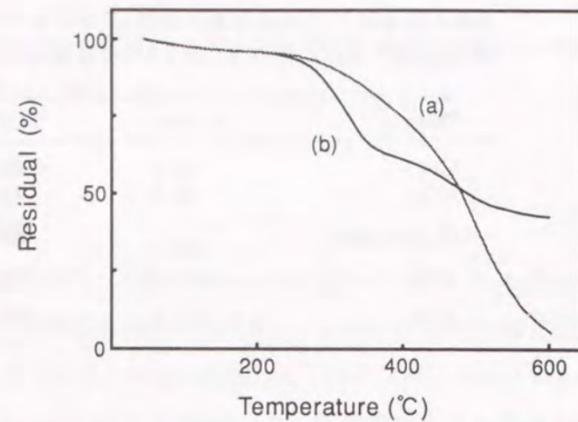


図6.2 DBSアニオンをドーパントとするPPyの酸素雰囲気下(a)、および窒素雰囲気下(b)で測定した熱重量変化(昇温速度:10℃/min)

ドーパントの脱離であることを支持している。さらに、図6.3よりPPyフィルムは通常の電子部品に要求される125℃までの温度範囲でSi(7ppm/K)と同程度の線膨張係数を持つことがわかる。ただし、ハンダ耐熱温度である260℃までの範囲では線膨張係数は大きく変動するため、プリント配線板などへの利用は難しい。

PPyを空气中で熱処理するとドーパントの脱離が始まる温度よりも低温から導電率は激減するが、その原因の可能性として熱重量測定では検知できない長いタイムスケールの変化が考えられる。そこで、長時間の熱重量変化を測定した。図6.4はDBSをドーパントとするPPyを空气中で一定温度に保持した重量残存率である。200℃以下では30分までの揮発成分の蒸発と考えられる減少の後には重量は変わらない。250℃では600分まで重量は僅かに減少し続けるが、数%以下であり、大規模にドーパントの脱離が起こっているとは考えにくい。ま

た、導電率が大きく異なるにも関わらず窒素中の測定でも同じ結果が得られる。

以上の窒素中及び空气中での熱処理の結果から、高温では何らかの酸素が関与するPPyの構造変化が起こると考えられる。図6.5はDBSをドーパントとするPPyを空气中、150℃で熱処理した試料のXPSのC1sスペクトルである。ピークの形は非対称であり、結合エネルギーで284.9eV、286.1eV、287.1eV、および288.6eVの4つのピークに分離される。これらのピークはそれぞれC-H、C=O、C-N、およびCOOの結合に帰属される。図から明らかのように、熱処理しないPPyで

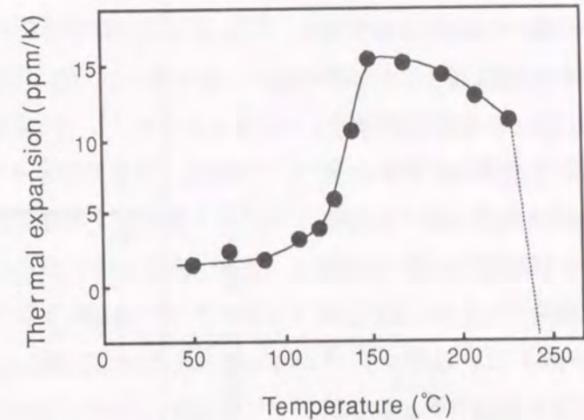


図6.3 電解重合で合成したPPyフィルムの線膨張係数  
窒素気流下(100ml/min)、昇温速度10℃/min

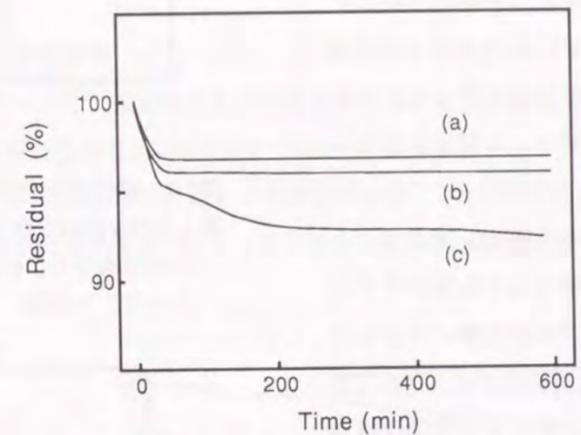


図6.4 DBSをドーパントとするPPyの熱処理過程における重量変化  
熱処理:空气中、(a)150℃、(b)200℃、(c)250℃

もC=OおよびCOOの小さなピークが分離されるが、これらは熱処理の進行にともなって増大する。図6.6にはC1sスペクトルをピーク分離して求めた炭素の各結合状態のピーク面積の割合の経時変化を示す。熱処理した試料ではC-HおよびC-Nの数が減少し、C=OおよびCOOの数が増加する。この結果は、PPyを空气中で熱処理するとピロール環の開環、切断など主鎖骨格の構造変化をともなう酸化反応が進行することを示している。窒素中での同様の測定では熱処理してもそれぞれのピークの割合は変わらない。

以上の結果から、熱処理による導電率の低下は窒素中ではドーパントの脱離によるものであり、空气中では共役系切断を伴う主鎖の不可逆的な構造変化によるものであると結論される。空气中での加熱の場合、昇温に伴う酸化反応の進行とその結果である導電率の低下は酸素原子の反応性を反映しているものと思われる。しかし、この要因のみではドーパントの分子量に依存する耐熱性の違いは説明できない。先にも述べたように、PPyは導電性高

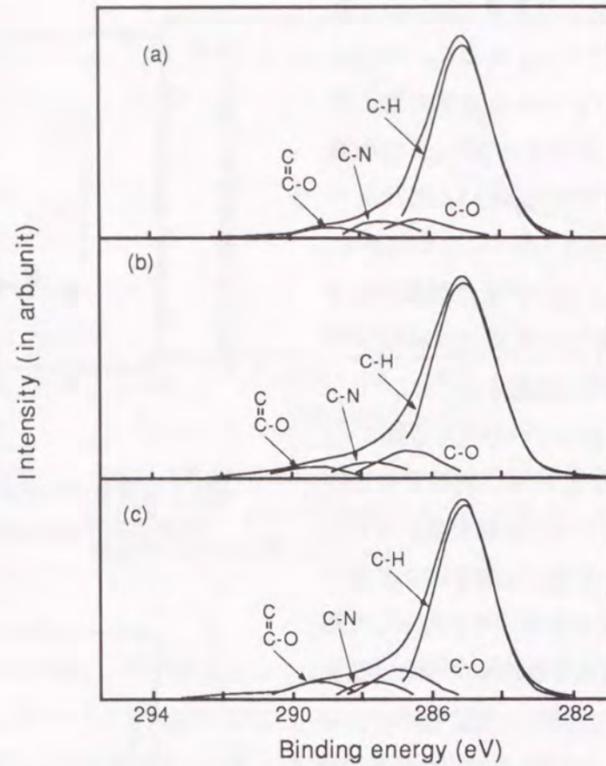


図6.5 酸化的カチオン重合で合成し、空气中で熱処理したPPyのXPSのC1sスペクトル  
(a)熱処理なし、(b)150°C/15hr、(c)150°C/46hr  
ドーパント:DBS

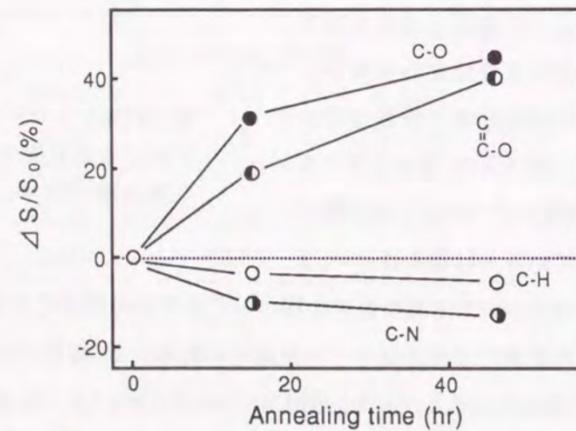


図6.6 XPSのC1sスペクトルからピーク分離して求めた結合の割合の熱処理過程における変化

分子の中でもイオン化ポテンシャルが小さく、脱ドーピング状態では空气中の酸素によっても容易に再ドーピングあるいは再酸化されると予想されるが、脱ドーピングした試料を室温で空气中に保持しても導電率は増加せず、XPSでは空气中で熱処理した場合と同様の主鎖の酸化を示すピークが分離される。すなわち、PPyは脱ドーピングすると室温でも酸化反応が進行する。この事実から温度によるPPyの導電率の低下を考察すると、高温ではドーパントの脱着速度が増大し、しかもその程度はドーパントの分子量に依存すると考えられることより、一時的な脱ドーピング状態の確率が増して酸化反応が促進されるためであると考えられる。この考えに基づくと、酸素雰囲気下での導電率の低下は熱活性化型の速度論で記述できるものと予想される。この検討は第7章でPPyを電解質とするコンデンサの内部抵抗の変化について行う。

DBSアニオンをドーパントとするPPyは、合成から測定まですべての取扱いを窒素下で行うと250°Cまで導電率は低下しない。すなわち、熱エネルギーによるドーパントの脱離はこのポリマーでは少なくとも250°Cまで起こらず、酸素を遮断した理想的な状態ではPPyは250°Cあるいはそれ以上の耐熱性があるものと考えられる。

### 6.3.2 ポリチオフェンの熱安定性と劣化機構

第4章でも述べたようにポリチオフェン(PT)は優れた力学的強度を有しており、しかも180°Cでも強度低下の少ない耐熱性に優れた材料である。このポリマーはPPyと異なってドーピングの程度によらず脱ドーピング状態でも安定で、絶縁性材料および半導電性材料としての利用も可能である。ここでは脱ドーピングしたPTとその誘導体、ポリアルキルチオフェンの熱安定性と劣化機構について述べる。

#### (a) ポリチオフェンの熱安定性

図6.7に電解重合後アンモニア水で脱ドーピングしたPTフィルムの窒素中および空气中の熱重量変化を示す。窒素中、空气中ともに100°C付近から徐々に重量減少が起こるが、350°Cまでの変化はほとんど同じであることがわかる。空气中の測定では350°C以上で重量が急激に減少し、600°Cではほぼ100%消失して灰化した。これに対して、窒素中の加熱では重量減少の屈曲点は

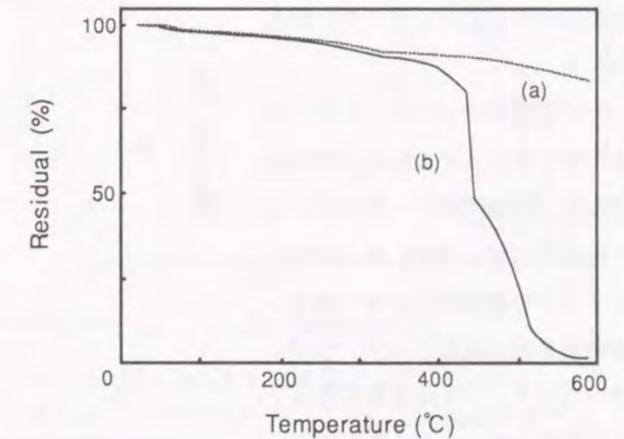


図6.7 脱ドーピングしたPTフィルムの窒素中(a)、および空气中(b)の熱重量変化(昇温:10°C/min)

認められず、600℃でも初期の84%が残存した。この結果に関して、350℃までの重量減少は測定雰囲気中に依存しないことから酸化分解によるものではなく、残留溶媒やドーパント、あるいは吸着水などの低分子量物質の脱離によるものと思われる。空気中の350℃以上の急激な重量減少はPTの酸化分解によると考えられる。

電解重合で合成したPTフィルムの中での耐熱性をより詳細に検討する目的で一定温度、150℃、200℃、および350℃での重量変化を検討した。結果を図6.8に示す。それぞれの温度で加熱直後に低分子量物質の脱離によ

ると考えられる3~6%の比較的大きな重量減少が見られたが、150℃ではその後10時間にわたって重量は変化せず、熱処理後のフィルムの性状も変化しなかった。一方、200℃および250℃では重量は徐々に減少し続けた。重量減少の速度、割合は高温になるほど大きく、250℃で熱処理したフィルムは硬化し色相も黒変した。この結果より、電解重合で合成したPTフィルムは空気中で少なくとも150℃の耐熱性を有し、それ以上の温度では酸化分解と思われる熱活性化型の劣化反応を起こすと考えられる。

次に電解重合で合成したポリアルキルチオフェンの熱安定性を検討した。図6.9に脱ドーピングした中性状態のPT、PMT、およびPHTフィルムの窒素雰囲気中で測定した熱重量減少曲線を示す。すでに述べたように、PTは窒素雰囲気下では重量の減少は認められるが、その割合は小さく、600℃で16%である。これに対してPMT、および

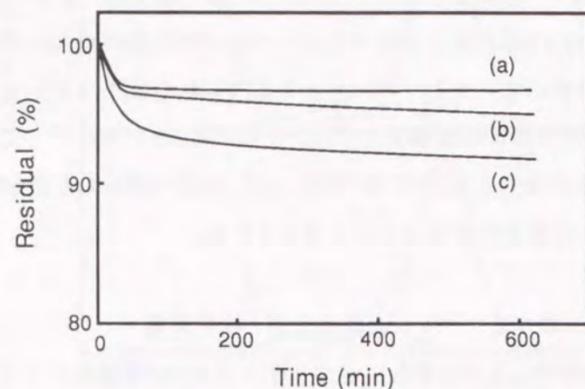


図6.8 電解重合で合成し、脱ドーピングしたPTフィルムの空気中、一定温度での重量変化 (a)150℃、(b)200℃、(c)250℃

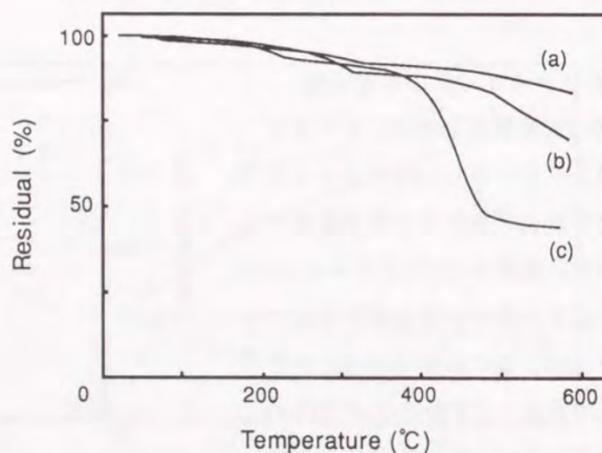


図6.9 電解重合で合成し、脱ドーピングしたPT(a)、PMT(b)、およびPHT(c)の窒素中における熱重量変化 昇温速度:10℃/min

PHTでは400℃以上の温度で急激に重量が減少する。図から読み取ったこれらの重量減少の割合はPTを基準として、PMTで15%、PHTで53%であり、それぞれのポリマー中のアルキル置換基の重量分率、17%および51%とほぼ一致する。この結果はポリアルキルチオフェンでは400℃以上でアルキル置換基が脱離することを示唆している。また、図6.9よりアルキル置換基の分子量が大きくなるほど脱離が低温から始まることがわかる。

空気中の測定ではアルキル置換基の脱離温度よりも低温から酸化劣化が始まり、アルキル基にかかわらず600℃までにすべて消失する。また、空気中でもアルキル置換基の分子量が大きいかほど低温から重量減少が始まる。図6.10に示す。

PHTについては重合方法およびドーピングと熱重量変化の関係を検討した。図6.11は酸化カチオン重合で合成したPHT、およびこれをCHCl<sub>3</sub>に溶解してPHTのモノマーユニット当たり6mol%のFeCl<sub>3</sub>を添加してドーピング(ドーパント濃度2.0mol%対モノマーユニット)し、洗浄した試料の窒素雰囲気下、および空気中における熱重量変化を示す。酸化カチオン重合で合成したPHTは窒素雰囲気下ではアルキル置換基の脱離する370℃まで重量減少は見られない。また、ドーピングしたPHTではアルキル置換基が脱離する温度よりも低温の150℃から重量減少が始まり、

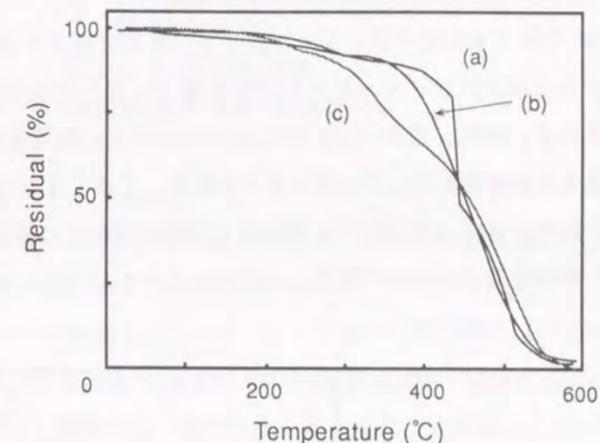


図6.10 電解重合で合成し、脱ドーピングしたPT(a)、PMT(b)、およびPHT(c)の空気中における熱重量変化 昇温速度:10℃/min

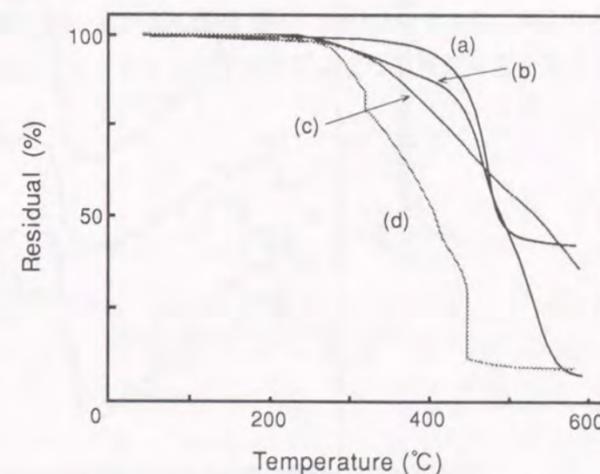


図6.11 酸化的カチオン重合で合成したPHTの中性、およびドーピング(ドーパント:Cl<sup>-</sup>, 2.0mol%)状態の熱重量減少曲線 (a)中性、窒素中、(b)中性、空気中、(c)ドーピング、窒素中、(d)ドーピング、空気中

500℃を越えても減少は止まらない。一方、酸素中ではより低温から減少が始まるが、ドーピングしていないPHTではアルキル置換基の脱離と思われる急激な減少が認められる。空気中では分解が進み600℃までに消失する。

(b) ポリチオフェンの熱処理による構造変化

PPyではイオン化ポテンシャルが小さいために脱ドーピングと酸化分解が同時に起こったが、イオン化ポテンシャルの大きなPTでは脱ドーピング状態が安定でありPPy以上の熱安定性が期待される。事実、脱ドーピングしたPTフィルムの熱重量変化の屈曲点は350℃であり、PTはPPyを越える耐熱性を有していると考えられる。しかしながら、前項で述べた通り、電解重合で合成したPTフィルムはそれ以下の温度でも重量が減徐々に減少する。ここではPTフィルムの350℃までの熱重量減少について検討した結果を述べる。

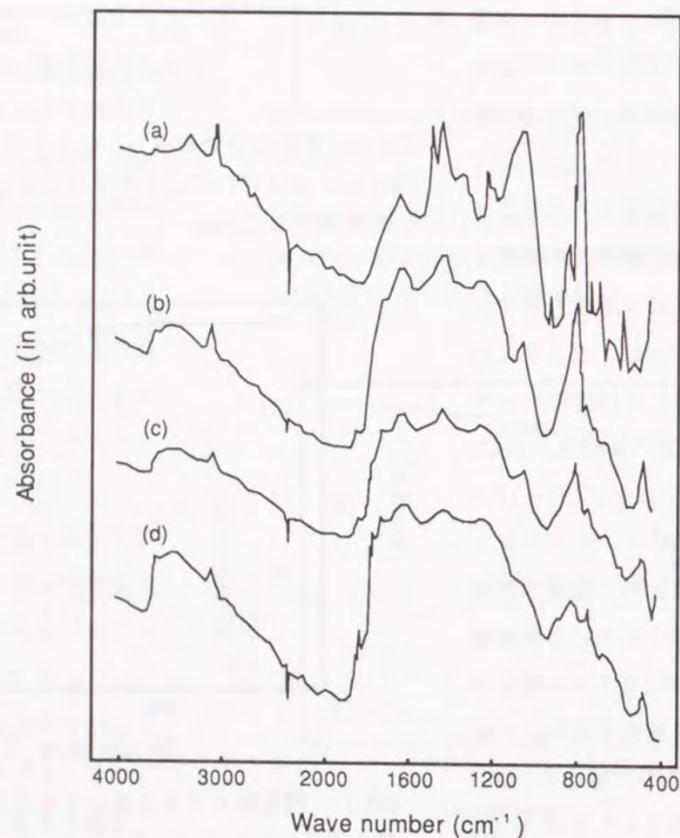


図6.12 電解重合で合成した空気中で熱処理したPTフィルムの赤外吸収スペクトル  
熱処理温度:350℃、(a)熱処理前、(b)2hr、(c)4hr、(d)8hr

表6.4 PTフィルムのIR吸収ピーク

| 波数 (cm <sup>-1</sup> ) | 振動            |
|------------------------|---------------|
| 3000                   | 芳香環のC-H伸縮振動   |
| 1646,1439              | 芳香環骨格の伸縮振動    |
| 1065                   | C-H面内変角振動     |
| 842                    | 孤立C-H面外変角振動   |
| 800                    | 隣接2水素のC-H伸縮振動 |

図6.12に電解重合で合成したPTフィルムを空気中350℃で熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。熱処理しないPTフィルムの赤外吸収ピークは表6.4のように帰属される。

図から明らかなように、熱処理しないPTの構造は主にチオフェン環が2,5位で結合した図6.13(a)に示す基本構造であると予想されるが、842cm<sup>-1</sup>に孤立C-Hの面外変角振動が観察されることより一部にチオフェン環の3位で分岐した架橋部分、図6.13(b)、も含まれていると考えられる。PTフィルムを熱処理すると、初めに孤立C-Hの吸収が消失することから、まず分子鎖に一部含まれる架橋部の隣のプロトンが脱離すると思われる。さらに熱処理が進むとスペクトルのC-Hに関連する吸収はすべてなくなり、また、芳香族環の伸縮振動が増加することよりパイロポリマー化すると考えられる。これは空気中での熱処理において観察されたPTフィルムの硬化および色相の黒変にも関連していると思われる。PTフィルムの熱処理による脱プロトン化、およびパイロポリマー化は空気中だけでなく窒素中でも、また、200℃以下の温度でも進行すると考えられる。

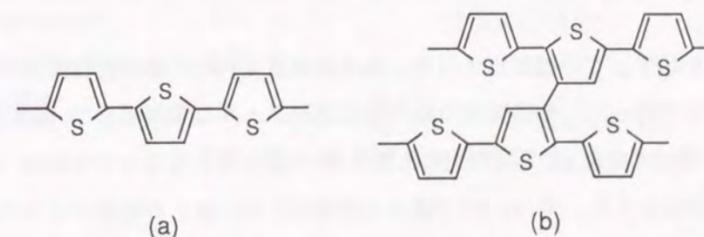


図6.13 電解重合で合成したPTの分子構造、(a)基本構造、(b)架橋部分

一方、PHTでは3位がアルキル基で置換されており、立体障害の効果もあってPTのような架橋構造はとらないと予想される。そこで、電解重合および酸化的カチオン重合で合成したPHTの熱処理にともなう構造変化を検討した。図6.14に電解重合で合成したPHTのIRスペクトルの

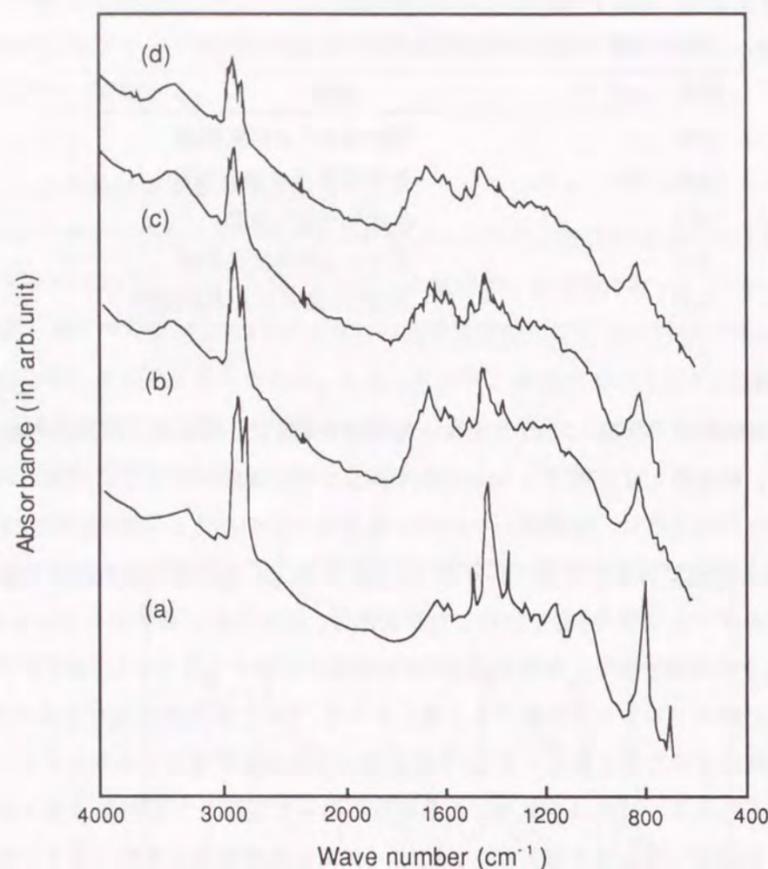


図6.14 電解重合で合成したPHTの熱処理過程におけるIRスペクトルの経時変化  
(a)熱処理前、(b)300°C/2hr、(c)300°C/6hr、(d)300°C/10hr

熱処理による変化を示す。この検討において、熱処理温度はPHTの熱分析結果より300°Cとし、雰囲気は窒素気流下で行った。熱処理前の赤外吸収スペクトルは電解重合法、酸化カチオン重合法ともほとんど同じであり、どちらのPHTも熱処理の進行にともなって840cm<sup>-1</sup>の芳香環の孤立C-H振動の吸収が減少する。また、PTの場合と同様にC-Hに関する吸収がすべて消失し、芳香環の伸縮振動が増加して、パイロポリマー化の進行が認められる。電解重合および酸化カチオン重合で合成したPHTの赤外吸収スペクトルより求めた、2800cm<sup>-1</sup>のメチレンのC-H振動に帰属される吸収を基準とした840cm<sup>-1</sup>の孤立C-H振動に帰属される吸収の熱処理時間に対する変化を図6.15に示す。図より、電解重合法で合成したPHTの方が減少速度は大きいことがわかる。すなわち、電解重合法によるPHTの方が熱処理による芳香族環からの脱水素反応が起こり易いといえる。

重合法の違いによるPHTの熱重量減少の違いの理由としては、PHTに残留した不純物の影響が考えられ、電解重合で合成したPHTにより多く含まれる不純物がポリマーの熱分解を促進して窒素中、空気中に無関係に低温から重量を減少させると予想される。図6.11ではドーピングしたPHTの熱重量減少が促進されたが、この結果より、熱分解を促進する不純物がドーパントであると考えられる。ここではドーパントはアニオンであるので、高温で脱ドーピングする際、ポリマー鎖よりプロトンを引き抜き、電気的に中性の状態で脱離することが予想され、これがポリマー鎖分解の引き金になっていることも考えられる。そこで、合成法の違いによる残留ドーパント量の違いを検討した。表6.5に電解重合法で合成したPTおよびPHTと、酸化カチオン重合法で合成したPHTを脱ドーピングした試料のドーパント濃度をまとめる。

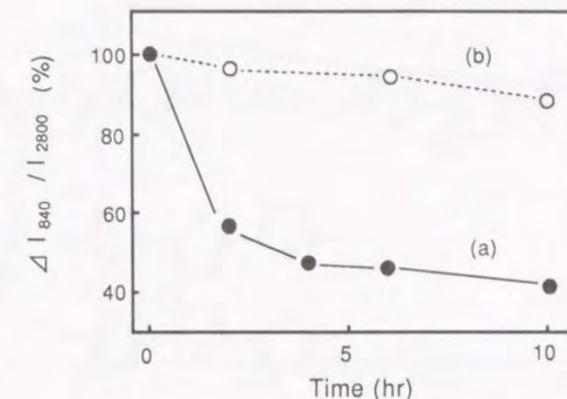


図6.15 PHTの熱処理過程におけるIRスペクトルのメチレンCH振動(I<sub>2800</sub>)を基準とした孤立CH振動(I<sub>840</sub>)の変化  
(a)電解重合、(b)酸化カチオン重合

表6.5 脱ドーピングしたPTおよびPHTフィルムの残留ドーパント濃度

| Sample              | B conc. (wt.%) | Cl conc. (wt.%) | Dopant conc. (mol%) | Dopant                       |
|---------------------|----------------|-----------------|---------------------|------------------------------|
| PT electrochemical  | 0.51           | -               | 4.0                 | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| PHT electrochemical | 0.13           | -               | 2.0                 | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| PHT chemical        | -              | 0.17            | 0.8                 | Cl <sup>-</sup>              |

測定、B conc.:プラズマ発光法、Cl conc.:イオンクロマト法。

この結果より、重合法による残存ドーパント濃度の違いが明らかとなった。すなわち、電解重合法で合成したフィルムはアンモニア水で脱ドーピングし、洗浄した後もPTで4mol%(対モノマーユニット)、PHTで2mol%のドーパントが残留しているが、酸化カチオン重合で合成したPHTでは0.8mol%であった。これは酸化カチオン重合による合成では再沈によってポリマーを精製したのに対し、電解重合法ではフィルムを溶液に浸漬する洗浄のみで、内部からのドーパントの拡散が不十分のため多く残留したものである。

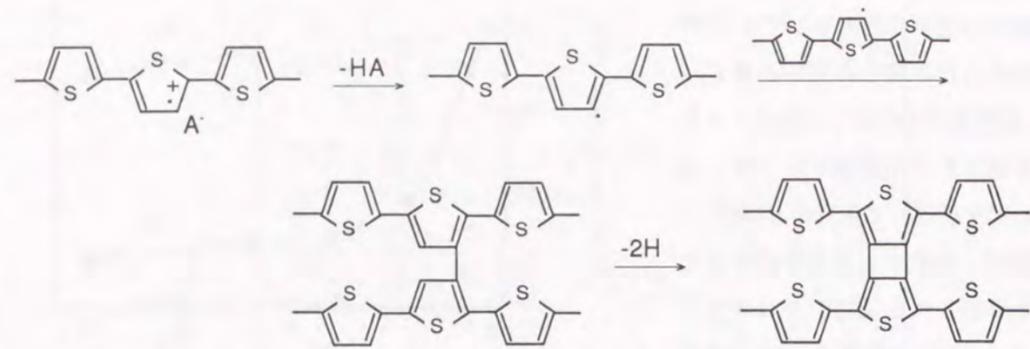


図6.16 ドーパントが残留したPTの熱劣化機構

以上の結果から、ポリチオフェンおよびその誘導体の熱劣化機構として図6.16に示す反応スキームが考えられる。

PTおよびその誘導体では図に示したように、試料中に残留したドーパントが温度上昇などともなって脱ドーピングする際、ポリマーの主鎖よりプロトンを引き抜く。その結果ポリマー鎖上にラジカルが発生し、他のポリマー鎖を攻撃したり、別のラジカルと再結合することにより、架橋部が生成する。さらに反応が進行すると架橋部のとなりの水素が脱離し、全体がパイロポリマー化する。空気中では発生したラジカルと酸素が反応し、チオフェン環の開環や主鎖の切断などが起こり、分解が進むと考えられる。この考えに従うと、PTの耐熱性は完全に脱ドーピングすると空気中でも400℃を越えると予想される。

### 6.3.3 ポリパラフェニレンの熱安定性

PPPは主鎖骨格がベンゼン環のみから構成されているため、熱分解し難く熔融温度も高い優れた耐熱性が期待される。事実、第2章で述べた複合電解質を用いる電解重合法で合成し、脱ドーピングしたPPPフィルムの示差熱分析では、550℃まで発熱、吸熱ピークは認められず、フィルムとしての熱安定性はポリイミドなどの耐熱性のエンジニアリングポリマーに匹敵する水準にある。一方、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>をドーピングしたフィルムでは250℃に小さな発熱が、また、550℃に比較的大きな発熱ピークが認められる。この250℃の発熱はPPPフィルム中のドーパントに起因すると予想される。従って、ドーピングしたフィルムの耐熱性は250℃が上限と考えられ、第5章で述べたドーピング状態の不安定性を考慮すると導電性材料としてのPPPの熱安定性はさらに低いものと思われる。

図6.17に電解重合後アンモニア水で脱ドーピングしたPPPフィルムの窒素中および空気中の

熱重量変化を示す。窒素中、空気中ともに100℃付近から徐々に重量減少が起こるが、500℃までの変化は測定雰囲気によらないことがわかる。試料は脱ドーピングしたものであることから、この重量減少は溶媒などの低分子量物質の脱離によるものと考えられる。空気中の測定では500℃以上で重量が急激に減少し、600℃の熱重量減少は40%に達した。これに対して、窒素中の加熱では600℃の減少率は12%にとどまった。ただし、

測定後のフィルムは硬化し、色相も赤茶色から黒色に変化し、脱プロトンにともなうパイロポリマー化の進行が示唆される。実際、脱ドーピングしたフィルムの減圧下での熱処理では600℃以上で導電率の上昇が観察される<sup>7)</sup>。

以上の結果から、脱ドーピングしたPPPフィルムは550℃まで安定であり、その分子構造から予想されるとおり良好な耐熱性を有していることが明らかとなった。

### 6.3.4 ポリアニリンの熱安定性と劣化機構

PAnの分子構造は第5章、図5.16に示したように窒素原子のうち50%がプロトン化した分子構造で表される。PAnではドーピングはプロトネーションと呼ばれるプロトン酸付加によって行われ、導電性のエメラルディンソルトを形成する。この導電性高分子はPPyと同様にイオン化ポテンシャルが小さいために価電子帯の位置が他の導電性高分子よりも高く、ドーピング状態が安定であると考えられる。実際、脱ドーピングして溶媒に溶解したPAnから成膜したフィルムを再ドーピングすると導電率が高温まで安定であることが報告<sup>8)</sup>されている。

ここでは酸化重合で合成した導電性PAnについて、特に重合の酸化剤とドーパントの種類に依存する熱安定性、および劣化機構を述べる。

#### (a) ポリアニリンの熱安定性

[APSを酸化剤として合成したPAnの熱安定性]

PAnの代表的な合成方法であるAPSで合成した試料の熱安定性と劣化機構について述べる。表6.6にアニリン、APS、および各種プロトン酸を等モルで反応して得られたPAnの導電率と熱重量

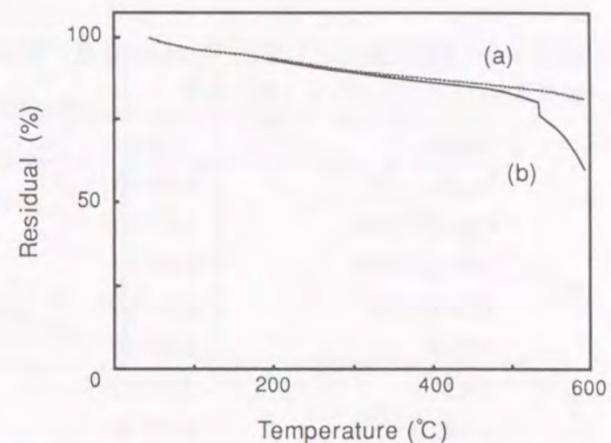


図6.17 PPP脱ドープフィルムの窒素中、および空気中の熱重量変化(昇温速度:10℃/min)

表6.6 APSを酸化剤として重合したPAnの室温で測定した導電率 ( $\sigma$ ) および熱重量減少温度 ( $T_i$ ) とプロトン酸の関係

| Dopant                         | $\sigma$ (S/cm)      | $T_i$ (°C) |
|--------------------------------|----------------------|------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $6.0 \times 10^{-1}$ | 211        |
| CH <sub>2</sub> ClCOOH         | $1.4 \times 10^{-4}$ | 198        |
| CHCl <sub>2</sub> COOH         | $4.0 \times 10^{-1}$ | 208        |
| CCl <sub>3</sub> COOH          | $3.6 \times 10^{-2}$ | 193        |
| PTS-H                          | $4.0 \times 10^{-1}$ | 196        |
| DBS-H                          | $3.0 \times 10^{-1}$ | 218        |
| $\alpha$ NS-H                  | $6.0 \times 10^{-1}$ | 210        |

$\alpha$  NS-H:  $\alpha$ -naphthalenesulfonic acid

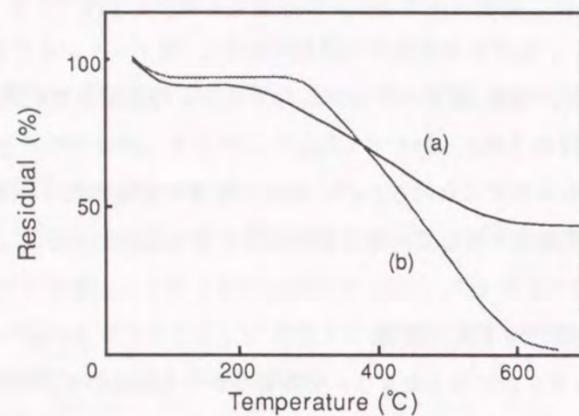


図6.18 APSを酸化剤として合成したPTS-HをドーパントとするPAnの窒素気流下(a)、および空气中(b)で測定した熱重量減少曲線

変化から求めた重量減少開始温度をまとめる。また、図6.18にはH-PTSをドーパントとするPAnの窒素気流下、および空气中で測定した熱重量減少曲線を示す。

APSを酸化剤として重合したPAnではPPyで見られたドーパントに依存する熱安定性の変化は認められず、熱重量減少開始温度はドーパントであるプロトン酸の分子量やpKaに依存せず190~210°Cと、ほぼ一定であった。また、図6.18から明らかなように、PTS-HをドーパントとするPAnでは空气中よりも窒素気流下の方が低温から熱重量減少が始まる。熱重量減少曲線で100°C付近までに6~10%の低下が見られるが、これは残留溶媒または吸着した水分の脱離によるものと考えられる。

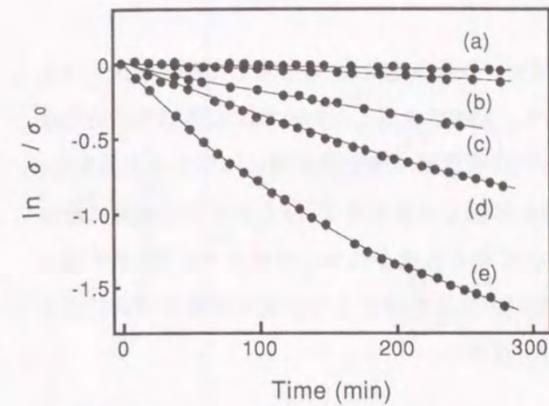


図6.19 APSを酸化剤として合成したPAnの比導電率の経時変化  
(a)100°C、(b)130°C、(c)160°C  
(d)180°C、(e)200°C

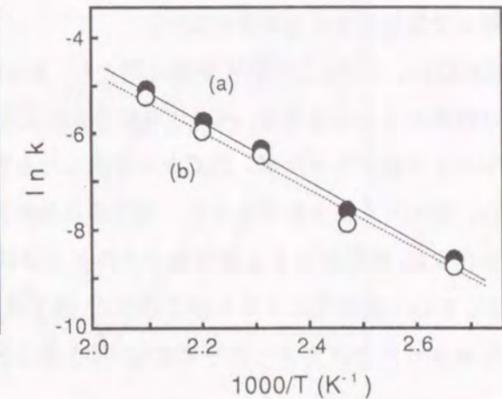


図6.20 APSを酸化剤として合成したPAnの導電率低下速度のArrheniusプロット  
(a)空气中、(b)窒素気流下

図6.19にAPSを酸化剤として合成したPAn(ドーパント:H-pTS)の熱処理過程における比導電率 ( $\sigma_t/\sigma_0$ )の経時変化を示す。図から明らかなように、それぞれの温度で導電率は時間に対して一様に減少する。この傾きから求めた導電率の低下の速度定数のArrheniusを図6.20に示すが、導電率の低下は1次の速度論式で表せることがわかる。従って、このPAnの導電率の安定性は温度と時間で決まるといえる。また、その活性化エネルギーは窒素気流下の測定では0.45eV、空气中では0.52eVと、測定した雰囲気によらずほぼ一定であった。この結果によると、APSを酸化剤として合成したPAnの熱処理過程における導電率の低下は、PPyで観測されたような酸化分解ではないといえる。

[SDCを酸化剤として合成したPAnの熱安定性]

図6.21にSDCを酸化剤とし、H-pTSをプロトン酸として合成したPAnの窒素気流下、および空气中で測定した熱重量減少曲線を示す。SDCから合成したPAnの重量減少開始温度はAPSで合成したものに比べて高く、窒素中で260°C、空気

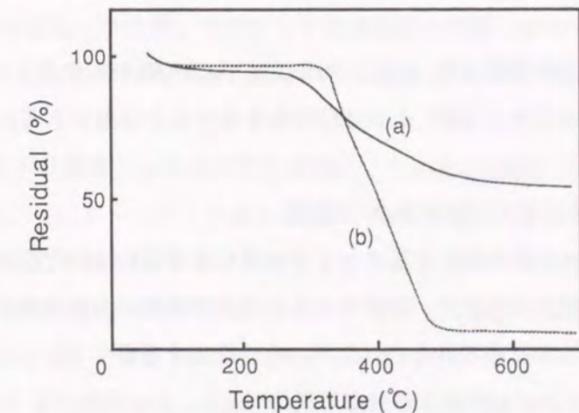


図6.21 SDCを酸化剤として合成したPAnの窒素気流下(a)、および空气中(b)で測定した熱重量減少曲線(ドーパント:H-pTS)

中では310℃に達する。また、160℃および200℃の一定温度における重量変化も検討したが、6時間まで重量減少は認められない。

図6.22および図6.23にSDCを酸化剤とし、H-pTSをプロトン酸として合成したPAnの空気中および窒素中での比導電率( $\sigma/\sigma_0$ )の経時変化を示す。APSで合成したPAnでは比導電率の変化はアレニウス型であったが、SDCから合成したものでは導電率は熱処理初期にはむしろ上昇する。また、図からも明らかなように、導電率は熱処理の雰囲気依存せず、ほとんど同じ曲線に沿って変化する。熱処理による導電率の上昇および続いて起こる減少についてはすでに第5章で述べたが、PAnの熱劣化によるものではなく、分子鎖配列の規則性向上と分子鎖間距離の増大にともなうホッピングパラメーターの変化<sup>9)</sup>によると説明される。

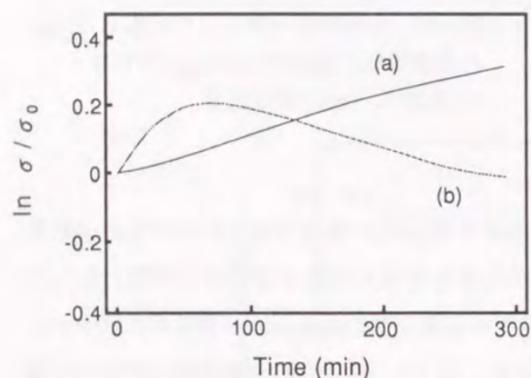


図6.22 SDCを酸化剤として合成したPAnの窒素中における比導電率の経時変化 (a)130℃、(b)160℃

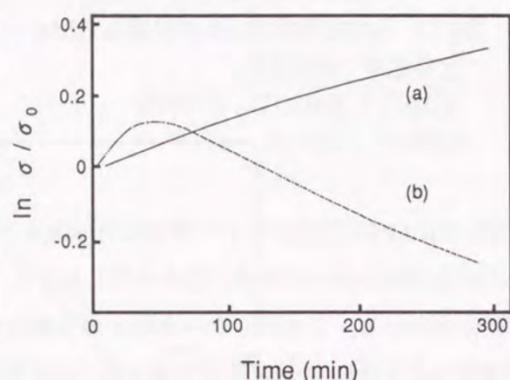


図6.23 SDCを酸化剤として合成したPAnの空気中における比導電率の経時変化 (a)130℃、(b)160℃

以上の結果より、SDCで合成したPAnはAPSから合成したものと異なりエレクトロニクス材料に要求される260℃までの耐熱性を有すると結論される。

#### (b) ポリアニリンの熱劣化機構

APSを酸化剤とするアニリンの酸化重合はPAnの代表的な合成方法であるが、この方法で合成した試料は空気中、窒素中ともに比較的低温から重量減少や導電率の低下が起こり、期待された耐熱性が認められない。以下、その理由を考察する。

図6.24はAPSおよびSDCを酸化剤とし、H-pTSをプロトン酸として合成したPAnの赤外吸収スペクトルである。PAnの特性吸収<sup>10)</sup>である1570、1480、1290、および1120 $\text{cm}^{-1}$ のピークがそれぞれの酸化剤で合成したPAnに認められるが、SDCを酸化剤として合成した試料では、これらの吸収に加えて1030および1000 $\text{cm}^{-1}$ にドーパントであるH-pTSのS=O伸縮振動に帰属されるピー

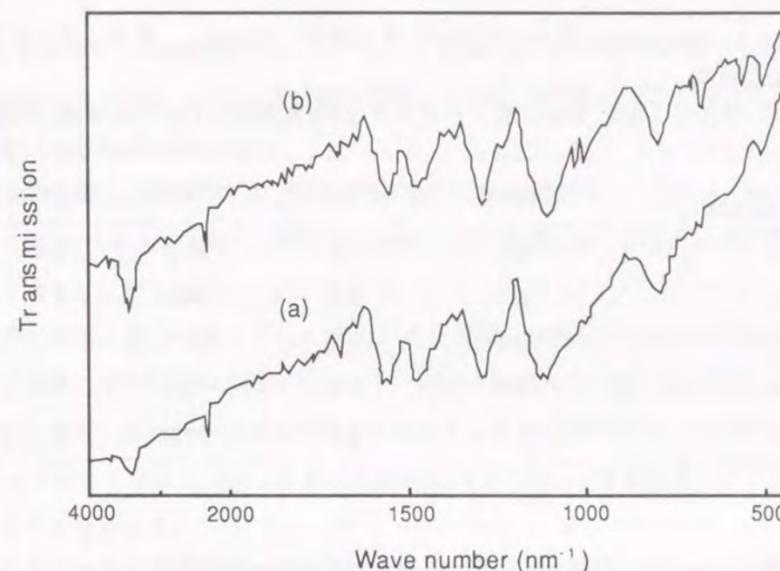


図6.24 APS(a)およびSDC(b)を酸化剤とし、PTS-Hをプロトン酸として合成したPAnの赤外吸収スペクトル

クが現れる。この結果は、SDCを酸化剤として合成した場合にはH-pTSをドーパントとするPAnが得られるが、APSで合成したPAnではドーパントがH-pTSではなく他の化合物であることを意味している。APSを酸化剤とする反応では副生物として硫酸が生成すると考えられるが、そのpKaはPTS-Hなどのプロトン酸として添加する化合物よりも小さい。従ってAPSを酸化剤とする反応では重合過程でプロトン酸が硫酸に置き代わるものと予想される。そのため、表6.6ではAPSで合成したPAnの熱重量減少開始温度は添加した使用したプロトン酸の種類に依存しなかったと考えられる。一方、SDCの反応ではプロトン酸の副生物は生成せず、添加したプロトン酸がそのままドーパントとなり、ドーパントの種類に依存する性質の違いが現れる。

APSを酸化剤として合成したPAnの熱劣化機構は一次の速度論に従い、しかも、重量変化を伴わない反応である。このような反応としては、ドーパントである硫酸のベンゼン環への付加が考えられる。表6.7にAPSおよびSDCを酸化剤、H-pTSをプロトン酸として合成し、脱ドーピングしたPAn粉末の元素分析結果に及ぼす熱処理の影響を示す。APSを用いて合成した試料では熱処理、非熱処理ともに元素分析値は理論値と良く一致するが、熱処理しないものでもドーパントに由来すると考えられるSが含まれており、熱処理によって増大する。これは熱処理によってPTS-Hまたは硫酸が高分子鎖中に取り込まれることを示している。また、アニリンユニットに対する取り込まれたドーパントの割合はSとNの比から8.3mol%と計算される。さらに、熱処理後のCHN比も理論値と良く一致することより、取り込まれたドーパントはPTSではなく硫酸であると考え

表6.7 APSおよびSDCを酸化剤、H-pTSをプロトン酸として合成し、脱ドーピングしたPAnの元素分析結果

熱処理条件: 空气中、160℃、24hr、脱ドーピング: KOH水溶液(0.5M)で3hr処理、水洗

| PAn<br>Oxidant, Annealing | C(wt.%) | H(wt.%) | N(wt.%) | S(wt.%) |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| APS, befor                | 79.2    | 5.0     | 15.2    | 0.8     |
| APS, after                | 78.2    | 4.8     | 14.3    | 2.7     |
| SDC, befor                | 79.1    | 5.8     | 15.1    | 0       |
| SDC, after                | 78.7    | 6.1     | 14.3    | 0.9     |
| calc.                     | 79.5    | 5.0     | 15.5    | 0       |

られる。これに関し、Boyleら<sup>11)</sup>はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をドーパントとするPAnは熱処理によってスルホン化されると推論している。一方、SDCで合成したPAnでは熱処理せずに脱ドーピングするとSは検出されず、熱処理後に脱ドーピングした場合でも含有量は小さい。ただし、SDCから合成したPAnのH含有量は大きい。詳細は不明であるが、吸着水分の影響、あるいはこの方法で合成されるPAnがエメラルダインベースとは異なった分子構造である可能性などが考えられる。

以上の結果をまとめると、PAnの熱劣化はドーパントの種類に依存し、H-pTSなどの分子量の大きなプロトン酸をドーパントとする場合には雰囲気にかかわらず250℃以上まで安定であることがわかった。また、APSを酸化剤として合成したPAnでは酸化剤から副成した硫酸がドーパントとなり、これが熱処理によってベンゼン骨格に付加するため耐熱性が劣ることも明らかにした。

#### §6.4 結 言

本章で述べた芳香族系導電性高分子の安定性と劣化機構に関する検討で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1)PPyの熱安定性に及ぼすドーパントの影響を検討し、耐熱性はドーパントの分子量が大きくなるほど向上し、DBSアニオンをドーパントとするものでは酸素を遮断すると250℃まで導電率が低下しないことを明らかにし、このポリマーの電子部品等のエレクトロニクス分野への応用の可能性を示した。
- (2)PPyの空气中での熱処理による変化をXPSで検討し、カルボニルおよびカルボキシル基に帰属されるC1sピークが熱処理によって増大することを見いだした。これより酸素存在下での熱処理による導電率低下を、酸素付加によるピロール環の開環で共役系が切断されるためと説明し

た。

- (3)PPyの非酸素存在下の熱処理ではドーパントの脱離によって導電率が低下することを示し、その熱安定性とドーパントの分子量の関係を明らかにし、分子量が大きくなるほどドーパントが脱離し難いことを明らかにした。
- (4)電解重合で合成し、脱ドーピングしたPTの熱重量変化を検討し、このフィルムは空气中で少なくとも150℃の耐熱性を有し、それ以上の温度では酸化分解と思われる熱活性化型の劣化反応を起こすことを明らかにした。
- (5)電解重合で合成し脱ドーピングしたPTの熱劣化機構を検討し、試料中に残留したドーパントの脱離によってポリマーの主鎖よりプロトンが引き抜かれてラジカルが発生し、他のポリマー鎖を攻撃したり、別のラジカルと再結合することにより分解が進むことを明らかにした。
- (6)ポリアルキルチオフェンの熱重量変化を検討し、400℃以上の重量減少がアルキル置換基の脱離によることを示した。
- (7)PPP脱ドーピングフィルムは550℃まで安定であり、良好な耐熱性を有していることを明らかにした。
- (8)APSを酸化剤として合成したPAnの導電率の熱劣化は1次の速度論式で表され、その活性化エネルギーは0.45~0.52eVであることを明らかにした。また、SDCを酸化剤として合成したPAnは250℃まで安定であることを明らかにした。
- (9)PAnの熱劣化はドーパントの種類に依存し、PTS-Hなどの分子量の大きなプロトン酸をドーパントとする場合には雰囲気にかかわらず250℃以上まで安定であることを明らかにした。また、APSを酸化剤として合成したPAnでは酸化剤から副成した硫酸がドーパントとなり、熱処理によってこれがベンゼン骨格に付加するため耐熱性に劣ることも明らかにした。

- 1) J.A.Walker, L.F.Warren, and E.F.Witucki: J.Polym.Sci.Part A,Polym.Chem. Ed. 26 (1988) 1285.
- 2) A.G.MacDiarmid and A.J.Epstein: Faraday Discuss.Soc. 88 (1988) 317.
- 3) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: Synth.Met. 14 (1986) 271.
- 4) 吉野、上野:導電性高分子の測定法 (導電性高分子の基礎と応用、アイピーシー) (1988) 139.
- 5) L.A.Samuels and M.A.Druy: Macromolecules 19 (1986) 824.
- 6) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino: Synth.Met. 20 (1987) 79.
- 7) K.Yoshino, H.Ueno, F.Uesugi, and M.Satoh: J.Appl.Phys. 61 (1987) 1493.
- 8) V.G.Kulkarni and W.R.Mathew: Synth.Met. 41 (1991) 1009.
- 9) A.Kobayashi, H.Ishikawa, K.Amano, M.Satoh, and E.Hasegawa: J.Appl.Phys. 74(1993) 296.
- 10) T.Osaka, Y.Ohnuki, and N.Oyama: J.Electroanal.Chem. 161 (1984) 399.
- 11) A.Boyle, J.F.Penneau, E.Genies, and C.Riekel: J.Polym.Sci.,Part B, Polym.Phys.30 (1992) 265.

## 第7章 芳香族系導電性高分子の電子素子への応用

## §7.1 緒言

導電性高分子は一次元の分子鎖自体に導電性を有する半導体材料であり、接合素子や微細配線などのマイクロエレクトロニクス分野への応用が最も期待され、また注目もされている。現在、この分野へのアプローチを目的に活発な研究が行われている。一方、導電性高分子のドーピング特性や薄膜形成の性質を利用した二次電池の電極活物質および電解コンデンサの固体電解質への応用も検討され、第1章でも述べたように実用化段階にある。本章では芳香族系導電性高分子の二次電池および固体電解コンデンサへの応用について具体例を示し、作製した電子素子の特性について述べる。このうち、ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサは本論文の成果を基礎に製品化に至っている。

## §7.2 ポリパラフェニレンを電極活物質とする二次電池

## 7.2.1 開発の背景と目的

第2章で述べたように、新しい導電性高分子材料として電解重合法によるポリパラフェニレン (PPP) フィルムの形成に成功し、そのドーピング特性および電子構造を検討した。第5章では、PPPフィルムが3.0eVのバンドギャップを持ち、カチオンドーピング(n-型ドーピング)も可能であることを明かにした。この結果は、PPPが二次電池の陰極活物質としてばかりでなく、陽極活物質としても利用可能なことを示すものである。また、バンドギャップエネルギーも大きいので動作電圧も高いと予想される。実際、Kovacic法<sup>1)</sup>で合成したPPP粉末を陰極活物質とするLi二次電池は高いセル電圧とエネルギー密度を持つことが報告<sup>2)</sup>されている。加えて、電解重合法で合成したPPPフィルムは1μm以下の薄膜として電極面上に形成可能であり、しかも導電率は重合直後には100S/cmにも達するため<sup>3)</sup>、二次電池に利用した場合、Kovacic法で合成した粉末に比べて最大出力密度の向上も期待できる。本項の研究は以上の背景から行われたものであり、電解重合法

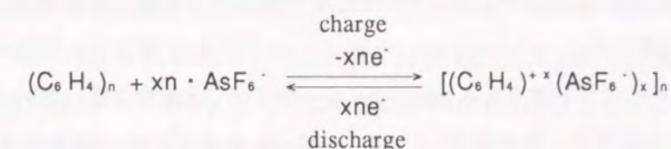


図7.1 PPPを電極活物質とする二次電池の充放電機構

で合成したPPPを陰極活物質とし、Liを陽極活物質とする二次電池についてその特性を明らかにする。

PPPの電気化学的酸化還元反応に基づいた二次電池の充放電機構はKovacic法で重合したPPP粉末の場合<sup>4)</sup>と同様に支持電解質をLiAsF<sub>6</sub>とした場合、図7.1のように示される。

### 7.2.2 素子作製および充放電特性の測定

PPPフィルムはベンゼンをモノマーとし、LiAsF<sub>6</sub>およびCuCl<sub>2</sub>を電解質、ニトロベンゼンを溶媒とする電解酸化重合法で合成した。反応はドライボックス(Arガス)中室温で行い、重合電圧30VでITO基板の上に0.8 μmのPPPフィルムをまで成長させた。このとき、フィルムの膜厚は通電電荷量(0.4C/cm<sup>2</sup>)で制御した。PPPフィルムは重合後ただちに電極を短絡して電気化学的に脱ドーピングし、次に、多量のベンゼンで洗浄した後、10<sup>-5</sup>mmHg以下の減圧下、400℃で24時間熱処理した。

このようにして得られたPPPフィルム/ITO基板を電極とし、2枚のLi板を対抗電極および参照電極として、これらをArガス雰囲気下でガラスセルに装着し、0.1mol/lのLiAsF<sub>6</sub>を含むプロピレンカーボネートからなる電解液を注入して素子を作製した。モノマーおよび溶媒は試薬を水素化カルシウムで脱水後減圧蒸留して使用した。また、電解質塩は60℃で6hr以上減圧乾燥した。

充放電特性は北斗電工製Potentiostat/Garbanostatを用いて、定電流充放電時の電圧変化で評価した。

### 7.2.3 充放電特性

図7.2はPPPおよびLiを電極とする二次電池の定電流(0.01mA, 500A/kg)充放電時の電圧変化である。結果は典型的な二次電池の特性を示し、充放電電圧はともに安定な平坦部を示している。また、電圧の変曲点が3.6Vに認められ、PPPフィルムのサイクリックボルタモグラムで測定されるドーピング開始電圧と一致する。この実験で、充電時にドーピングされたアニオンのPPPモノマーユニットに対するモル比は、通電電流量から39mol%と見積もられる。この値からPPPフィルムの許容電流は少なくとも140Ah/kgと計算され、平均放電電圧4.1Vよりエネルギー密度はフィルム自体に対して570Wh/kg、電極活物質(PPPおよび39mol%のドーパント)に対して300Wh/kgとなる。この許容電流はKovacic法で合成したPPP粉末で報告された最大許容電流320Wh/kg(対電極活物質)<sup>4)</sup>とほぼ一致する。

図7.3は140Ah/kg(ドーパント濃度39mol%対モノマーユニット)まで充電したPPP二次電池の放電特性である。この実験では、放電速度0.01mA、0.02mA、および0.05mAはそれぞれ電極活物質(PPP)に対して500A/kg、1kA/kg、および2.5kA/kgに対応しており、ポリアセチレンを電極活物質とする電池<sup>9)</sup>などに比べて大きな値となる。放電電荷量は放電の速度に依存せず一定で、充電電

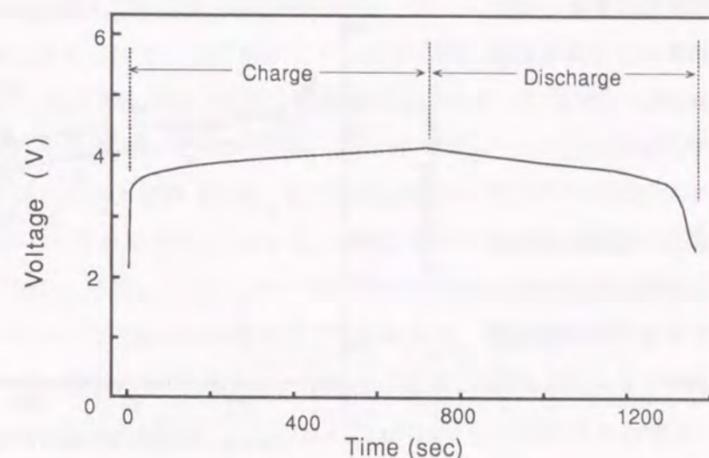


図7.2 PPPおよびLiを電極とする二次電池の定電流(0.01mA, 500A/kg)充放電特性  
電解質:LiAsF<sub>6</sub>(0.1mol/l)、溶媒:プロピレンカーボネート

荷量に対して87%である。さらに、電圧の平坦部は3.6Vまで続き、実験した放電速度のすべてにおいて85%もの高いエネルギー効率となる。図7.3(a)の放電カーブから、放電電圧を4.0Vとして計算した出力密度は2kW/kgである。PPPフィルムを電極活物質とする二次電池の最大出力密度はさらに大きいと考えられるが、この出力密度でも従来の鉛蓄電池の最大出力密度1.2kW/kgを越えている。

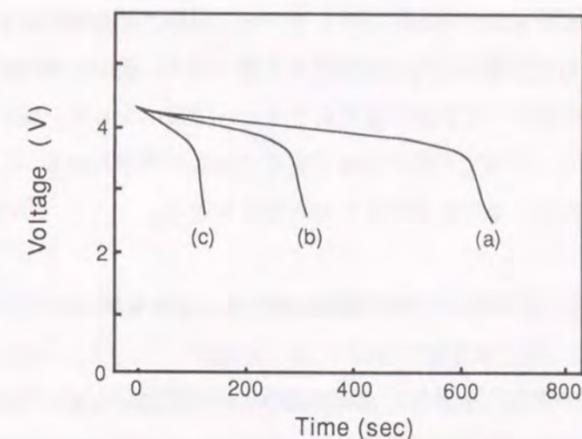


図7.3 PPPフィルムを電極活物質とする二次電池の放電特性

放電速度:(a)0.01mA、(b)0.02mA、(c)0.05mA

図7.4はPPPフィルムを電極活物質とする二次電池のクーロン効率、およびエネルギー効率の充電電荷量(ドーパント濃度)依存性である。効率は共に85%以上で、二次電池としては十分なレベルにある。また、この値はポリアセチレンのクーロン効率、およびエネルギー効率である86%<sup>9)</sup>とほぼ一致している。

PPPフィルムを陽極活物質とする二次電池は出力電圧、蓄電容量、エネルギー密度、出力密度、クーロン効率、およびエネルギー効率のすべてにおいて良好な特性を示す。これはPPPフィルム

の形態、特に電解重合で合成したフィルムが薄膜であることと関連していると考えられる。

#### 7.2.4 まとめ

以上述べたように、電解重合で合成したPPPフィルムを陽極活物質、Liを陰極活物質とする二次電池は開放電圧4.1Vで、PPPフィルムに対して300Wh/kgという高いエネルギー密度を示し、出力密度は10kW/kgに達することを明らかにした。この結果はPPPフィルムを電極活物質とする大面積の薄膜二次電池の可能性を

示唆するものである。しかしながら、実際の製品化に当たってはさらに繰り返し充放電特性、および自己放電の状況を検討する必要がある。特に、第5章で述べたように、PPPのバイポーロン準位はドーピングの進行にともなって高エネルギー側にシフトすることより、ドーピング状態であり、従って充電状態も不安定であると予想される。このため、自己放電等についてはより詳細に検証しなければならないと考えられる。

### §7.3 ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサ

#### 7.3.1 開発の背景と目的

電子機器の小型化、および高速化の進展にともなって、小型大容量で高周波領域まで容量低下しないコンデンサの開発が求められている。この要求に対応して、従来のものより低抵抗の材料を電解質とする電解コンデンサが検討され、TCNQ錯体<sup>6)</sup>やポリピロール(PPy)<sup>7,8)</sup>を用いたAl固体電解コンデンサが開発された。いずれも従来の電極である電解液(0.01S/cm)より導電率が大きく、内部抵抗の小さな、低損失で高周波特性の良好なコンデンサが得られている。特に、PPyを電極とするコンデンサは、チップ部品として要求される耐熱性(~260°C)も備えており、表面実装技術に対応可能な新しい電子部品として注目されている。以下、電解コンデンサの構成と基本的性質について簡単に述べ、導電性高分子を固体電解質とするコンデンサ開発のねらいを明確にする。

コンデンサは基本的には誘電体である絶縁層とその両面の電極から構成され、電解コンデンサではTaやAlなどの弁作用金属の電解酸化皮膜を誘電体とし、陽極体金属および誘電体表面に接

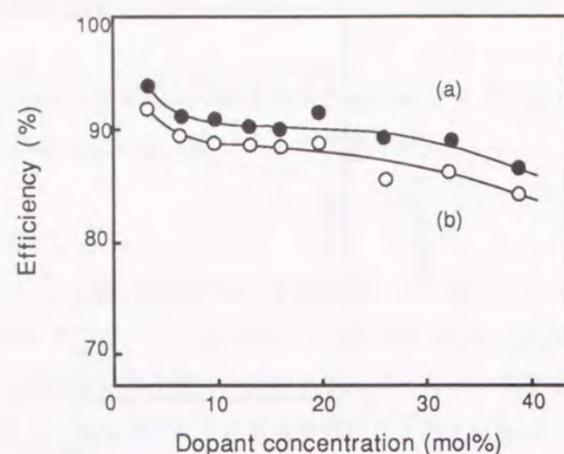


図7.4 PPPフィルムを電極活物質とする二次電池のクーロン効率(a)、およびエネルギー効率(b)のドーパント濃度依存性

触して取り付けられた導電性の電解質(陰極)を電極対としている。これらのコンデンサでは単位体積当たりの容量を増大する目的で、Ta電解コンデンサでは微粉焼結体ペレットが、また、Al電解コンデンサではエッチング箔が用いられ、陽極酸化反応によって誘電体皮膜( $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ )を形成している。そのため、電解コンデンサではペレットやエッチング箔の微細孔中の誘電体にかかる電解質を取り付けるかが問題となる。従来はAl電解コンデンサでは電解液が、Ta電解コンデンサでは $MnO_2$ が使用されてきた。これらのコンデンサでは電解質の導電率が陽極体金属やリードなどに比べて著しく小さいために、コンデンサ自体の抵抗はおもに電解質抵抗によって決まり、リードや銀ペーストなどからの距離に応じて分布する。そのため、電解コンデンサの特性は集中回路ではなく分布定数回路<sup>9)</sup>に基づいて解析する必要がある。

一般に、コンデンサの内部抵抗は等価直列抵抗(Equivalent Series Resistance, 以下 ESR)として測定されるが、これは実際の電解コンデンサでは電解質抵抗と誘電体の絶縁抵抗が組み合わされている。このうち、誘電体の絶縁抵抗は厚み方向で連続的に変化するために周波数に依存し、従ってESRは低周波数域では周波数に逆比例して減少する。この減少はESRが電解質抵抗 $R$ に達するまで続き、分布定数回路に従う周波数範囲では容量の低下をとめないながら、ほぼ一定に推移する。容量が低下し始める周波数(遮断周波数、 $f_c$ )はTaペレットでは誘電体酸化皮膜の容量を $C_f$ 、損失を $\tan \delta_f$ として式7.1のように示される。

$$f_c = \frac{1}{2\pi C_f R} \cdot \frac{1}{[1 - (\tan \delta_f)/2]^2} \quad (7.1)$$

高周波数領域では容量はさらに減少し、コンデンサとしての機能が失われる。この場合にはESRは銀ペーストやリードの抵抗値 $R_0$ を示す。従って、電解質が銀ペーストなどに比べて高抵抗である場合、ESRは周波数に対して2段で変わり電解質の抵抗 $R_f$ は $R - R_0$ となる。インピーダンス $Z$ は式7.2に基づいてはじめ周波数に逆比例するが、分布定数回路に従う周波数範囲では直線から外れる。

$$Z = \sqrt{R^2 + \{(1/2\pi fC) - 2\pi fL\}^2} \quad (7.2)$$

電解質抵抗による周波数特性の違いの具体例として、膜厚の異なるPPyを電解質とするTa電解コンデンサの周波数特性を図7.5、および図7.6に示す。

図7.5から明らかなように電解質抵抗の大きな試料ではESRは2~30kHzの周波数範囲、および500kHz付近の共振周波数領域で2段階に変わっている。また、 $Z$ は第1段目のESRの大きさを反映して共振周波数に達する前に直線から外れ、図7.6に示したように容量低下が起こる。これに対

し、電解質抵抗の小さな試料ではESRは分布定数回路に従う2~30kHzの周波数と共振周波数領域ではほぼ一致し、容量は共振周波数まで低下しない。

電解コンデンサの電解質抵抗はCやZ以外にも損失正接にも影響を及ぼす。従って電解質抵抗を小さくすればコンデンサに消費される電力が減少し、使用による発熱を抑制できる。これはコンデンサの最大許容電流を増大できることを意味しており、使用するコンデンサ数の減少にもつながる。このように、電解コンデンサの特性は電解質の抵抗によって制限されており、その低抵抗化はコンデンサの用途範囲の拡大、電子機器の小型化などに大きな意味を持つものと考えられる。

以上の背景から、PPyを電解質とするコンデンサが活発に検討され、Alコンデンサでは製品化に至っている。発表された文献等<sup>7,10</sup>から、電解質の形成は、まず、化学重合法によるPPy、あるいは硝酸マンガノ熱分解法によるMnO<sub>2</sub>などの導電性のプレコート層を誘電体表面に形成し、次にこのプレコート層を電極としてピロールの電解重合を行う。技術のポイントは絶縁体である誘電体表面上での電解重合の実施であり、これらの発表ではプレコート層の採用によりPPyの電解重合を実現している。これは電解重合法で合成したPPyが高導電性であり、より良好なコンデンサ特性が得られると期待されたためである。

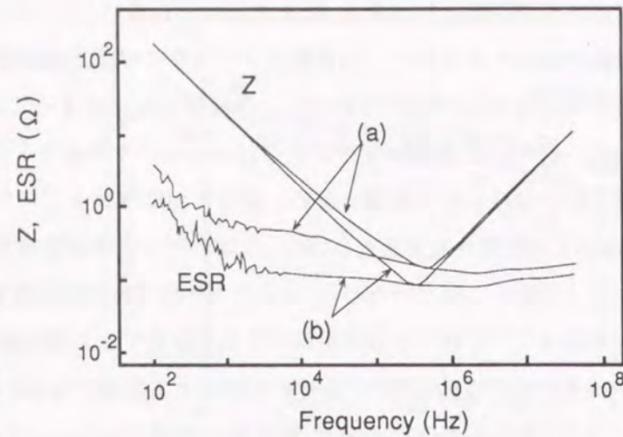


図7.5 PPyを電解質とするTaコンデンサのZおよびESRの周波数依存性  
PPy膜厚：(a)小、(b)大

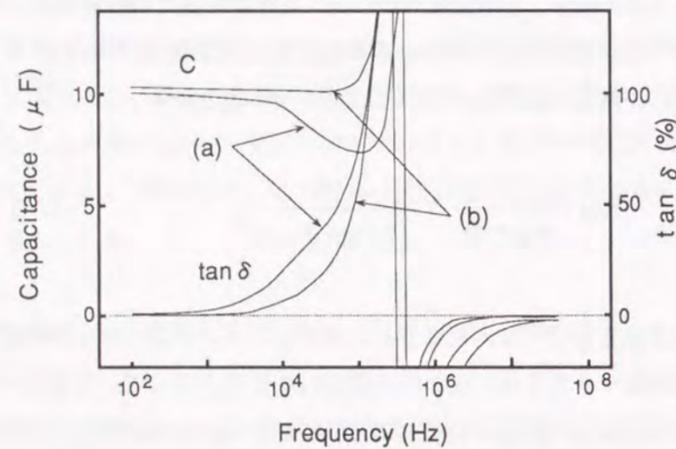


図7.6 PPyを電解質とするTaコンデンサのCおよびtan δの周波数依存性  
PPy膜厚：(a)小、(b)大

### 7.3.2 開発思想

PPyを電解質とするTaコンデンサの検討に当たり、電解重合法以外の方法でPPyを形成する製造方法の開発を目的とした。第1の狙いは電解重合に関わるプレコート層への電極取付を省略し、チップ化が進んでいるTaコンデンサでの大量生産への対応である。開発すべき技術要素は、酸化剤を用いた重合で電解重合に匹敵する高導電性PPyを形成する技術である。電解重合では誘電体皮膜に酸性雰囲気下で電圧ストレスがかかるが、化学重合法のみによる方法では電圧ストレスや、MnO<sub>2</sub>プレコート層形成時の熱ストレスがないことから、誘電体皮膜の損傷が抑えられ低漏れ電流となることも期待される。

研究の流れとしては、PPyの重合法の一つである酸化的カチオン重合の反応条件が導電率に及ぼす影響を検討し、その結果に基づいて電解コンデンサへの適用技術を開発した。さらに、得られたコンデンサの性質を調べ、実用性を検証した。

### 7.3.3 ポリピロール形成手法の開発

コンデンサの電解質に利用し得るPPyの材料特性を、室温での導電率が10S/cm（従来のMnO<sub>2</sub>の100倍）以上、耐熱温度250℃以上と設定し、この観点からドーパントおよび重合方法を検討した。第6章で述べたようにPPyではドーパントの種類によって耐熱温度が異なり、ドーパントの分子量が大きいものほど熱重量減少の開始温度が高い。表6.3に示した通りPPyの導電率は熱処理によって空気中では低下するが、窒素中ではドーパントの分子量が大きいほど抑えられ、特にドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)アニオンをドーパントとする場合には逆に増大する。また、酸化的カチオン重合法で合成したDBSアニオンをドーパントとするPPyの導電率は電解重合法で合成した同じドーパントのPPy<sup>11,12</sup>と同レベルにある。

以上の結果から、DBSアニオンをドーパントとするPPyは耐熱性、導電率ともに優れており、コンデンサの電解質として利用し得る特性を有していると考えられる。また、化学重合法の中で酸化的カチオン重合法は第1章でも述べたように構造の欠陥が少なく高導電性のPPy生成に適している。そのため、DBSアニオンをドーパントとする酸化的カチオン重合法で、より導電率の高いPPyを合成する条件を検討した。この重合法は高価数の遷移金属塩を酸化剤として、金属イオンの低価数化にともなう酸化反応を利用してモノマーを酸化重合する方法でFe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>やCu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>が用いられる。ここでは第2鉄塩による、DBSをドーパントとするPPyの重合を検討する。ピロールをモノマーとする酸化的カチオン重合の反応式については、すでに第1章、図1.2に示したが、酸化カチオン化剤のアニオンがドーパントとなる。

#### (a) 実験方法

[合成操作]

PPyの合成はドデシルベンゼンスルホン酸第2鉄塩 (Fe(DBS)<sub>2</sub>) を酸化剤とするピロールの酸化的カチオン重合で行った。使用したFe(DBS)<sub>2</sub>はFe(OH)<sub>3</sub>をメタノールに懸濁し、H-DBSのメタノール溶液を滴下して、攪拌下65℃で24時間中和して合成した。ここで、原料であるFe(OH)<sub>3</sub>はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とNa・DBSを水溶液中で塩交換したものをメタノールと水による再沈澱を数回繰り返して精製し、調整後は脱水反応が進行しないうちに用いた。この方法で得られるFe(DBS)<sub>2</sub>にピロール溶液、あるいはピロール蒸気が接触するとPPyの重合反応が起こる。重合生成物の収量およびドーパント濃度から計算したPPy形成の収率はメタノール中の反応では使用したFe-DBSに対してほぼ100%であった。

重合はFe(DBS)<sub>2</sub>の溶液にピロールを滴下し、窒素雰囲気下で2時間攪拌して行った。反応生成物はガラスフィルターでろ別し、残留する鉄イオンを除くために10wt.%の塩酸水溶液で洗浄した。さらに、メタノールで数回洗浄し、室温で24時間減圧乾燥してPPyを得た。また、重合反応に及ぼす温度の効果は以下の二方法で検討した。第一の方法は所定の温度に保ったFe(DBS)<sub>2</sub>溶液にピロールを滴下して反応させるものであり、第二の方法は反応を抑えるために-70℃まで冷却したFe(DBS)<sub>2</sub>溶液にピロールを添加し、均一溶液になるまで攪拌した後、所定の温度まで昇温して反応させる方法である。

[導電率の測定]

導電率の測定は得られたPPyが粉末であるために、直径10mmの円盤に加圧成形し、幅1mmに切り出したものを試料として、高真空下、通常の4端子法で行った。

(b) Fe(DBS)<sub>2</sub>を酸化剤とするポリピロールの重合条件と導電率

酸化的カチオン重合はモノマーであるピロールと酸化カチオン化剤Fe(DBS)<sub>2</sub>との接触によって開始する。その接触方法としては固体のFe(DBS)<sub>2</sub>をピロール蒸気に曝す方法や両方の溶液どうしを混合する方法など、いくつかの組み合わせがある。このうち、取扱いが容易で工業的にも実施可能な溶液どうしを混合する重合について、反応条件と生成するPPyの性質を検討した。表7.1にFe(DBS)<sub>2</sub>を酸化剤とするPPyの重合に及ぼす溶媒効果を示す。アセトン中の反応を除いて1S/cm以上の比較的高導電性のPPyが得られることがわかる。表にはPPy重合の収率とFe(DBS)<sub>2</sub>の溶媒に対する溶解性も示したが、これらの結果を考慮すると重合溶媒としてはメタノールが適していると言える。また、溶媒効果に関連して、メタノール反応液系の水分含量の影響も検討した。その結果、PPyの収率、導電率ともに10wt.%までは水分含量の影響を受けないことが明らかとなった。ただし、飽和値(17wt.%)まで水を溶解すると収率は100%から90%に、また、導電率は30S/cmから9.0S/cmに減少する。この場合には水分含量の増加にともなってFe(DBS)<sub>2</sub>の溶解性が制限され、溶液中で一部が凝集して、その結果、得られるPPyの形態が変化したものと考えられ

表7.1 Fe(DBS)<sub>2</sub>を酸化カチオン化剤とするピロールの重合に及ぼす溶媒効果  
Fe(DBS)<sub>2</sub>: 20wt.%, ピロール: Fe(DBS)<sub>2</sub>に対し3mol、重合: 0℃/2hr

| Solvent   | Fe(DBS) <sub>2</sub> solubility | yield(%) | $\sigma$ (S/cm)  |
|---|---------------------------------|----------|------------------|
| CH <sub>3</sub> OH                              | good                            | 100      | 31               |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | good                            | 68       | 32               |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | good                            | 71       | 6                |
| THF*  | good                            | 29       | 35               |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                 | poor                            | 100      | 23               |
| CH <sub>3</sub> Cl                              | poor                            | 99       | 19               |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO              | poor                            | 0.14     | 10 <sup>-7</sup> |

\*THF: Tetrahydrofuran

る。

図7.7はメタノールを溶媒とする反応で得られるPPyの導電率および収率の重合温度依存性である。収率は室温以下では90%以上であり重合温度にほとんど影響されないが、30℃以上では低下する。これは温度が高いと反応性

が増大し、PPy生成の選択性が低下するためと考えられ、事実、可溶性の副生成物の増加が認められる。一方、導電率は重合温度が高くなるほど一様に低下する。重合温度に対する導電率の低下は他の重合法でもしばしば観察され、低温ほどピロール環の $\alpha$ - $\beta$ 結合や $\beta$ - $\beta$ 結合などの乱れた構造が少なくなるためであると説明<sup>19)</sup>されている。

ところで、酸化カチオン重合の場合は、重合温度は酸化剤およびモノマー溶液の混合にも影響を与え、生成するPPyの形態も変化すると予想される。すなわち、温度が高いとモノマーおよび酸化剤溶液が十分に混

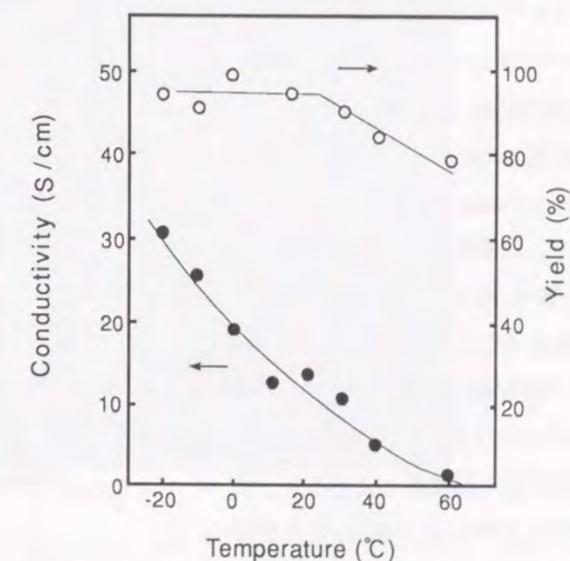


図7.7 Fe(DBS)<sub>2</sub>を酸化剤とするピロールの重合における導電率と収率に及ぼす重合温度の影響  
溶媒: MeOH、Fe-DBS: 20wt.%, 重合: 24hr

合する前に重合が開始し、部分的に未反応部分が残留した不均一なポリマーが生成する可能性がある。図7.7の結果は重合反応自体の温度効果と、このような溶解性の効果が合成されて現れたものと考えられる。そこで、モノマーと酸化剤を低温で混合し、反応が開始する前に均一な溶液を作成して、重合反応自体に対する温度効果を検討した。図7.8は均一溶液における重合温度と導電率の関係である。この方法で重合したPPyの導電率は不均一溶液から重合した試料に比べて増大し、室温でも40S/cmに達する。また、図から明らかなように、室温以下では導電率は反応温度に依存しない。この結果より、図7.7で見られた不均一溶液系での反応温度による導電率の変化は、室温以下では生成するPPyのモルフォロジーの違いに起因していると言える。

反応機構の考察から、ピロールのカップリング反応とドーピングにはモノマー1mol当たり2.2~2.5molの酸化剤、Fe(DBS)<sub>3</sub>が必要(カップリング反応に2mol、ドーピングに0.2~0.5mol)であると考えられる。したがって、化学量論的には最適なモノマー/酸化剤比は1/2.2~1/2.5程度であると予想される。しかしながら、実際の酸化のカチオン重合では図7.9に示したように、生成するPPyの導電率は均一溶液系および不均一溶液系ともにモノマー/酸化剤比が増加するほど大きくなる。特に、モノマー/酸化剤比4以上の均一系溶液では電解重合PPyの導電率を越える大きな値となる。これは酸化剤に対し

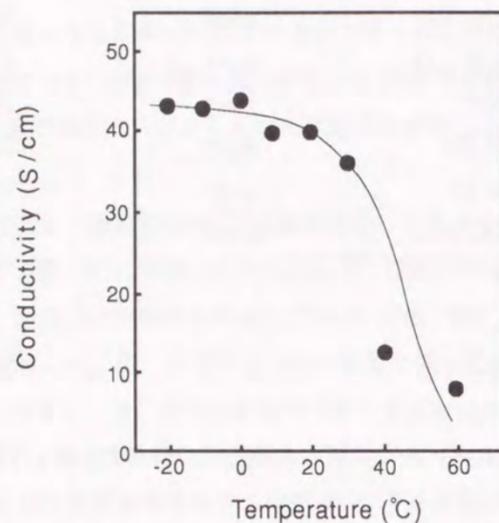


図7.8 -78°Cで混合したモノマーと酸化剤の均一溶液から重合したPPyの導電率と重合温度  
溶媒:MeOH、Fe-DBS:20wt.%

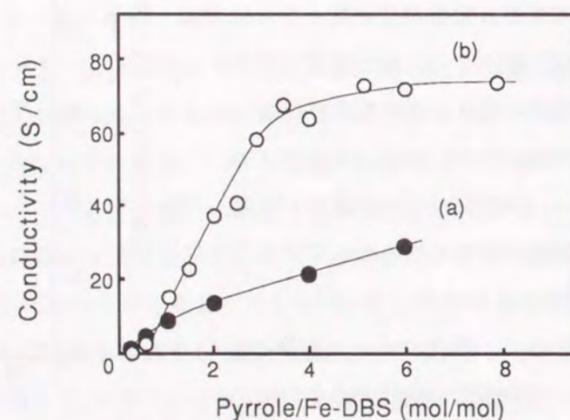
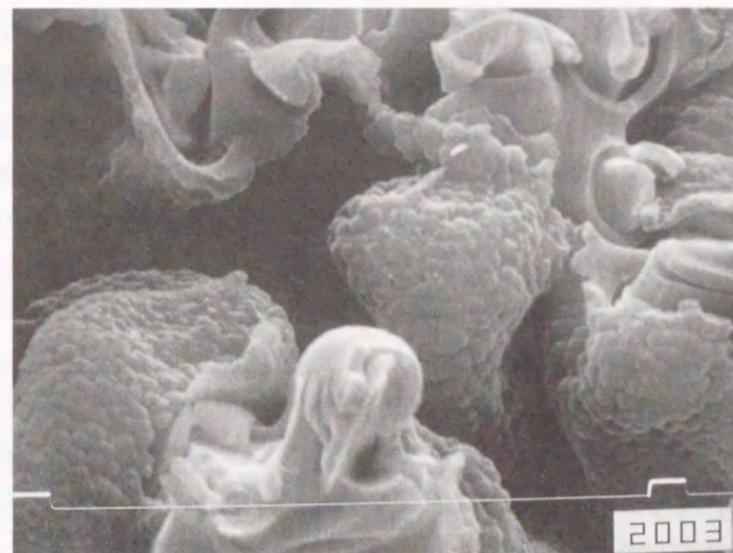
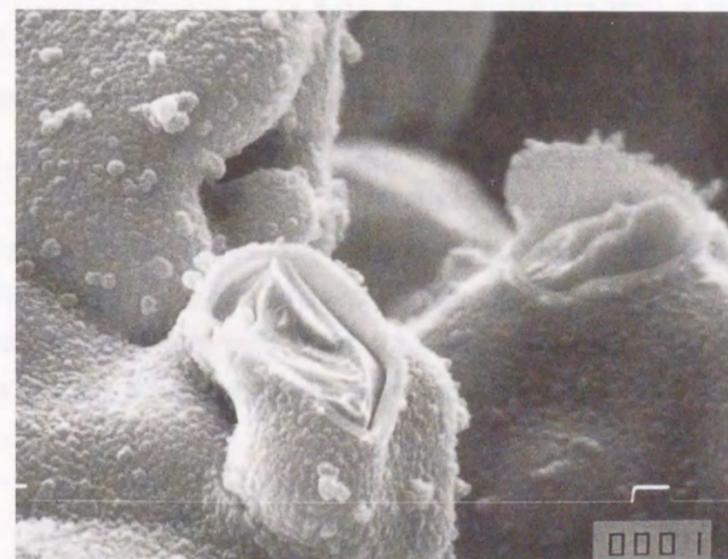


図7.9 酸化のカチオン重合におけるモノマー/酸化剤比と得られるPPyの導電率  
溶媒:MeOH、酸化剤20wt.%、  
(a)不均一溶液、(b)均一溶液。



(a)



(b)

図7.10 コンデンサとなるTa微粉焼結体ペレットに均一系溶液から形成(重合:5回)したPPyの凝集形態(ペレット破断面のSEM写真)  
(a)モノマー/酸化剤=1、(b)モノマー/酸化剤=5

てモノマー濃度が大きいと生成するポリマーの核が増加し、より密に詰まった凝集構造のPPyが生成するためと考えられる。

図7.10に誘電体皮膜を形成したTa微粉焼結体ペレットにモノマーと酸化剤の均一系溶液を含ませ、誘電体表面に形成したPPyの表面構造を示す。モノマー/酸化剤比が小さな反応液系から重合したPPyは比較的大きな粒子が凝集した構造(a)であるのに対して、モノマー/酸化剤比が大きいと粒径が小さく平滑な構造(b)となり、上で述べたモノマー濃度が大きいほどポリマー形成の核が増大し均一な構造となるという考察を支持している。

酸化的カチオン重合では、重合の開始点である核の形成やその成長速度、反応点へのモノマー供給などが生成するPPyの形態に影響を及ぼし、導電率が変化すると考えられる。これらのパラメーターは反応溶液の均一性やモノマー/酸化剤比ばかりでなく酸化剤の濃度によっても変化すると予想される。図7.11はモノマー/酸化剤比を1として均一系溶液から重合したPPyの酸化剤濃度依存性である。酸化剤濃度が高いほど導電率の高いPPyが得られる。

以上の結果より、酸化的カチオン重合法で高導電性のPPyを合成する方法としては均一系溶液からの重合が適していると結論され、メタノール溶液中でモノマー/酸化剤比、および酸化剤濃度を制御すると最大80S/cmの導電率を有するPPyが合成できることが明らかとなった。また、検討の過程で開発された均一系溶液から重合する方法は絶縁性の基板上でも高品質の導電性高分子を合成する方法であり、Ta電解コンデンサの固体電解質形成を初め、様々な応用分野へ適用可能であると考えられる。

### 7.3.4 固体電解コンデンサの作製とその性質

前項の結果に基づいて、モノマーと酸化剤を低温で混合した均一溶液をTaペレットに充填し、昇温して重合させる方法によるTa固体電解コンデンサの作製条件と得られるコンデンサの性質を検討した。

#### (a) 実験方法

[PPyを電解質とするTa固体電解コンデンサの作製]

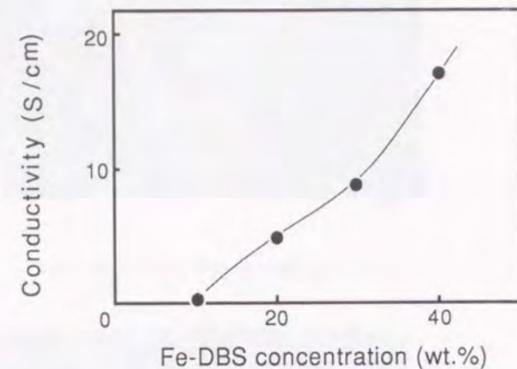


図7.11 均一系溶液から重合したPPyの導電率と酸化剤濃度の関係。  
重合:0℃、2hr、モノマー/酸化剤比=1

PPyを形成するTa微粉焼結体はCV値(コンデンサ容量 $\mu\text{F}$ と化成電圧Vの積)が約1000のチップ型ペレット(重量0.11g、サイズ $3\times 2\times 1.5\text{mm}$ 、比表面積 $0.071\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、0.05wt.%のリン酸水溶液中、60℃で電解酸化処理して膜厚150nmの $\text{Ta}_2\text{O}_5$ からなる表面酸化皮膜を誘電体層として形成した。化成電圧は94.5Vとし、電解は初め定電流制御によりペレット当たり2mAで昇圧し、設定電圧に到達後は電圧制御により8時間保持した。化成処理終了後、ペレットを純水で洗浄(室温、30分)し、60℃で2時間減圧乾燥した。上記操作で得られたペレットの電解液中で測定した容量(wet cap.)は $10\mu\text{F}$ であった。

PPy形成は-70℃に保持して重合反応を抑制したFe-DBSとピロールのメタノール溶液にTaペレットを浸漬し、ペレット細孔中の誘電体表面上に反応溶液を導入した後、室温に取り出して重合を開始する方法で行った。重合時間は30分とし、その後メタノールで洗浄(室温、10分)し、65℃で15分乾燥した。以上の操作で誘電体に密着してPPy層が形成されるが、その膜厚を増すために重合操作を数回繰り返した。PPyを形成したTaペレットは銀ペースト(ドータイトD500)を用いて表面を被覆し、CP線を接着して陰極リードとした。銀ペーストの硬化は80℃、60分とした。陽極リードはペレットのTa線にCP線を抵抗溶接して取り出した。

#### [周波数特性の測定]

コンデンサの周波数特性はヒューレットパッカード(株)社製HP4194Aインピーダンス/ゲインフェーズアナライザーを用い、HP16085Aターミナルアダプタにチップ部品用電極モジュールHP16092Aを取り付けたテストフィクスチャーに試料を装着して測定した。測定に当たり、テストフィクスチャーのゼロオフセット調整は実施しなかった。これは小サイズでESRの小さな試料ではゼロオフセット調整のレベルによっては位相の逆転が起こり、正確な測定ができなくなる可能性があるためである。従って、本節のESRはテストフィクスチャーの抵抗および試料との接触抵抗を含んでいる。測定装置の設定条件はオシレーションレベル0.5V、バイアス0.5Vで、100Hzから40MHzの周波数範囲を対数メモリで228等分した周波数についてレジスタンス(=R、ESR)およびリアクタンス(X)を測定した。インピーダンス(Z)、容量(C)、 $\tan\delta$ は式7.3~7.5の計算式に従って求めた。

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (7.3)$$

$$C = \frac{1}{\omega X} \quad (7.4)$$

$$\tan\delta = X / |R| \quad (7.5)$$

#### [直流伝導度の測定]

コンデンサの直流電導(漏れ電流、LC)特性の測定は作製したコンデンサ素子をアドバンテスト

(株)製R12706テストフィクスチャーに装着し、R8340A超高抵抗計を用い、50Vまでの電圧範囲で行った。測定は低電圧側から放電することなく各電圧水準で120秒づつ電流の減衰曲線を求めて行った。また、試料には電流測定に先立って電圧がかからないようにした。R8340Aの設定条件は積分時間:5PLC、入力Amp. Gain:×100とした。さらに、測定中に電流が100 $\mu$ Aを越えて流れた場合には、測定を中止した。

コンデンサの直流電導の温度による変化は、R12706Aテストフィクスチャーを高温乾燥機に入れ設定温度で15分以上保った後、R8340A超高抵抗計で測定した。この測定では同一試料で20 $^{\circ}$ Cから測定を開始し、2~50Vまでの電流の減衰曲線を測定した後、15分以上放電させ、さらに昇温して次の温度で測定を繰り返した。使用した試料では高温下での測定による容量および高周波ESRのレベルの変動は認められなかった。

(b) 均一系溶液からポリピロールを形成したTa固体電解コンデンサ

図7.12は低温で混合した反応溶液をTaペレットに充填し、昇温してPPyを重合したコンデンサ素子の120Hzで測定した静電容量と重合時間の関係である。素子の作成条件は実験項で述べた通りである。図からわかるように、室温以上の反応では反応時間30分でwet-capに対して90%以上の容量が出現する。これは1回の重合で大部分の誘電体表面がPPyで被覆されていることを意味しており、PPyがコンデンサの固体電解質として使用できることを示している。この方法では低温に保持した反応溶液にペレットを浸漬する速度、および時間は得られるコンデンサの容量や高周波インピーダンスにほとんど

影響しない。これは、ペレット内部への反応溶液の浸透が主に昇温過程に起こるためであると考えられる。また、温度による容量出現までの時間の違いは各温度における反応速度の違いに加えて、溶媒であるメタノールの蒸発によるモノマーと酸化剤の濃縮の違いを反映していると考えられる。

上の実験で得られるコンデンサの10kHzで測定したESRは1~1.5 $\Omega$ と大きい。これは1回の重合で形成されるPPyが薄いた

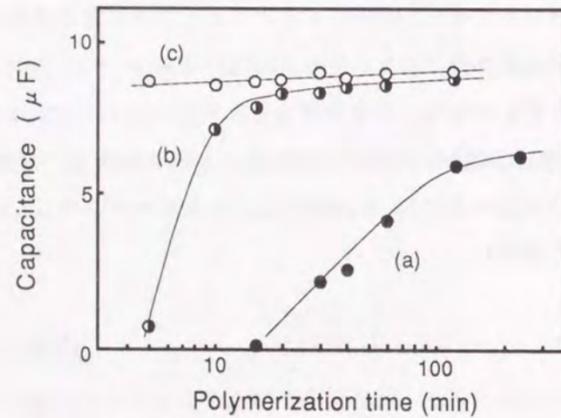


図7.12 -76 $^{\circ}$ Cの均一系溶液をTaペレットに充填し、昇温してPPyを重合したコンデンサの120Hzで測定した容量と反応時間の関係

Fe-DBS:30wt.%, モノマー/酸化剤比=1  
重合温度:(a)10 $^{\circ}$ C、(b)25 $^{\circ}$ C、(c)40 $^{\circ}$ C

めであり、重合操作を繰り返すことによりESRは低下する。このペレットでは重合回数3回以上で10kHzのESRが60~80m $\Omega$ となる。重合を繰り返した素子の誘電体表面上へのPPy形成状況はすでに図7.10に示したが、ペレットの細孔内部においても誘電体面に密着して均一に形成されている。

(c) ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサの周波数特性

図7.13および図7.14には均一系溶液から重合したPPyを固体電解質とするコンデンサ素子の容量と損失正接、およびインピーダンスとESRの周波数依存性をそれぞれ示す。すでに述べたように、均一系溶液から

合成されるPPyは反応液の組成や反応温度によって導電率が変わるが、この方法でPPyを充填した素子は酸化剤濃度30wt.%以上、モノマー/酸化剤比3以上で反応を繰り返すことにより、ほぼ理想的なコンデンサ特性となる。図からも明らかのように、得られるコンデンサは400kHz付近の共振周波数域まで容量が減少せず、インピーダンスも直線的に減少している。また、周波数10kHz以上でESRは100m $\Omega$ 以下と、共振周波数における値と同レベルにま

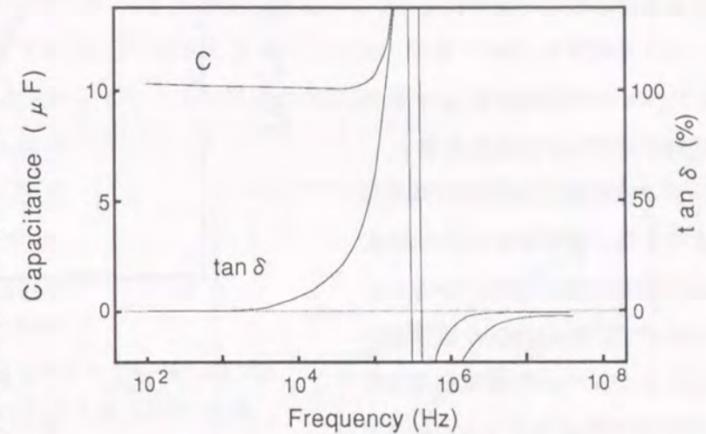


図7.13 均一系溶液から重合したPPyを固体電解質とするTaコンデンサの容量、およびtan  $\delta$ の周波数依存性  
Fe-DBS:35wt.%, モノマー/酸化剤比=5、重合5回

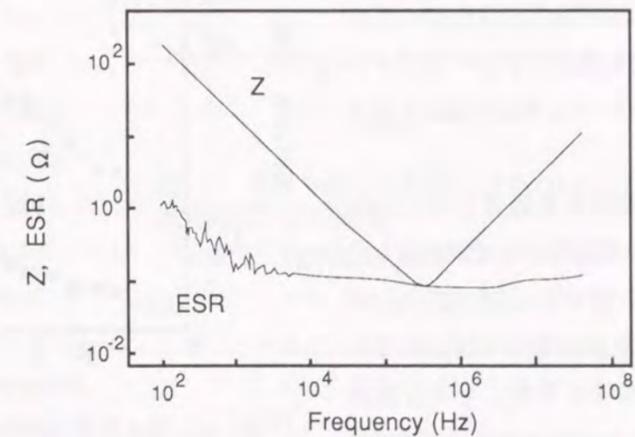


図7.14 均一系溶液から重合したPPyを固体電解質とするTaコンデンサのZ、およびESRの周波数依存性  
Fe-DBS:35wt.%, モノマー/酸化剤比=5、重合5回

で低下し、電解質の抵抗としては極めて小さくなる。同じペレットに従来の固体電解質である  $MnO_2$  を形成したコンデンサでは 10kHz の ESR は  $0.7 \sim 0.9 \Omega$  であり、遮断周波数も 20kHz に現れる。このような良好な周波数特性は固体電解質である PPy の導電率が高いことによると考えられる。

(d) ポリピロールを電解質とする Ta 固体電解コンデンサの直流伝導

コンデンサの最も基本的な条件は言うまでもなく誘電体層の直流伝導、すなわち漏れ電流が極めて小さいことであるが、従来の  $MnO_2$  を電解質とする Ta コンデンサの電解質製造過程では、誘電体層形成後に大きな熱ストレスがかかり、さらに硝酸マンガンの分解ガス(硝酸)も発生するために誘電体層の直流伝導が増大しコンデンサとしての特性が失われることが多かった。これに対して、PPy では形成条件が比較的穏やかであり、熱ストレス等が少ないため、低漏れ電流が期待できる。

図 7.15 に PPy を電解質とする Ta コンデンサの直流電流の減衰曲線を示す。このコンデンサは定格電圧 25V の 2 倍でも低電圧の場合とほとんど同じ電流の変化を示す。今回の試料 ( $C=10 \mu F$ ,  $R=1 \Omega$ ) の場合、充電電流は 1 秒以内に無視し得るほど減少すると予測される。従って、図の電流変化は大部分が誘電体分極の緩和に起

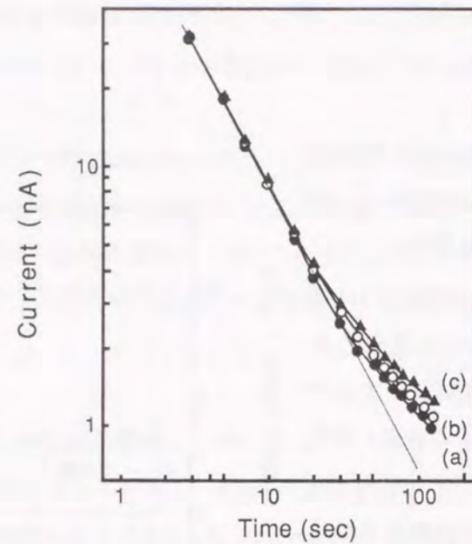


図 7.15 PPy/Ta コンデンサの電流の経時変化  
温度: 20°C、電圧: (a) 35V、(b) 40V、(c) 50V

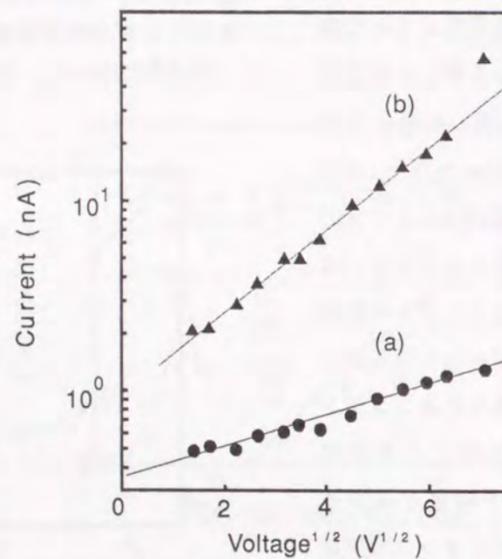


図 7.16 漏れ電流(120秒値)の電圧依存性  
(a) PPy/Ta コンデンサ、  
PPy: 均一系溶液から重合、Fe-DBS: 35wt.%  
モノマー/酸化剤比=5、重合5回  
(b)  $MnO_2$ /Ta コンデンサ

因した誘電吸収電流によると考えられる。図より、この電流は  $t^{-1/2}$  に比例して変化し、その傾きから求めた  $\alpha/\tau$  は 1.0 であった。また、この電流は電圧印加後 30 秒以降、徐々に直線から外れる。これは測定電圧が大きいかほど顕著であり、誘電体皮膜の真の漏れ電流が無視できない程度に誘電吸収電流が低下したためと考えられる。

次に、測定した電流の経時変化から、電圧印加 120 秒後の電流の電圧依存性を検討した。図 7.16 に電流-電圧特性の Schottky プロットを  $MnO_2$  を電解質とする Ta コンデンサの結果と合わせて示す。PPy を電解質とする Ta コンデンサでは、電解質形成およびそれ以降の過程で再化成あるいはエージングは行っていないにもかかわらず、測定したすべての電圧領域で  $MnO_2$  を電解質とする Ta コンデンサより漏れ電流が小さい。また、その電流の対数は  $V^{1/2}$  に比例し、従来のコンデンサと同様に Schottky 放出電流、あるいは Pool-Frenkel 放出電流に基づいた電気伝導特性となる。ただし、直線の傾きは  $MnO_2$  を電解質とするものより小さい。

図 7.17 には温度を変えて測定した電流-電圧特性の Schottky プロットを示す。PPy を電解質とする Ta コンデンサでは Schottky または Pool-Frenkel の関係が 100°C においても成立している。

ところで、Schottky、または Pool-Frenkel モデルの電流密度は以下の式 7.6 のように表される。ここで  $A^*$  は Richardson-Dushman 定数、 $q$  はキャリアの電荷、 $\phi_B$  は障壁の高さ、 $\epsilon_i$  は誘電率、 $k_B$  はボルツマン定数である。式 7.6 より、誘電体の面積を  $S$ 、厚さを  $d$ 、 $\beta$  を  $(e^3/4\pi\epsilon_i)^{1/2}$  とすると、電流は式 7.7 となる。

$$J = A^* T^2 \exp[-q\{\phi_B - (qE/4\pi\epsilon_i)^{1/2}/kT\}] \quad (7.6)$$

$$\ln(i) = \ln(A^* T^2 S) - q\phi_B + (\beta/k_B T)(V/d)^{1/2} \quad (7.7)$$

これらの式より、Schottky または Pool-Frenkel モデルが成立する場合には、Schottky プロットの

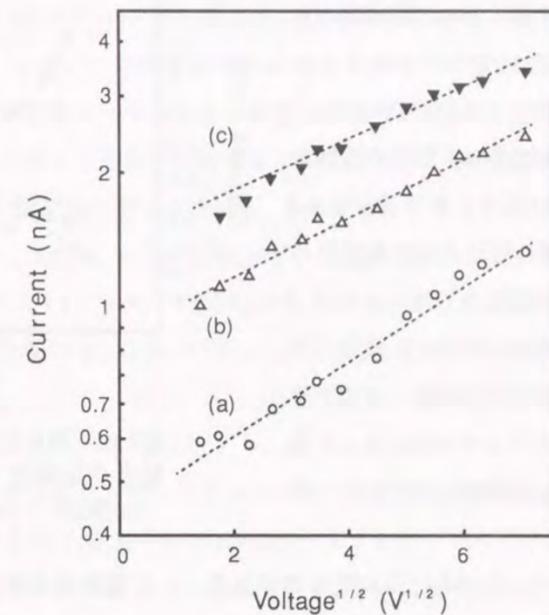


図 7.17 温度を変えて測定した PPy/Ta コンデンサの電流-電圧(120秒)特性  
(a) 20°C、(b) 80°C、(c) 100°C

直線の傾きは  $\beta/k_B T$  で示される。従って、Taコンデンサの誘電体  $Ta_2O_5$  の比誘電率を20として傾きを計算すると300Kでは0.85となり、PPyを電解質とするコンデンサの実測値0.25(図7.16-a)よりも大きい。従来のコンデンサの漏れ電流は電圧印加120秒後の値で評価するが、PPyを電解質とするコンデンサでは図7.15からも明らかなように真の漏れ電流に達していない。そのため、Schottkyプロットの傾きが小さくなったと考えられる。

PPyを電解質とするTaコンデンサの低漏れ電流は先に述べたように電解質であるPPyの形成が  $MnO_2$  に比べて穏和な条件で行われることに関連していると考えられるが、PPy自体の持つ修復機構が作用している可能性もある。一般に、電解コンデンサではその製造過程において機械的衝撃などの操作ミスによって漏れ電流が1mA程度にまで激増する試料が発生する。PPyを電解質とするTaコンデンサの場合にはこのような試料でも大部分が10V以上の電圧印加によって数秒から数分以内に10nA以下にまで減少する。図7.18に漏れ電流の大きな試料の漏れ電流が電圧の上昇とともに低下する過程を示す。電圧印加によって誘電体欠陥部へ電流が集中し、そのジュール熱によって隣接するPPyが絶縁化したものと考えられる。

ところで、工藤ら<sup>13)</sup>はAl箔を母体金属として電解重合法でPPyを形成したコンデンサの漏れ電流に及ぼすドーパントの影響を検討し、p-トルエンスルホン酸やその誘電体がドーパントである場合には漏れ電流が大きいと報告している。しかしながら、TaペレットにPPyを形成した試料ではこのようなドーパント依存性は認められなかった。すなわち、均一系溶液から酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第2鉄、n-ブチルナフタレン第2鉄、硝酸第2鉄、およびドデシル硫酸第2鉄を酸化剤として重合したそれぞれのアニオンをドーパントとするPPyでも、DBSアニオンの場合と同様に良好な低漏れ電流のコンデンサが得られた。従って、PPyを電解質とするTaコンデンサではAlコンデンサとは異なり漏れ電流のドーパント依存性はなく、多種類のドーパントを使用できるといえる。

以上、酸化的カチオン重合法によるPPyを電解質とするTa固体電解コンデンサの製造について述べた。高導電性のPPyを電解質とすることにより、従来の  $MnO_2$  を電解質とするコンデンサに

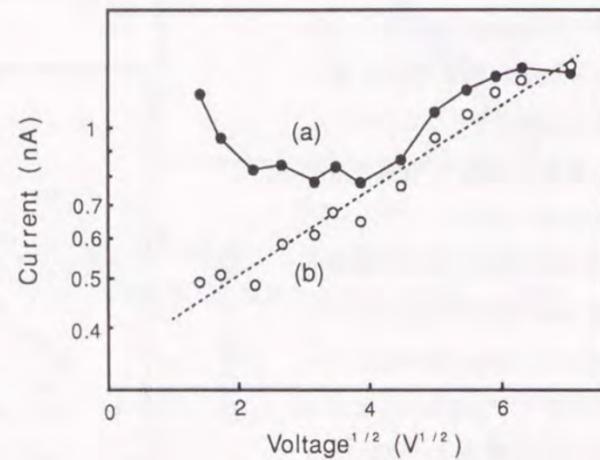


図7.18 漏れ電流の大きなPPy/Taコンデンサの電流-電圧特性(120秒)  
(a)第1回目の測定、(b)2回目の測定

比べて内部抵抗、周波数特性等の改善されたコンデンサが得られた。

### 7.3.5 Ta固体電解コンデンサに形成されるポリピロールの導電率

第3章でも述べたように、導電性高分子の導電率は重合反応が行われる場の影響も受ける。Ta電解コンデンサではモノマーであるピロールが数  $\mu m$  の細孔中で反応するため、通常の実験容器と異なるPPyが生成する可能性がある。そのため、コンデンサに形成されるPPyの導電率を検討した。

#### (a) 実験方法

##### [PPyを電解質とするTa固体電解コンデンサの作製]

前項で述べたと同様に、CV値約1000のチップ型Ta微粉焼結体ペレットをリン酸水溶液中94.5Vで化成処理して用いた。ペレットへのPPy電解質層形成は-70℃に保持して重合反応を抑制した  $Fe(DBS)_3$  とピロールのメタノール溶液にTaペレットを浸漬し、ペレット内部の誘電体表面に反応溶液を導入した後、室温に取り出して重合を開始する方法で行った。反応溶液の組成は  $Fe(DBS)_3$ :35wt.%、ピロール:6.7wt.% (酸化剤に対して3mol)、水:5wt.%とした。また、重合時間は30分とし、重合、洗浄(メタノール、10分)、および乾燥(80℃、10分)を5回繰り返した。

PPyを形成したTaペレットは銀ペースト(ドータイトD500)で全体をコートし、CP線にて陰極リードを引き出した。銀ペーストの硬化条件は100℃、30分とした。また、陽極リードはTaワイヤーへのCP線の抵抗溶接で取り出した。

##### [周波数特性の測定]

コンデンサの周波数特性は前項と同様にヒューレットパッカード(株)社製HP4194Aインピーダンス/ゲインフェーズアナライザを用い、試料をHP16085Aターミナルアダプタにチップ部品用電極モジュールHP16092Aを取り付けたテストフィクスチャーに装着し、ゼロオフセット調整して測定した。

コンデンサの電解質抵抗は30kHzのESRで評価した。実験に使用したペレットから作製したコンデンサでは10kHzから100kHzの周波数領域でESRが平坦であり、電解質抵抗に依存して増減することが明らかとなっている。

#### (b) 結果

第1章1.2.3で述べたようにPPyの電気伝導は3次元の広範囲ホッピングモデルに従う。そのため、PPyを電解質とするコンデンサでも内部抵抗はこのホッピング様式を反映すると予想される。以上の考えから、83Kから300Kまでの温度範囲で周波数特性を測定し、電解質抵抗の温度依存性を検討した。

図7.19および図7.20に室温および液体窒素温度で測定したコンデンサの容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンス、ESRの周波数依存性を示す。液体窒素温度では室温に比べて容量が15%低下し、電解質抵抗は3倍に増加する。低温におけるTaコンデンサの容量低下は $MnO_2$ を電解質とするコンデンサでも観測され、誘電体皮膜の酸素濃度の偏りに起因する<sup>15)</sup>と説明されている。電解質抵抗の増大は温度低下にともなうPPyの導電率低下によると考えられる。

図7.21に電解質抵抗の温度依存性をプロットする。縦軸は室温での抵抗に対する比抵抗の逆数であり、導電率に対応するものである。図から明らかのように直線関係が認められ、このコンデンサの内部抵抗は電解質であるPPyの3次元広範囲ホッピングに基づいて変化することがわかる。一般の広範囲ホッピングを用いた導電性高分子の解析では導電率のプロ

ットから状態密度やホッピング距離、キャリアの局在半径などを第1章1.2.3に示した方法で計算し、分子鎖の凝集状態に関する情報を得ている。ここではPPyのホッピングパラメーターと図7.21の結果から逆にコンデンサの電解質として形成されているPPyの導電率を求める。

まず、図7.21の直線の傾きより式1.6(第1章1.2.3)の $T_0^{-1/4}$ は8.75となり、 $T_0=5.86 \times 10^3 K$ が求まる。次に、広範囲ホッピングの状態密度 $N(E_f)$ を示す式7.8を用いて $N(E_f)=1.5 \times 10^{18}$  states/eVcm<sup>3</sup>、 $\nu_0=1 \times 10^{13}$ として<sup>16)</sup>、 $\sigma_0$ を計算する。

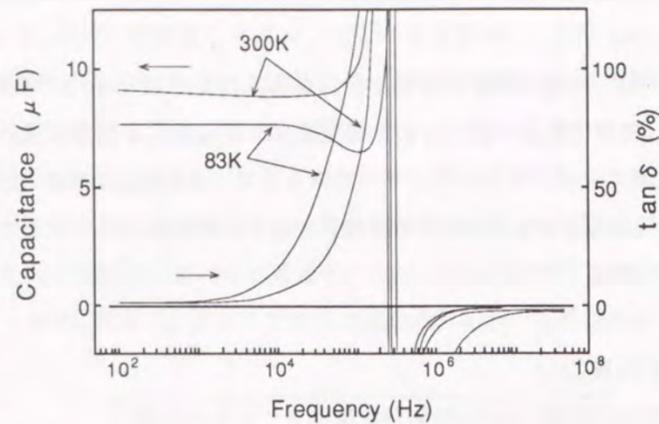


図7.19 PPyを電解質とするTaコンデンサの容量および $\tan \delta$ の周波数依存性

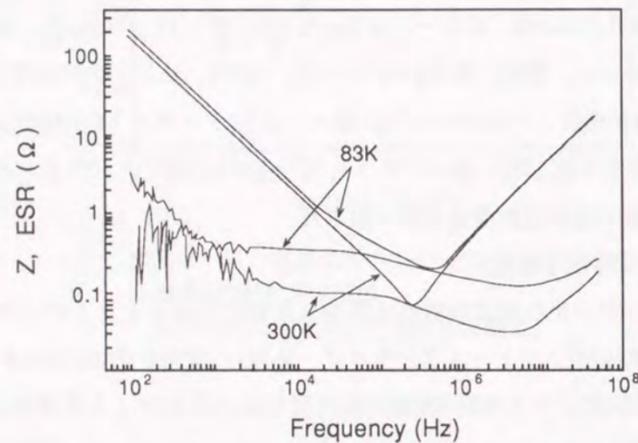


図7.20 PPyを電解質とするTaコンデンサのインピーダンスおよびESRの周波数依存性

$$N(E_f)=(1.966 \times 10^{18} / \nu_0^3) [(\sigma_0 T^{1/2})^3 (T_0)^{-1/2}] \quad (7.8)$$

これらの計算から得られるホッピングパラメーターは $\sigma_0=2.81 \times 10^2 S/cm$ 、 $\alpha^{-1}=3.66 \text{ \AA}$ 、 $R_{300K}=4.41 \text{ \AA}$ となり、300Kにおける導電率は $34.2 S/cm$ と計算される。この導電率は通常の反応容器中、同じ条件で合成したPPy粉末の導電率 $40 \sim 60 S/cm$ とほぼ一致している。

以上の結果より、Taペレット内部の重合反応においてもPPyの導電率に及ぼす特別な場の効果はなく、通常の反応容器中と同様の高導電性PPyが形成されるといえる。

### 7.3.6 ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサの安定性

すでに述べたとおり、PPyは芳香族系導電性高分子の中では特に安定で脱ドーピングし難い材料である。しかしながら、コンデンサやプリント回路基板などの電子部品の構成材として利用する場合には、より多様な条件での安定性を検討する必要がある。ここではPPyを電解質とするTa固体電解コンデンサ素子の耐環境安定性、および耐熱性について述べ、PPy自体の安定性とも関連づけて考察する。

#### (a) 実験方法

##### [コンデンサ素子の作製]

粉末CV値5500/gのディスク型Taペレット(直径3.5mm、厚さ0.5mm)をリン酸水溶液中100Vで化成処理(昇圧3時間、電圧保持6時間)し、洗浄及び乾燥を行った。このペレットを $-78^\circ C$ に保ったピロールと $Fe(DBS)_3$ の混合溶液に浸漬し、取り出して室温で重合を行った。具体的な操作は前項にも述べた通りである。反応液の組成は $Fe(DBS)_3$ 濃度30wt.%、ピロール濃度9.6wt.%(モノマー酸化剤比=5)、水5wt.%で溶媒はメタノールとした。重合操作は5回繰り返して、PPy形成後はペレット全面に銀ペースト(ドータイトD500)を被覆し、リードを接続してコンデンサ素子を完成

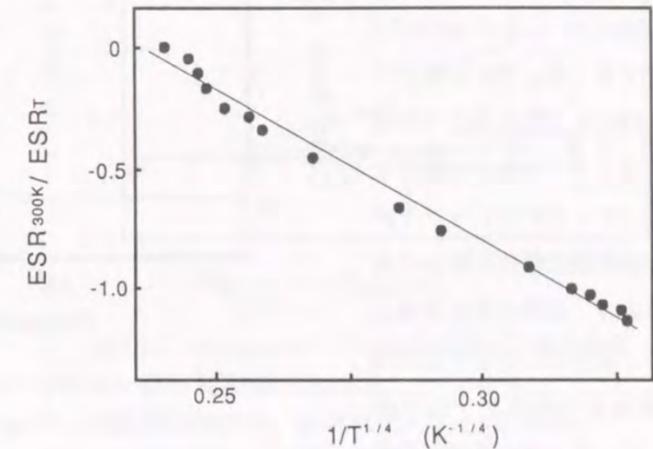


図7.21 PPyを電解質とするTaコンデンサの電解質抵抗の温度依存性

した。

得られたPPy/Taコンデンサの容量出現率はペレットのwet-capに対しほぼ100%(2.0  $\mu$ F)であった。図7.22および図7.23には上記の方法で作製したコンデンサ素子の容量とtan  $\delta$ 、およびインピーダンスとESRの周波数依存性をそれぞれ示す。図から明らかなように、このコンデンサは共振周波数まで容量が一定であり、インピーダンスの直線性も保たれた良好な周波数特性を有している。特に、この試料では使用したペレットがディスク型であり、粉末CV値も小さいためにESRが小さく、28kHzで40m $\Omega$ 以下となる。

(b) 結果

[保存安定性]

PPyの導電率は、温度や湿度、雰囲気などの影響を受けて変化する。当然、PPyを電解質とするTaコンデンサの特性もこれらの影響を受けるものと予想される。そこで、PPyを形成したコンデンサ素子を種々の状態で保存し、その28kHzのESRで評価した電解質抵抗の変化を調べた。この検討は工業生産に際し、PPyを形成した素子の銀ペースト塗布やモールドまでの保存環境を決める上で重要な知見を与えると考えられる。

図7.24は種々の条件で保存したコンデンサ素子の保存安定性である。図から明らかなように、室温では通常の合成実験室内に保存した場合を除いてRiは増加しなかった。空気中におけるRiの増加も酸素の影響というより、むしろ合成実験室内の溶媒などの影響と考えられる。結果のうち、

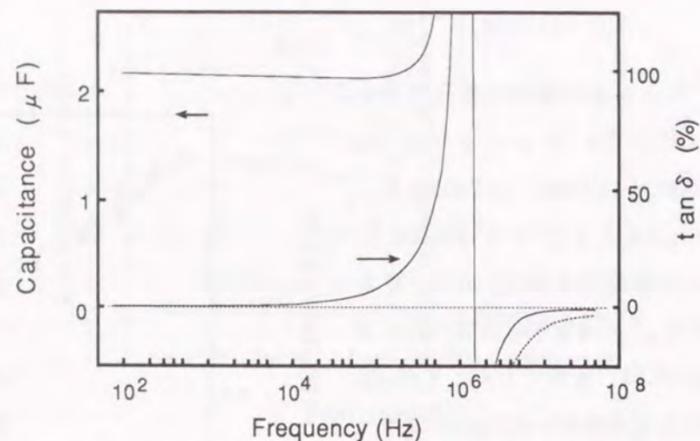


図7.22 ディスク型TaペレットにPPyを形成したコンデンサ素子の容量およびtan  $\delta$ の周波数依存性

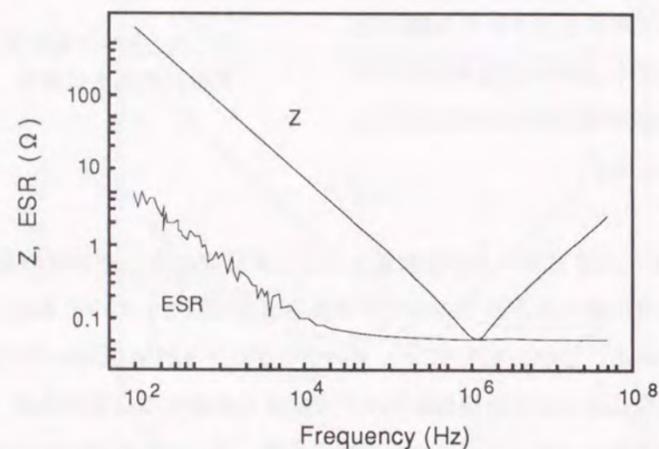


図7.23 ディスク型TaペレットにPPyを形成したコンデンサ素子のインピーダンスおよびESRの周波数依存性

窒素中、およびデシケーター中に保存したものでは600hr後のRiは初期値よりもむしろ僅かに減少した。これらの結果から、空気中の酸素は室温ではコンデンサのESRに影響しないことが明らかとなり、短時間であれば密閉保存などの簡単な方法で安定に保存できるといえる。

[耐熱性]

PPyの導電率は、空気中では温度が高くなるにつれて低下する。従って、PPyを電解質とするコンデンサ素子でも高温での抵抗の増大が問題となる可能性がある。図7.25は融解したハンダ浴中に空気中で一定時間コンデンサを浸漬し、取り出して冷却した後に測定した電解質抵抗の加熱時間依存性である。PPyそれ自体の場合<sup>17)</sup>と同様に、PPyを電解質とするコンデンサでもそれぞれの温度で抵抗の増加が観察される。また、図の直線の時間0に外挿した点はRt/Ri=1に一致せず、加熱による抵抗の増加には誘導期があるものと考えられる。直線の傾きから求めた抵抗増加の見かけ

の速度定数のArrheniusプロットを図7.26に示す。プロットした点は3点ではあるが直線に乗っており、この結果より、抵抗の増加は一次の速度論で表すことができるといえる。従って、PPyを電解質とするコンデンサの空気中での熱劣化は温度と時間で決まる。この変化の見かけの活性化エネルギーは、図の傾きからおよそ2.1eVと計算される。

活性化エネルギー2.1eVを用いて計算した抵抗増加の見かけの速度定数と抵抗が2倍となるま

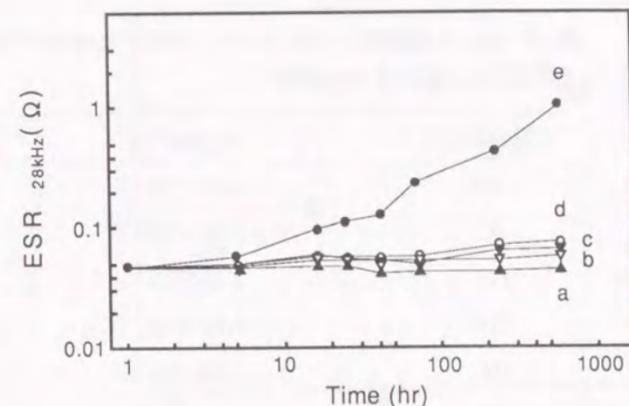


図7.24 PPy/Taコンデンサ素子の種々の保存状態での電解質抵抗の経時変化

(a)乾燥窒素中、(b)乾燥空気中、(c)密閉容器中  
(d)銀ペースト被覆、空気中、(e)空気中

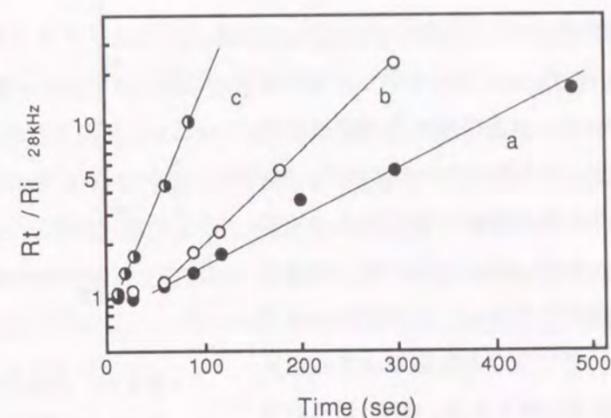


図7.25 熱処理時間とRt/Riの関係 (Rt:t時間後のESR、28kHz、Ri:初期値)

(a)210 $^{\circ}$ C、(b)220 $^{\circ}$ C、(c)230 $^{\circ}$ C

表7.2 PPyを電解質とするコンデンサ素子のそれぞれの温度での熱劣化速度と電解質抵抗2倍化までの時間

| Temp. (°C) | k (sec <sup>-1</sup> )   | t <sub>2R</sub>              |
|------------|--------------------------|------------------------------|
| 60         | 2.43 × 10 <sup>-10</sup> | 3.4 × 10 <sup>5</sup> (hr)   |
| 85         | 9.60 × 10 <sup>-9</sup>  | 8.7 × 10 <sup>3</sup> (hr)   |
| 125        | 1.34 × 10 <sup>-6</sup>  | 2.1 × 10 <sup>2</sup> (hr)   |
| 150        | 1.83 × 10 <sup>-5</sup>  | 4.7 (hr)                     |
| 200        | 1.49 × 10 <sup>-3</sup>  | 2.0 × 10 <sup>2</sup> (sec)  |
| 260        | 9.82 × 10 <sup>-2</sup>  | 3.1 (sec)                    |
| 300        | 9.85 × 10 <sup>-1</sup>  | 3.1 × 10 <sup>-1</sup> (sec) |

での時間を表7.2にまとめる。この結果に従うと、このコンデンサは260°Cでも数秒間であれば耐熱性を有している。もちろん、ここに示した活性化エネルギーおよび熱劣化速度は測定したサンプル固有のものであり、コンデンサ素子の種類や形状によって変わる。また、実験はハンダ浴への素子の直接浸漬で行ったが、樹脂モールドやオープン中での加熱ではさらに良好な結果が得られる。例えば、このコンデンサを金型温度290°C、樹脂温度300°Cで射出成形しても抵抗はまっ

たく変わらない。この理由としては、ハンダ浴に直接接触して加熱される場合比べ素子の加熱が緩やかであることと、図7.25で見られた抵抗増加の誘導期中にモールドが終了していることなどが考えられる。

第6章6.3.1に述べたように、PPyの加熱による導電率の増加は空気中の酸素による酸化劣化であるので、酸素の存在量に応じてその程度が変わる。図7.27に酸素分圧を制御したガラス容器中にコンデンサ素子を封入し、200°Cで48時間熱処理した後の電解質抵抗と酸素存在量の関係を示す。封入した酸素の存在量に応じた一様な抵抗の増加が認められる。この結果は、熱劣化におい

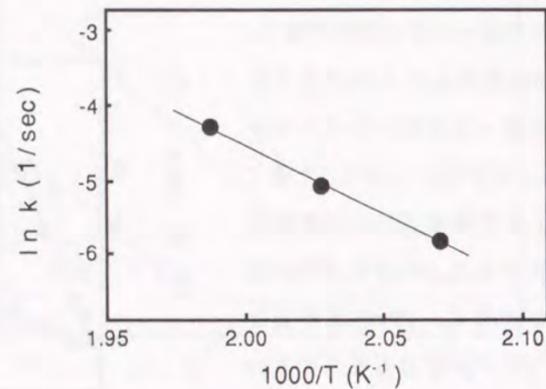


図7.26 ESRで評価した熱劣化速度定数のArrheniusプロット

て酸素は触媒的に働くのではなく、ポリマーと結合して消費されることを示している。このため、PPyを電解質とするコンデンサではモールドなどによって酸素の供給を遮断すれば実用上十分な耐熱性を持っていると結論できる。

### 7.3.6 まとめ

以上述べたように、本項ではピロールの酸化的カチオン重合の反応因子と得られるPPyの導電率を検討し、低温でモノマーと酸化剤を混合した均一系溶液を昇

温して重合する方法で電解重合で得られると同等の高導電性PPyが得られることを明らかにした。さらに、この均一系溶液から合成したPPyを固体電解質とするTaコンデンサの製造条件を検討し、容量出現率がほぼ100%で、電解質抵抗が従来のMnO<sub>2</sub>を固体電解質とするコンデンサより小さく、周波数特性が改善されたコンデンサの開発が可能であることを明らかにした。また、PPyを電解質とするTaコンデンサの内部抵抗の温度依存性を3次元の広範囲ホッピングモデルに基づいて解析し、形成されるPPyの導電率が通常反応容器中で重合したと同様に高導電性であることを示した。さらに、PPyを電解質とするTaコンデンサ素子の保存安定性、熱安定性にも言及し、実用上十分な性質を有することを明らかにした。

## § 7.4 ポリアニリンを電解質とする固体電解コンデンサ

### 7.4.1 背景および目的

前項ではPPyを電解質とするTa固体電解コンデンサについて述べた。PPyと同様に安定な導電性状態を形成<sup>18,19)</sup>するPAnもコンデンサの電解質として利用できると予想される。特に、PAnは空気中での安定性がPPyより優れており<sup>20)</sup>、信頼性の高いコンデンサとなる可能性がある。また、酸化剤によるアニリンの酸化重合反応はピロールの反応に比べて進行が遅いため、室温に近い温度でも酸化剤とモノマーは接触後すぐには反応せず、ある程度混合した後にPAnの重合が起こると予想される。そのため、PPyで行ったような-76°Cでの反応溶液の調整が不要である可能性がある。そこで、PPyに引き続いてPAnを電解質とするTa固体電解コンデンサを検討した。

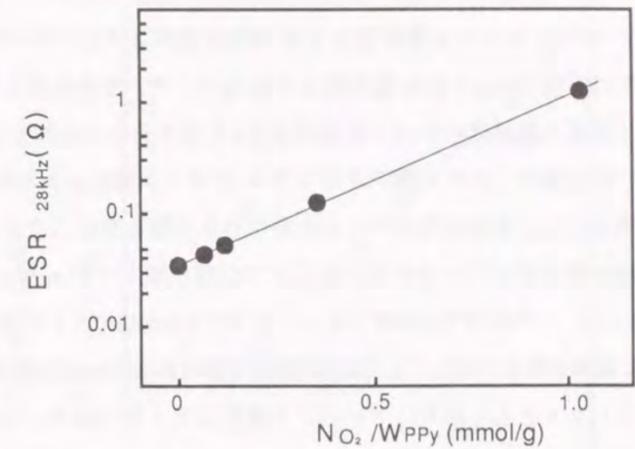


図7.27 PPy/Taコンデンサ素子の熱処理過程での酸素存在量と電解質抵抗(NO<sub>2</sub>:封入した酸素モル数 W<sub>PPy</sub>:コンデンサのPPy重量) 熱処理:200°C、48hr

#### 7.4.2 ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサの作製

以下の方法でPAnを電解質とするTaコンデンサを作成した。電極材料としてはCV値1000のチップ型Ta焼結体ベレットを使用した。このベレットを95Vで陽極酸化して酸化皮膜を形成した後、酸化剤に二クロム酸アンモニウム、プロトン酸にp-トルエンスルホン酸を使用してアニリンを重合した。重合操作はベレットをプロトン酸を含む二クロム酸アンモニウム水溶液と、プロトン酸を含むアニリン水溶液に交互に30分間浸漬して行った。このとき、反応温度は $0 \pm 3^\circ\text{C}$ に保持した。この操作を5回繰り返し、さらに0.1mol/lのp-トルエンスルホン酸水溶液で処理してPAnの電解質層を形成した。以上の操作で得られるPAnは元素分析の結果p-トルエンスルホン酸をドーパントとしており、ドーパント濃度はアニリンのモノマーユニット当たり50mol%であった。

PAnを形成したTaベレットは銀ペースト(ドータイトD500)で全体をコートし、CP線にて陰極リードを引き出した。銀ペーストの硬化条件は $100^\circ\text{C}$ 、30分とした。また、陽極リードはTaワイヤーへのCP線の抵抗溶接で取り出した。

#### 7.4.3 ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサの性質

コンデンサの容量出現率(設計容量に対するPAn形成後の容量の割合)はほぼ100%であった。ベレット破断面のSEM観察では、PPyよりも均一で緻密なPAn層の形成が認められた。このことから、アニリンの反応では $0^\circ\text{C}$ でも酸化剤とモノマーが均一に混合して重合が進み、ピロールの反応のような低温での反応液

の調整は不要であることがわかる。図7.28にPAn/TaコンデンサのESRおよびインピーダンスの周波数依存性を示す。共振周波数におけるインピーダンスは $100\text{m}\Omega$ であり、従来の $\text{MnO}_2$ を電解質とするTaコンデンサの約1/10に改善された。この値はPPyを電解質とするコンデンサと同じレベルである。

一方、電流-電圧特性はPPyや $\text{MnO}_2$ を電解質とするTaコ

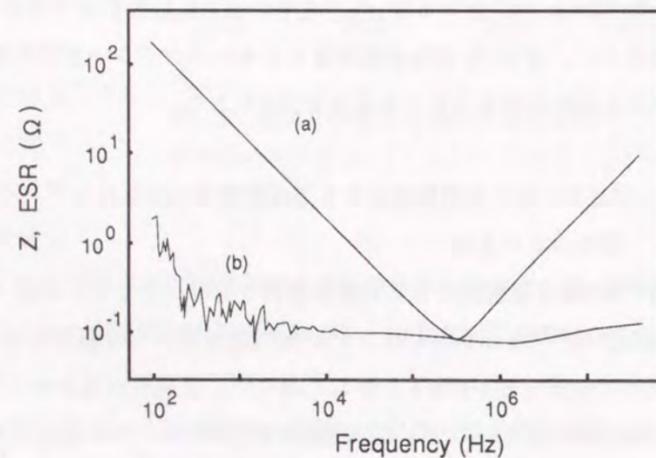


図7.28 PAn/Taコンデンサのインピーダンス(a)、およびESR(b)の周波数依存性

ンデンサと同様、 $\text{Log}(I)$ が $V^{1/2}$ に依存し、SchottkyまたはPool-Frenkel型の電気伝導機構が支配的である。図7.29にPAnを電解質とするTaコンデンサの電流電圧特性をPPyを電解質とするコンデンサと比較して示す。図から明らかなように、漏れ電流はPPyを電解質とするコンデンサに比べて高いが、その絶対値は従来の $\text{MnO}_2$ を電解質とするコンデンサに比較して1/5に低下し、絶縁破壊電圧は80Vに向上した。これはPPyの場合と同様にPAnを電解質とするコンデンサでも漏れ電流の原因となる誘電体皮膜の欠陥が少ないことを示しており、従来のコンデンサに比べて電解質形成時の熱ストレスが小さいことに起因していると考えられる。

以上の結果はPPyと同様にPAnもTa固体電解コンデンサの電解質として利用できることを示しており、より小型大容量に適応した信頼性の高いTaコンデンサに結びつく可能性があると考えている。

#### 7.4.4 まとめ

アニリンの酸化重合によるPAnを電解質とするTa固体電解コンデンサを作成し、得られるコンデンサの性質を検討した。その結果、PAnを電解質とするコンデンサは容量出現率および電解質抵抗はPPyを電解質とするコンデンサと同等で、漏れ電流が従来の $\text{MnO}_2$ を電解質とするコンデンサの1/5に改善されることを明らかにした。

#### §7.5 結言

本章で述べた芳香族系導電性高分子の電子素子への応用に関する検討で得られた結果を要約すると次のようになる。

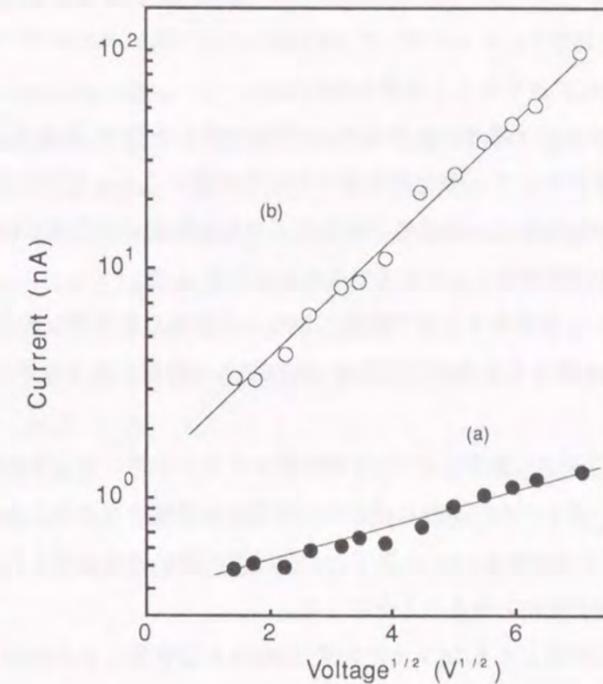


図7.29 コンデンサの室温での電流(120秒値)電圧特性 (a)PPy/Taコンデンサ、(b)PAn/Taコンデンサ

- (1)電解重合で合成したPPPフィルムを陽極活物質、Liを陰極活物質とする二次電池は開放電圧4.1Vで、PPPフィルムに対して300Wh/kgという高いエネルギー密度を示し、さらに出力密度は10kW/kgに達することを明らかにした。
- (2)酸化的カチオン重合におけるPPyの重合条件を検討し、生成するPPyの導電率に及ぼす重合温度の影響がモノマー/酸化剤溶液の均一性の違いによって異なることを明らかにした。さらに、均一系溶液の場合、導電率は室温以下で重合温度に依存せず40S/cm以上となりTa電解コンデンサの固体電解質として利用できることを示した。
- (3)モノマーと酸化剤を低温で混合した均一系溶液を誘電体を形成したTa焼結体に含浸し、昇温してPPyを重合する方法で設計値の90%以上の容量を有するコンデンサが得られることを示した。
- (4)均一系溶液から重合したPPyを電解質とするコンデンサは共振周波数域まで容量は減少せず、インピーダンスも直線的に減少する理想的な特性を有することを明らかにした。また、周波数10kHz以上でESRは100mΩ以下と、共振周波数における値と同レベルにまで低下し、極めて小さな電解質抵抗となることを示した。
- (5)PPyを電解質とするTaコンデンサはMnO<sub>2</sub>を電解質とするTaコンデンサより漏れ電流が小さく、電流の電圧依存性は、従来のコンデンサと同様にSchottky放出電流、あるいはPool-Frenkel放出電流に基づくことを明らかにした。
- (6)PPyを電解質とするTaコンデンサの低漏れ電流の理由の一つとして、誘電体欠陥部への電流集中によるジュール熱によってPPyが絶縁化する自己修復機構を考察した。
- (7)PPyを電解質とするTaコンデンサの内部抵抗の温度依存性を3次元の広範囲ホッピングモデルに基づいて解析し、形成されるPPyの導電率が通常反応容器中で重合したと同様に高導電性であることを示した。
- (8)PPyを電解質とするTaコンデンサの空気中における内部抵抗の熱劣化速度を検討し、その変化がArrhenius型であり、見かけの活性化エネルギーが2.1eVであることを明らかにした。
- (9)PPyを電解質とするTaコンデンサの高温下での抵抗増加はPPy単独の場合と同様に酸化劣化であることを明らかにし、酸素を遮断すれば200℃でも劣化しないことを示した。
- (10)アニリンの酸化重合によるPAnを電解質とするTa固体電解コンデンサを作成し、得られるコンデンサの容量出現率および電解質抵抗はPPyを電解質とするコンデンサと同等であることを明らかにした。

## 参考文献

- 1) P.Kovacic and A.Kyriakis: J.Am.Chem.Soc. 85 (1963) 454.
- 2) L.W.Shacklette, R.L.Elsenbaumer, R.R.Chance, J.M.Sowa, D.M.Ivory, G.G.Miller, and R.H.Baughman: J.Chem.Soc.,Chem.Comm. (1982) 361.
- 3) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: J.Chem.Soc.,Chem.Comm. (1985) 1629.
- 4) R.L.Elsenbaumer, L.W.Shacklette, J.M.Sowa, R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller, and R.H.Baughman: Polym.Prepr.Am.Chem.Soc.Div.Chem. 23 (1982) 132.
- 5) K.Kaneto, M.Maxfield, D.P.Naians, A.G.MacDiarmid, and A.J.Heeger: J. Chem.Soc. Faraday Trans.1 78 (1982) 3417.
- 6) S.Niwa: Synth.Met. 18 (1987) 665.
- 7) Y.Kudoh, S.Tsuchiya, T.Kojima, and S.Yoshimura: Synth.Met. 41 (1993) 1133.
- 8) L.H.M.Krings, E.E.Havinga, J.J.T.M.Donkers, and F.T.A.Vork: Synth.Met. 54 (1993) 453.
- 9) 西谷邦夫:電気学会雑誌、89 (1969) 1333.
- 10) 伊佐功:日経ニューマテリアル、1989年1月30日号、(1989) 48.
- 11) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) L423.
- 12) M.Satoh, K.Kameto, and K.Yoshino: Synth.Met. 14 (1986) 271.
- 13) Y.Kudoh, S.Tsuchiya, T.Kojima, M.Fuluyama, and S.Yoshimura: Inst.Elec.Info. Commun.Eng.Rept. J73-C-II (1990) 172.
- 14) 工藤康夫、吉村進:工業材料、40、(1992) 28.
- 15) D.M.Smyth, G.A.Shirn, and T.B.Tripp: J.Electrochem.Soc., 110 (1963) 1264.
- 16) J.C.Scott, P.Pfluger, T.C.Clarke, and G.B.Street: Polym.Prepr. (Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.) 23 (1982), 119.
- 17) L.A.Samuels and M.A.Druy: Macromolecules, 19, pp.824(1986)
- 18) D.S.Boudreaux, R.R.Chance, J.F.Wolf, L.W.Shacklette, J.L.Bredas, B.Themans, J.M.Andre, and R.Silbey: J.Chem.Phys. 85 (1986) 4584.
- 19) R.R.Chance and D.S.Boudreaux: Synth.Met. 18 (1986) 329.
- 20) V.G.Kulkarnio and M.R.Mathew: Synth.Met. 41 (1991) 1009

## 第8章 結論

本論文では第2章から第5章にわたり、芳香族系導電性高分子の合成とその電気的・力学的性質を検討した。特に、芳香族系導電性高分子の主要な重合方法の一つである電解重合法についてはCuCl<sub>2</sub>を用いた新しい手法を提案するとともに、その反応メカニズムを詳細に検討し、多くの知見を得た。また、第6章では導電性高分子を電子デバイスに応用する上で重要な安定性と熱劣化機構を検討した。さらに、第7章ではこれらの成果を基に、導電性高分子の電子デバイスへの応用としてポリパラフェニレンを電極活物質とする二次電池、およびポリピロール、ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサについて、製造方法ならびに性能を具体的に示した。これらの電子デバイスのうち、ポリピロールを電解質とするTa固体電解コンデンサは本論文に示した成果を基に日本電気(株)にて研究が進められ、製品化されつつある。また、ポリアニリンを電解質とするTa固体電解コンデンサについても検討が進んでいる。以上の研究成果を要約して総括すると以下のようなことになる。

- (1) 水溶液系でのピロールの電解重合条件と生成するポリピロールの性質の関係を検討し、フィルムの導電率が主に電解質濃度と重合電位に依存することを明らかにした。また、重合条件を最適化するとポリピロールの導電率は室温で500S/cmに達することを示した。さらに、ポリピロールは一般の熱可塑性高分子に比べて高い破断強度を有しており、180℃でもその値は室温の80%程度を維持する、耐熱性に優れた材料であることを明らかにした。
- (2) 電解重合で合成したポリピロールは延伸倍率55%までの延伸が可能であり、55%延伸フィルムでは延伸方向の導電率が230S/cmに達することを見い出した。また、延伸過程における抵抗変化を検討し、フィルムの抵抗は延伸速度に依存して、延伸速度が大きい場合には延伸倍率の2乗に比例し、延伸速度が小さい場合、および延伸後応力緩和したフィルムの抵抗は延伸倍率に依存しないことを見いだした。この結果から、低速で延伸したポリピロールの導電率は延伸倍率の2乗に比例することを示した。さらに、延伸したポリピロールフィルムは延伸方向と垂直方向では、導電率は異方性を示すが、電気伝導度の活性化エネルギーは変わらないことを明らかにした。
- (3) チオフェンの電解重合条件と生成するフィルムの電気的・力学的性質の検討から、ポリチオフェンの延伸を発見し、延伸可能なフィルムの合成条件を明らかにした。
- (4) ポリチオフェンの延伸では弾性変形とそれに続く塑性変形が起こり、延伸倍率1.2以上で結晶化が起こることを明らかにした。また、X線回折図形の解析より、この結晶は格子定数が

a=10.8 Å、b=4.74 Å、c=7.56 Åの斜方晶系であることを示した。また、結晶系から計算した密度は未延伸フィルムの密度よりも小さく、フィルムの延伸過程で観測された密度低下は結晶化によるものであることを明らかにした。

- (5) 延伸したポリチオフェンフィルムを昇温しながら気相でヨウ素ドーピングすると、120℃でドーパント濃度がモノマーユニット当たり55mol%、導電率が720S/cmに達することを示した。また、このフィルムの導電率は120℃から30℃の温度範囲で負の活性化エネルギーを持つ金属的なものであることを示した。この試料の導電率は30℃で1000S/cmに達することを明らかにした。
- (6) 塩化銅(II)を用いる電解重合法を開発し、ベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンをモノマーとしてポリパラフェニレン、ポリ(2,6-ナフチレン)、およびポリアントラセンのフィルムを合成した。さらに、これらのフィルムの導電率がポリパラフェニレンが100S/cm、ポリ(2,6-ナフチレン)が10<sup>3</sup>S/cm、ポリアントラセンが10<sup>3</sup>S/cmであることを明らかにした。
- (7) ポリパラフェニレンの電子構造とアニオンドーピングの関係を検討し、ポリパラフェニレンのバンドギャップエネルギーが3.0eVであり、ドーピングによって初期にはバンド端から1.0eVの位置に2つのポーラロン準位が生成し、その進行にともなってバンド端から0.8eVの位置に移行することを明らかにした。さらに、このバンド内準位の高エネルギー側へのシフトを、ポリパラフェニレンのドーピング状態の不安定性と関連させて考察した。
- (8) ポリパラフェニレンの電気化学的還元過程における吸収スペクトル、サイクリックボルタモグラムの検討し、可逆的なカチオンドーピングを確認した。また、還元過程での吸収スペクトル変化から、カチオンドーピングにともなうポーラロン準位のシフト方向がアニオンドーピングで観察されたものと同様に高エネルギー側であることも明らかにした。
- (9) 含窒素芳香族化合物の電解反応を検討し、ポリピリダジンフィルムを合成した。また、このフィルムの導電率はドーピング状態で10S/cm、脱ドーピング状態で10<sup>3</sup>S/cmであり、バンドギャップエネルギーは1.8eVであることを明らかにした。
- (10) 電解重合に及ぼす溶媒の極性パラメーターの影響を検討し、電流密度は溶媒のRPM値に依存し、フィルム形成の電流効率はドナー数に依存することを見いだした。さらに、これらの結果よりモノマーの反応性に応じたドナー数による溶媒の選択の指針を提案した。
- (11) 電解重合で得られるフィルムの導電率(共役系の長さ)は電解質アニオンおよび溶媒の塩基性(pKa、ドナー数)が大きいほど高いことを明らかにした。
- (12) 電解重合の反応因子を検討した結果を総合して、反応はモノマーからの電子の引き抜きによって開始し、生じたラジカルカチオンが親電子置換カップリングし、さらに溶媒、またはアニオンによって脱プロトン化されて進行するという反応メカニズムを提案した。
- (13) ポリオクタチオフェンの分子量制御方法として分別沈澱法を開発し、分子量の増大にと

もなう導電率の上昇を明らかにした。さらに、広範囲ホッピングモデルに基づく解析より、分子量が高くなるにつれてポーラロンまたはバイポーラロンの波動関数の局在半径が大きくなることを明らかにした。また、ポリオクチルチオフェンは分子量の増大にともなって破断伸びが増大し、最大500%となることを示し、延伸フィルムの導電率が異方性を示すことを明らかにした。この異方性は分子配向によるホッピング距離の偏りに起因することを明らかにした。

- (14) 分子量の異なるポリオクチルチオフェンの延伸倍率と導電率の関係を検討し、導電率は高分子量では延伸倍率の2乗に比例して増加するが、分子量が低くなるにつれて延伸倍率の1乗に比例することを見いだした。この現象を解析するために一次元の導電要素の伸びと滑りのモデルを提案した。
- (15) オクチルチオフェンとメチルチオフェン混合溶液の酸化カチオン化剤を用いた反応による共重合体の生成を確認し、その共重合比はモノマーの仕込比に一致することを見出した。また、共重合体のバンドギャップエネルギーは共重合比に依存せず、2.2eVであることを明らかにした。
- (16) アルキル鎖長の異なるアルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするPAnを合成し、ドーパントの分子サイズと電気的性質を擬1次元広範囲ホッピングモデルに基づいて検討した。その結果、分子鎖に垂直方向の波動関数の局在半径がドーパントのサイズと密接に関連することを明らかにし、ドーパントの分子量でホッピングパラメーターが制御できる可能性を示した。
- (17) PAnの熱処理における初期の導電率増大と引き続いて起こる減少を、導電率の温度依存性から擬1次元広範囲ホッピングに基づいて検討し、初期の導電率上昇はPAn分子鎖の規則性の向上にともなう分子鎖と垂直方向のホッピングパラメーターの増加に起因し、引き続いて起こる減少は熱処理の進行にともなう分子鎖の間隔の増大によるものであることを示した。
- (18) ポリピロールの熱安定性はドーパントの分子量が大きくなるほど向上し、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオンをドーパントとするものでは非酸素下では250°Cまで導電率が低下しないことを明らかにした。また、空気中での熱処理による導電率の低下を、脱ドーピングをきっかけとする酸素付加、およびピロール環の開環による共役系切断で説明した。
- (19) 電解重合で合成し、脱ドーピングしたポリチオフェンフィルムは150°C以上まで安定であることを明らかにした。さらに、それ以上の温度では試料中に残留したドーパントの脱離にともなうポリチオフェン主鎖からプロトンが引き抜かれ、発生したラジカルが他のポリマー鎖を攻撃したり、別のラジカルと再結合して分解が進む劣化機構を提案した。
- (20) 電解重合法で合成したポリパラフェニレンフィルムを陽極活物質、Liを陰極活物質とする二次電池は開放電圧4.1V、陽極活物質当たりのエネルギー密度300Wh/kg、出力密度10kW/kgの優れた性能を有することを明らかにした。
- (21) 酸化的カチオン重合におけるポリピロールの重合において、導電率に及ぼす重合温度の影

響がモノマー/酸化剤溶液の均一性の違いによって異なることを明らかにした。さらに、均一系溶液の場合、導電率は室温以下で重合温度に依存せず40S/cm以上となってTa電解コンデンサの固体電解質に利用できることを示した。

- (22) モノマーと酸化剤を低温で混合した均一系溶液を誘電体を形成したTa焼結体ペレットに含浸し、昇温してポリピロールを重合するTa電解コンデンサの製造方法を開発した。さらに、得られるコンデンサは設計値の90%以上の容量を有し、共振周波数域まで容量低下のない理想的な特性を有することを明らかにした。また、等価直列抵抗は周波数10kHz以上で共振周波数における値と同程度まで低下し、インピーダンスも共振周波数域まで直線的に低下することを示した。
- (23) ポリピロールを電解質とするTaコンデンサはMnO<sub>2</sub>を電解質とするTaコンデンサよりも漏れ電流が小さく、電流の電圧依存性は、Schottky放出電流、あるいはPool-Frenkel放出電流に基づくことを明らかにした。また、このコンデンサの低漏れ電流の理由の一つとして、誘電体欠陥部への電流集中によるジュール熱によって隣接するポリピロールが絶縁化する自己修復機構を考察した。
- (24) ポリピロールを電解質とするTaコンデンサの内部抵抗の温度依存性を3次元の広範囲ホッピングモデルに基づいて解析し、形成されるポリピロールの導電率が通常の反応容器中で重合したと同様に高導電性であることを示した。
- (25) ポリピロールを電解質とするTaコンデンサの空気中における内部抵抗の熱劣化速度を検討し、その変化がArrhenius型であり、見かけの活性化エネルギーが2.1eVであることを明らかにした。また、このコンデンサの高温下における抵抗増加はポリピロール単独の場合と同様に酸化劣化であることを明らかにした。
- (26) アニリンの酸化重合によるPAnを電解質とするTa固体電解コンデンサを作成し、得られるコンデンサの容量出現率および電解質抵抗はポリピロールを電解質とするコンデンサと同等であることを明らかにした。

以上のように本論文で述べた研究成果は芳香族系導電性高分子の合成技術、凝集構造制御技術などにおける新しい技術を開発し、独自の導電性高分子材料を創造しようとした結果と、その過程で得られた新しい材料の性質や技術の特徴を調べ解析した結果をまとめたものである。また、導電性高分子の電子デバイスへの応用例もまとめている。これらの研究は導電性高分子が新しいエレクトロニクス材料として注目されはじめた初期の段階から現在までの長い期間にわたって行われたものであり、この分野の他の研究者に影響を与えた新しい技術、知見も多いと考えている。本論文を脱稿するにあたり、導電性高分子の特徴を生かした電子デバイスの開発がより一層活発になるとともに、本研究分野がさらに発展することを願っている。

## 研究業績

### (I)学会誌発表論文

- 1) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical preparation of poly(pyridazine)"  
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1984)1627.
- 2) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Property of conducting polypyridazine film prepared by electrochemical method"  
Japanese Journal of Applied Physics, 23(1984)L875-L876.
- 3) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Highly conducting polypyrrole prepared by electrochemical oxidation method in aqueous solution"  
Japanese Journal of Applied Physics, 24(1985)L423-L424.
- 4) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical preparation of high quality poly(p-phenylene) film"  
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1985)1629-1630.
- 5) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Highly conducting poly(p-phenylene) film"  
Journal of Electroanalytical Chemistry, 195(1985)203-206.
- 6) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Properties of highly conducting poly(p-phenylene) film prepared by an electrochemical method"  
Polymer Communication, 26(1985)356-358.
- 7) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Characteristics of rechargeable battery using conducting poly(p-phenylene) film"  
Japanese Journal of Applied Physics, 25(1986)L73-L74.
- 8) M.Tabata, M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical n-type doping of poly(p-phenylene) film"  
Journal of Physics C: Solid State Physics, 19(1986)L101-105.
- 9) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of electrochemical polymerization in an aqueous medium"  
Synthetic Metals, 14(1986)289-296.
- 10) M.Tabata, M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrical and optical properties of poly(p-phenylene) film and their doping effect"  
Journal of the Physical Society of Japan, 55(1986)1305-1310.
- 11) M.Satoh, F.Uesugi, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical polymerization of naphthalene"  
Journal of Chemical Society, Chemical Communications, (1986)550-551.
- 12) M.Satoh, F.Uesugi, M.Tabata, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical polymerization of anthracene"  
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1986)979-980.
- 13) M.Satoh, M.Tabata, F.Uesugi, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical preparation of poly(p-phenylene) and poly(naphthylene)"  
Synthetic Metals, 17(1987)595-600.
- 14) K.Yoshino, H.Ueno, F.Uesugi, and M.Satoh  
"Enhancement of electrical conductivity of poly(p-phenylene) and poly(naphthylene) films by heat treatment"  
Journal of Applied Physics, 61(1987)1493-1496.
- 15) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Temperature dependence of mechanical properties of electrochemically prepared polypyrrole films"  
Synthetic Metals, 20(1987)79-83.
- 16) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Anisotropy in electrical and thermal properties of drawn polythiophene film"  
Polymer Communication, 28(1987)144-146.
- 17) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Crystal structure of drawn polythiophene film"  
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 159(1988)289-295.

- 18) M.Satoh, K.Imanishi, Y.Yasuda, R.Tsushima, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Electrical conductivity of elongated polypyrrole films"  
Journal of Physics D: Applied Physics, 21(1988)1782-1786.
- 19) K.Imanishi, M.Satoh, Y.Yasuda, R.Tsushima, H.Yamasaki, and S.Aoki  
"Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds"  
Journal of Electroanalytical Chemistry, 242(1988)203-208.
- 20) M.Satoh, K.Imanishi, Y.Yasuda, R.Tsushima, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Electrical conductivity of drawn polythiophene films"  
Synthetic Metals, 30(1989)33-38.
- 21) K.Imanishi, M.Satoh, Y.Yasuda, R.Tsushima, H.Yamasaki, and S.Aoki  
"The effects of electrolyte on electrical conductivity of electrochemically prepared polypyrrole and polythiophene films"  
Journal of Electroanalytical Chemistry, 260(1989)469-473.
- 22) M.Satoh, K.Imanishi, and K.Yoshino  
"Characterization of electrochemical anodic polymerization of aromatic compounds in aprotic solvents"  
Journal of Electroanalytical Chemistry, 317(1991)139-151.
- 23) H.Ishikawa, X.Xu, A.Kobayashi, M.Satoh, M.Suzuki, and E.Hasegawa  
"Effect of molecular mass of poly(3-alkylthiophene) on electrical properties"  
Journal of Physics D: Applied Physics, 25(1992)897-900.
- 24) A.Kobayashi, X.Xu, H.Ishikawa, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Electrical conduction in polyaniline compressed pellets doped with alkylbenzenesulfonic acids"  
Journal of Applied Physics, 72(1992)5702-5705.
- 25) X.Xu, H.Ishikawa, A.Kobayashi, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Effect of composition of 3-octylthiophene and 3-methylthiophene copolymers on their electrical properties"  
Synthetic Metals, 55-57(1993)4973-4978.
- 26) A.Kobayashi, H.Ishikawa, K.Amano, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Electrical conductivity of annealed polyaniline"  
Journal of Applied Physics, 74(1993)296-299.

- 27) K.Amano, H.Ishikawa, A.Kobayashi, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Thermal stability of chemically synthesized polyaniline"  
Synthetic Metals, 62(1994)229-232.
- 28) H.Ishikawa, K.Amano, A.Kobayashi, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Elongation of high-molecular mass polyoctylthiophene and its electrical properties"  
Synthetic Metals, 64(1994)49-52.
- 29) M.Satoh, H.Ishikawa, K.Amano, E.Hasegawa, and K.Yoshino  
"Highly conducting polypyrrole prepared from homogeneous mixture of pyrrole/oxidizing-agent and its applications for solid tantalum capacitors"  
Synthetic Metals, 65(1994)39-44.
- 30) M.Satoh, H.Ishikawa, K.Amano, E.Hasegawa, and K.Yoshino  
"Characteristics of tantalum capacitor fabricated with a conducting polypyrrole as a counter electrode"  
Synthetic Metals, in press.

(II)その他の論文

- 1) M.Satoh, Y.Ando, K.Nishida, and E.Fukada  
"Electromechanical properties of dyed poly(vinylidene fluoride) and its fine structure"  
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 23(1980)445-448.
- 2) M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Conducting polymers prepared by electrochemical method and their properties"  
Technology Reports of the Osaka University, 34(1984)279-283.
- 3) K.Yoshino, M.Tabata, M.Satoh, K.Kaneto, and T.Ohsawa  
"Mechanical and electrical properties of electrochemically prepared conducting polymers"  
Technology Reports of the Osaka University, 35(1985)231-236.
- 4) M.Satoh, M.Tabata, T.Takiguchi, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical preparation of conducting poly(p-phenylene) film and its properties"  
Technology Reports of the Osaka University, 36(1986)133-137.

- 5) 佐藤正春、長谷川悦雄  
「電解重合の反応メカニズム」  
高分子、41(1992)602-605.

(III)研究会発表

- 1) 佐藤正春、山崎晴正、青木修三、吉野勝美  
「延伸ポリチオフェンの構造と電気的機械的性質」  
電子情報通信学会、有機エレクトロニクス研究会、OME87-35(1987.12).

(IV)国際学会発表

- 1) M.Satoh, M.Tabata, F.Uesugi, K.Kaneto, and K.Yoshino  
"Electrochemical preparation of poly(p-phenylene) and poly(naphthylene)"  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals(ICSM'86)  
Kyoto, Japan (June 1986).
- 2) K.Yoshino, S.Takeda, H.Agawa, H.Ueno, S.Hayashi, M.Satoh, and K.Kaneto  
"Electrochemical preparation of conducting polymer films and their applications  
as electronics and opto-electronic devices"  
2nd SPSJ International Polymer Conference, Tokyo, Japan (August 1986).
- 3) M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino  
"Properties and structure of drawn polythiophene film"  
IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules(MACRO88), Kyoto, Japan  
(August 1988).
- 4) K.Imanishi, M.Satoh, Y.Yasuda, R.Tsushima, and S.Aoki  
"Film formation of conducting polymers by electrochemical polymerization"  
IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules(MACRO88), Kyoto, Japan  
(August 1988).
- 5) X.Xu, H.Ishikawa, A.Kobayashi, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Effect of copolymerization of 3-octylthiophene and 3-methylthiophene on  
electrical properties"  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals(ICSM'92)  
Goteborg, Sweden (August 1992).

- 6) K.Amano, A.Kobayashi, H.Ishikawa, M.Satoh, and E.Hasegawa  
"Chemically synthesized polyaniline application for solid electrolyte of  
tantalum capacitor"  
Polymers for Microelectronics(PME'93), Kawasaki, Japan (November 1993).

(V)学会一般講演

- 1) 佐藤正春、田端宗弘、林重徳、金藤敬一、吉野勝美  
「ポリパラフェニレンの電気的・光学的性質」  
1985年、日本物理学会秋の分科会
- 2) 上杉文人、田端宗弘、佐藤正春、金藤敬一、吉野勝美  
「ポリパラフェニレンフィルムの電気的・光学的性質」  
1986年、電気学会全国大会
- 3) 上杉文人、田端宗弘、佐藤正春、金藤敬一、吉野勝美  
「ポリパラフェニレンフィルムの電気的・光学的性質と電子構造」  
1986年、日本物理学会年大会
- 4) 石川仁志、徐新非、小林淳、佐藤正春、長谷川悦雄  
「高分子量ポリアルキルチオフェンの延伸と電気的性質」  
1992年、応用物理学関係連合講演会
- 5) 小林淳、徐新非、石川仁志、佐藤正春、長谷川悦雄  
「アルキルベンゼンスルホン酸をドーパントとするポリアニリンの導電性」  
1992年、応用物理学関係連合講演会
- 6) 小林淳、石川仁志、徐新非、佐藤正春、長谷川悦雄  
「ポリアニリンの熱処理効果」  
1992年、応用物理学会学術講演会
- 7) 天野公輔、小林淳、石川仁志、佐藤正春、長谷川悦雄  
「芳香族スルホン酸をドーパントとするポリアニリンの合成とその性質」  
1993年、高分子年次大会
- 8) 天野公輔、小林淳、石川仁志、佐藤正春、長谷川悦雄  
「酸化重合ポリアニリンの固体電解コンデンサへの応用」  
1993年、高分子年次大会
- 9) 佐藤正春、石川仁志、天野公輔、長谷川悦雄  
「ポリピロールを電解質とするTaコンデンサの直流伝導特性」  
1993年、応用物理学会学術講演会

## 謝 辞

本研究は大阪大学工学部電子工学科、吉野勝美教授のご指導によるものである。1983年より2年6ヶ月間の大阪大学工学部在籍中はもとより、その後も今日に至るまで終始一貫して懇篤なる御指導と御教示を賜った吉野勝美教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究を学位論文にまとめるにあたり、御指導、御高配を賜った大阪大学工学部電子工学科濱口智尋教授、尾浦憲治郎教授、並びに御指導、御助言を戴いた大阪大学工学部電子工学科西原浩教授、児玉慎三教授に深厚なる謝意を表します。

本研究の過程で多くの方々に出会い、多くを学ぶことができました。ここに助言、叱咤激励を戴いた大阪大学犬石嘉雄名誉教授、九州工業大学情報工学部金藤敬一教授、姫路工業大学工学部小野田光宜助教授、奈良工業専門学校京兼純教授に深く感謝の意を表します。大阪大学での研究活動に際して大阪大学工学部電子工学科大森裕助教授、尾崎雅則助教授、河合壯助手には格別の御協力を戴き、また、電子工学科基礎論講座の諸氏には暖かく迎えて戴きました。ここに寄せられた好意を感謝します。

導電性高分子の研究が実用化レベルの企業研究に至ったことは、企業の研究者として幸慶の限りであり、日本電気株式会社の関係各位の御理解と御協力あつてのことです。ここに、本研究に格別の御理解と御協力を戴いた日本電気株式会社、機能エレクトロニクス研究所長、絵所社太郎博士、電子コンポーネント開発本部技術統括部長、溝口勝大博士、機能エレクトロニクス研究所有機機能材料研究部部長、長谷川悦雄博士に厚く御礼申し上げます。また、用途開発を行う上で励ましとご支援を戴きました日本電気株式会社回路部品事業部事業部長代理、仲田武彦氏、関西日本電気株式会社電子部品事業部課長、斎木義彦氏をはじめ関係各部門の諸氏に厚く御礼申し上げます。

社内における共同研究者である日本電気株式会社機能エレクトロニクス研究所、天野公輔博士、石川仁志氏、日本電気株式会社回路部品事業部、小林淳氏に厚く御礼申し上げます。

10年余りの長きにわたり、直接の実験、解析に多くの方々の協力を受けました。共同研究者として惜しめない技術的援助を戴いた田端宗弘氏、林重徳博士、(故)上杉文人氏、大沢利幸博士、山崎晴正氏、安田裕氏、今西邦彦氏、今田和生氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の進捗を終始見守って戴きました大阪市立大学工学部青木修三教授に心より感謝の意を表します。

