

Title	導電性高分子の電解重合法による成長パターンとフラクタル解析に関する研究
Author(s)	藤井, 雅治
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070507
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

導電性高分子の電解重合法による成長パターンと
フラクタル解析に関する研究

1993年

藤井雅治

導電性高分子の電解重合法による成長パターンと
フラクタル解析に関する研究

1993年

藤井雅治

目次

内容梗概 (vi) ~ (ix)

第1章 序章	1
1. 1 緒言	1
1. 2 導電性高分子	3
1. 2. 1 導電性高分子の基礎	3
1. 2. 2 電解重合法	4
1. 2. 3 電解重合法による導電性高分子の 枝分かれ成長パターンとフラクタル	7
1. 3 フラクタル	9
1. 3. 1 自己相似性とフラクタル次元	9
1. 3. 2 フラクタル次元の求め方	10
1. 3. 3 粗視化の度合いを変える方法	10
1. 3. 4 回転半径法によるフラクタル次元	12
1. 3. 5 自己相関関数を用いる方法	13
1. 3. 6 フラクタル分布	14
1. 4 本論文の構成	16
参考文献	19
第2章 導電性高分子の電解重合法による成長パターン	22
2. 1 緒言	22
2. 2 実験方法	23
2. 3 実験結果及び考察	24
2. 3. 1 成長パターン	24
2. 3. 2 ポリピロールの成長過程と表面形態	26

2. 3. 3	ポリ (3-ードデシルチオフェン) の成長過程と 表面状態	29
2. 3. 4	成長時の導電性高分子の色変化	31
2. 3. 5	脱ドーブ速度	33
2. 4	結言	34
	参考文献	35
第3章	導電性高分子の成長パターンのフラクタル次元とその物理的性質	36
3. 1	緒言	36
3. 2	フラクタル解析	37
3. 3	実験方法	38
3. 4	実験結果及び考察	38
3. 4. 1	ポリ (3-ードデシルチオフェン)	38
3. 4. 1. 1	成長過程	38
3. 4. 1. 2	各種方法により求めたフラクタル次元と 印加電圧依存性	39
3. 4. 1. 3	フラクタル次元の時間依存性	42
3. 4. 1. 4	枝幅と平均枝分れ角度の印加電圧依存性	43
3. 4. 1. 5	成長速度	44
3. 4. 1. 6	導電率	44
3. 4. 2	ポリピロール	45
3. 4. 2. 1	フラクタル次元と平均枝分れ角度の 印加電圧依存性	45
3. 4. 2. 2	導電率	46
3. 5	結言	47
	参考文献	49
第4章	導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と	

3 次元的成長の機構	51
4. 1 緒言	51
4. 2 実験方法	51
4. 3 実験結果及び考察	52
4. 3. 1 成長パターンの重合条件依存性	52
4. 3. 2 3 次元的成長機構とモデル	55
4. 4 結言	57
参考文献	59
第5章 導電性高分子のフラクタル成長と重合中に発生する脱ドーブ現象	60
5. 1 緒言	60
5. 2 実験方法	60
5. 2. 1 電解重合法	60
5. 2. 2 強制的脱ドーブの方法	60
5. 3 結果及び考察	61
5. 3. 1 重合中に発生する脱ドーブ現象	61
5. 3. 2 強制的脱ドーブ	65
5. 3. 3 重合中に発生する脱ドーブ現象の発生機構	66
5. 4 結言	67
参考文献	69
第6章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの電源依存性	70
6. 1 緒言	70
6. 2 実験方法	71
6. 2. 1 実験装置	71
6. 2. 2 フラクタル解析	71
6. 3 実験結果及び考察	71
6. 4 結言	75

参考文献	76
第7章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と シミュレーション	77
7.1 緒言	77
7.2 理論	77
7.2.1 成長モデル	77
7.2.2 コンピュータシミュレーション	78
7.3 実験方法	79
7.4 実験結果及び考察	80
7.5 結言	85
参考文献	86
第8章 電解重合法を用いた絶縁物の導電性高分子によるコーティング	87
8.1 緒言	87
8.2 実験方法	87
8.3 実験結果及び考察	88
8.4 結言	94
参考文献	95
第9章 脱ドーブ時の導電性高分子表面でのデンドライトの成長と フラクタル	96
9.1 緒言	96
9.2 実験方法	96
9.3 実験結果及び考察	97
9.4 結言	99
参考文献	100

第10章 オリゴマーの流れによる導電性高分子の	
フラクタル成長パターンの変化	101
10.1 緒言	101
10.2 実験方法	101
10.2.1 実験装置	101
10.2.2 流れを考慮した成長モデル	102
10.3 実験結果及び考察	104
10.3.1 傾斜セルによる成長パターン	104
10.3.2 重合液循環による成長パターン	106
10.3.3 シミュレーション成長パターン	107
10.4 結言	108
参考文献	110
第11章 絶縁性高分子のトリー状導電路の形成とフラクタル解析	111
11.1 緒言	111
11.2 実験方法及びフラクタル解析	111
11.2.1 実験方法	111
11.2.2 フラクタル解析	113
11.3 実験結果及び考察	113
11.4 結言	117
参考文献	118
第12章 結論	119
謝辞	123
研究業績	124

内容梗概

本論文は著者が大阪大学工学部で内地研究員として、またその後愛媛大学工学部で行ってきた「導電性高分子の電解重合法による成長パターンのフラクタル解析の研究」の成果をまとめたもので本文12章及び謝辞からなる。以下に順を追って各章毎の概要を述べる。

第1章 序論

本章では導電性高分子の基本的性質と応用、重合法の一つである電気化学的重合法（電解重合法）について概説すると共に、導電性高分子をこの重合法を用いて合成するとき、得られるフィルムの形態と性質は重合条件に強く依存すること、特にその成長パターンはフラクタル幾何学を用いて解析出来ることを言及し、更にフラクタル次元とその解析方法を述べ、本論文の目的と意義を明らかにしている。

第2章 導電性高分子の電解重合法による成長パターン

本章ではポリピロールとポリ（3-ドデシルチオフェン）を中心に電解重合法による成長過程、パターンの特徴、表面形態について述べ、導電性高分子の種類、電解質の種類、成長場所によって成長パターンが異なることを明らかにしている。更に成長した導電性高分子を重合後、両電極を短絡させると枝先端から針電極方向に向かって脱ドーブ領域が同心円状に進展すること、重合過程で成長パターンの枝部分に色変化が起きることなどの現象を見い出している。

第3章 導電性高分子の成長パターンのフラクタル次元とその物理的性質

本章では成長パターンを4つの方法（カバー法、自己相関関数を用いる方法、回転半径法、通電電荷量から求める方法）を用いて解析し、フラクタル次元の印加電圧依存性について明らかにしている。フラクタル次元は同じパターンでも求める方法により異なる値となるが、電圧依存性は10-15Vで最大値を取ることを見い出している。

成長パターンの時間的変化を調べ、パターンのフラクタル次元は初め上昇し、そして一定値になること、またそのフラクタル次元の立ち上がり時間は印加電圧に依存することを明らかにしている。成長パターンを構成している枝の幅や枝分かれ角度、更に成長速度や導電率の電圧依存性について述べフラクタル次元との関連について考察を行なっている。

第4章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と

3次元成長の機構

本章では導電性高分子の成長パターンの重合条件依存性について述べている。ポリピロールの場合、電解重合条件によって成長パターンは3次元(3D)成長のみのパターン、3D成長から2次元(2D)成長に転移するパターン、2D成長のみのパターンの3種類に分類できることを見出し、モノマーと電解質の濃度、印加電圧依存性を明らかにしている。特に3D成長は電流が集中し電位の傾きが大きいときに成長することから簡単な3D成長モデルを提案している。また平行平板電極の場合でもこの様な3D成長が起きていることを指摘している。

第5章 導電性高分子のフラクタル成長と重合中に発生する脱ドーブ現象

本章では重合中に生じるポリピロールの色変化の現象について述べている。一般に電解重合法で重合中の導電性高分子はドーブ状態で導電率は高く、導電性高分子は新たな電極となり重合が進むのであるが、この色変化は電位変化を調べることにより脱ドーブにより生じていることを見出ししている。脱ドーブ現象は印加電圧が10V以上で3D成長と2D成長が同時に発生する重合条件で起きることを明らかにし、3D成長の重合により2D成長部分に脱ドーブが生じるというモデルを提唱している。

第6章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの電源依存性

本章では定電流源によるフラクタル成長パターンの変化をフラクタル次元を調べることにより数値的に評価し、定電圧源と定電流源で成長パターンが異なることを明らかにしている。これにより、重合電流を一定に保つより、重合電圧を一定に保つ方が

均一な構造の導電性高分子が得られることを示唆している。また、2D成長は3つのパターン（針葉状パターン、DLA的パターン、広葉状パターン）に分類され、モノマー濃度が低いとき広葉状パターンが得られ、モノマー濃度が高くなるにつれてDLA的そして針葉状のパターンが得られることを見い出している。

第7章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と

シミュレーション

本章では針対リング電極を用いて電解重合したときのポリピロールのフラクタル成長のコンピュータシミュレーションについて述べている。電位分布の影響を受ける電解質イオンの運動とそれともなう溶液の流れを考慮してDLAモデルを修正し、導電性高分子の成長をシミュレーションし、フラクタル次元を用いてパターンの違いについて考察している。更に重合溶液の濃度を重合中に変化させながら電解重合させシミュレーションと同じパターンが得られることを明らかにしている。

第8章 電解重合法を用いた絶縁物の導電性高分子によるコーティング

本章ではポリピロールの成長端がセル底面に転移する性質とフラクタル成長パターンの重合条件依存性を利用して、絶縁物表面を電解重合法を用いて導電性高分子でコーティングできることを明らかにしている。更に絶縁性高分子表面のみならず紙にもコーティング出来ることを示し、新しい複合材料や素子の可能性を示している。

第9章 脱ドーブ時の導電性高分子表面でのデンドライトの成長とフラクタル

本章ではフィルムのドーブ・脱ドーブを行なうとき、条件により溶液中でなく導電性高分子表面にデンドライトが生じることを明らかにしている。デンドライトは導電性高分子を用いた2次電池の寿命と関連しても重要である。2種類のデンドライト(DLA的なものと池状のもの)が成長することを観測すると共にパターンのフラクタル性を調べ、脱ドーブが不完全な場所が種となってデンドライトが成長することを明らかにしている。

第10章 オリゴマーの流れによる導電性高分子のフラクタル成長パターンの変化

本章ではオリゴマーの比重を利用して、あるいはポンプを用いて流れの場をつくることにより、電解重合中に合成されるオリゴマーの働きを成長パターンの変化として見い出せると明らかにしている。成長パターンの変化から合成されるオリゴマーは見掛け上のモノマー濃度を上昇させていることを見い出した。更にコンピュータシミュレーションとフラクタル解析を用いて流れの影響について考察している。

第11章 絶縁性高分子のトリー状導電路の形成とフラクタル解析

本章では絶縁性高分子のトリー状導電路に対してフラクタル解析を行ない考察している。PMMA中に発生する直流トリーに対してフラクタル性を正針、負針の両極性で調べ、トリーのフラクタル性はある成長範囲で成立していることを明らかにしている。PMMA中に発生するトリーの形は正極性と負極性で異なり、ある電圧まではフラクタル次元は正、負極性でそれぞれ1及び1.5と異なる電圧依存性を示し、ある電圧以上でフラクタル次元は約1.5とほぼ一定の値となることを明らかにしている。これからトリーの大きさや極性にかかわらず、トリーの進展と枝分かれの関係はある電圧値以上では一定であるとことを見い出している。

第12章 結論

本章では導電性高分子、ポリ(3-アルキルチオフェン)とポリピロール、を電解重合法を用いて合成するとき得られる成長パターンのフラクタル解析に関する第2章から第10章にわたる研究成果と第11章の絶縁性高分子内に発生するトリー状導電路のフラクタル解析に関する研究成果を総括し、本論文の結論としている。

第1章 序章

1. 1 緒言

現在我々の身の回りにはいたるところで高分子材料が使われ、衣食住全ての分野で利用されている。またその性質は外部の影響を受けにくく安定なため工業用としても構造材料、保護材料、被覆材料、絶縁材料などに使われている。更に最近では機械的特性や耐熱性などの性能面ですぐれたものも多く作られ、従来の金属や無機材料に取って変わりつつある。しかも高分子の性質と分子構造の関係が詳しく調べられ、それにもとづき新しい構造がデザインされ開発されるようになり、従来の受動的なものから何か機能を付加したものへと一段と優れたものが作られるようになってきた[1]。そうした中で高分子がドーピングにより著しく高い導電性を示す導電性高分子が合成されるようになった[2,3]。導電性高分子はドーピングにより導電率が著しく変化し、絶縁体から半導体そして金属へと転移していく。更に導電率が上昇するだけでなく、それに伴い光学的、磁気的な性質も著しく変化し、機能性材料としての面が現れてきた。またこのような特徴的な物理的性質を説明するために、ソリトン[4]、ポーラロン、バイポーラロン[5,6]などの新しい概念が導入され、基礎的な研究も盛んに行なわれている[7]。更にこの特異な性質を有する導電性高分子を利用する種々の新しい機能応用が提案されている。しかも、最近になって可溶性、熔融性のある導電性高分子が開発され、その中で全く新しい光学的性質が見い出され[8-12]、更に最近ではゲルの性質を持つものも見い出されるなど[13-16]、材料自身としての性質、機能もまだ十分には解明されているとはいえない。

導電性高分子が示す特徴的な物理的性質を利用し次の様な応用が提案され、一部実用化されている[17-19]。1) 導体；導電性高分子本来の応用、2) 二次電池；可逆的にドーブ、脱ドーブ（充放電）が可能なことの利用、3) 光機能素子（光スイッチ、色スイッチ、光記録など）；ドーピングによる吸収スペクトルの変化の利用、4) 電子素子（ダイオード、FETなど）；半導体としての利用、5) コンデンサ；良好な周波数特性の利用、6) 電磁シールド；高い導電率、成型性、軽量性利用、7) 各種センサー；

微量ドーブにより導電率が大幅に変化することの利用，などがあげられる。更にソルバトクロミズム，サーモクロミズム，アクチュエータなどもあげられる。また分子電子デバイスとしての可能性もある。F.L. Carterはソリトンを使って各種の分子電子デバイスのモデルを提唱したが，この分野の研究としても導電性高分子の役割は大きい[20]。

導電性高分子の重合法として，1)触媒を用いる方法（化学的重合法），2)熱，光，放射線照射などによる固相重合法，3)電気化学的方法（電解重合法），4)気相成長と共に重合する方法（気相重合法）など様々な方法がある。その中でも電解重合法は重合が容易でしかも直接薄膜として得られなどの利点を持ち，また得られた薄膜はすでにドーブ状態であり導電率が高い状態で得られ，しかもドーブ，脱ドーブも容易であることからよく用いられる。また従来電解重合できなかったポリ（*p*-フェニレン）のように，重合条件を選ぶことにより電解重合可能となったものもある[21,22]。この方法は比較的簡単で実際の製造や応用に適しているが，得られる導電性高分子の物理的性質は重合条件に依存し，しかも導電性高分子の種類によってその条件は異なるので，良質なフィルムを得るために個々の導電性高分子について各物性の重合条件依存性が調べられている[23,24]。また導電性高分子の種類によっては膜厚が厚くなると均一な表面のフィルムが得られにくくなるなどの問題もある[18]。

ポリ（3-アルキルチオフェン）の良質なフィルムを得るためにその重合条件依存性を調べている過程で，うまく重合出来ない場合があり，これは調べていた重合条件では導電性高分子の一部が電極端から溶液表面に沿って成長し，対向電極に達して電極間を短絡するためであった（図1.1）。この現象は放電で観られるものと似ていたので針対リング電極を用いて重合したところリヒテンベルグ図と同様なパターンが

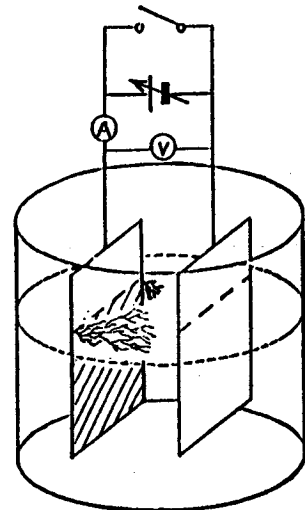


図1.1 電解重合法

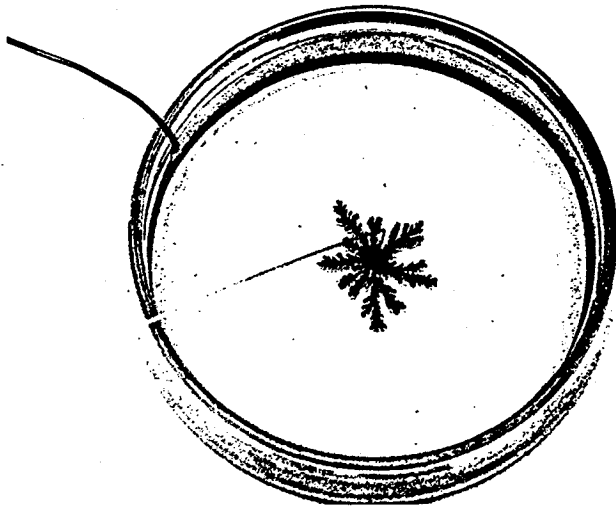


図1. 2 ポリ(3ドデシルチオフェン)のフラクタル成長

得られた(図1. 2)。このような枝分かれパターンはフラクタルとして最近各分野で研究されるようになってきた[25]。そこで、ここではこの導電性高分子成長形態をフラクタルパターンとみて調べていくことにした。

本章ではまず導電性高分子の基本的な物性、電解重合法について説明し、電解重合法で得られる導電性高分子の枝分かれ成長パターンとフラクタルの関係、パターンのフラクタル解析法などについて述べる。

1. 2 導電性高分子

1. 2. 1 導電性高分子の基礎

主な導電性高分子に共通するのは二重結合と単結合とが交互に連なった長い共役系を主鎖に持っていることである。金属の場合、導電性をもたらしているのは自由電子であったが、この場合は π 電子の存在が大きな役目をしている。 π 電子はどれかの炭素に束縛されているというよりも結合に沿って動きやすく非局在化しているといっよく、共役系が長い場合 π 電子は比較的小さなエネルギーで容易に結合部から自由に

取り出すことができる。これは禁止帯幅が小さいことを意味している。

また共役系が一次的に成長しているもの（ポリアセチレンなど）と二次的に広がっているもの（極限ではグラファイト）とに分けて考えることもできるが、ここでは共役系が高分子主鎖に沿って一次的に伸びている直鎖状導電性高分子と複素五員環系導電性高分子について述べる。

代表的なものがポリアセチレンであり、炭素が規則正しく鎖状に並ぶ典型的な一次元導体の型をしている。しかし実際には等間隔で炭素は結合することはできず、隣合う原子同志がペアになり（二重結合と単結合を繰り返し）連なっている（パイエルス転移）[26]。この状態では導電率は 10^{-10} S/cm以下しかない。これにアクセプター（ヨウ素、 AsF_5 など）をドーピングすると導電率は 10^3 S/cmオーダーにまで上がる：延伸させたもので 4×10^5 S/cm、という報告もある[27-29]。これはバンド理論ではドーピングにより価電子帯の電子がアクセプターに移動し正孔ができたためと解釈できそうだが実際にはもっと複雑である。

ドーピング過程での光学吸収スペクトルやスピン密度の変化が単に正孔だけでは説明できず、ソリトンの概念が導入された[4]。ポリアセチレンが構造欠陥を持ち不對電子が存在する場合、格子歪を伴い、それによりソリトンが炭素原子約14個に広がって形成される。ドーピングにより（中性）ソリトンは不對電子を奪われ荷電ソリトンになる。そしてこの荷電ソリトンが伝導キャリアとなるというモデルである。これにより電氣的、光学的性質のドーピングによる変化もよく説明できることが明らかとなった。このモデルが提唱されてから導電性高分子は物理的にも非常に注目される様になった。

複素五員環系導電性高分子の場合、ポリアセチレンのように基底状態が縮退していないのでドーピングによりソリトンは形成されず、ポーラロンが形成される[5,6]。ドーピング量が増加すると2個の孤立したポーラロンは結合して電荷対を形成しバイポーラロンが形成される。

1. 2. 2 電解重合法

導電性高分子の作製法の一つとして電解重合法があり、その基本的な重合装置を図

1. 3に示す。重合しようとするモノマーと電解質を含む溶媒の中に挿入した電極に電圧を印加する（必要に応じて参照電極を用いる）ことにより陽極上に導電性高分子がフィルムとして得られる。

電解重合法は次のような特徴をもつ。1) 電極の面積と流れた電荷量によって容易に膜の大きさと厚さを制御できる。2) 重合時には一定のアニオンを含んでいて高

い導電率を有す。3) 逆バイアス電圧を印加することにより電気化学的に任意量のドーパ濃度を定めることができる。4) 触媒を用いないため生成物は高純度である。5) 反応が一過性なので操作が簡単である。ただし得られる導電性高分子の性質は重合条件に強く依存するためその最適条件を調べる必要がある。

<電解重合の反応機構>

電解重合法により多くの導電性高分子が合成されるようになったが、その反応条件は導電性高分子の種類によって異なり、また重合条件により得られるフィルムの性質が異なる。しかも電解重合の反応機構の詳細はまだ十分に分かっていない。A.F. Diazらにより提唱されているラジカルカップリング反応によるポリピロールの重合過程を図1. 4に示す[30]。陽極近傍でモノマーから電極へ電子が引き抜かれ、モノマーのラジカルカチオンが形成され、これが、同様な他のモノマーに出会い、カップリング反応を起こし、そして α 水素がはずれる。この過程が繰り返されることにより重合が進むと考えられている。

重合電圧が高くない限りいつも電解液中で電荷を持ったラジカルどうしのカップリングは起きるとは考えにくく、親電子置換カップリング反応なども考えられる[17]。現在基本的にはモノマーの酸化、そしてカップリング反応と脱プロトンの過程が繰り返されることにより重合が進むと考えられている。

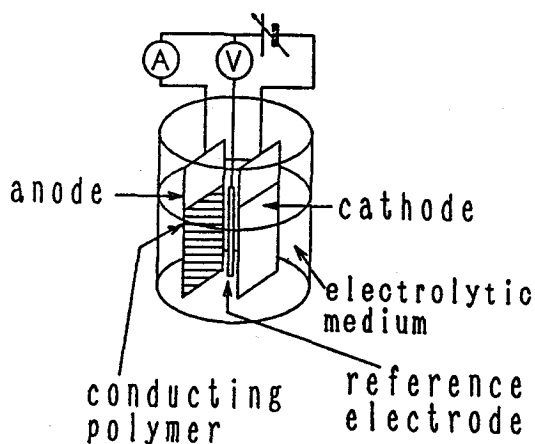


図1. 3 電解重合装置

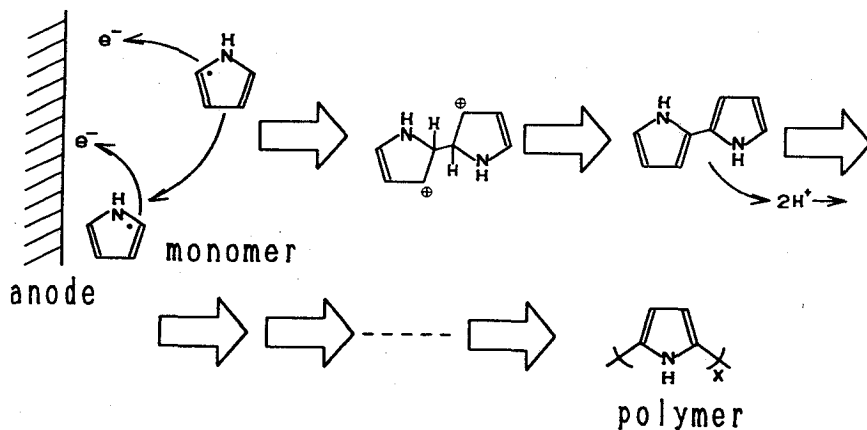


図 1. 4 ポリピロールの重合過程

また重合と同時に高分子主鎖が部分酸化し、電解質イオンが静電的に捕捉される（すなわちドーパされる）ため電解重合で得られた直後の導電性高分子の導電率は高い。またドーパ状態なので重合後、両電極を短絡するとドーパントが放出され色変化が生じる。

つぎにポリチオフェン（あるいはその誘導体）とポリピロールを中心に実際の手法について述べる [31]。

<重合装置>

一般に酸素や水分は重合の妨げになるため不活性ガス（例えばアルゴン）雰囲気で行なう。重合膜が生成される陽極は白金板、白金または金を蒸着したガラス板が用いられる。また吸収スペクトルを測定するためにIn-Sn酸化膜をコーティングした透明ガラス板（ネサガラス）もよく用いられる。陰極も白金板がよく用いられるが、一価金属の析出となるからニッケル板でも問題はない。またニッケル板が陽極として用いられることもある。

<重合液 >

重合液はモノマー、電解質と溶媒から成る。重合しようとするモノマー、例えばチオフェンの場合、溶媒に電解質0.1~1Mを溶かした電解液にモノマー0.1~1Mを入れる。一般に電解質として一価金属イオン (Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Ag^+) かテトラアルキルアンモニウムイオン（例えばTBA⁺）とルイス酸イオン (BF_4^- , PF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^-) から成る塩

を用い、溶媒としてはアセトニトリル (CH_3CN)、ベンゾニトリル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)、ニトロベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$)、プロピレンカーボネイト (PC) などを用いる。ポリピロールの場合、溶媒として水でも可能なことが分かり、いろいろな電解質が選ばれるようになった [23]。

重合電圧は一般にはモノマーの酸化電位できまるが、これも得られた膜の性質に大きな影響を与える。

導電率は重合条件に大きく依存するが、これは導電性高分子の種類によっても大きく異なり、現時点では導電性高分子の種類ごとに詳しく調べなくてはいけない [23, 24]。

<電気化学的ドーブ、脱ドーブ>

重合と同時に電解質イオンがドーブされるため電解重合で得られた直後の導電性高分子の導電率は高い。脱ドーブは電極を短絡するだけで簡単にでき、この過程が二次電池の充放電となっている。このとき色変化も生じ、ポリピロールの場合青から褐色そして黄緑色に、ポリチオフェンの場合青から赤色になる。またこの方法では印加電圧によりドーバント濃度が決まるので、脱ドーブした後、電流が流れなくなるまで定電圧を印加することにより容易に望みのドーバント濃度のフィルムを得ることができ。

1. 2. 3 電解重合法による導電性高分子の枝分かれ成長パターンとフラクタル

電解重合中、導電性高分子が枝分かれを起こしながら成長する場合があることが見い出された。この様な枝分かれ現象は最近まで科学の対象として扱われていなかったが、フラクタルという概念が数学の分野で提唱されてから急に注目を浴びるようになった [25, 32]。それは枝分かれ現象が数値化できるようになったためであり、また計算機の発達により成長のシミュレーションが活発化してきたことにもよる [33, 34]。いろいろな成長パターンが統計物理学として研究され始め、活発な研究がなされるようになった。従って導電性高分子も枝分かれ成長を示すことから、このフラクタル解析が適用できる可能性があることに気付き本研究が始まったわけである。

電解重合により得られた成長パターンはランダムに枝分かれしていて、その枝分かれは更に小さな枝分かれからなり、その枝もまた小さな枝分れからなるように、入れ子的な構造になっている。この様な性質を自己相似性といい、この成長パターンは外

に開いた自己相似パターンであると言うことが出来る。自己相似性を持つものは自然界には他にも川の流れのパターン、樹枝の枝分かれ、血管の網目、海岸線、雲、雷など多くあり、フラクタルとして扱われてきている。またそのフラクタル次元を求めることにより数値化されるようになった[35,36]。

ここでフラクタルとは何か少し説明する。フラクタルの出発点となったのは「海岸線の長さはいくらか」という質問からである。まず海岸線の長さがある基本単位で計り、次にこれより小さい単位で計ると、海岸線の複雑さのため最初の計測で無視していた凸凹が測定の対象となり海岸線の長さは長くなる。更に小さい単位で計ると更に長くなる。この過程を繰り返すといくらでも海岸線の長さは長くなるという結論が得られた。有限と思っていたものに無限が表れたのである。これは本質的には海岸線が一次元でないため一次元の物差しでは計れないことを意味し（もちろん二次元ではない）、新たに非整数次元（例えば1.2）の概念が導入されることとなった。この次元をフラクタル次元と呼び、この次元を用いることにより複雑な形が数値化されることになる。また、この数値化により複雑なパターンの解析が可能となった。ここで非整数次元という理解しにくい概念が出てくるが、フラクタル次元は形の複雑さの度合いを示していると考えればよい。また海岸線の長さが長くなった原因として自己相似性があるわけで自己相似性をもつものはフラクタルであると考えてよい。

実在するフラクタルパターンはいろいろあるが制御可能なものはまだ多くない。放電パターン[37]、金属葉[38]やヴィスコスフィンガー[39]、最近ではバクテリアのコロニー[40]などがあげられるが、これらはかたちだけの研究となる。導電性高分子は能動素子とも呼ばれるように外部からの影響で容易にその物性を変えることができるので内部構造にまで立ち入って調べることが出来る。更に成長中、成長後の観測も容易で、この分野での指導的な役割を果たせると考えられる。また逆に、成長形態と重合条件の関係を明らかにすることにより電解重合の機構を考察することも可能となると考えられる。電解重合法の化学反応機構の詳細にはまだ不明な点が非常に多く、また導電性高分子のモフォロジーへの重合条件の影響などは全く分かっていない。しかしこのフラクタル解析を通じて電解重合プロセスが新しい側面から考察できるようになると考えられる。

1. 3 フラクタル

1. 3. 1 自己相似性とフラクタル次元

B.B. マンデルブロー (Mandelbrot) が複雑なパターンでもその中にあるスケーリング則あるいは自己相似性に注目することにより「フラクタル (fractal)」という言葉を用いることにより統一的に取扱えることを示した[25]。パターンを構成している部分がもとの構造を縮小したものでパターンの部分と全体は相似の関係になっているとき、パターンは自己相似性を持つといい、そのパターンの大きさを特徴付ける大きさは存在しない。しかしそのようなパターンは相似性次元、フラクタル次元をもつ。

いまスケールを $1/a$ に縮小して自己相似なパターンを測定したとき、相似な図形 $N(a)$ 個からなっていれば、次の関係が成立する。

$$N(a) = a^D \quad (1)$$

これをもっと簡単な図形で自己相似性をもつ線分、正方形、立方体の場合について考える。一辺を r 個に分割した場合 (スケールを $1/r$ に縮小したことに対応)、相似な図形の個数は、それぞれ、 r^1 、 r^2 、 r^3 となり、指数部がその図形の次元を示していることが分る。一般的に自己相似なパターンの場合、指数部は整数になるとは限らないが、これを相似性次元という。

この求め方は単純な繰返しを示す自己相似性のパターンに限定されるので、複雑なパターンに対しては被覆によって定義されるハウスドルフ (Hausdorff) 次元が用いられる[41, 42]。またこの次元を一般にフラクタル次元といっている。もちろんこの次元は相似性次元と一致している。

d 次元のパターンの大きさは d 次元の球で計測するとき有限値をとるという考えに基づきハウスドルフ次元は次の様に定義されている[41]。

$D > 0$ とする。集合 E を直径が $\varepsilon > 0$ よりも小さい球の可算個で覆う。それらの直径を d_1, d_2, \dots, d_n とし、覆い方に関する $\inf \sum d_k^D$ を考え、 $\varepsilon \rightarrow 0$ のときのその極限を $\Lambda_D(E)$ と記し、これを D 次元ハウスドルフ測度と呼ぶ。この測度が 0 から

無限大に遷移するとき、 D を集合 E のハウスドルフ次元という。

被覆に用いる球の大きさを一定とした場合はコルモゴロフ (Kolmogorov) によって定義され、容量次元と呼ばれている [43]。集合 E を半径 ε (一定) の d 次元の球で被覆する。このときの最小被覆数 $N(\varepsilon)$ から次元は次の様に定義される。

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \log N(\varepsilon) / \log (1/\varepsilon) \quad (2)$$

また $\log_2 N(\varepsilon)$ を集合 E の ε -エントロピーという。この場合、 $N(\varepsilon) \cdot \varepsilon^D$ はパターンの大きさを ε^D の球で効率よく覆った場合の近似体積を示し、この値が $\varepsilon \rightarrow 0$ で有限値をとるということは $N(\varepsilon)$ が ε^{-D} に比例していることを意味している。

1. 3. 2 フラクタル次元の求め方

実際には対象パターンにより自己相似性、あるいは図形の被覆など適当な方法を用いてフラクタル次元を求めている [44-48]。ここでは代表的なものを説明する。

1. 3. 3 粗視化の度合いを変える方法

フラクタルは自己相似性を持っているが、この方法はあるスケール以下での微小な変化分を無視することによって次元を求める方法である。

① スケール変換法

あるものの大きさ (長さ, 面積, 体積など) は測定に用いるスケールの基本単位が変わることにより変る。スケールの単位を $1/a$ 倍にすることにより d 次元空間内にあるものの大きさ (面積, 体積など) が V から V_a になったときを考える。式(1)より,

$$V_a = V \times a^D \quad (3)$$

の関係が成立すれば、 D はその対象物の次元であるといえ、これから次元が求まる:

$$D = \frac{\log (V_a/V)}{\log (a)} \quad (4)$$

この方法は、パターンをカメラ等により倍率を変えて記録しそのパターンの長さが倍率によりどう変化するかを調べることによって次元を求めることや、2点間の海岸

線を縮尺の異なる地図を用いて、測定し縮尺と長さの関係より次元を求めるときなどに用いられる。

② カバー法

先に述べた被覆による次元の求め方（特にコルモゴロフによるもの）に対応する方法がこのカバー法（ボックスカウント法）である。d次元空間内にあるパターンを一辺rのd次元超立方体で覆う（カバーする）。その時に必要な超立方体の最小数、 $N(r)$ 、が

$$N(r) \propto r^{-D} \quad (5)$$

で表されるとき、このパターンはフラクタルでありフラクタル次元はDであるという。すなわち、フラクタル次元は次式で求まる。

$$D = - \log N(r) / \log r \quad (6)$$

これはスケールが1/a倍になったとき体積が V_a になったと考え、 $N(r) = V_a / V$ 、 $r = 1/a$ とすれば、式(4)と等しくなりスケール変換法と等価であることが分る。

このカバー法は手順が簡単で2次元に広がるパターンに適用可能である。この被覆に用いる基本図形は、ハウスドルフ次元のところでも述べたように、直径rの円でも同じである。円を用いれば測度は変るが、次元は同じである。

実際には図1.5のようにパターンを半透明なグラフ用紙で覆い、図形をカバーするマス目の数とマス目の一辺の大きさがどのような関係にあるか調べればよい。マス目数の最小値を求めるためにはこのグラフ用紙の位置を変えて数える必要がある。これは一定の大きさの正方形を用いてパターンを近似することを意味し、その正方形以下の変化は無視されたことになる。図1.6にその両対数グラフを示す。正方形の一辺の長さが長くなるにつれて一定の傾きで覆う枚数は少なくなっている。この傾きからフラクタル次元1.6が求まる。

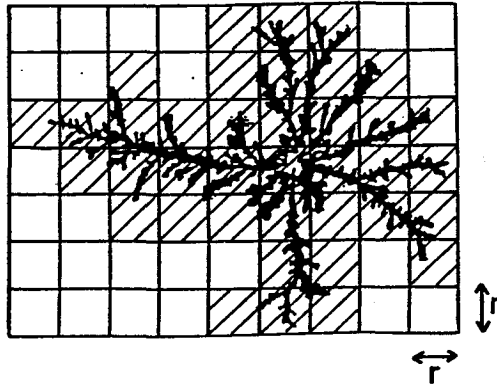


図1. 5 カバー法を使ったフラクタル次元の求め方

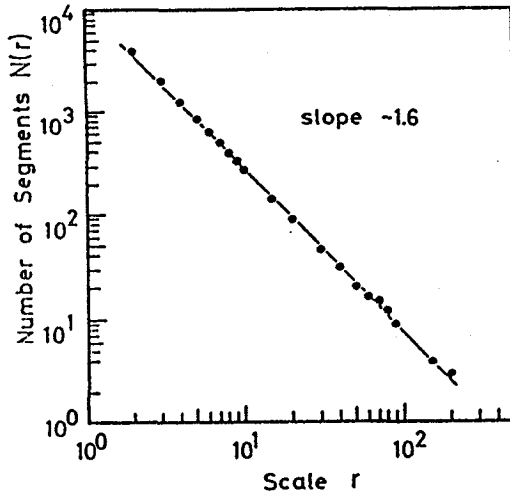


図1. 6 カバー法

1. 3. 4 回転半径法によるフラクタル次元

回転半径法とは、パターンの大きさを回転半径 K で代表し、半径 K の円または球内にパターンが占める大きさ（あるいは粒子数）を調べ、その関係からフラクタル次元を求める方法である。

成長時の各段階でのパターンについて回転半径 K を求め、半径 K 以内に何個の粒子があるかを求める。この場合スケールが一定で測定範囲を拡大したことになる。これは式(1)を求めたときのスケールと対象物の関係と同じあり、対象物がフラクタルであれば、個数 N は

$$N \propto K^D \quad (7)$$

となり、これよりフラクタル次元 D が求まる。

一般に半径 r の d 次元の体積は r^d に比例するが、この方法はそれを拡張し、半径 r 内の体積が r^D に比例するならば、このパターンの次元は D (整数でなくてもよい) であるとしている。この定義からフラクタル次元を求めるためには、回転半径の替りにパターン内に多くの同心円 (あるいは正方形) を描き、その構成要素 (粒子) 数を数えればよい。この個数と半径 (あるいは一辺) の長さの関係が式 (7) で表わされるときそのパターンはフラクタルで、指数部がフラクタル次元を示す。この方法はサンドボックス法と呼ばれている。

また、枝の幅が一定で成長する枝分れパターンの場合には、その枝幅を一辺とする正方形で覆い、各成長時でのその個数を数え、成長時間 (あるいは、パターンを覆う円の半径 R) との関係から次元を求めることもできる。このパターンがフラクタルであるとして、そのフラクタル次元が変わらずに成長していると仮定できる場合、この方法はスケール変換法で倍率を変えてパターンの大きさを調べて次元を求めた方法と一致する。

1. 3. 5 自己相関関数を用いる方法 [49]

自己相関関数 (密度相関関数) からフラクタル次元を求めることができる。

いまパターンの座標 r での密度を $\rho(r)$ で表すと、密度相関関数 $C(r)$ は

$$C(r) = \langle \rho(r) \rho(r+x) \rangle \quad (8)$$

と定義される。ここで $\langle \dots \rangle$ は平均を表す。

パターンが自己相似性を持つならば、スケール変換に対してパターンの密度相関関数はその変換量に依存する因子を除いて不変であり、次式で表わされる。すなわち

$$C(ar) = \langle \rho(ar) \rho(ar+ax) \rangle \\ \propto a^{-A} C(r)$$

これから距離が a 倍になれば相関関数は a^{-A} 倍となり、距離に対していつもべきの形で変化していることが分る。すなわち

$$C(r) \propto r^{-A} \quad (9)$$

であれば、パターンは自己相似性をもっているといえる。次に、フラクタル次元を考

えるため、その粒子数を求める。

先に述べたようにある粒子から半径 r 以内にある粒子の総数はフラクタル次元が D ならば r^D に比例する。すなわち

$$N(r) \propto r^D \quad (10)$$

である。

また密度相関関数は距離 r 離れた点に互に粒子が存在する確率を与えているので d 次元空間で r 以内にある粒子の数 N は

$$N \propto \int_0^r \langle \rho(0) \rho(r) \rangle d^d r$$

で与えられ、式 (9) から

$$N \propto r^{-A+d} \quad (11)$$

を得る。式 (10) と (11) よりフラクタル次元

$$D = -A + d \quad (12)$$

が求まる。

パターンをコンピュータで画像処理する場合、高速フーリエ変換を用いて容易にそのパターンの自己相関関数を求めることができるので、この方法が用いられる。

1. 3. 6 フラクタル分布

つぎにフラクタル分布について考えてみる。一般に、標準的な分布はガウス分布である。例えば実験の測定データは真の値を中心にガウス分布し、標的の的の痕跡などは中心からガウス分布して散らばっていると考えられる。すなわち、ある値（位置）から一定値（一定距離）離れると急激にデータ（痕跡）数は減少していく。これに対し、薄膜中に金属クラスターを成長させパーコレーション転移近傍になったとき、クラスターの分布や鉄などの微粒子の凝集体には特徴的な大きさはなく、中心という概念は存在しない。

これら両分布の両対数グラフを図 1. 7 に示す。(a) はガウス分布

$$N \propto e^{-r^2}$$

で $r=1$ で急激に減少し、これが特徴的長さになっている。(b)は

$$N \propto r^{-1.6}$$

でフラクタル分布を示している。傾きは r が大きくなっても一定であり、急激に変化する距離というもの存在せず、距離を大きくとっても分布の様子は変わらないことを示している。これは特徴的な長さが存在しないこと、あるいは中心はどこか決めることができないことを意味している。すなわち、この傾き一定ということがフラクタルであることを特徴付けている。

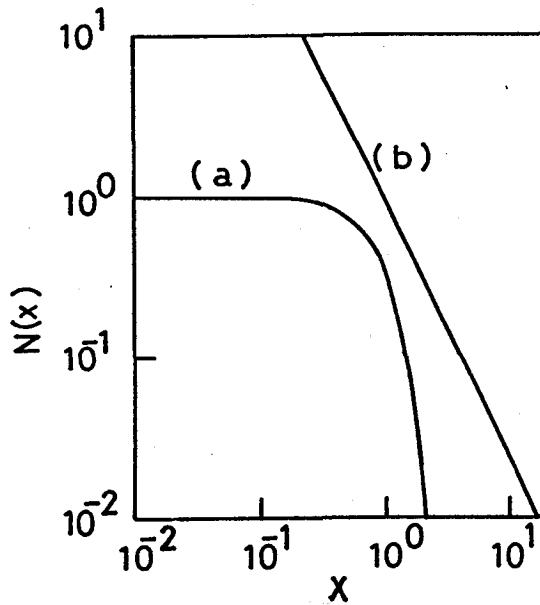


図 1. 7 (a) ガウス分布 $N = \exp(-r^2)$
 (b) フラクタル分布 $N = r^{-1.6}$

距離の代わりに時間で置換えて考えてもよい。一般的な時間応答は、指数関数的に減衰し、緩和時間が存在する。しかし有機物や乱れを含む無機物の導電特性ではべき関数的な減衰がみられ、緩和時間はなく時間経過とともに緩慢になる。この減衰特性はロングタイム・テールと呼ばれ、特徴的な時間が存在しない。この様な応答は他の分野でも多く見い出され、フラクタル時間応答特性として研究され始めている。

実在するパターンを解析するためにはパターンの数量化が必要であるが、これまでその方法がなく、枝分かれするパターンなどの成長機構を考えるとときでも各物理的特性が調べられるだけでパターンそれ自身の解析はなされていなかった。しかし自己相似性を持つパターンに関してフラクタル幾何学が提唱され、フラクタル次元としてその数量化が可能となってきたため、パターン自体が解析の対象になってきた。またフラクタル次元は単にパターンの数値化を意味するだけでなく、物理学的にも新しい保存量を示している。すなわちフラクタルパターンにおいてフラクタル次元はスケール変換に対して保存されているということである。

フラクタルの定義からフラクタル次元が求まるのだが、具体的に求める方法が各種提案され、対象となるパターンによって使いやすいものが使われている。また、パターンに応じて新たな方法が考え出されることもある。ただし、パターンによっては、求める方法によりフラクタル次元が異なるなどの問題点もある。

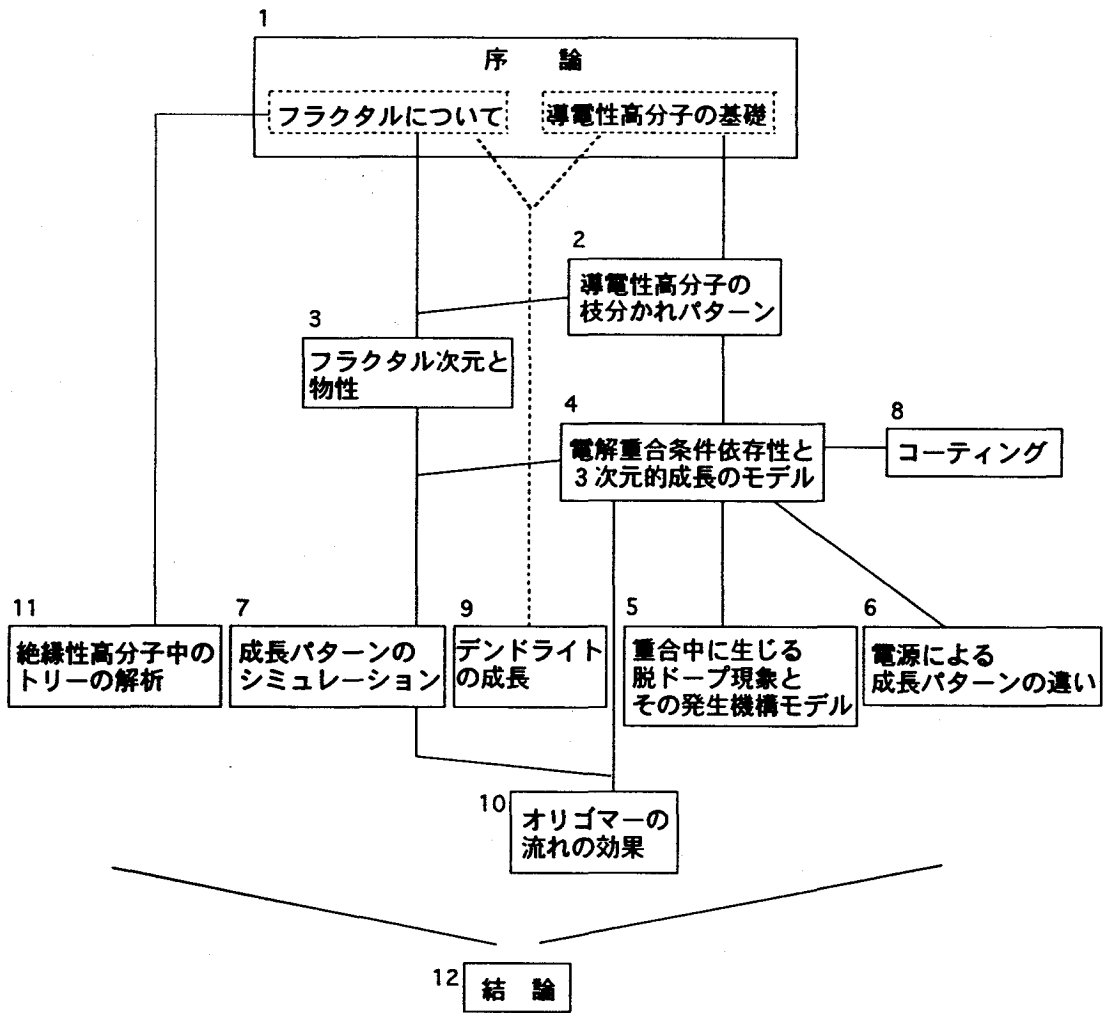
パターンの定量化はまだ始まったばかりで、成長パターンのフラクタル次元が成長条件によってどのように変化するのか、あるいはフラクタル次元は時間的に変化するのか、などのフラクタル次元の各物理量に対する依存性についてはまだほとんど考察されていない。ここでは、導電性高分子の電解重合法による特徴的な成長パターンをフラクタルという立場から解釈する。

1. 4 本論文の構成

本論文では、ポリピロールとポリ(3-ドデシルチオフェン)を中心に電解重合法によって得られる成長パターンについて述べる。また論文構成は、成長パターンについて電解重合法からの考察とフラクタル解析からの考察の2つの柱から成っている。

第2章で電解重合条件によりどのようなパターンが得られるかを述べ、第3章でパタ

ーンのフラクタル性について述べる。またパターンのフラクタル次元に時間依存性があること、フラクタル次元は求める方法によって値が異なることも述べる。第4章ではパターンの電解重合依存性について述べ、3次元成長のモデルを提唱する。第5章では重合中に生じる脱ドーブ現象について述べるとともにその発生機構モデルを提唱する。第6章では従来目的に応じて使い分けていた重合電源について成長パターンから考察する。第7章では成長領域を考慮したパターンのコンピューターシミュレーションを行い重合条件の影響を考察する。第8章では第4章で述べた重合条件依存性を利用して絶縁物表面に導電性高分子をコーティングする方法について述べる。第9章では脱ドーブ過程で導電性高分子上にデンドライトが生じる現象について述べる。第10章ではオリゴマーの流れによる成長パターンの変化について述べる。第11章では絶縁性高分子中に発生した部分放電トリーをフラクタルを用いて解析する。以上の結果得られた成果の総括を第12章で行う。各章の相関を次に示す。



参考文献

- [1] 高分子学会編：「高分子新素材便覧」（丸善，1989）
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. g. Macdiarmid, C. K. Chiang and Heeger:
J. Chem. Soc., Chem Commun., 1977 (1977) 578.
- [3] T. A. Skotheim ed.: "Handbook of Conducting Polymers,"
(Marcel Dekker, New York and Based, 1986)
- [4] E. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger: Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1698.
- [5] J. C. Scott, P. Pfluger, M. Kroumbi and G. B. Street: Phys. Rev., B28 (1983)
2140.
- [6] J. L. Bredas, B. Themans and J. M. Andre: Phys. Rev. 27 (1983) 7827.
- [7] Y. Lu ed.: "SOLITONS & POLARONS IN CONDUCTING POLYMERS,"
(World Scientific, Singapore, 1988).
- [8] M. Satoh, S. Tanaka and K. Kaeriyama: J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 873.
- [9] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen and R. Oboodi: Synth. Met., 15 (1986) 169.
- [10] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino: Chem. Express, 1 (1986) 635.
- [11] K. Yoshino, S. Nakajima and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1038.
- [12] K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii and R. Sugimoto: Polymer Comm.,
28 (1987) 309.
- [13] K. Yoshino, K. Nakao, and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L490.
- [14] K. Yoshino, K. Nakao, M. Onoda and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys.,
28 (1989) L682.
- [15] K. Yoshino, K. Nakao and M. Onoda: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L1032.
- [16] K. Yoshino, K. Nakao, S. Morita and M. Onoda: Jpn. J. Appl. Phys.,
28 (1989) L2027.
- [17] 吉野勝美編著：「導電性高分子の基礎と応用」（ア化，1988）。
- [18] 吉野勝美編著：「電子・光機能性高分子」（講談社，1989）。
- [19] 吉野勝美：「分子とエレクトロニクス」（産業図書，1991）。

- [20] F.L.Carter: "Molecular Electronics,"
(Marcel Dekker, New York and Basel, 1983)
- [21] M.Satoh, K.Kaneto and K.Yoshino: J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1984) 1649.
- [22] T.Osawa, I.Inoue, S.Takeda, K.Kaneto and K.Yoshino: Polym. Commun.,
27 (1986) 246.
- [23] M.Satoh, K.Kaneto and K.Yoshino: Synth.Met., 14 (1986) 289.
- [24] M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki and K.Yoshino: Poly.Comm., 28 (1987) 144.
- [25] B.B.Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature,"
(Freeman, San Francisco, 1982).
- [26] P.E.Peierls: "Quantum Theory of Solid," (Clarendon Press, Oxford, 1955).
- [27] H.Naarmann and N.Theophilou: Synth.Met., 22 (1987) 1.
- [28] J.Tsukamoto, A.Takahashi and K.Kawasaki: Jpn J.Appl.Phys.,
29 (1990) 125.
- [29] 塚本遵: 日本物理学会誌, 46 (1991) 479.
- [30] E.M.Genies, B.Bidan and A.Diaz: J.Electrochem.Soc., 149 (1983) 101.
- [31] 金藤敬一, 吉野勝美: 機能材料, 4 (1984) 8.
- [32] K.J.Falconer: "The geometry of fractal sets,"
(Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [33] T.A.Witten Jr, and L.M.Sander: Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 1400.
- [34] F.Family and D.P.Landau ed.: "Kinetics of Aggregation and Gelation,"
(North-Holland, Amsterdam, 1984)
- [35] J.Feder: "Fractals," (Plenum Press, New York, 1988).
- [36] T.Vicsek: "Fractal Growth Phenomena,"
(World Scientific, Singapore, 1989).
- [37] L.Niemeyer, L.Pietronero and H.J.Wiesmann: Phys.Rev.Lett.,
52 (1984) 1033.
- [38] M.Matsusita, M.Sano, Y.Hayakawa, H.Honjo and Y.Sawada: Phys. Rev Lett.,
53 (1984) 286.

- [39] J.Nittmann, G.Daccord and H.E.Stanley: Nature, 314 (1985) 141.
- [40] H.Fujikawa and M.Matsushita: J.Phys.Soc.Jpn., 58 (4989) 3875.
- [41] 日本数学学会編:「岩波数学辞典」 第3版 (岩波書店, 1985).
- [42] M.Barnsley:"Fractal Everywhere," (Academic Press, San Diego, 1988).
- [43] 宮崎功: 数理科学 126 (1973) 19.
- [44] P.Meakin : in "Phase Transitions and Critical Phenomena" edited by C.Domb and J.L.Lebowitz, vol.12 (Academic Press, San Diego, 1988).
- [45] H.E.Stanley and N.Ostrowsky ed. : " On growth and Form," (Martinus Nijhoff, the Hague, 1985).
- [46] D.Avnir ed.: "The fractal Approach to Heterogeneous Chemistry," (John Wiley & Sons, Chichester, 1989)
- [47] 高安秀樹:「フラクタル」 (朝倉書店, 1986) .
- [48] 高安秀樹編:「フラクタル科学」 (朝倉書店, 1987) .
- [49] T.A.Witten and L.M.Sander: Phys. Rev. B27 (1983) 5686.

第2章 導電性高分子の電解重合法による成長パターン

2. 1 緒言

共役系の発達した導電性高分子はドーピングを行うことによって導電率が絶縁体領域から半導体領域、金属領域へと大幅に変化するという特徴を持つ。また、それに伴って光学的性質や磁気的な性質も大きな変化を見せ、基礎的研究だけでなく応用面でも多くの研究がなされてきている。それに伴い、新しい導電性高分子の合成も盛んになってきている[1,2]。特に、ポリチオフェンの誘導体(ポリ(3-アルキルチオフェン))は可溶性[3-5]や溶解性[6-8]を持つなど新しい性質を持つ導電性高分子として注目されている。更に、ゲルの性質[9-12]を持つことなどが見い出されている。導電性高分子の合成法のうち電気化学的重合(電解重合法)はその操作が比較的容易で、また条件を選べば薄膜が得られることから非常に注目されている[13]。これらの導電性高分子は重合と同時に電解質がドーブされ、また容易に脱ドーブされることが知られている。

通常、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどの導電性高分子を電極板上にフィルム状で成長させるが、良質のフィルムが得られる条件は限られており、しかもそれは導電性高分子の種類によって大きく異なる[14-15]。筆者らは平行平板電極を用いてポリチオフェンの誘導体、ポリ(3-ドデシルチオフェン)、の電解重合を行っているとき、条件により電極表面上だけでなく、電極端から溶液表面に沿ってトリ-状のものが形成され対向電極に向かって成長し、両電極を短絡する現象を観測した。この現象は誘電体の電氣的破壊や沿面放電のものと大変よく似ていた。そこで針対平板、あるいは針対リング電極を用いて電解重合を行ったところ正針電極からリヒテンベルグ図と同様なパターンを持つ導電性高分子が得られた。この様なパターンは先の章で述べたフラクタルであると考えられ、その次元を求めることができる[16]。また得られた次元を用いることによりパターンの解析が可能であると考えられる。最近、典型的な導電性高分子であるポリピロールを極めて薄いセル内で強制的に平面内で成長させることにより類似のパターンを得たという報告もある[17]。

ポリ(3-ドデシルチオフェン)を重合したのと同じ装置で、ポリピロールを電解重合し同様な枝分かれパターンが得られた。しかも、成長過程で成長先端が電解セル内の低面に達すると、そこで平面的成長に転移することを見出した。

本章では導電性高分子を電解重合法を用いて合成したとき得られる枝分かれ成長パターンの成長過程とその特徴について調べている。成長パターンは導電性高分子の種類だけでなく電解質の種類によっても異なり、また成長場所によっても異なる。ポリピロールとポリ(3-アルキルチオフェン)を中心に成長過程、パターンの特徴、表面形態について述べる。

2. 2 実験方法

ポリピロールとポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造を図2. 1に示す。ポリピロールとポリ(3-アルキルチオフェン)は、いろいろな種類の電解質と溶媒によって重合されるが、合成された導電性高分子の物理的特性はこれらの組合せにより異なる。ここでポリピロールの場合電解質としてp-トルエンスルホン酸ナトリウム(p-TS)を、溶媒として水あるいはアセトニトリル(CH₃CN)を用いた。またポリ(3-アルキルチオフェン)の場合、電解質としてLiBF₄、溶媒としてベンゾニトリル(C₆H₅CN)を用いた。実験装置を図2. 2に示す。白金(Pt)の針(直径0.5mm)を正電極に

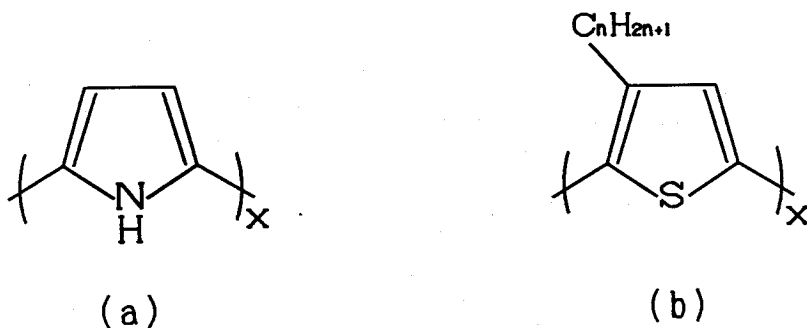


図2. 1 導電性高分子の分子構造

(a)ポリピロール (b)ポリ(3ドデシルチオフェン)

ニッケル (Ni) の平板 (幅1cm, 厚さ0.2mm) をリング (直径7cm) 状にして負電極とした。電極が配置されたセルに10ccの電解重合液を入れた (深さは約3mmになる)。ポリ (3-アルキルチオフェン) の場合アルゴン雰囲気、ポリピロールの場合大気中で重合を行なった。

成長後の導電性高分子を光学顕微鏡 (Nikon DIAPHOT-TMD) と走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-

T20) を用いて観測した。またヨウ素をドーブした試料の導電率の測定も行なった。ドーピングは約 10^{-4} Paの真空中に置かれた試料に室温で平衡状態になるまでヨウ素蒸気にさらすことにより行なった。

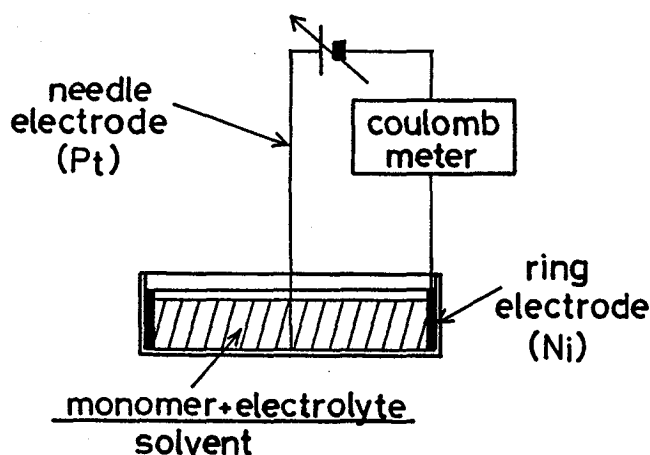


図 2. 2 実験装置

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 成長パターン

成長するパターンは、導電性高分子の種類や電解溶液によって異なる。その代表的な例を図 2. 3 に示す。また、その成長場所について図 2. 4 に模式的に示す。図 2. 3 (a) はポリ (3-アルキルチオフェン) のうちアルキル鎖長 n が 12 のポリ (3-ドデシルチオフェン) のパターンで、図 2. 4 (a) に示すように溶液面上を広がる。ポリピロールの場合、同じ電解質でも溶媒によって出来るパターンも成長場所も異なる。図 2. 3 (b) は電解質として p-TS、溶媒として水を用いた場合である。パターンは一樣に広がり、成長する場所は図 2. 4 (b) に示すように溶液面上である。図 2. 3 (c) は電解質としては p-TS、溶媒としてアセトニトリルを用いた場合である。これは他の 2 つの場合と異なり溶液中にでき、3 次元的な枝分れが生じる (図 2. 4 (c))。更にセルの底面に 2 次元的な拡がりを示す。

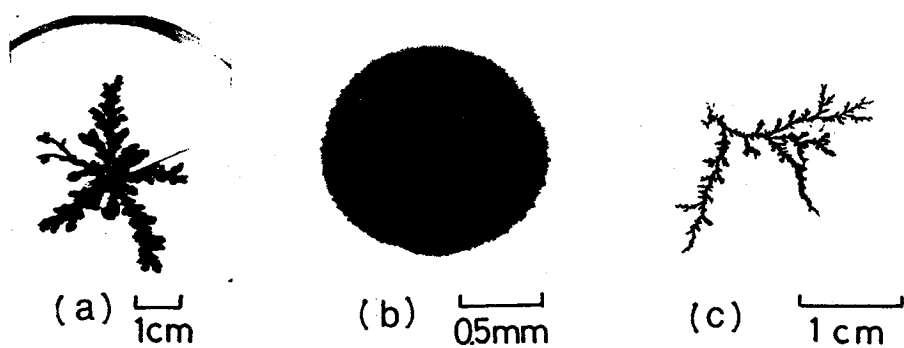


図 2. 3 電解重合法により合成された導電性高分子の各種のパターン

(a) ポリ(3-ドデシルチオフェン) ($\text{LiBF}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)

(b) ポリピロール ($\text{p-TS}/\text{H}_2\text{O}$)

(c) ポリピロール ($\text{p-TS}/\text{CH}_3\text{CN}$)

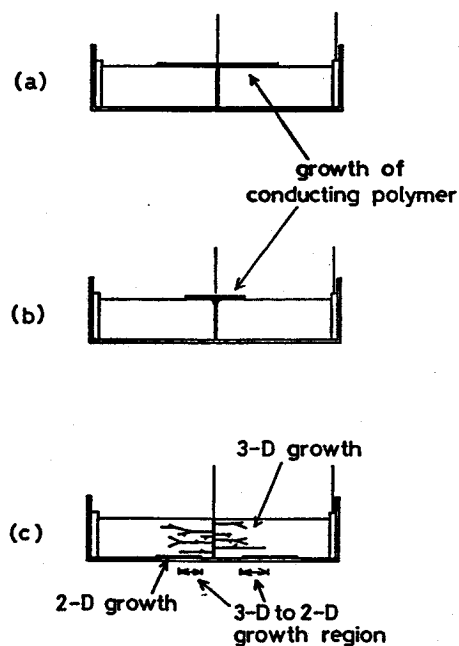


図 2. 4 図 2. 3 の導電性高分子の成長場所

その他のポリ(3-アルキルチオフェン)で $n=9$ のポリ(3-ノニルチオフェン)はポリ(3-ドデシルチオフェン)と同じ枝分かれパターンを示し、 $n=1$ のポリ(3-メチルチオフェン)は2次元的なものと3次元的なものが組合わされたパターンを示した。 $n=2$ と6のポリ(3-エチルチオフェン)とポリ(3-ヘキシルチオフェン)では3次元的な成長を、またポリチオフェンも3次元的な成長を示した。

以下では特に枝分れ構造の分かっているポリピロールとポリ(3-ドデシルチオフェン)を中心にしてその成長過程を述べる。

2. 3. 2 ポリピロールの成長過程と表面形態

図2. 5に印加電圧が14Vのときの成長過程を示す。初め針電極上にポリピロールは重合される。しかし、その後針電極上のある点から垂直に溶液中に成長が始まる(図2. 5 (a))。この成長は溶液中を3次元的に枝分れするが上下方向にはそれ程広がらず、擬2次元(水平方向にのみ)に枝分れを起こしながら成長していく。ある地点まで成長すると突然セルの底面上に成長が移り、2次元の成長が始まる(図2. 5 (c))。そして面上を枝分かれしながら進展して行く(図2. 5 (d))。この3次元

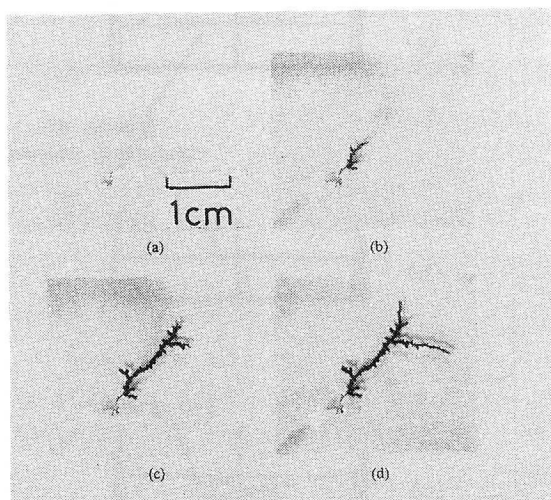


図2. 5 ポリピロールの成長過程

印加電圧14V, 成長時間と通電電荷量 (a) 2.23h, 0.17C

(b) 6.08h, 0.51C (c) 7.17h, 0.68C (d) 7.67h, 0.75C

成長から2次元成長への遷移がなぜ起きるのか解明されていないが、このとき3次元成長の進展は止る。この遷移部分を図2. 6 (写真左から右に成長) に示す。物理的にどのような形で3次元成長と2次元成長は結び付き、変換されるのか、またその条件は何か、などまだよく分かっていない。セル底面に2次元成長の断片を残したセルで再び実験を行なったところ、3次元成長の先端がこれに近づいたときこの断片から新たな2次元成長が始まるという興味深い現象が観られた。

ポリピロールの2次元成長と3次元成長は成長場所が違うだけでなく、それぞれで特徴的な形を示す。図2. 7にポリピロールの走査型電子顕微鏡写真を示す。3次元成長の場合、図2. 7 (a)に示すようにクラスターの集合体であるように見える。クラスターの大きさはほぼ一定で、一方向のみに成長せず、枝分れが生じている。2次元成長の場合(b)と(c)に示すように、山脈の形をしたものと、薄膜を端にし中央部にテラス状のものが重なりあっているものとに分けられる。また2次元成長はセル底面に沿って成長するため、その境界の影響を受ける。図2. 8は擦った底面で成長させた2次元成長を示す。成長は擦った跡に沿って擬1次元成長した。これは境界条件によりパターンの制御が可能であることを示唆している。

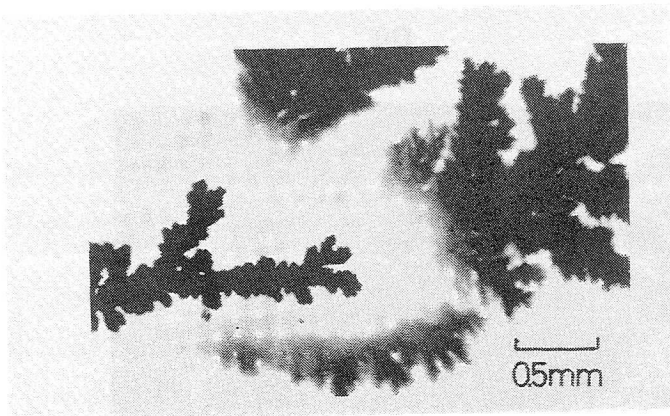
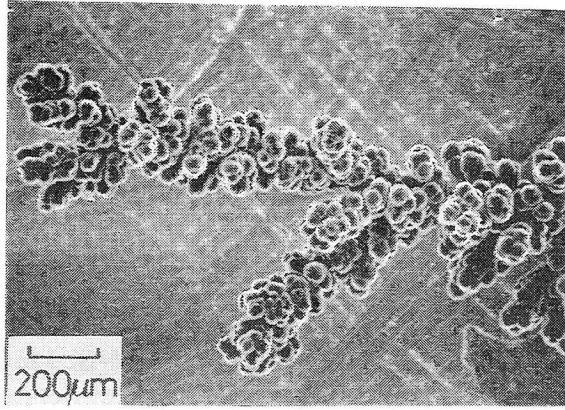
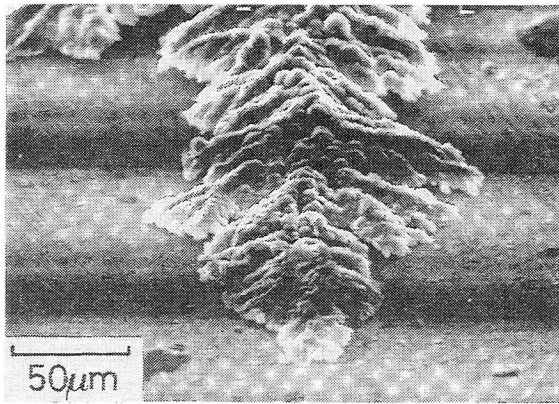


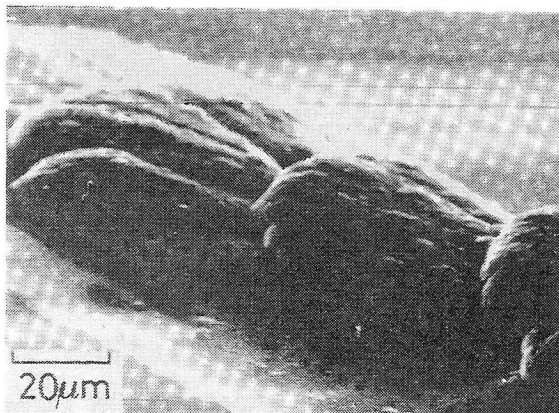
図2. 6 ポリピロールの3次元成長から2次元成長遷移部 (左から右)



(a)



(b)



(c)

図2.7 ポリピロールの走査型電子顕微鏡写真

(a) 3次元的成長部 (b) (c) 2次元的成長部

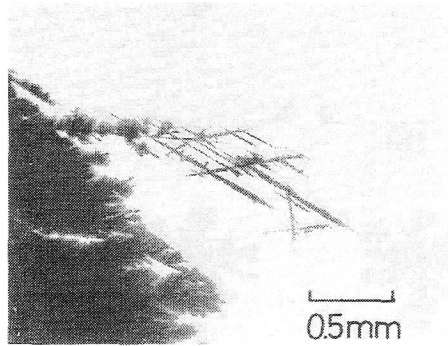


図 2. 8 セル底面上のきずに沿ったポリピロールの成長

2. 3. 3 ポリ(3-ードデシルチオフェン)の成長過程と表面状態

図 2. 9 に印加電圧 10.0V 時の成長過程を示す。針電極に正電圧が印加されると、初め針電極表面に導電性高分子が重合される。そして電極と溶液の境界から薄い膜が形成され溶液表面上に広がる。それにともない枝分れが始まる。

ポリ(3-ードデシルチオフェン)は溶液表面上に成長するのみであるが印加電圧によりその表面状態は異なる。図 2. 10 にその枝部の光学顕微鏡写真を示す。成長方向は写真左から右で、(a)は印加電圧 3.0V、(b)は 7.5V の場合である。前者は非常に滑らかな表面であり、かつ規則正しく波打っている(5.0V の場合も同様なパターン)。上下に見える陰は枝の横側のうねりによるもので 5.0V の場合はこれが側枝に関連している。7.5V の場合(15.0V まで同様)多くの筋が見られ先端まで続いている。20.0V では表面は殆ど平坦で変化がみられない。図 2. 11 に 3.0V、7.5V の場合の走査型電子顕微鏡写真を示す。3.0V のものは微視的にみても、その成長表面は 7.5V に比べて非常に滑らかである。

印加電圧が 20.0V のものは筋は残るが表面はほとんど平坦である。表面形態は印加電圧に対して 3 つ(3.0~5.0V、7.5~15.0V、20.0V)に分類できる。

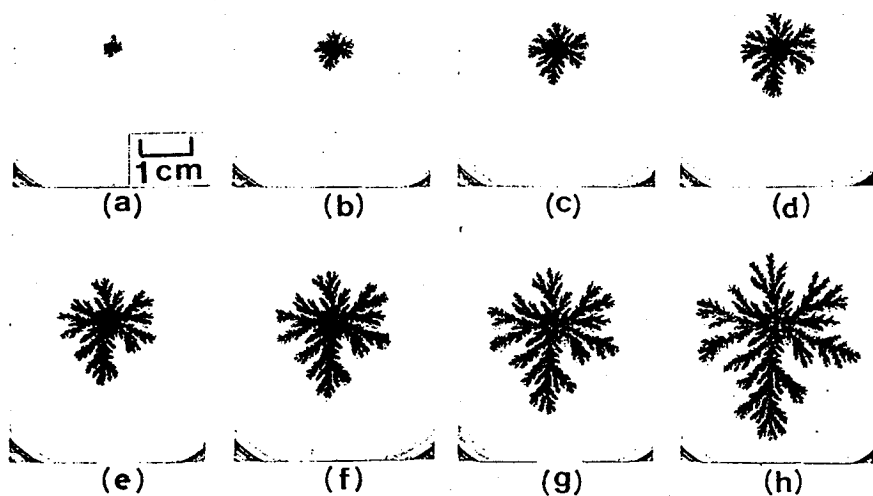


図 2. 9 ポリ (3-ドデシルチオフェン) の成長過程

印加電圧10.0V, 成長時間と通電電荷量 (a) 0.67min, 0.023C
 (b) 1.47min, 0.053C (c) 2.83min, 0.112C (d) 3.67min, 0.190C
 (e) 5.00min, 0.240C (f) 6.00min, 0.366C (g) 7.00min, 0.461C
 (h) 9.00min, 0.698C

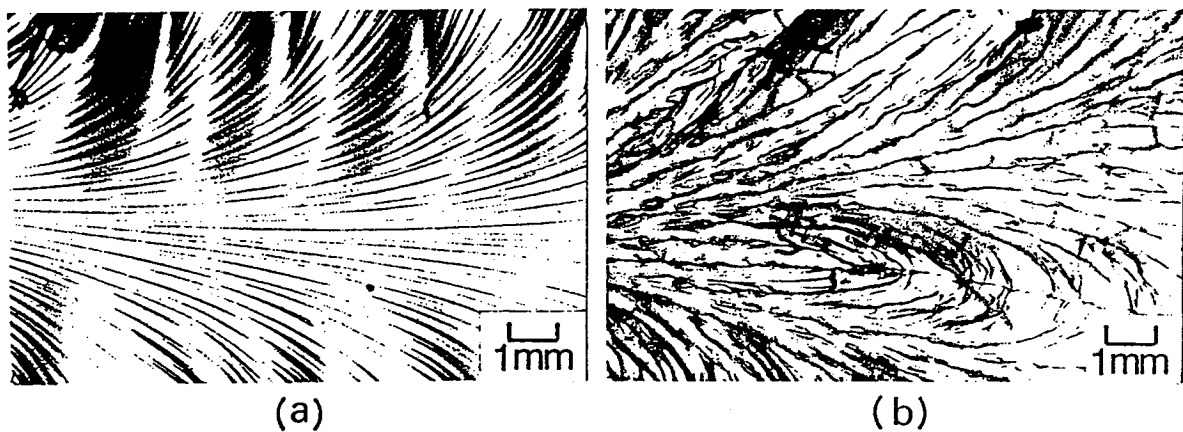


図 2. 10 ポリ (3-ドデシルチオフェン) の光学顕微鏡写真
 印加電圧 (a) 3.0V (b) 7.5V

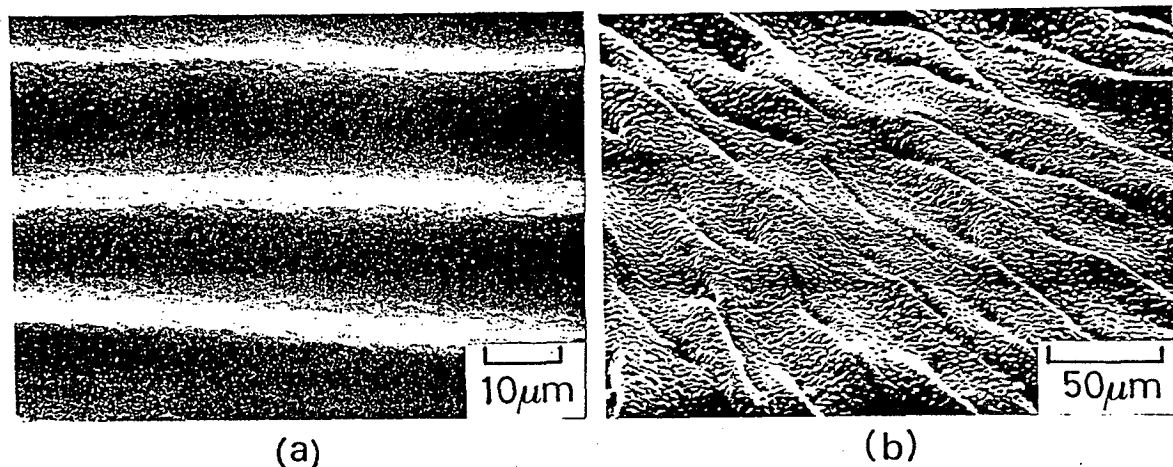


図2. 11 ポリ(3ドデシルチオフエン)の走査型電子顕微鏡写真
印加電圧 (a) 3.0V (b) 7.5V

2. 3. 4 成長時の導電性高分子の色変化

ポリピロール，ポリ(3-ドデシルチオフエン)ともに成長時に色変化を起こす。

ポリ(3-ドデシルチオフエン)の場合，ある重合電圧以上で重合を行なったとき針電極側から色変化が生じた。導電性高分子は一般にドーブと脱ドーブ状態で色が異なり，重合時是对イオンが取り込まれているためドーブ状態で，ポリ(3-ドデシルチオフエン)の場合青色である。色変化が生じてても成長先端は成長を続ける。色変化は青色から褐色で，成長しながら，同時に枝の中間領域に脱ドーブ(褐色)が生じているものと思われる。成長する枝の1つの時間変化を図2. 12に示す。白丸が成長先端，黒丸が脱ドーブ領域の先端を示す。重合開始から5分後，脱ドーブが始まりその領域の成長と共に枝の先端の成長も抑えられてきていることが分かる。また，脱ドーブ領域は一樣には広がっていない。図2. 13に3つの枝についての領域の広がりの変化を示した。初め先行した脱ドーブ領域はそのまま成長を続けず，他の枝での脱ドーブ領域が同程度の距離に広がるまで振動している。脱ドーブ状態は一般に電氣的には絶縁状態と考えられているが，それにも関わらず，枝の先端で電解重合が続いて

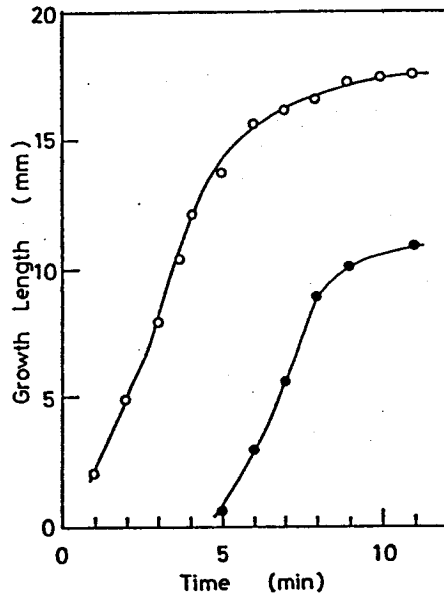


図2. 12 一つの枝の成長先端の径方向距離 (○) とその枝に生じた脱ドーブ領域先端の径方向距離 (●) の時間的变化

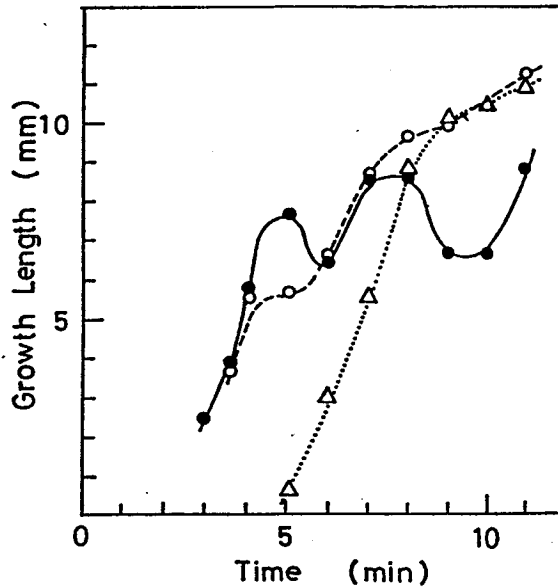


図2. 13 3つの枝での脱ドーブ領域の径方向距離の時間的变化

いる。これは枝を通じて電子のみによって電荷が運ばれているのではなく、導電性高分子及び溶液を媒介にしてイオンのようにも導通しているためと考えられる。

ポリピロールの場合、2次元成長パターンの一部が色変化を起こし、緑から褐色に変わった。色変化は、ポリ(3-ドデシルチオフェン)と同様にドーブ、脱ドーブの色の変化に対応している。詳細については第5章で述べる。

2. 3. 5 脱ドーブ速度

成長した導電性高分子で両電極を短絡させることにより脱ドーブを行ったところ成長先端から針電極に向かって脱ドーブ領域が広がった。重合電圧10Vで合成したポリ(3-ドデシルチオフェン)を短絡した時のドーブ領域端の位置の時間的变化を図2.14に示す。一様な速度 ($1.2 \times 10^{-2} \text{cm/s}$) で中心に向かっていくことが分かる。同じ条件ではないがポリチオフェンのドーブ速度と比べてみると[18,19], 速度は同程度でありイオンの拡散速度が支配的であると考えられる。短絡によるこの様な脱ドーブ現象はポリピロールでも観測された。

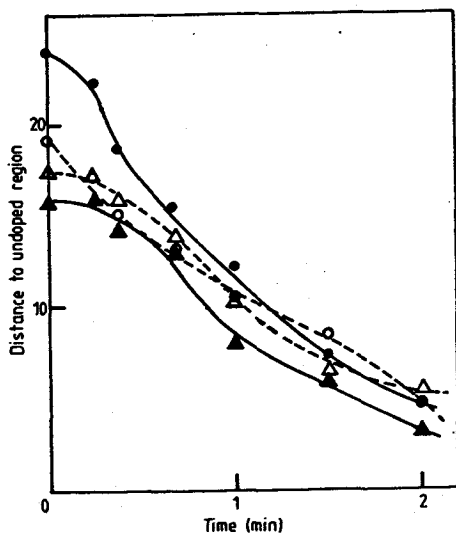


図2.14 外部回路を短絡した時の脱ドーブ領域の針電極からの距離の時間的变化

2. 4 結言

電解重合により、導電性高分子はフラクタルな成長パターンを示すことがあり、しかもその形や生成場所は導電性高分子の種類と条件に依存することが分かった。

ポリピロールとポリ(3-ドデシルチオフェン)について得られた結果をまとめると次のようになる。

ポリピロールの場合：

- 1) 電解質としてp-トルエンスルホン酸ナトリウム、溶媒として水を用いた場合パターンは一様に広がり、成長する場所は溶液面上である。溶媒をアセトニトリルに変えると溶液中で3次元的な枝分れを起こし、セル底面に転移し2次元的な枝分れを示した。
- 2) 3次元的な成長は大きさがほぼ一定のクラスターの集合体であった。2次元成長は主に山脈の形をしたもので、条件により、端で薄膜、中央部でテラス状のもの重なりからなっているものが観られた。
- 3) 2次元成長はセル底面に沿って成長するため、表面の影響を受け、擦った表面ではこれに沿って擬1次元的な成長をした。

ポリ(3-ドデシルチオフェン)の場合：

- 1) 電解質として LiBF_4 、溶媒としてベンゾニトリルを用いた場合、パターンは溶液面上を枝分かれしながら成長した。
- 2) 表面の形態が重合電圧によって異なる。表面形態は印加電圧に対して3つ(3.0~5.0V, 7.5~15.0V, 20.0V)に分類できた：(i)非常になめらかで規則正しく波打った表面、(ii)多くの筋が先端まで続いている表面、(iii)殆ど平坦で変化のない表面。
- 3) 成長した導電性高分子で両電極を短絡させることにより脱ドーブを行ったところ成長端から針電極に向かって脱ドーブ領域が広がった。重合電圧10Vの場合の短絡による脱ドーブ領域端の速度は $(1.2 \times 10^{-2} \text{ cm/s})$ で中心に向かった。

ポリピロール、ポリ(3-ドデシルチオフェン)ともに成長中に枝部に色変化が生じた。これは導電性高分子がドーブ状態から脱ドーブ状態へ変るときの色変化に対応していた。

参考文献

- [1] 吉野勝美編著：「電子・光機能性高分子」（講談社，1989）。
- [2] 吉野勝美：「分子とエレクトロニクス」（産業図書，1991）。
- [3] M.Sato, S.Tanaka and K.Kaeriyama: J.Chem.Soc.Chem.Commun., (1986) 873.
- [4] R.L.Elsenbaumer, K.Y.Jen and R.Oboodi: Synth.Met.,15 (1985) 169.
- [5] R.Sugimoto, S.Takeda, H.B.Gu and K.Yoshino: Chem.Express, 1 (1986) 635.
- [6] K.Yoshino, S.Nakajima and R.Sugimoto: Jpn.J.Appl.Phys., 26 (1987) L1038.
- [7] 吉野勝美, 中島茂昌, 杉本隆一：応用物理, 56 (1987) 942.
- [8] K.Yoshino, S.Nakajima, M.Fujii and R.Sugimoto: Polym.Comm.,
28 (1987) 309.
- [9] K.Yoshino, K.Nakao, and R.Sugimoto: Jpn.J.Appl.Phys., 28 (1989) L490.
- [10] K.Yoshino, K.Nakao, M.Onoda and R.Sugimoto: Jpn.J.Appl.Phys.,
28 (1989) L682.
- [11] K.Yoshino, K.Nakao and M.Onoda:Jpn.J.Appl.Phys., 28 (1989) L1032.
- [12] K.Yoshino, K.Nakao, S.Morita and M.Onoda:Jpn.J.Appl.Phys.,
28 (1989) L2027.
- [13] 吉野勝美編著：「導電性高分子の基礎と応用」（ア化社，1988）。
- [14] M.Satoh, K.Kaneto and K.Yoshino: Synth.Met., 14 (1986) 289.
- [15] M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki and K.Yoshino: Poly.Comm., 28 (1987) 144.
- [16] B.B.Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature,"
(Freeman, San Francisco, 1982).
- [17] J.H.Kaufman, C.K.Baker, A.I.Nazzal, M.Flickner, O.R.Melroy and
A.Kapitulnik: Phys.Rev.Lett., 56 (1986) 1932.
- [18] K.Kaneto, S.Ura and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 23 (1984) L189.
- [19] K.Kaneto, H.Agawa and K.Yoshino: J.Appl.Phys., 61 (1987) 1197.

第3章 導電性高分子の成長パターンのフラクタル次元とその物理的性質

3. 1 緒言

導電性高分子の重合法として電解重合法は、取扱いが簡単で、導電性高分子がフィルムとして得られ、ドーピング・脱ドーピングが容易にできることなどからよく用いられる[1-3]。しかしまだ反応機構の詳細は分らず、良質な導電性高分子を得るためには重合条件をよく調べる必要がある[4,5]。重合条件を変えて導電性高分子の性質の重合条件依存性を調べていたところ枝分かれしながら成長する導電性高分子を得た。この成長パターンは重合条件によって変化することが分った[6-8]。これはパターンの変化を通じて重合反応機構を可視化していると考えられることができる。

枝分かれ成長パターンは自己相似の構造をしているためフラクタル幾何学[9,10]を適用することができ、パターンをフラクタル次元として数値化できる[6-8,11]。またパターンは成長過程を反映したものであるから、フラクタル次元の変化を調べることにより重合反応機構を推測できると考えられる。このような形の物理学は統計物理学の一分野として最近活発に研究されている。フラクタル幾何学を通じて他分野のパターン生成機構から逆に電解重合法を考察できる可能性がでてきた。また導電性高分子は機能性素材とも呼ばれ、その物理的特性は外的因子により容易に変化するため、成長機構のフラクタル解析によってその物性の起源も推察できる可能性がある。

またフラクタル次元の求め方には多くの方法が提唱されているが、実在のパターンのフラクタル次元を計算するとき、どの方法がよいかといった研究は余りなされていない。

本章では枝分かれ成長パターンを構成している枝の幅や枝分かれ角度、また成長速度や導電率などの物理的性質がフラクタル次元とどう関わっているかについて、それらの電解重合電圧依存性を調べて考察する。また4つの方法（カバー法、自己相関関数を用いる方法、回転半径法、通電電荷量から求める方法）を用いてフラクタル次元を求め、各方法により求まるフラクタル次元の値の違いについても比較検討する。更にフラクタル次元の時間的变化についても考察を行う。

3. 2 フラクタル解析 [12-17]

電解重合された導電性高分子のパターンをコンピュータに取り込みCRT上に再現し、そのフラクタル次元を求めた。フラクタル次元を求める方法はいくつかあるが、ここでは次の四つの方法を用いて求めた。各方法を用いて求めたフラクタル次元の印加電圧依存性を調べた。また成長とともにフラクタル次元がどの様に変るかについて、重合電圧をパラメータにして調べた。

(i) カバー法

一辺 r の正方形をスケールとしてパターンの大きさを求める。最も少ない数で図形を覆ったときの大きさをそのスケールでの大きさとし、そのスケール依存性を調べる。そのとき関係式 $N(r) \propto r^{-D}$ が成立すれば、パターンはフラクタルである。ここで $N(r)$ はスケールが r のときのパターンの大きさ(正方形の数)である。パターンをCRT上で再現したので長さの単位はピクセルである。座標の取り方によりこの値は変化するので座標原点を上下左右にスケールの一辺の長さの1/5ずつずらし計25回数え、その最小値をこの値とした。また一辺が4ピクセル以下の場合、その一辺の長さの逆数分ずつずらした。この時の D 値がパターンのフラクタル次元である。

(ii) 密度-密度相関関数(自己相関関数)を用いて求める方法

パターンの自己相関関数、 $C(r)$ 、を高速フーリエ変換法を用いて求める。パターンがフラクタルであれば自己相関関数は $C(r) \sim r^{-A}$ で表わされ、指数からフラクタル次元、 D 、が求まる。パターンは平面内で広がっているのでフラクタル次元は $D=2-A$ で求まる。

(iii) 回転半径法

成長段階のパターンの大きさからフラクタル次元を求める。各成長段階でのパターンの回転半径、 r 、を求め、その大きさ、 $N(r)$ 、を計る。パターンがフラクタルの場合、関係式 $N(r) \sim r^{-D}$ が成立する。

(iv) 重合中の通電電荷量から求める方法

電解重合法で得られる導電性高分子の質量は通電電荷量、 $Q(t)$ 、に比例する。膜厚が一定であればパターンの大きさは $Q(t)$ に比例する。また、径方向の成長速度が一

定であれば成長距離は時間に比例するので、 $N(r) \sim r^D$ と $Q(t) \sim t^D$ は等価になり、通電電荷量からフラクタル次元、 D 、が求まる。ここで t は時間である。

3. 3 実験方法

第2章で述べた方法でポリピロールとポリ(3-ドデシルチオフェン)の重合を行った。クーロンメーター(北斗電工, HF-201)を用いて通電電荷量を測定した。また、ヨウ素をドーブした試料の導電率を四端子法を用いて測定した。ドーピングは約 10^{-4} Paの真空中に置かれた試料に室温で平衡状態になるまでヨウ素の蒸気をさらすことにより行われた。ヨウ素のドーブ量は決めていないが、全ての試料につき同じ条件下で測定した。同時に巨視的な枝分れの角度も測定しその平均を求めた。

重合中、各段階の成長パターンを写真に撮った。このパターンをイメージスキャナ(HAL研究所 HWS-10)を用いてコンピュータ(NEC PC9801VM)に取込み、2値化した。CRT上には2値化したパターンを再生した。

3. 4 実験結果及び考察

3. 4. 1 ポリ(3-ドデシルチオフェン)

3. 4. 1. 1 成長過程

図3. 1に印加電圧15.0Vで電解重合したポリ(3-ドデシルチオフェン)の成長パターンを示す。まずはじめ針電極上に重合され同時に溶液面上を枝分かれしながら対向電極に進展した。この重合電圧で、成長途中パターンの枝部に色変化が生じた(d)-(h)。この色変化はポリ(3-ドデシルチオフェン)のドーブ状態の色から脱ドーブ状態の色変化に対応していた。この色変化が現れたとき、後述するように成長速度や重合電流の値は変化した。なお、重合電圧10.0Vのときの成長パターンの進展は前章で示した。

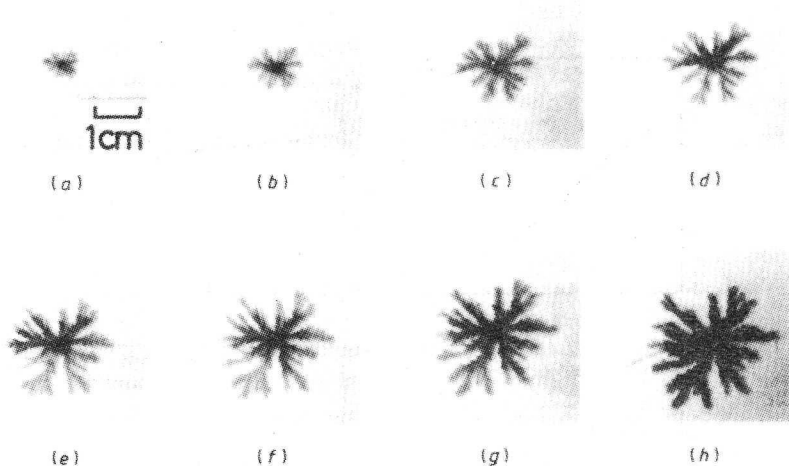


図3. 1 印加電圧15.0 Vでのポリ(3ドデシルチオフェン)の成長過程
 (a) 1min, 10s, 0.033C (b) 2min, 0s, 0.063C (c) 3min, 0s, 0.111C
 (d) 3min, 40s, 0.157C (e) 5min, 2s, 0.220C (f) 6min, 0s, 0.255C
 (g) 8min, 0s, 0.300C (h) 11min, 0s, 0.353C

重合電圧を2.0から20.0Vの範囲で変化させた場合、2.0Vでは針電極上にもみ導電性高分子が重合され液面上での成長は観られなかった。また20.0V以上では導電性高分子はほとんど成長しなかった。

3. 4. 1. 2 各種方法により求めたフラクタル次元と印加電圧依存性

ポリ(3ドデシルチオフェン)のフラクタル次元を4つの方法を用いて計算した。図3. 2 (a) - (d) は重合電圧15.0Vのとき得られたパターンを各方法により計算した値を両対数で表示したものである。これらはすべて傾きが一定で、関数の指数部が一定であることが分かる。すなわちパターンはフラクタル構造を持っていると言える。他の重合電圧での成長パターンもフラクタルであった。得られたパターンは重合電圧によって異なったが、得られたフラクタル次元も異なるものであった。図3. 3に各方法により求めたフラクタル次元の電圧依存性を示す。フラクタル次元の値は(a)密度-密度相関関数法で10.0-15.0Vで 1.80 ± 0.01 , (b)カバー法で 1.69 ± 0.01 である。この二つの方法による次元の違いは15.0Vで0.11である。しかし、5.0-15.0V間で差は0.10以内である。それ故、この2つの方法で求めた次元の平均値を、今回の場合、フラクタル次元の値とする。自己相関関数から求めたフラクタル次元は他の方法で求

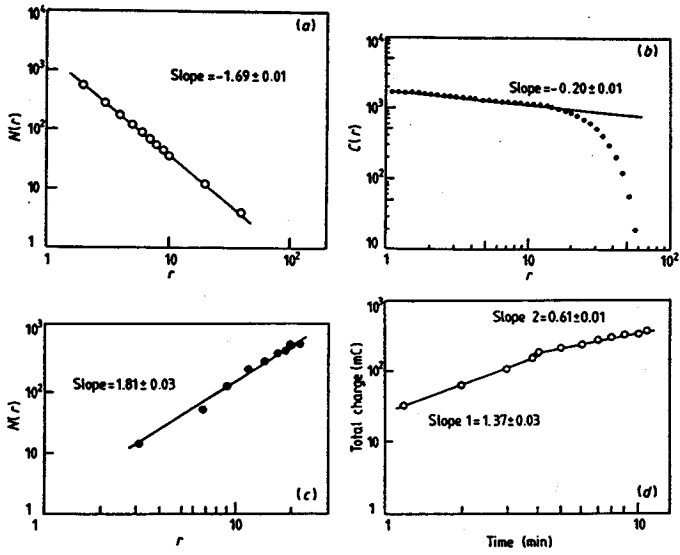


図3. 2 フラクタル次元の求め方

- (a) カバー法 (b) 密度-密度相関関数
(c) ハウズドルフ法 (d) 重合中の通電電荷量

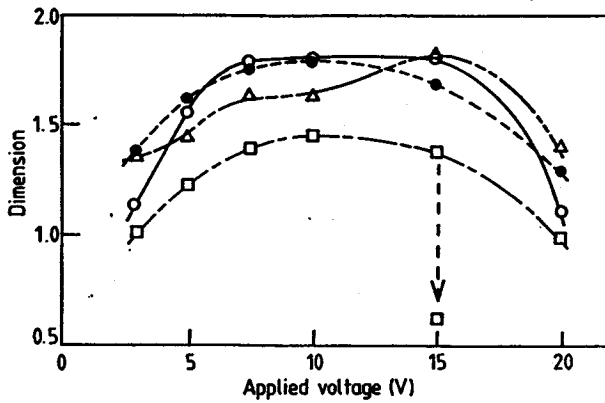


図3. 3 フラクタル次元の電圧依存性

- (●) カバー法 (○) 密度-密度相関関数
(△) ハウズドルフ法 (□) 重合中の通電電荷量

めた値より大きい、他でも同様な報告がある。まだその原因は分かっていない。また、回転半径法では各成長段階でのパターンのデータ数は多くないので精度はよくないが、図から他の方法で求めたフラクタル次元と比較してもそれ程大きな違いはない。

図3. 2 (d)に示すように通電電荷量は時間に対しほぼ直線的に増加しており、これからフラクタル次元を求めることができる。15.0Vの場合、重合開始5分後に脱ドープ現象が起きたので傾きに変化が生じ、2つの直線部が表れた。初めの傾きからフラクタル次元1.37が求まる。この値は他の方法に比べ約0.4低い。この方法では全通電電荷量がパターン形成に寄与することや膜厚は一様であることを仮定しているが、実際にはオリゴマーが作られたり導電性高分子の表面に凹凸ができた。これらを考慮することができれば、他の方法で求められた次元の値に近くなると考えられる。脱ドープが生じた後半の傾きからは、次元 0.61 ± 0.01 が求まった。このフラクタル次元の変化を図3. 3に破線矢印で表わした。後で述べる成長パターンの径方向の成長速度も同様な傾向を示した。脱ドープ後も通電電荷量が直線性を示しているの成長がフラクタル的であることが分る。また値は1.0以下であるが、この方法は全体的に0.4低いことを考慮すればフラクタル次元は約1.0となり直線的に成長していると考えられる。

各方法で求めたフラクタル次元の電圧依存性は、10.0-15.0Vで最大値を取り、同じ傾向を示した。重合反応条件は印加電圧の変化により変るので、成長パターンの形も印加電圧とともに変る。その結果フラクタル次元が変化すると考えられる。この実験ではフラクタル次元は印加電圧の上昇とともに上昇し、10.0Vで最大値を取り、再び減少している。電解重合のメカニズムは完全には明らかになっていないので、厳密な議論は出来ないが、最大値を持つ原因として次のことが考えられる。

電解重合はまず、モノマーから電極へ電子が引き抜かれ、モノマーのラジカルカチオンが形成され、これが、同様な他のモノマー、オリゴマーなどに出会い、 α 水素がはずれることにより起きると考えられている。このとき同時に対イオン BF_4^- が取り込まれる。すなわち、モノマーと対イオンの電極表面への拡散、衝突条件と最低重合電圧が重合反応速度に影響を与える。またすでに成長したポリマーは新しい電極となる。印加電圧10.0Vでのフラクタル次元の値は「拡散に制御された凝集(DLA)」[18, 19]

のコンピュータ・シミュレーションや理論値に非常に近い。このことは印加電圧10.0 V以下では拡散が支配的で、重合条件が成立しやすい場所で成長が進み、更に電流の流れがその先端に集中しやすくなり、各枝となっていくと考えられる。電圧が増加して行くにつれて重合可能な電位差のある場所が増し、他の側枝の成長も電極上いたる所で可能となるため、フラクタル次元が増加して行くものと考えられる。印加電圧10.0V近傍ではモノマーと対イオンの出会うところはすべて重合可能となる。この条件はDLAモデルの条件とほぼ同じであるため、このとき得られるパターンのフラクタル次元はDLAの次元に近い値になると考えられる。印加電圧が更に増加すると流速は拡散項だけでなく電位勾配の項の効果も無視できなくなる。すなわちドリフトが支配的になってくる。また、最適重合電位からはずれ、更に高電位のため他の現象、例えば副反応なども生じてくる。このため成長は抑えられ、フラクタル次元は減少したと考えられる。材料は異なるが亜鉛の電析でも同様なフラクタル次元の電圧依存性が報告されている [20, 21]。

3. 4. 1. 3 フラクタル次元の時間依存性

印加電圧3.0~20.0Vでの成長パターンの時間的変化をフラクタル次元を用いて調べた。図3. 4に成長パターンのフラクタル次元の時間的変化を示す。ここでは密度-密度相関関数を用いて求めたものをフラクタル次元とした。パターンのフラクタル次元は、初め上昇し、そして飽和していくことが分かった。一般にフラクタル次元はパターンの複雑さの指標であると考えられるので、これはパターンが初め単純な形で成長し、次第に枝が増え、複雑になり、ある時間以後は一定の複雑さを保ちながら成長していることを示唆している。このことは成長過程の観察からだけでは得られない結果である。また、その立上がり時間は印加電圧が増加するにしたがって短くなり、15.0Vで最小となる。そして20.0Vで再び長くなる。これは枝の成長や枝分れの割合が印加電圧によって異なるため、一定の複雑さになるためにはある時間が必要であることを意味している。フラクタル次元の時間的変化についてまだ十分に解釈することはできないが、フラクタル次元の時間変化解析によりパターン形成の動力学が理解されてくると考えられる。

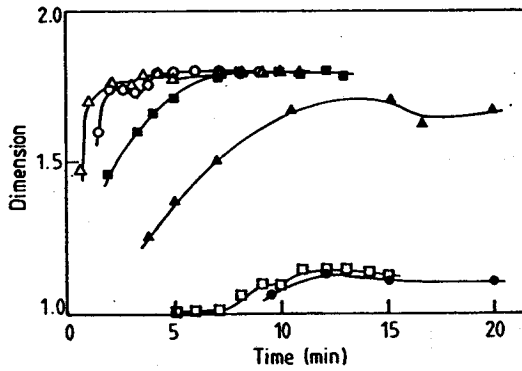


図3. 4 フラクタル次元の時間依存性

(●) 3.0V (▲) 5.0V (■) 7.5V
 (○) 10.0V (△) 15.0V (□) 20.0V

3. 4. 1. 4 枝幅と平均枝分れ角度の印加電圧依存性

図3. 5は枝幅と平均枝分れ角度の電圧依存性を示す。成長パターンは多くの小さな枝からなる。しかし中心の針電極から径方向最先端に伸びている枝の幅はほぼ一定であるので、この枝の幅をパターンの枝幅とした。また3.0Vと20.0Vでは明瞭な枝分かれは生じなかった。印加電圧の増加とともに、枝幅は減少し、平均枝分かれ角度は増加した。これは枝幅が狭くなり枝分かれ角度が広がることにより、枝が成長できる空間は見掛け上広がるので、印加電圧上昇とともに多くの枝分かれが起きていることを示唆している。印加電圧10.0-15.0Vでのフラクタル次元はほぼ同じであったが、15.0V

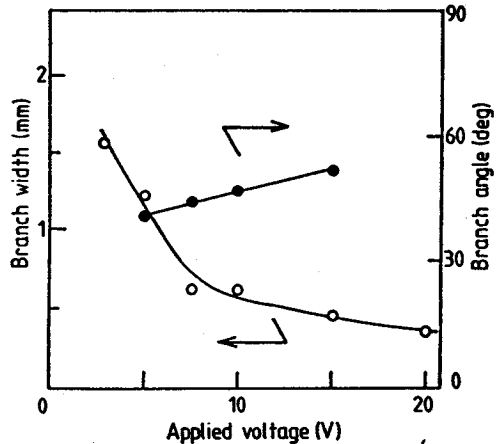


図3. 5 枝幅と平均枝分かれ角度の電圧依存性

で得られたパターンの方が細い枝で構成されていることに注意する必要がある。

また正格子上でDLAをシミュレーションした場合、微視的には枝分れは 90° であるが、巨視的に見た場合(10格子定数程度)に角度を測定すると、その角度平均は $43 \pm 6^\circ$ であるという報告がある[22]。この実験で得られた角度平均は印加電圧上昇とともに増加しているが、この値の範囲内にある。これはこのパターンの成長がDLAモデルの成長と強い相関をもっていることを示唆している。

3. 4. 1. 5 成長速度

図3. 6に径方向の成長速度の印加電圧依存性を示す。針電極から最遠点にある成長先端の径方向速度を成長速度として測定した。速度は成長先端距離がセルの半径の1/2に達するまではほぼ一定であった。成長速度は印加電圧の上昇とともに増加し15.0Vで最大値、3.2mm/min、を示した。また15.0V

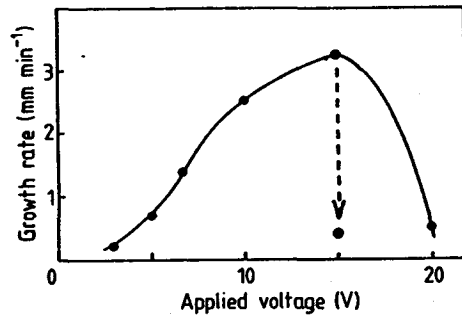


図3. 6 ポリ(3ドデシルチオフェン)の枝の成長の電圧依存性

の場合、図3. 1に示すように重合後約5分に枝の一部で突然色変化が生じ、成長速度が減少した。この変化を図3. 6に破線矢印で示した。この成長速度の変化は、先に述べたように、図3. 3で示された通電電荷量から求められたフラクタル次元の変化に対応していることが分る。15.0V以上では針電極近傍の溶液の色は黄色くなり、成長速度は減少した。これは重合電圧が最適値から外れてくるためと考えられる。なおこの溶液の色変化についてはまだよく分かっていない。

3. 4. 1. 6 導電率

ドーブされた状態の導電性高分子の導電率は導電性高分子の内部構造の影響を受けていると考えられるので、各印加電圧で得られた成長パターンの導電率を測定することは興味深い。図3. 7にヨウ素をドーブしたときの導電性高分子の導電率の印加電圧依存性を示す。導電率は印加電圧7.5Vで最大値を示した。またこの印加電圧を境として導電性高分子の表面状態も異なる(第2章参照)。これは内部構造が7.5Vで変化

していることを示唆している。すなわち、重合電圧の違いにより表面状態や高次構造が変化したと考えられる。導電率の電圧依存性がパターンの幾何学を反映したフラクタル次元の電圧依存性に似た変化を示していることは興味深い。導電性高分子の成長パターンは成長先端の電位に依存するが、この電位は印加電圧に依存するだけでなく、途中の枝の導電率にも依存する。それ故、成長パターンの成長速度やフラクタル次元は導電率の影響を受けていると考えられる。

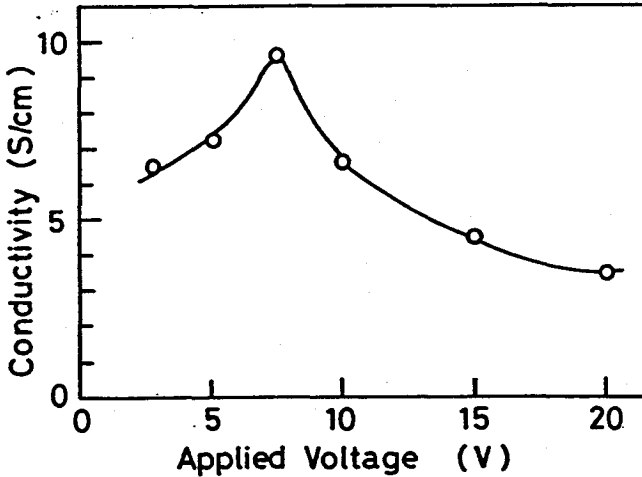


図3. 7 ヨウ素がドーブされたポリ（3ドデシルチオフェン）の導電率の電圧依存性

3. 4. 2 ポリピロール

3. 4. 2. 1 フラクタル次元と平均枝分かれ角度の印加電圧依存性

ポリピロールの2次元成長のフラクタル次元と平均枝分かれ角度の印加電圧依存性を図3. 8に示す。ここでのフラクタル次元はカバー法を用いて求めたものである。印加電圧とともにフラクタル次元は単調増加している。また枝分れ角度はポリ（3ドデシルチオフェン）に比べ大きい。フラクタル次元の変化や枝分かれ角度がポリ（3ドデシルチオフェン）と異なる原因として、(i) 成長する場所による境界条件の違い、(ii) 電解質の濃度が小さい、(iii) 成長速度も遅くポリ（3ドデシルチオフェン）の成長速度がcm/minのオーダーであるのに対しポリピロールはcm/hourである、

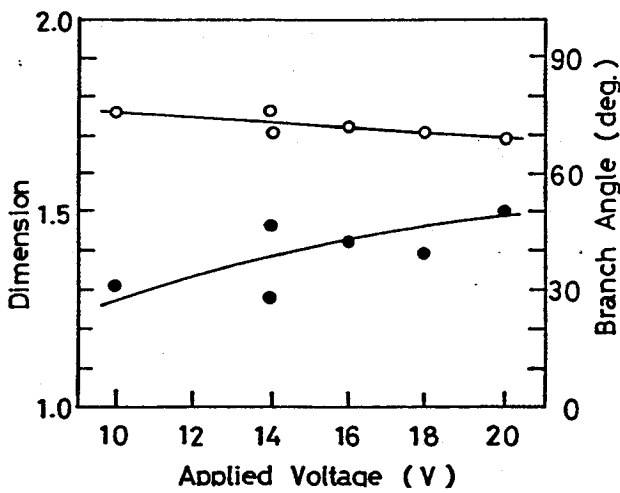


図3. 8 ポリピロールのフラクタル次元 (●) と平均枝分かれ角度 (○) の印加電圧依存性

(iv) 重合開始電圧も両者では異なる, (v) ポリ(3-ドデシルチオフェン)では重合電圧が高いとき溶液の色変化が起きることなど, 成長条件が大きく異なっているためと考えられる。ポリピロールの場合, まだ重合条件を大きく変えることが可能であるが, 現段階ではポリ(3-ドデシルチオフェン)と直接比較検討をすることは出来ない。

また更に詳しく枝分れ現象を解析していくには成長界面の不安定性, 例えばMullins-Sekerkaの理論[23, 24]やLangerらの解析[25, 26]を考慮していく必要がある。

3. 4. 2. 2 導電率

ヨウ素をドーブしたときの成長した枝の導電率の温度依存性を図3. 9に示す。測定はセル底面を擦った跡に沿って成長した擬1次的成長の枝について行なった。導電率は15°Cで4.4S/cmで, 活性化エネルギーは2.7meVである。ただし測定した枝部は多くの小さな枝から構成され, 枝幅や厚さは一定でないため, 得られた導電率の値は誤差を含む。ポリピロールのフィルムで導電率が高い場合として次の値が報告されている: 導電率170S/cmで活性化エネルギー4.1meV[3]。一般に活性化エネルギーが低いほど導電率は低いので, 活性化エネルギーの比較から今回得られたポリピロールの実際の導電率はかなり高いと考えられる。またその理由として枝方向に沿って分子配向し

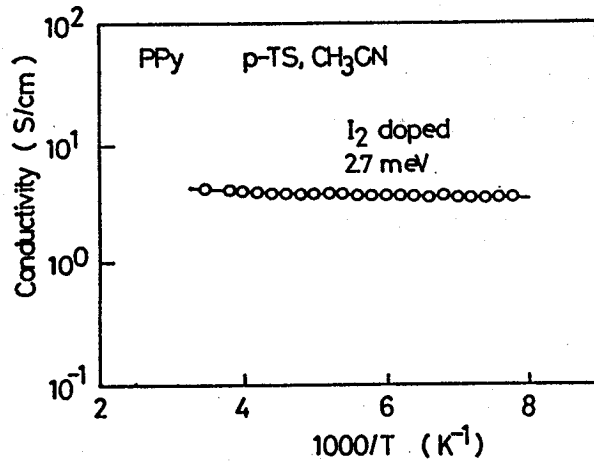


図3. 9 ヨウ素をドーブしたポリピロールの導電率の温度依存性

ていることが考えられる。

3. 5 結言

ポリ(3-ドデシルチオフェン)とポリピロールの枝分かれパターンのフラクタル性を調べた。またフラクタル次元と物性の関係を調べた。以下にその結果をまとめる。

ポリ(3-ドデシルチオフェン)の場合：

- 1) 4つの方法(カバー法, 自己相関関数を用いる方法, 回転半径法, 通電電荷量から求める方法)を用いてフラクタル次元を求め, フラクタル次元の印加電圧依存性を調べた。フラクタル次元は同じパターンでも求める方法により若干異なる値となったが, 電圧依存性は10.0-15.0Vでフラクタル次元はいずれの方法によっても最大値をとり, 同じ傾向を示した。
- 2) フラクタル次元を用いて成長パターンの時間的変化を調べた。パターンのフラクタル次元は初め上昇し, その後一定値になった。またそのフラクタル次元の立ち上がり時間は印加電圧に依存することが分かった。この時間依存性は観察からだけでは分からない結果である。
- 3) 印加電圧10と15Vで得られたパターンの(自己相関関数を用いて求めた)フラクタル次元はほぼ同じであったが, パターンの枝幅と枝分かれ角度は異なり, パタ

ーの構成要素は異なっていることが分かった。

- 4) 成長速度の印加電圧依存性と重合電荷から求めたフラクタル次元の印加電圧依存性は対応していた。
- 5) 導電性高分子の導電率の印加電圧依存性もフラクタル次元の電圧依存性に似た変化を示した。

ポリピロールの場合：

- 1) フラクタル次元は印加電圧上昇とともに増加し、枝分かれ角度は減少した。
- 2) ドープ状態のポリピロールの活性化エネルギーが 2.7meV であった。これはフィルムで得られるものより低い値であった。

参 考 文 献

- [1] 吉野勝美編著：「導電性高分子の基礎と応用」(ア化'シ, 1988) .
- [2] 吉野勝美編著：「電子・光機能性高分子」(講談社, 1989) .
- [3] T.A.Skotheim ed.: "Handbook of Conducting Polymers,"
(Marcel Dekker, New York, 1986).
- [4] M.Satoh, K.Kanoto and K.Yoshino: Synth.Met., 14 (1986) 289.
- [5] M.Satoh, H.Yamasaki and S.Aoki and K.Yoshino: Polymer Commun.,
28 (1987) 144.
- [6] M.Fujii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L457.
- [7] 藤井雅治, 吉野勝美：応用物理, 57 (1988) 1093.
- [8] M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 6109.
- [9] B.B.Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature,"
(Freeman, San Francisco, 1982).
- [10] K.J.Falconer: "The Geometry of Fractal Sets,"
(Cambridge Univ., Cambridge, 1985).
- [11] 藤井雅治, 吉野勝美：電気学会論文誌, 108-A (1988) 172.
- [12] J.Feder: "Fractals," (Plenum Press, New York, 1988).
- [13] L.Pietronero and E.Tosatti ed.: "Fractal in Physics,"
(North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [14] 高安秀樹：「フラクタル」(朝倉書店, 1986) .
- [15] H.E.Stanley and N.Ostrowsky ed.: "On Growth and Form,"
(Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986).
- [16] T.Vicsek: "Fractal Growth Phenomena," (World Scientific, Singapore, 1989).
- [17] D.Avnir ed.: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry,"
(John Wiley, Chichester, 1990).
- [18] T.A.Witten Jr. and L.M.Sander: Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 1400.
- [19] T.A.Witten and L.M.Sander: Phys. Rev., B27 (1983) 5686.
- [20] G.L.M.K.S.Kahahda and M.Tomkiewicz: Phys. Rev., B38 (1988) 957.

- [21] G.L.M.K.S.Kahahda and M.Tomkiewicz: J.Electrochem.Soc., 136 (1989) 1497.
- [22] J.H.Kaufman, O.R.Melroy, F.F.Abraham, A.I.Nazzari and A.Kapitulnik:
Synth.Met., 18 (1987) 19.
- [23] W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J.Appl.Phys., 34 (1963) 323.
- [24] W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J.Appl.Phys., 35 (1964) 444.
- [25] J.S.Langer: Rev.Mod.Phys., 52 (1980) 1.
- [26] J.S.Langer: in "chance and matter," eds J.Souletie, J.Vannimenue and
R.Stora, (North-Holland, Amsterdam, 1987).

第4章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と3次元成長の機構

4.1 緒言

電解重合法を用いてポリピロールを重合したとき、重合条件によって枝分かれパターンとなる[1-3]。しかもこのパターンは2つのタイプに分類できることが分かった。すなわち、溶液中で枝分かれする3次元成長と容器の底に沿って枝分かれする2次元成長である。導電性高分子は重合条件によって物理的性質が変わることが知られているが[4-6]、この枝分かれパターンについても重合条件依存性が考えられる。この2種類のパターンの生成機構を考察するためにもパターンの重合条件依存性を調べることは重要である。また電解重合反応機構を考察して行くうえでも重要である。

本章では、ポリピロールの成長パターンの重合条件依存性を調べ、2次元と3次元成長のパターンの成立する条件をダイヤグラムとしてまとめている。またこの重合条件依存性から3次元成長の成長メカニズムを考察している。

4.2 実験方法

ポリピロールを第2章で述べた重合装置を用いて重合した。電解重合液はモノマー、p-トルエンスルホン酸塩、アセトニトリルからなり、セルに10cc(深さ約3mm)入れた。重合液の濃度はモノマーについて0.05~0.5M、電解質について1~10mMの間で変化させた。印加電圧は5~20Vの範囲で変化させた。電解重合は大気中で行った。電流は電流計で測定したが、重合中の電荷量についてはA/Dコンバータを用いてパーソナルコンピュータ(FUJITSU FM-7)で計測した。

成長後の導電性高分子の表面を走査型電子顕微鏡(明石製作所 ALPHA-10)を用いて観測した。

第3章で述べた方法を用いて密度相関関数(自己相関関数)を求め、これからフラクタル次元を計算した[7-9]。実際のパターンは有限であるため密度相関関数全体が直線性を持つとは限らない。もしある範囲内で直線性を示すなら、その範囲内でパタ

ーンはフラクタル構造をもっていると考えられる。即ち、この範囲内で自己相似性が成立していると考ええる。

4. 3 実験結果及び考察

4. 3. 1 成長パターンの重合条件依存性

重合条件を変えたとき現れたポリピロールの典型的なパターンを図4. 1示す。図4. 1 (a)は3次元的成長（以後この成長を3D成長と呼ぶ）で、針電極表面に導電性高分子が重合された後、表面のある点から溶液中に向かって成長し、対向電極に向かって枝分かれ成長している。ただしこの枝分かれ成長はほぼ水平面に限定されている。図4. 1 (b)は2次元的成長（以後2D成長と呼ぶ）で、3D成長が途中からセル底面上に転移し平面上を枝分かれ成長している。ただし、写真からも分かるように全ての3D成長が2D成長に変るわけではない。重合条件を更に変えると針電極から直接セル底面に成長が始まる場合がある（図4. 1 (c)）。

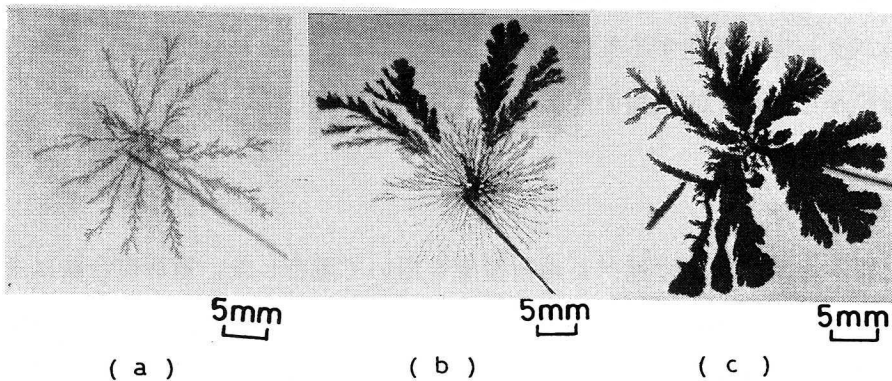


図4. 1 針対リング電極を用いた場合のポリピロールの成長パターン
(a) 3D成長 (b) 3D成長から2D成長 (c) 2D成長

3D成長と2D成長の走査型電子顕微鏡写真を第3章で示したが形態だけでなく成長速度も3D成長と2D成長では異なる。パターンが3D成長から2D成長に変化したときの成長距離と電解重合電流の時間的变化を図4. 2に示す。また針電極から成

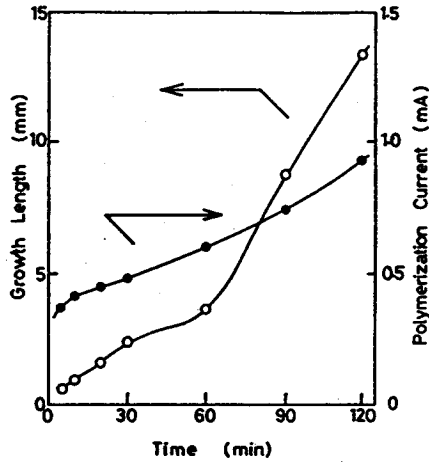


図4. 2 成長距離と重合電流の時間依存性

長先端の径方向距離を成長距離とした。重合条件はモノマー、電解質の濃度をそれぞれ0.2M, 10mM, 印加電圧20Vである。重合開始して60分後に3D成長から2D成長に変わった。時間60分で成長距離が急激に伸び始めているのが分かる。2D成長の成長速度は3D成長に比べ約3倍速くなっている。そのためその枝だけが他の枝よりも長くなってしまった。重合電流は徐々に増えているだけで、3D成長の2D成長への転移による影響は見られない。

3D成長と2D成長ができる条件をモノマーと電解質の濃度と印加電圧を変化させて求めた。その結果を図4. 3に示す。図4. 1で示された3D成長と2D成長がある条件領域内で起きていることが分かる。3D成長は、印加電圧が大きいほど、また濃度比が大きい（電解質濃度が相対的に低い）ほど、起きやすいことが分かる。それに対し2D成長は濃度比が小さいほうが起きやすいことが分かる。その中間の領域で3D成長から2D成長へ移行するパターンが発生した。またこの領域内で2D成長のみの領域に近いところでは3D成長と2D成長が同時に発生した。5V以下では針電極表面にのみポリピロールが重合された。3D成長が底面に達しない場合はもちろん2D成長は起きない。この成長の転移はある条件下で起きると考えられるが、現在まだその詳細は分らない。

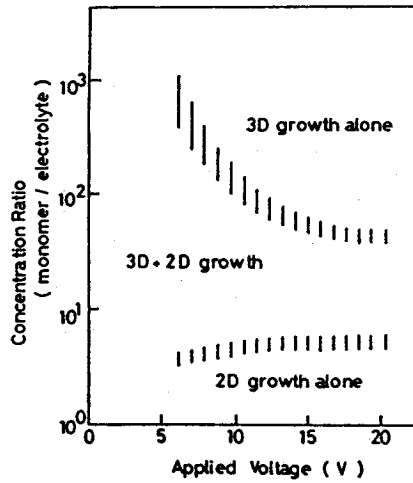


図4. 3 3D成長と2D成長の重合条件依存性

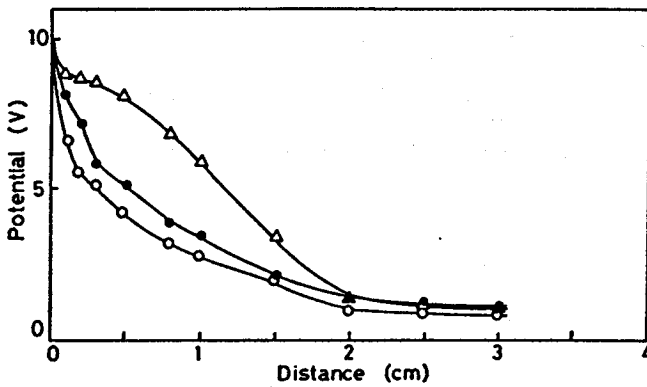


図4. 4 ポテンシャル分布

○：電圧を印加したとき， ●：3D成長が径方向に2mm成長したとき，

△：2D成長(距離3mmで3D成長から2D成長に転移)が7mmまで成長したとき

3D成長が2D成長に転移する時の溶液の電位分布を図4. 4に示す。○は電圧印加したとき，●は3D成長が径方向に2mm成長したとき，△は2D成長が生じ7mmまで成長したときのそれぞれの電位分布を示す。3D成長の方が2D成長に比べ成長先端部での電位の傾きが大きい。この結果と図4. 3で得られた3D成長領域から電解重

合液中の電圧降下が大きいとき3D成長が生じると考えられる。

4. 3. 2 3次元成長機構とモデル

上記の結果から3D成長が起きる原因を考察する。電界重合法では導電性高分子が重合されるだけでなく同時に対イオンも取込まれていくため、電流の流れは電荷の移動だけでなく対イオンの補給という意味でも重要な要因となる。電解質濃度が低い場合、電位の傾きは大きくまた電流量も少ない。またどの場所でも一様に重合(成長)が進むとは限らない。もし導電性高分子表面の一部に突起が生じるとそこに電界集中が生じ、電流(対イオン)が流れ込む。その結果、その点での重合が更に進み、電界集中はより強められる。この過程が繰り返されることにより突起部の成長が続くと考えられる。また印加電圧が大きいほどこの電位勾配は大きくなり、上記の過程が強められることになる。

つぎに3D成長の形態の生成機構について考える。モデル図を図4.5に示す。対イオンが少なく電位差が大きいとき、電極表面での重合が不均一に起き、一部突起が生じる(i)。電界集中により突起部での重合が進む。重合は一点を核として成長し、全体として球状になっていく(ii)。ある一定の大きさ(ある曲率半径以上)になると電極上と同じ条件になりその面上にふ

たたび突起が成長し始める(iii)。このとき突起は球面上で必ずしも一点でなければならないこともなく、数点でもかまわない。そのため枝分かれが生じる。これを繰り返すことによりある一定の大きさの球を単位とするクラスターが形成される(iv)。ただし、過程(ii)の場合必ずしも一様で同心円状に成長するとは限らないので条件によっては複数の成長が集り全体として球状のものを形成することも可能となる(ii')。これらの条件は突起部に流れ

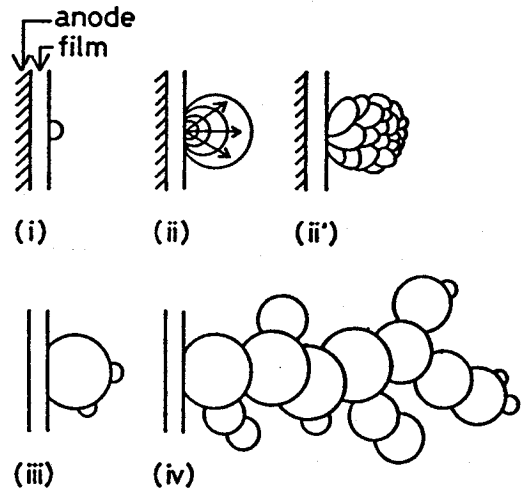


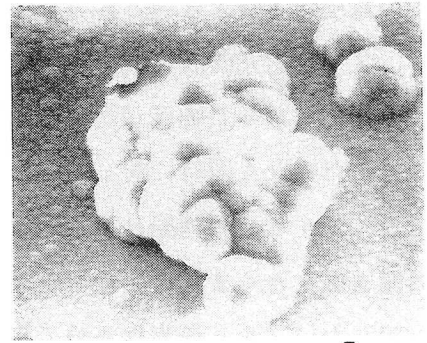
図4.5 3D成長の過程モデル

込む電流量,あるいは電解質の種類に依存すると考えられる。

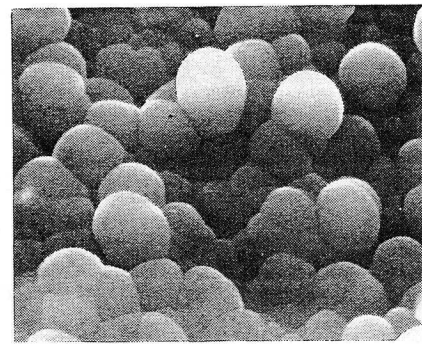
この成長モデルでは電界集中を促進させながら成長が進むことを示しているが,平行平板電極を用いて得られるフィルム状の導電性高分子の説明もできる。平行平板電極の場合でも導電性高分子は同心円状に成長するが,電極への電流の流れがほぼ一樣なことから成長の核が電極面上の全ての点となるため,結果として成長先端は平面となり均一なフィルムが得られる。もし膜厚が増すなどして表面の均一性が失われてくると,その点で一部局所的成長が起きると考えられる。

平行平板電極を用いて電解重合した場合(印加電圧3V) [10]のフィルム表面を図4. 6 (a)に示す。これはフィルム表面に現れる突起部の一部であるが,上で述べた3D成長と同じ構造を持っている。印加電圧が低いにもかかわらずこのような突起が生成されることは上記したモデルが成立しているためと思われる。また,フィルム厚が増すと表面はもはや一様ではなく3D成長を構成していた球状のもので覆われている。図4. 6 (b)は溶媒のアセトニトリルに1% H₂Oを加えたものの表面状態である。印加電圧2Vで,通過電荷量2Cのフィルムである。単一球の集合体となっているが,提唱したモデルの発展した形態をとっていると考えられる。

3D成長の成長過程は拡散項よりもドリフト項の方が支配的であるが,得られたパターンは「拡散に支配された凝集(Diffusion-limited Aggregaton;DLA)」 [11]に似て



(a)



(b)

図4. 6 平行平板電極を用いた場合のポリピロールの表面のSEM写真
溶媒 a)アセトニトリルのみ
b)アセトニトリル+1% H₂O

いる。またこのDLAパターンはフラクタルであることが知られている。得られた3D成長はほぼ平面に広がっているので、2次元空間に広がるパターンとしてそのフラクタル性を調べた。図4.7に図4.1(a)の3D成長の密度相関関数を示す。直線の傾きをもつためフラクタルであることが分かる。ただし、直線性を示したのは同図中の矢印の範囲で、DLAモデルのようにほぼ全体にわたってフラクタル性を示していない。これはドリフト項が加わり大きな枝分かれが生じにくかったため狭い範囲内でのみ自己相似性が成立しているためと考えられる。この場合のフラクタル次元は傾きから1.54であるが、DLAモデルで予想される値(5/3)よりも小さい。

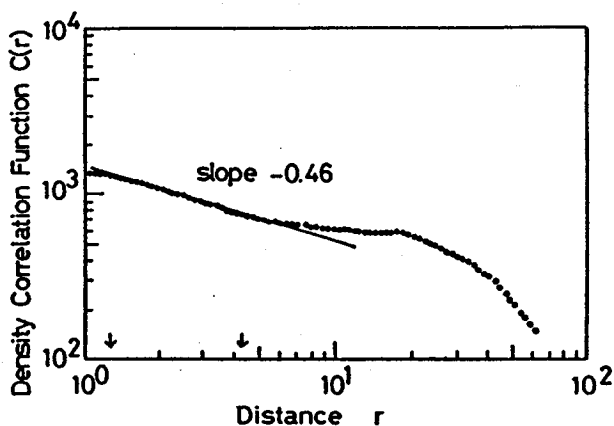


図4.7 密度相関関数

4.4 結言

ポリピロールを電解重合するとき得られるフラクタル成長パターンの重合依存性を調べ、3次元的成長の生成機構の考察を行なった。以下にその結果をまとめる。

- 1) ポリピロールの成長には2種類(3D成長と2D成長)があるが、成長パターンは3種類に分類される：(i) 3D成長のみのパターン、(ii) 3D成長から2D成長に転移するパターン、(iii) 2D成長のみのパターン。
- 2) 3D成長から2D成長への転移で重合電流には大きな変化はなかったが、成長速度は約3倍速くなった。
- 3) 電解重合条件(モノマーと電解質の濃度、印加電圧)を変化させて3D成長と2

D成長の重合条件依存性を調べ、相図が作成できることが分った。

- 4) 成長パターンの重合条件依存性から3D成長は、電圧が高く、電位の傾きが大きいときに成長することが分った。これから簡単な3D成長モデルを考察した。平行平板電極の場合でもこの様な3D成長が起きていることを確かめた。

参 考 文 献

- [1] J.K.Kaufman, C.K.Baker, A.I.Nazzal, M.Flickner, O.R.Melroy and A.Kapitulnik: Phys.Rev.Lett., 56 (1986) 1932.
- [2] 藤井雅治, 吉野勝美: 電気学会論文誌, 108A (1988) 172.
- [3] M.Fujii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L457.
- [4] M.Satoh, K.Kanoto and K.Yoshino: Synth.Met., 14 (1986) 289.
- [5] M.Satoh, H.Yamasaki and S.Aoki and K.Yoshino: Polymer Commun., 28 (1987) 144.
- [6] S.Wang, H.Takahasi, K.Yoshino, K.Tanaka, and T.Yamabe: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 772.
- [7] M.Matsusita, M.Sano, Y.Hayakawa, H.Honjo and y.Sawada: Phys.Rev.Lett., 53 (1984) 286.
- [8] M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 6109.
- [9] M.Fujii, M.Watanabe, I.Kitani, K.Arii and K.Yoshino: IEEE Trans. Elec. Insul., 26 (1991) 1159.
- [10] K.Kaneto, K.Kohno, K.Yoshino, ¥ and Inuishi: J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1983) 382.
- [11] T.A.Witten Jr, and L.M.Sander: Phys.Rev.Lett., 47 (1981) 1400.

第5章 導電性高分子のフラクタル成長と重合中に発生する脱ドーブ現象

5. 1 緒言

電解重合法によりポリピロールをフラクタル成長させた場合、成長パターンは (i) 溶液中を3次元的に成長するもの(3D成長)、(ii) セルの底面を成長する2次元的なもの(2D成長)と (iii) 3D成長から2D成長に転移するものの3種類があることが分かった[1-3]。また、これらの成長パターンは重合条件に依存することも分かった[4]。

パターンの重合条件依存性を調べているとき、ある条件下で重合中に陽極近傍の2D成長の色が変化していく現象を見出した。この色変化は導電性高分子がドーブ状態から脱ドーブ状態へ変化するときの色変化に対応していた。一般に電解重合法では導電性高分子は電極表面に重合され、重合中はドーブ状態である。そのため導電率は高く、電極表面に重合された導電性高分子は新たな電極となり重合が進む。しかしこの色変化は重合中に導電性高分子が脱ドーブされたことを意味している。

本章では、重合中に2D成長の色変化が生じる重合条件について調べ、その発生機構について考察を行なう。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 電解重合法

ポリピロールを第2章で述べた重合装置を用いて重合した。重合液の濃度はモノマーについて0.05~0.50M、電解質について1~10mMの間で変化させた。印加電圧は5~20Vの範囲で変化させた。電流を電流計で測定し、通電電荷量はA/Dコンバータを用いてコンピュータ(NEC PC-9801E)で求めた。

5. 2. 2 強制的脱ドーブの方法

実験装置図を図5. 1に示す。セルとしてシャーレを用いた。ポリピロールを重合したネサガラス(2×1cm²)を陽極とし、リング電極を陰極とした。更に針先以外の部分をテフロンチューブで覆ったプラチナ電極を第3電極として、その先端がポリピロ

ールフィルムに対して2mm離れたところにくるようにした。ポリピロールフィルムをドーブ状態に保つために電解液をフィルム表面まで入れ、リング電極とフィルムの間に $V_0=5$ [V] の電圧をかけた。第3電極近傍の導電性高分子を脱ドーブさせるためにフィルムよりも更に V_x [V] 高い電圧を第3電極に印加した。

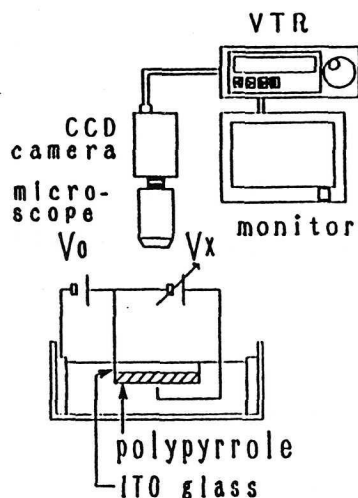


図5. 1 強制的脱ドーブ用実験装置

脱ドーブ状態の様子を調べるためにこの装置を光学顕微鏡のステージに置き観測した。更にC C Dカメラを通じて現象をビデオに記録した。電解液はアセトニトリル15ccと電解質5mMからなり、モノマーを含まない場合と含む (0.05M) 場合について実験を行った。

図5. 1 強制的脱ドーブ用実験装置

5. 3 結果及び考察

5. 3. 1 重合中に発生する脱ドーブ現象

針対リング電極を用いて重合するとはじめ針電極表面にポリピロールが重合されるが、重合条件により電極表面上から溶液中に向かって枝分かれ成長 (3 D成長) する場合とセル底面上を成長 (2 D成長) する場合がある。図5. 2に3 D成長と2 D成長が混在している成長パターンの写真を示す。針電極近傍で径方向に針状に伸びているのが3 D成長で、広葉状に全体に広がっているのが2 D成長である。ある重合条件

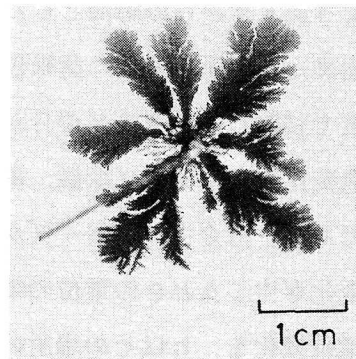


図5. 2 成長パターン

で針電極近傍の2D成長部に色変化（青から褐色）が生じ、その色変化部（褐色領域）が成長先端へ広がっていく現象が観測された。褐色部分は更に黄緑色へと色変化していった。

色変化の領域はほぼ同心円状に対向電極に向けて移動した。図5. 3に色変化の移動を示す。縦軸は針電極から色変化領域先端までの径方向距離、横軸は褐色の色変化

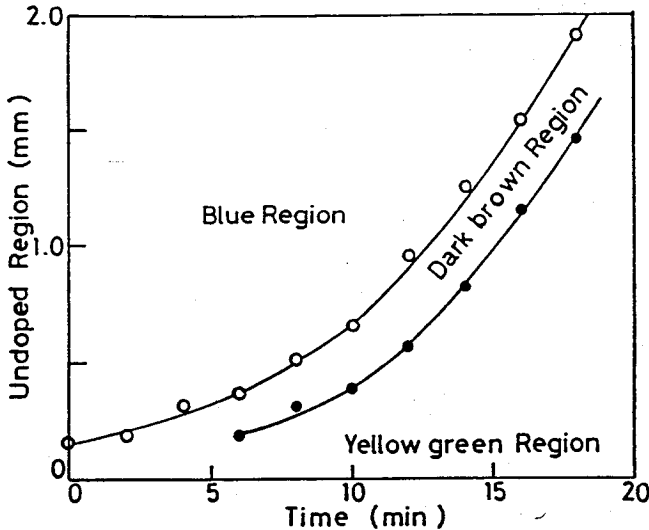


図5. 3 色変化領域の広がり

が始まったときからの時間とした。褐色の色変化が始まってから6分後、最初に色変化が始まった場所から更に黄緑色の色変化が始まった。この2つの色変化は、ほぼ同じ速度で移動していることが分かる。この色変化はポリピロールの脱ドーブ過程に起きる色変化（青；ドーブ状態、褐色；中間状態、黄緑色；脱ドーブ状態）[5]と全く同じであり、重合中に脱ドーブが生じたと考えられる。

色変化が生じたときの電位の時間変化を図5. 4に示す。aは2D成長のある1点での電位変化を、bはその場所の重合液の電位変化を示す。溶液の電位は時間とともに上昇するのみであるが、2D成長の電位は途中で下降している。これは次のように説明される。はじめ、2D成長はドーブ状態であり、径方向に成長して行くとともに厚みも増していくため2D成長部の電位は上昇していく。また2D成長の成長にとまない測定点での溶液の電位も上昇していく。重合開始から約30分後、褐色に色変化し

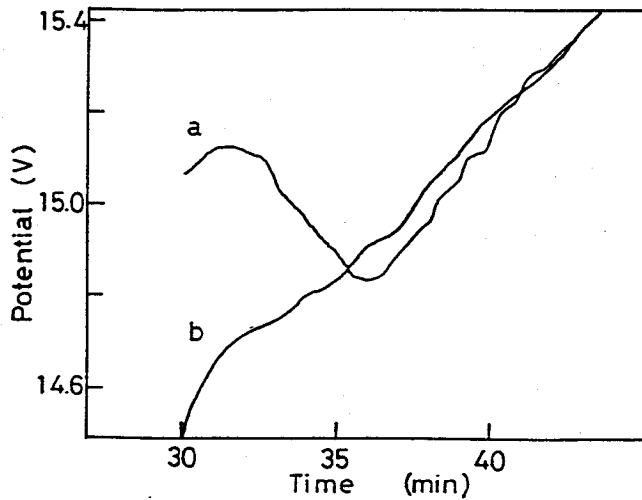


図5. 4 電位の時間的变化

a : 2 D成長のある1点での電位変化

b : その場所の重合液の電位変化

た領域が電位を測定している場所に移動して来たため、測定点での2 D成長の電位が下降しはじめ、重合液と同じ電位まで下がる。これは色変化した領域で脱ドーブ現象が起き、2 D成長の導電率が低下したことを意味している。2 D成長は色変化が生じた後も成長しているので重合液の電位は上昇したままで、2 D成長の電位も以後同電位で変化している。

重合中の電流変化を図5. 5に示す。aで2 D成長が始り、bで2 D成長の一部に色変化(褐色)が生じ、cで褐色の枝部が針電極近傍から黄緑色に変わり始めた。しかし重合電流はほぼ一様に増加している。これは色変化が生じても2 D成長の先端は成長を続けたため重合電流に大きな変化が生じなかつたためと考えられる。

この2 D成長の色変化現象が生じる重合条件を調べた。図5. 6は成長パターンの重合条件依存の相図に色変化が発生する領域(破線斜線部)を付加したものである。色変化は2 D成長の一部で生じるものであるが、3 D成長と2 D成長が同時に発生する重合条件で起きることが分かる。これは3 D成長の存在がこの現象に大きく影響しているものと考えられる。2 D成長が針電極の近くから現れるときは色変化の境界がはっきりと現われた。また色変化は印加電圧が10V以下では発生しなかつた。

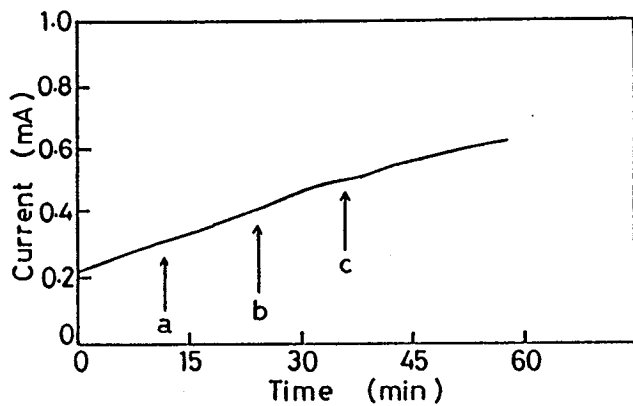


図5.5 脱ドーブ時の重合電流

aで2D成長発生, bで枝部に褐色の色変化,
cで褐色から黄緑への変化が現れる

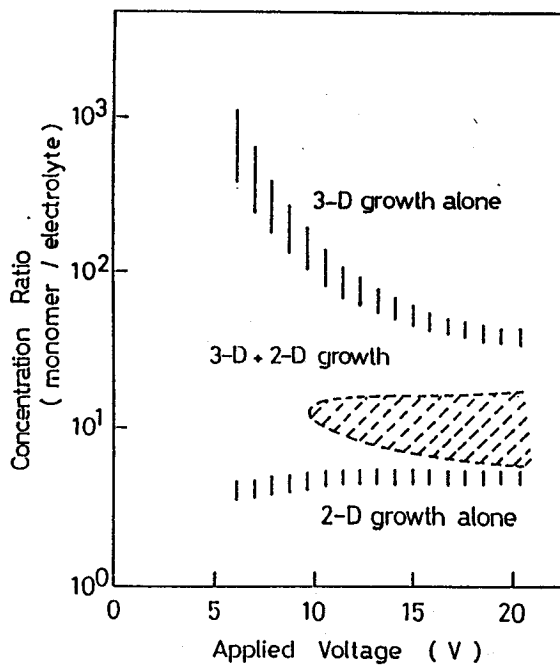


図5.6 3D成長と2D成長の重合条件依存性

斜線部: 脱ドーブ状態が生じる領域

5. 3. 2 強制的脱ドーブ

2D成長は3D成長が転移して成長するが、電極近傍には転移しない3D成長が多く存在する。2D成長が進展すると、3D成長の先端の電位とその近傍にある2D成長との間に電位差が生じる。この電位差がある大きさになると2D成長内に取り込まれた電解質が引き抜かれ、その部分で脱ドーブが発生すると考えられる。これを確かめるため、重合中、2D成長近傍に第3電極を挿入し、電位を与えたところ、挿入した電極近傍で重合中に発生する2D成長部の色変化と同じ現象が観測された。

この現象を定量的に調べるために図5. 1に示すモデル的な実験装置を用いて電位差と脱ドーブの関係を調べた。溶液にモノマーが含まれない場合の脱ドーブ領域の距離と電位差の関係を図5. 7に示す。

電位差が10.0V以下の場合、明確な色変化を確認することが出来なかった。また12.5Vでも第3電極部直下のみで色変化が起きるだけで広がらなかった。15.0V以上では電位差が大きいほど脱ドーブ領域は速く広がった。しかし、2D成長で生じている色変化の領域は枝先端にまで広がるのに対し、この場合広がる距離は挿入した第3電極の針の直径と同程度でそれ以上広がらなかった。次に溶液にモノマーを含むようにして実際と同じ条件下でこの関係を調べた

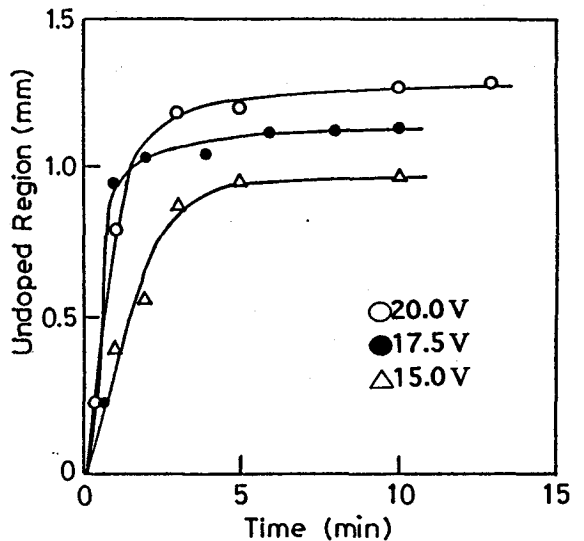


図5. 7 脱ドーブ領域の広がり
モノマーを含まない

(図5. 8)。脱ドーブ領域は低い電位差で容易に現われ、しかもフィルム終端まで広がった。電位差だけで脱ドーブを生じさせることは難しく、近傍で電解重合が起きていれば容易に脱ドーブを生じさせることが出来ることが分かった。

モノマーを含む場合、第3電極で重合反応が起きるため、第3電極近傍では電解質濃度が下がり、フィルムにドーブされていた電解質イオンが引き抜かれる。その結果、

フィルムは脱ドーブされ色変化を起こすことになる。また重合が起きているあいだ常に電解質濃度は低いいため電解質イオンは引き抜かれ続け、脱ドーブ領域が広がって行くと考えられる。このことから重合中の2D成長部での色変化は3D成長と2D成長の間の電位差よりも3D成長が重合反応を起こしていることにより脱ドーブが発生していると考えられる。

5. 3. 3 重合中に発生する脱ドーブ現象の発生機構

重合中に発生する脱ドーブ現象について強制的脱ドーブの結果から次のような発生機構が考えられる。

モデル図を図5. 9に示す。3D成

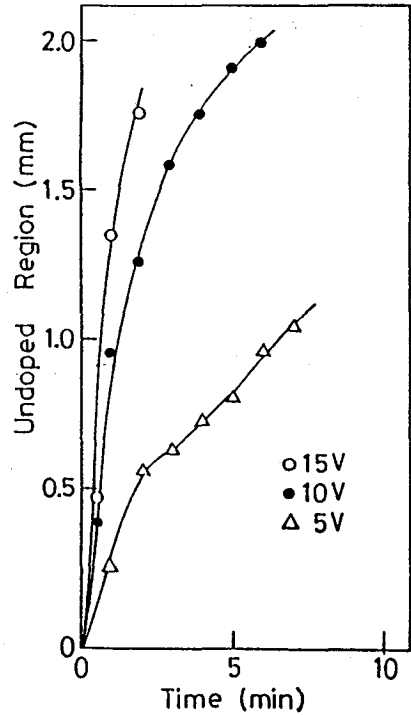


図5. 8 脱ドーブ領域の広がり
モノマーを含む

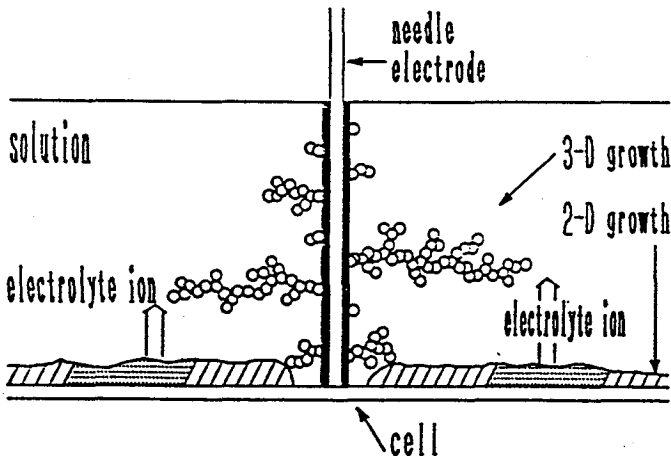


図5. 9 脱ドーブ現象の発生機構モデル図

長と2D成長が同時に現れる重合条件では、針電極近傍の電解質濃度は3D成長と2D成長の重合のため電解質が取り込まれ低下する。2D成長は速く対向電極に向かって進展する。3D成長部で重合が可能であれば、3D成長先端での電位差と電解重合反応のため、2D成長内の電解質が溶液中に引き抜かれ、その結果2D成長に脱ドーブ現象が生じる。3D成長が重合を続ける限り2D成長の電解質は引き抜かれていくので、脱ドーブ領域は2D成長内で広がって行く。

なお脱ドーブが生じても2D成長の先端が成長し続けることは次のことによって説明される。2D成長に脱ドーブされた導電率の低い部分が表れ、電流は2D成長内を流れることができなくなっても電解液内を流れることができるので、2D成長先端はモノマーを重合できるだけの電位を維持することができる。そのため2D成長は対向電極に向かって成長する。これは小さいニッケル板を針電極とリング電極に触れないように間に置いたとき、導電性高分子がこのニッケル板上に重合されるという実験的事実から支持される。

5. 4 結言

電解重合法によりフラクタルパターンを示すポリピロールを合成したとき、重合中にポリピロールの枝部分に色変化が生じる現象を見出した。この現象は脱ドーブであることとその発生機構について考察した。以下にその結果をまとめる。

- 1) 重合中、2D成長の一部で色変化が生じ、その領域が針電極近傍から対向電極に向けてほぼ同心円状に移動する現象を見出した。この色変化は導電性高分子のドーブ、脱ドーブの色変化に対応していた。
- 2) 2D成長部と重合液中の電位の測定から脱ドーブが生じていることを確かめた。
- 3) 脱ドーブは3D成長と2D成長が同時に発生する重合条件で起きる。ただし、印加電圧が10V以下では発生しなかった。
- 4) バイアスのかかった導電性高分子フィルムを第3電極を用いて強制的に脱ドーブさすことにより次のことが分かった。
 - (i) 電位差だけでは第3電極近傍でのみ脱ドーブが起きる。
 - (ii) 導電性高分子フィルム近傍で電解重合が起きた場合、容易に脱ドーブが生じ、

しかもフィルム端にまでその領域は広がる。

5) 3D成長の重合により2D成長に脱ドーブが生じるというモデルを提唱した。

6) 陽極に接触しなくても導電性高分子の重合が可能であることが分かった。

参 考 文 献

- [1] 藤井雅治, 吉野勝美 : 電気学会論文誌, 108-A (1988) 172.
- [2] M.Fujii and K Yoshino; Jpn.J.Appl.Phys., 27 (198) L457.
- [3] M.Fujii, K.Arii and K Yoshino: J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 6109.
- [4] M.Fujii, Y.Saeki, K.Arii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2501.
- [5] K.Kaneto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys., 22 (1983) L412.

第6章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの電源依存性

6.1 緒言

導電性高分子の合成法のひとつである電解重合法は i) 導電性高分子がフィルムで得られる, ii) 通電電荷量で膜厚を制御することができる, iii) ドープ, 脱ドープが容易にできる, iv) 装置が簡単で取扱いやすいなどの利点を持つためよく用いられている。また電解重合法で得られる導電性高分子の物理的性質は電解質や溶媒の種類と濃度, 電圧や電流, あるいは温度などに強く影響を受けることも知られ, 各導電性高分子で最適な重合条件などが調べられている [1-3]。更に重合条件を選べばフラクタルパターンを持つ導電性高分子も重合できることが分かってきた [4-6]。このパターンの重合条件依存性についても調べられ [7], 特にポリピロールの場合, 溶液中を成長する3次元成長 (3D成長) とセル底面を成長する2次元成長 (2D成長) の2種類の成長があることが分かった。

電解重合法では電源として定電流源を用いる方法 [8, 9] と定電圧源を用いる方法 [10, 11] とがあるが, モノマーの酸化電圧以上の電圧が印加されれば重合は開始するので目的に応じて使い分けられてきた。重合条件によって導電性高分子の形態は大きく変わるにもかかわらず, 使用する電源によって重合される導電性高分子がどのような影響を受けるか議論されることはなかった。フラクタル的成長パターンの場合, モノマーだけでなく対イオンの濃度や流れもパターンの成長過程に大きな影響を与えるので定電圧源でなく, 定電流源を用いて重合すれば, 流れを制御したときのパターン変化を調べることが出来ると考えられる。

本章では定電流源を用いて重合するときの2D成長パターンについて実験を行い考察している。定電流源を用いた場合, 定電圧源で分類したパターンのまま成長しないことや重合電圧の変化をパターンの変化として視覚化できることなどについて述べる。また2D成長パターンの変化から電源の違いによる電解重合法の違いについても考察している。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 実験装置

電解重合装置を図6. 1に示す。電源として定電流源を用い、重合電流0.31mAと0.46mAでポリピロールを合成した。2D成長パターンが得られる濃度範囲で、モノマーの濃度を0.02から0.40Mまで電解質の濃度を2から5mMまで変化させて実験を行なった。重合液25ccをセルに入れ、成長過程をセルの下からカメラにより撮影した。

6. 2. 2 フラクタル解析

各成長過程の写真をイメージスキャナ (HAL研究所 HWS-10) を用いてコンピュータ (EPSON PC-286VF) に取り込み、パターンを2値化した後、画像データをワークステーション (FUJITSU S-4/370 GX) に転送した。パターンの密度-密度相関関数 (自己相関関数) を高速フーリエ変換法を用いて求め、フラクタル次元を計算した。

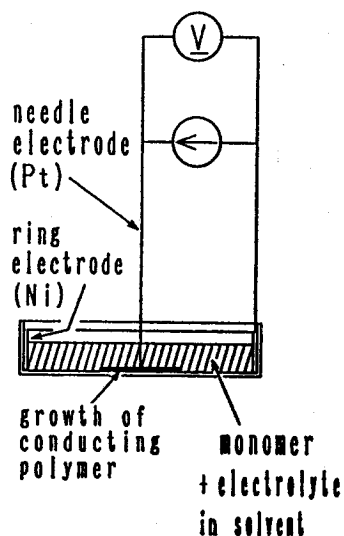


図6. 1 実験装置

6. 3 実験結果及び考察

重合を開始すると針電極表面にポリピロールが合成されるとともにセル底面でも2D成長が始まる。図6. 2に2D成長のパターンを示す。パターンは主に3つの型に分類される：(a) 針葉状パターン、(b) DLA的パターン[12]と(c) 広葉状パターン。広葉状パターンはモノマー濃度が低いときに重合され、モノマー濃度が高くなるにつれてパターンの枝は細く、直線的になっていく。すなわち、モノマー濃度が増加していくとパターンは広葉状からDLA的そして針葉状へと変化していくことが分かった。

図6. 2のパターンは定電流源を用いて電解重合し最終に得られたものであるが、パターンは必ずしも重合中同じパターンの種類で成長するわけではない。重合過程で

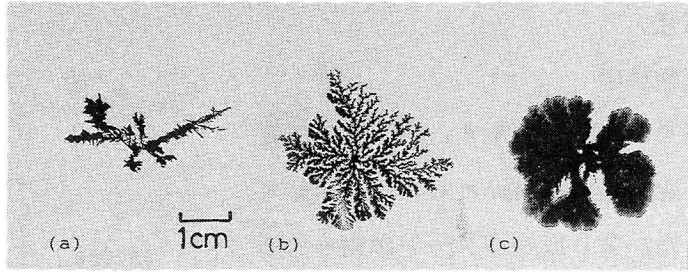


図6. 2 ポリピロールの2D成長

(a)針状パターン (b) D L A的パターン (c)広葉状パターン

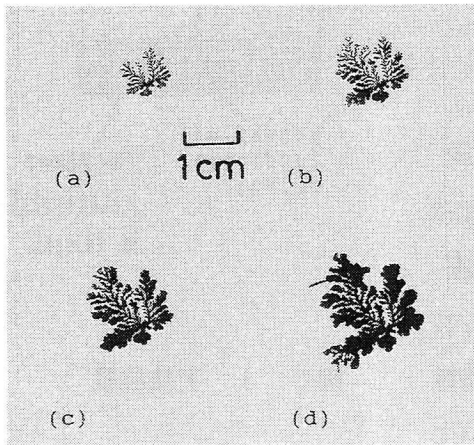


図6. 3 定電流源でのポリピロールの成長過程

の成長過程

(a)13min (b)40min (c)81min (d)180min

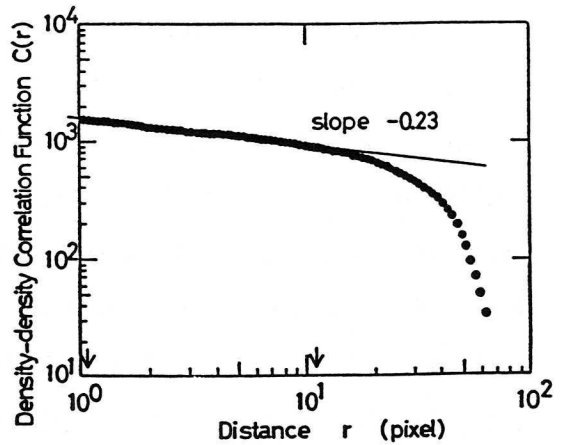


図6. 4 自己相関関数

成長パターンが変化していったものを図6. 3に示す。ポリピロールは初めD L A的パターンを示しながら成長した（(a) - (b)）。径方向に成長するとともに徐々に枝の幅が広がっていった（(c)）。更に枝幅が広がったためパターンの種類は初めのものとは異なる（(d)）。

パターンを数値的に評価するために図6. 3のパターンのフラクタル次元を求めた。図6. 4に図6. 3 (a)の自己相関関数を示す。自己相関関数は2つの矢印で示した範囲で直線性を示し、この傾きからフラクタル次元1.77が求まる。図6. 5に図6. 3のパターンのフラクタル次元を示す。フラクタル次元が時間とともに増加している

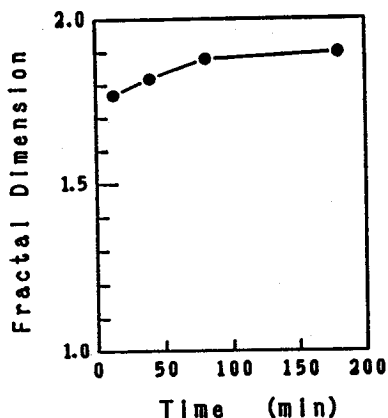


図6. 5 フラクタル次元の時間依存性

ことが分かる。一般にフラクタル次元は次元が高くなるにつれて複雑になり、2に近づくにつれてパターンは平面を覆うようになる。それゆえ図6. 4のフラクタル次元の変化割合はパターンが平面的に変化していく様子を数値化して示していると考えられる。この変化からポリピロールは重合開始後81分までパターンを変化させながら成長し、その後ほぼ同じパターンで成長したことが分かる。

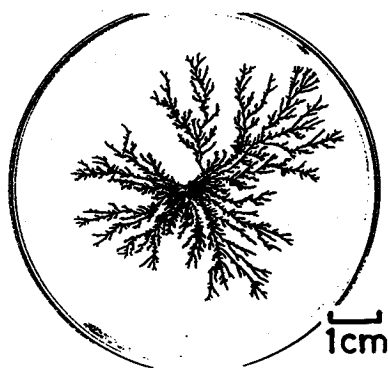


図6. 6 定電圧源での2D成長

定電圧源を用いた重合の場合、成長中にパターンの種類は変化しない。図6. 6は定電圧源を用いてポリピロールを対向電極まで成長させたときのパターンである。枝の幅は針電極（中心部）から対向電極（リング）までほぼ一定である。また枝と枝との間の空間もほぼ一定に保たれたままである。すなわち同じ成長パターンで進展していることが分かる。

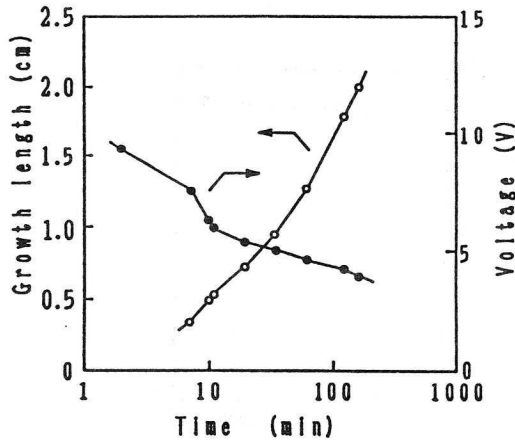


図6. 7 成長距離と印加電圧の時間依存性

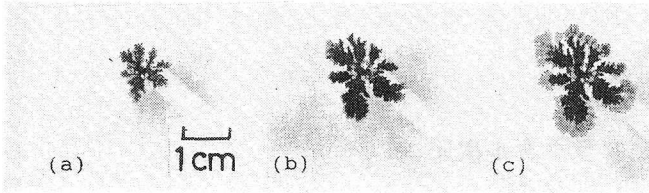


図6. 8 定電圧源による成長過程

定電流源を用いた重合の場合、2D成長の枝が対向電極に向かって成長していくとき、一定電流を流すために印加電圧が変化する。図6. 7に一定電流0.3mAで電解重合した時の枝の成長距離と印加電圧の時間的变化を示す。ここで枝の最先端と針電極との直線距離を枝の成長距離とした。明らかにパターンが成長するとともに印加電圧は低下している。印加電圧が更に低下すると成長は遅くなり枝幅は広がってくる。

2D成長の印加電圧依存性を調べるために、定電圧源を用いて印加電圧を重合途中で変化させた。図6. 8に印加電圧を変化させた場合のポリピロールの成長パターンを示す。印加電圧8Vで重合を開始した。図6. 8 (a)は開始後8分のパターンである。次に重合電圧を4Vに下げ、11分間印加した(図6. 8 (b))。成長は続いているが成長していく枝だけでなく、すでに出来ている枝の幅も広くなり、枝と枝の空間を埋めるようになった。次に重合電圧を12Vに上げた。5分後のパターンを図6. 8 (c)に示す。各枝の先から非常に細い枝が多く出て、違う構造パターンの成長を

示した。これから2D成長のパターンは重合電圧により強く変化を受けることが分かる。

導電性高分子を電解重合するとき、電源は目的に応じて定電流源か定電圧源が用いられてきたが、その違いについて議論されることはなかった。この実験結果から次のことが示唆される。重合電圧が変化すると導電性高分子の成長構造が異なってくるため、フィルムの構造を均一にするためには、重合電流を一定に保つことより、重合電圧を一定に保つ方が望ましい。また導電率の低い導電性高分子を重合するとき、導電性高分子表面の電圧は、時間とともに定電流源の場合高く、定電圧源の場合低くなるので注意する必要がある。

6.4 結言

電流源を用いてフラクタルパターンを持つポリピロールを電解重合した。特に2D成長について調べ、定電圧源で重合したものと比較検討した。以下にその結果をまとめる。

- 1) 2D成長のパターンは3つに分類された：(i) 針葉状パターン、(ii) DLA的パターンと(iii) 広葉状パターン。広葉状パターンはモノマー濃度が低いときに得られ、モノマー濃度が高くなるにつれてパターンの枝は細く、直線的になり、広葉状からDLA的そして針葉状へと変化していった。
- 2) 定電流源を用いて重合した場合、成長パターンは重合中変化していった。この変化をフラクタル次元を調べることにより数値的に評価できた。
- 3) 重合電圧の変化により成長パターンの種類が変化することを定電圧源を用いて確かめた。
- 4) 電源の違いによるパターンの違いから、電解重合法では重合電流を一定に保つより、重合電圧を一定に保つ方が均一な構造の導電性高分子が得られることが示唆される。

参 考 文 献

- [1] M.Satoh, K.Kaneto, and K.Yoshino: *Synth.Met.*, 14 (1986) 289.
- [2] M.Satoh, H.Yamasaki, S.Aoki, and K.Yoshino: *Polym.Commun.*, 28 (1987) 144.
- [3] S.Wang, H.Takahasi, K.Yoshino, K.Tanaka, and T.Yamabe: *Jpn.J.Appl.Phys.*, 29 (1990) 772.
- [4] J.K.Kaufman, C.K.Baker, A.I.Nazzari, M.Flickner, O.R.Melroy, and A.Kapitulnik: *Phys.Rev.Lett.*, 56 (1986) 1932.
- [5] M.Fujii, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.*, 27 (1988) L457.
- [6] M.Fujii, K.Arii, and K.Yoshino: *J.Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990) 6109.
- [7] M.Fujii, Y.Saeki, K.Arii, and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.*, 29 (1990) 2501.
- [8] S.Kuwabata, K.Okamoto, O.Ikeda, and H.Yoneyama: *Synth.Met.*, 18 (1987) 101.
- [9] S.Kuwabata, K.Okamoto, and H.Yoneyama: *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 2317.
- [10] K.Yoshino, K.Kaneto, and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.*, 22 (1983) L157.
- [11] S.Wang, T.Kawai, K.Yoshino, K.Tanaka, and T.Yamabe: *Jpn.J.Appl.Phys.*, 29 (1990) 2010.
- [12] T.A.Witten Jr, and L.M.Sander: *Phys.Rev.Lett.*, 47 (1981) 1400.

第7章 導電性高分子のフラクタル成長パターンの重合条件依存性と

シミュレーション

7. 1 緒言

電解重合法による導電性高分子の枝分かれパターン[1-4]に似た成長モデルとして「拡散に支配された凝集 (diffusion-limited aggregation; D L A)」がある[5,6]。これは核になる粒子にランダム運動する粒子が付着して行くことによりクラスターが成長して行くモデルである。重合過程では電極近傍でのモノマーの動きが導電性高分子の成長に大きな影響を与えられられるため、D L Aモデルに類似した成長モデルを考えることが出来る。ただし電解重合法の場合、重合時に電解質イオンも導電性高分子内に取り込まれるので[7]、2つの粒子の動きによって成長パターンがシミュレーションできると考えられる。また重合電流が流れるため電解質イオンの動きにもなった溶液の流れも考慮しなければならなくなる。

本章では電位分布を考慮して、領域を区分することにより枝分かれ成長パターンのシミュレーションを行い、更にシミュレーション近似が成立する重合条件下で重合を行なってシミュレーションと得られたパターンとの比較をフラクタル次元を用いて行なう。また、シミュレーションモデルを明確にするため、重合溶液の濃度を重合中に変化させたときのパターンとの比較も行う。

7. 2 理論

7. 2. 1 成長モデル

セル底面を成長する導電性高分子のパターンは電解重合条件、例えば印加電圧や電解質濃度に依存する。成長パターンのモデルを考慮するためにはその重合過程を考慮する必要がある。一般に導電性高分子の重合過程は次のように考えられている[8]。陽極近傍のモノマーの電子が電極に引き抜かれ、モノマーはラジカルカチオンとなる。これが他のラジカルモノマー（オリゴマー）と出会い、2個の α 水素がはずれ、重合が進んでいく。このとき同時に電解質イオンが主鎖に取り込まれ、導電性高分子は酸

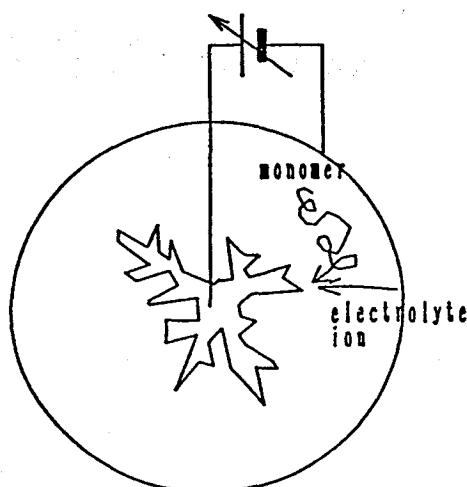


図7. 1 2次元成長の成長モデル

化される。すなわち、導電性高分子はドーブされながら、重合が進む。そしてこの過程が繰り返される。

2次元成長の場合、重合はおもに枝の成長先端で行なわれ、枝自身が新しい電極となり成長していく。成長パターンはランダムウォークするモノマーと電位分布の影響を受けて運動する電解質イオンが電極（あるいは成長端）で出会ったとき、適切な重合電圧があれば、重合が進みパターンが成長して行くと考えられる（図7. 1）。

いま印加電圧が適正なとき、次の2つの成長モデルが考えられる。i) 電解質イオンが多い場合、溶液中をランダムウォーク（ブラウン運動）するモノマーが2次元成長に接したとき重合され成長する（DLAモデル）。ii) モノマーが十分存在する場合、電解質イオンがドーパントとして導電性高分子に取り込まれたとき重合が進む。電位分布が存在するとき、電解質イオンは電位分布の影響を受けて運動し、またそれにもなって溶液の流れも生じる。その結果、電位分布の影響を受けた成長パターンが得られる（電位分布を考慮したDLAモデル）。また電位分布は印加電圧と電解質濃度に依存する。

7. 2. 2 コンピュータシミュレーション

電解質イオンを付着粒子として運動させるが、ランダムウォークにドリフト項を付

加して運動させる。溶液中の電位分布は図7. 2のように仮定できる。距離は針電極からの距離である。電位分布の勾配を考慮して、3つの領域に分けて考える。また粒子は正格子上を運動するものとし、各領域では図7. 3で示す矢印の方向にのみ運動できるとした。すなわち、粒子の運動を次のように仮定する。領域Iでは、粒子は針電極方向のみに移動し、領域IIでは針電極方向の逆方向を除いて3方向に同じ確率で移動でき、領域IIIでは電位勾配はないと考え、4方向全てに同じ確率で移動できる。

中心に成長の核となる種を置き、充分離れた距離にランダムに1点を選び粒子を発生させる。格子上を各領域の規則に従うようにこの粒子を運動させる。種の隣に来たとき付着させ、2粒子からなるクラスターが形成される。

再び、ランダムに1点を選び、新たな粒子を発生させ、同様な過程を経てクラスターを成長させる。もし図7. 3の粒子S2のようにある範囲より外に出た場合、時間の節約のため粒子を消滅させ、新たな粒子を発生させる。

7. 3 実験方法

ポリピロールを第2章で述べた重合装置で合成した。重合液の濃度はモノマーについて0.05~0.06M、電解質について0.05~5.00mMの間で変化させた。印加電圧は15と20Vとした。フラクタル次元は第3章で述べた自己相関関数を用いる方法で求めた。

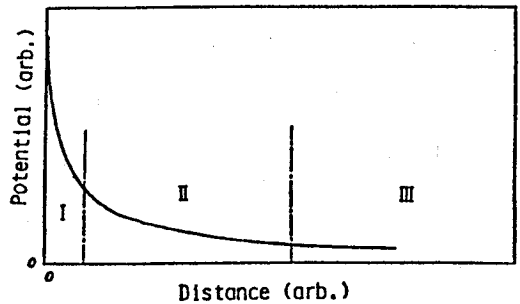


図7. 2 実験セル中の電位分布

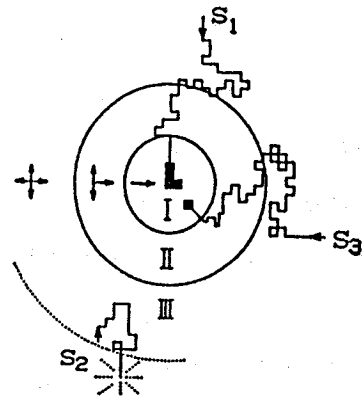


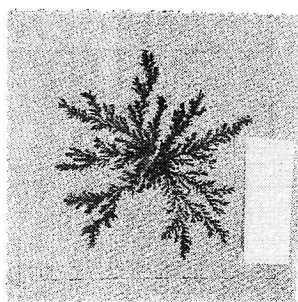
図7. 3 シミュレーションモデル

7. 4 実験結果及び考察

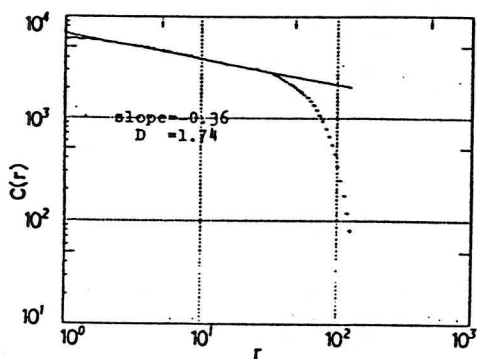
図7. 4 (a) に重合条件[(モノマー) 0.05M/(電解質) 5.00mM/(印加電圧) 15V]のときの成長パターンを示す。DLAに似たパターンでフラクタル次元は1.74 (図7. 4 (a')) である。図7. 4 (b) にもう一つのタイプのパターンを示す。重合条件は [0.06M/0.05mM/15V] である。中心部(針電極近傍)が密で、その外に多くの枝がある。中心部のフラクタル次元は1.93 (図7. 4 (b')) で、右側枝部のフラクタル次元は1.69 (図7. 4 (b'')) である。この数値は枝の密集度に関連していると考えることができ、中心部はほぼ平面に近いことが分る。(a)と(b)のパターンの違いは電解質濃度の違いによる電位分布の違いのために生じたと考えられる。

図7. 3に示す運動による成長をコンピュータシミュレーションする前に、各領域で示されている運動規則だけに従って成長させたときのパターンを調べた。シミュレーションは成長パターンの枝の長さが中心からの直線距離が50ピクセルになるまで行なった。図7. 5の(a), (b), (c)はそれぞれ領域I, II, IIIの運動規則に従って成長したものである。図7. 5 (a)の枝は密で、フラクタル次元は1.92である。図7. 5 (b)も枝は密であるが図7. 5 (a)よりも枝と枝の間の空間は広い。(b)の場合、自己相関関数は2つの直線部を有し、フラクタル次元は小さい距離で1.73 (図中直線1), 大きい距離で1.94 (直線2)である。これは(b)のパターンは(a)のパターンと巨視的には似ているが、微視的には異なるパターンであることを示している。図7. 5 (c)はDLAとしてよく知られたパターンで、このフラクタル次元は1.62である。

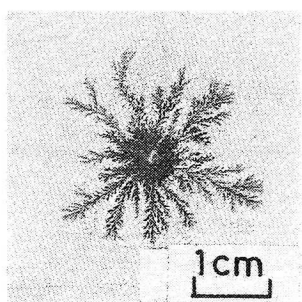
図7. 6は図7. 3で示される運動規則に従って成長したパターンである。この場合、領域の境界を中心から20と40ピクセルの距離に設けた。パターンだけからは領域IとIIの明確な境界は判定できない。領域IIとIIIの境界ではブラウン運動する粒子が枝の先端に付着し、選ばれた枝だけが領域IIIに向かって成長している。領域IIIでは粒子が方向性を持たずに運動しているため、突起部の近傍の枝よりも突起部のほうが粒子と出合いやすくなるため、突起部の成長が促進される。フラクタル次元は領域IとII合わせた枝部(範囲1)で1.97, 突起した枝部(範囲2)で1.59であった。成長領域を3つに分割してシミュレーションしたが、得られた



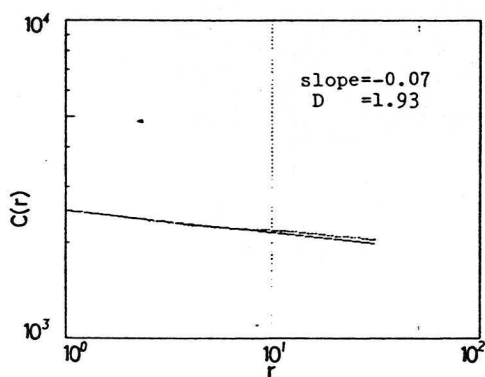
(a)



(a')



(b)



(b')

図7. 4 導電性高分子の2種類の
成長パターンと自己相関関数

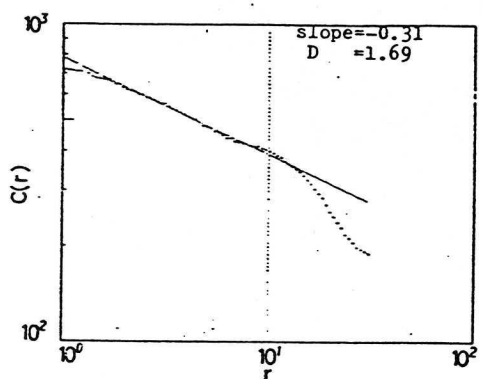
(a) [(ϵ/γ) 0.05M/(電解質) 5mM/
(電圧) 15V]

(a') 全体の自己相関関数

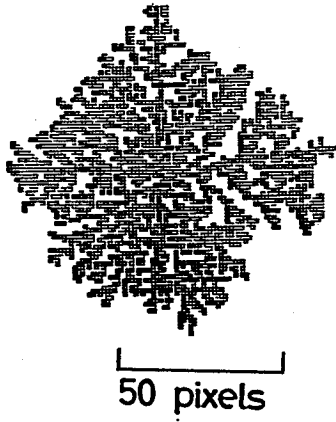
(b) [0.06M/0.05mM/15V]

(b') 枝部の自己相関関数

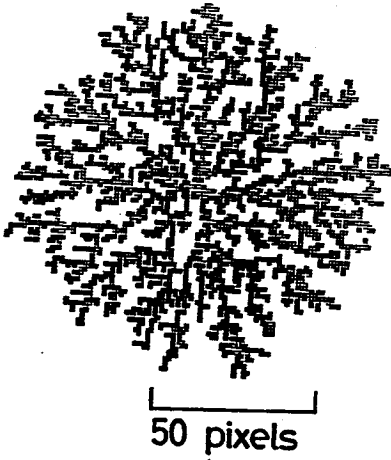
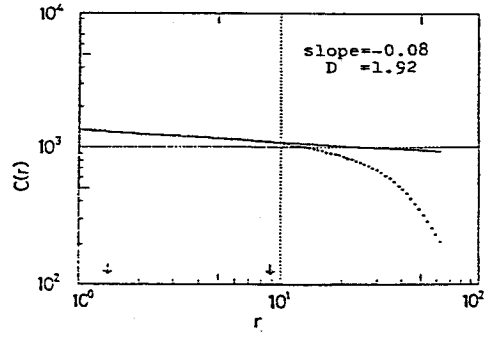
(b'') 中心部の自己相関関数



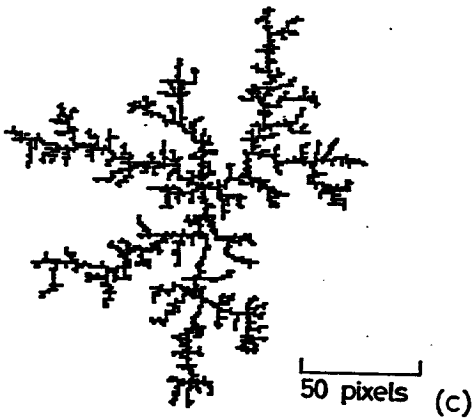
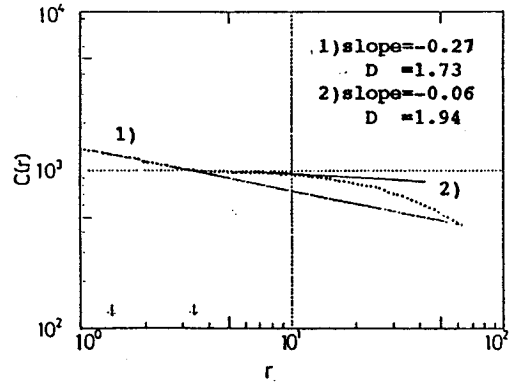
(b'')



(a)



(b)



(c)

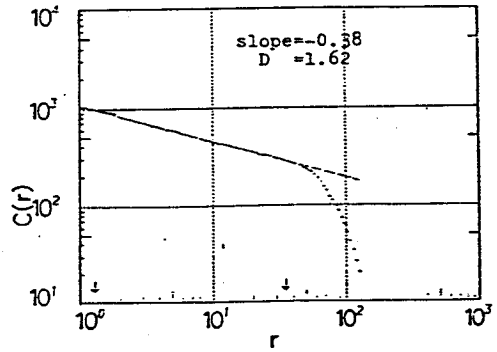
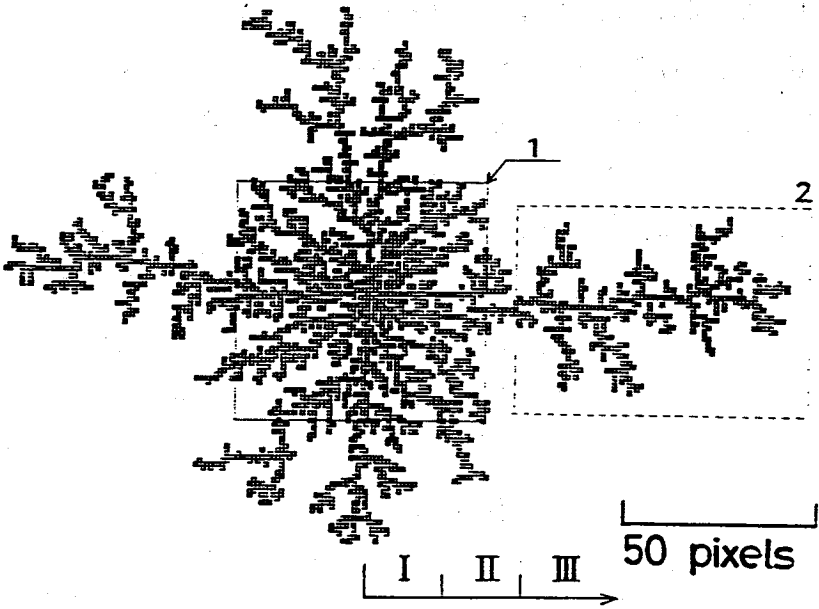


図 7. 5 シミュレーションによる成長パターンと自己相関関数

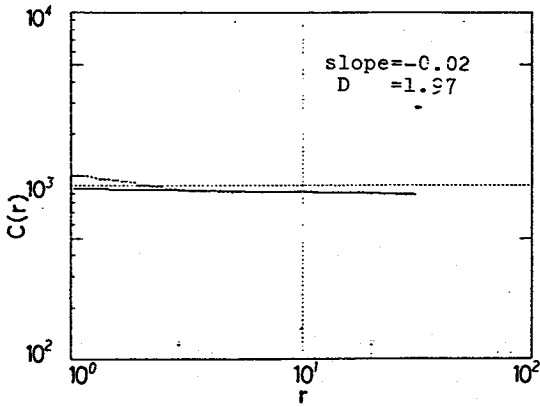
(a) 中央に向かって進ませる

(b) 3方向に進ませる

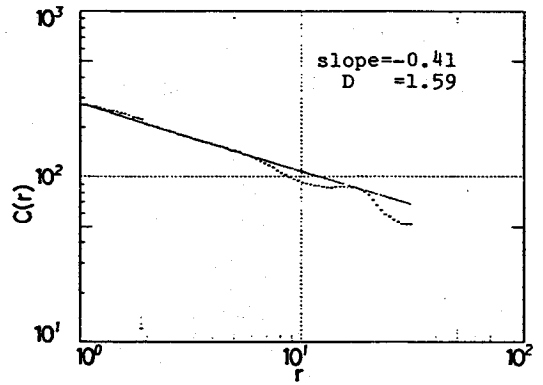
(c) ランダムに進ませる



(a)



(b)



(c)

図 7. 6 組合わせ成長と自己相関関数

(a) 組合せ成長パターン

(b) 範囲 1 の自己相関関数

(c) 範囲 2 の自己相関関数

パターンは実際に重合された図7. 4 (b) のパターンに似ている。

実際の電位分布は位置に関して滑らかであり、セル内をシミュレーションのように明確に分割することはできない。そこで重合中に溶液の濃度を変化させ、明確に領域を分けた。すなわち、重合液を初め領域 I と II に近い条件にし、パターンがある程度成長した後、後領域 III の条件に変えた。実際には、重合条件 [0.02M/5.00mM/20V] で重合を開始し、30分後 [0.1M/1.00mM/1cc] の溶液をセルに加えた。図7.

7に成長パターンを示す。針電極から円板状の成長が始まり、溶液を加えた後、突然境界上のある点から突起が生じ、径方向に枝分かれをしながら成長した。中心部の円板状の成長が大きいので、これに合わせてシミュレーションを行なった。シミュレーションパターンを図7. 8に示す。領域 I, II, III の境界をそれぞれ20と80ピクセルとした。円板縁からの枝の伸びは図7. 7のパターンのものと類似していることが分かる。

粒子がクラスターの隣に位置したときクラスターに付着するという条件で、成長のシミュレーションが可能であることが分かる。またこのシミュレーションからフラクタル成長する重合条件下でモノマー、電解質と印加電圧を変化させることによりパターンを制御できることが示唆される。

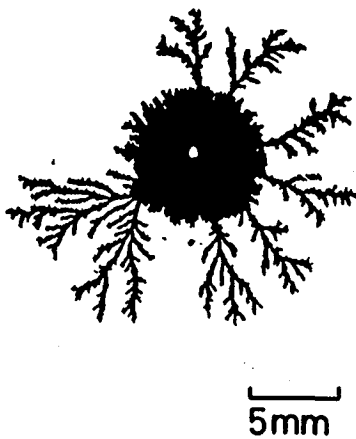


図7. 7 重合条件が成長途中で変化させたときの成長パターン

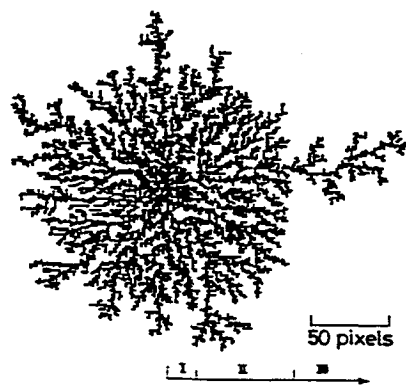


図7. 8 領域 II を大きくした場合の組合わせ成長パターン

7. 5 結言

本章で述べた針対リング電極を用いて電解重合したときのポリピロールのフラクタル成長のシミュレーションについてまとめると以下のようなになる。

- 1) 電位分布の影響を受ける電解質イオンの運動とそれにともなって流れる溶液の流れを考慮してDLAモデルを修正したモデルを用い、セルの領域を3つに区分し、各領域での粒子の運動を規制するとうまくシミュレーション出来ることが明らかとなった。
- 2) シミュレーションによって得られたパターンは電解質の少ないときに得られたパターンと類似している。
- 3) 各領域で成立するとした運動規則のみでのシミュレーションを行ない、得られたパターンのフラクタル次元と自己相関関数でパターンの違いを明確に指摘できることが分った。
- 4) 重合溶液の濃度を重合中に変化させシミュレーションモデルとの対応を明確にして電解重合したところシミュレーションと同じパターンを得ることができ、本シミュレーションモデルが電解重合をうまく表現していることが明らかとなった。

参 考 文 献

- [1] J.K.Kaufman, C.K.Baker, A.I.Nazzari, M.Flickner, O.R.Melroy
and A.Kapitulnik: " Phys.Rev.Lett., 56 (1986) 1932.
- [2] M.Fujii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L457.
- [3] M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens. Matter, 2 (1990) 6109.
- [4] M.Fujii, Y.Saeki, K.Arii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2501.
- [5] T.A.Witten Jr, and L.M.Sander: Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 1400.
- [6] F.Family and D.P.Landau ed.: "Kinetics of Aggregation and Gelation,"
(North-Holland, Amsterdam, 1984)
- [7] 吉野勝美編著:「導電性高分子の基礎と応用」(アハ-社, 1988).
- [8] 藤井雅治, 吉野勝美: 応用物理, 57 (1988) 1093.

第8章 電解重合法を用いた絶縁物の導電性高分子によるコーティング

8.1 緒言

電解重合法を用いて導電性高分子を合成したとき、導電性高分子は重合条件によりフラクタル成長パターンを示すことが明かとなった[1-4]。ポリピロールの場合、成長パターンは重合条件により溶液中で成長する3次元的成長とセル底面を成長する2次元的成長に分類できた。2次元的成長パターンは電極表面に重合されたポリピロールの一部溶液中に進展しセル底面に転移し面上で成長するものであるが、この成長形態も重合条件依存性があることが分った。この重合条件を選べば枝分れしない円板状のパターンを得ることも出来る。またこの成長パターンは電極から離れガラス表面で成長する。この2つの性質を利用すれば絶縁物表面に導電性高分子をコーティングすることができることが予想される。絶縁物に導電性高分子がコーティングされれば新しい素子の開発に、また複合材料として導電性高分子の応用が広がる。

本章では、ポリピロールのセル底面に転移する性質とフラクタル成長パターンの重合条件依存性を利用して、絶縁物表面を電解重合法を用いて導電性高分子をコーティングする方法について調べている。

8.2 実験方法

図8.1に実験装置を示す。円筒セル(30ccサンプル菅瓶)に15ccの重合液を入れ、陰極に $1 \times 3 \text{ cm}^2$ 、厚み0.2mmのニッケル板を用いた。重合液はモノマー、電解質、溶媒からなり、それぞれピロール(0.02M)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム(5mM)、アセトニトリルを使用した。コーティングしようとする絶縁物表面の一部に金蒸着を施し陽極とした。絶縁物として陰極と同じ大きさのPET (polyethyleneterephthalate) と紙を用い、陰極に対して約1cmの間隔で平行に置いた。また金蒸着した部分が約1mm重合液に浸るようにした。片面蒸着の場合、導電性高分子が絶縁物表面を進展していくとき裏面にも広がっていくので進展速度を比較する時、両面に同じ電極パターンを蒸着して重合を行なった。

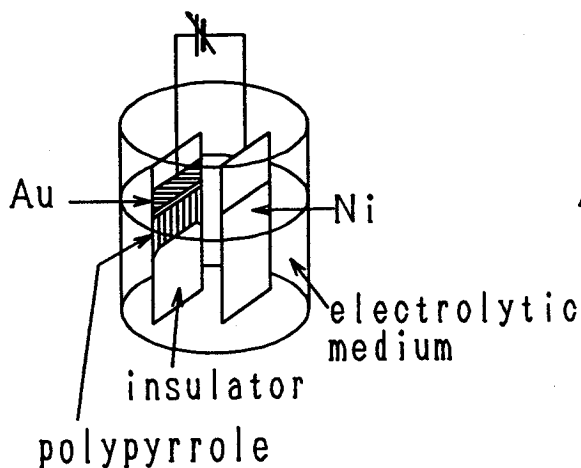


図8. 1 平行平板装置

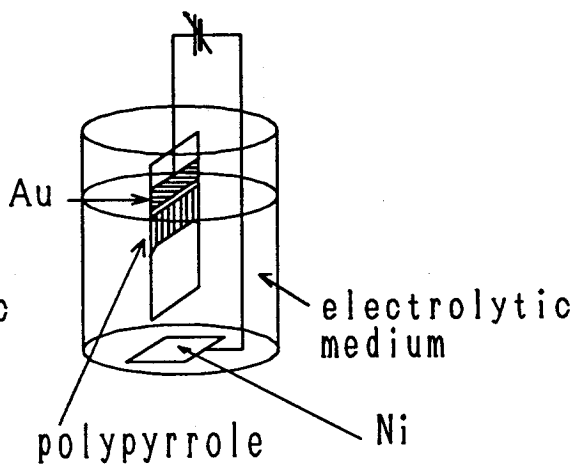


図8. 2 底面電極装置

また電極配置によるコーティング速度を調べるため図8. 2に示す陰極配置でも実験を行なった。重合電流と導電性高分子の進展方向及びオリゴマーの流れが一致するように陰極（厚さ0.2mm，一辺1.4cmの正方形）を円筒セルの底に置いた。

コーティングされた表面を走査型電子顕微鏡（明石製作所 ALPHA-10）で観測した。なお、重合は窒素雰囲気中で行なった。

8. 3 実験結果及び考察

絶縁物としてまずPETフィルムを用いた。進展状態を図8. 3に示す。電圧印加後、はじめに重合液に浸されている金蒸着部にポリピロールが重合された。その後、電極端から一様にポリピロールがPET上を進展していった。しかしすぐにPETフィルムの横端でポリピロールが早く進展し始めた。下終端に近付くと横端からの成長のため中心部の成長が遅れ始めた。横端の成長が早く下終端に達した場合は中心部が池状に取り残されコーティングできない場合があった。進展距離の時間変化を図8. 4に示す。ここで○は中央部分を，●は横端を進展するポリピロールの先端位置を示す。成長速度が中央部より縁部分で早いのは電界集中のためと考えられる。この影響を調べるため金蒸着を中心部のみとした電極を用いて一点から成長させた。この場合ポリピロー

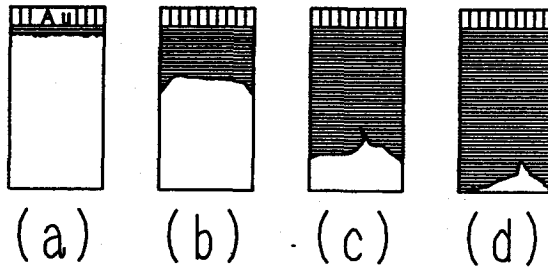


図8. 3 導電性高分子の進展状態 (15 V)

(a) 0min, (b) 20min, (c) 50min, (d) 65min

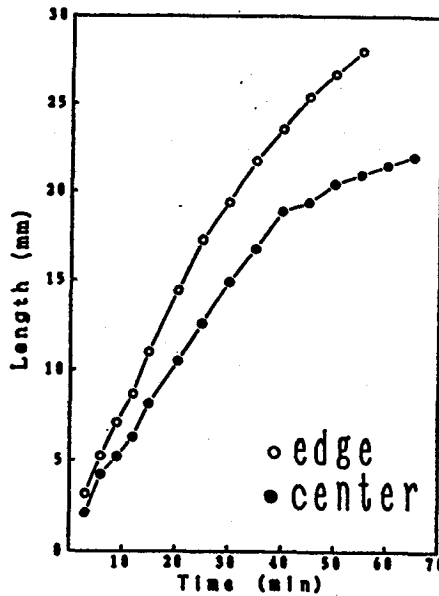


図8. 4 ポリビロールの進展距離 (15 V)

ルはPETフィルムの横端に達するまで一様に成長した。

重合条件によっては必ずしも図8. 3の様に縁側ではなく中央部から垂れていくようにコーティングされることがあった。図8. 5に中央部分が先に成長する場合の進展状態を示す。はじめ、図8. 3の場合と同様に、一様な成長を示しそれから縁部分が先に成長を始める。しかし途中から突然中央部分でコーティングが速く進み、下終端まで進展する。この時の進展距離の時間変化を図8. 6に示す。●は中央部分の、

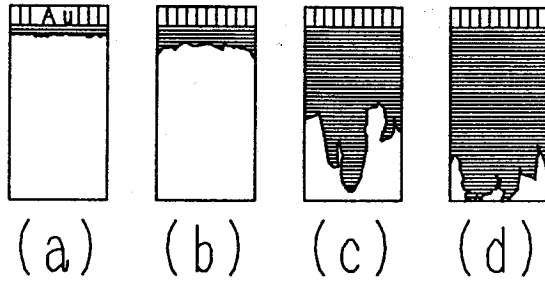


図8. 5 導電性高分子の進展状態 (5 V)

(a) 0min, (b) 8min, (c) 60min, (d) 80min

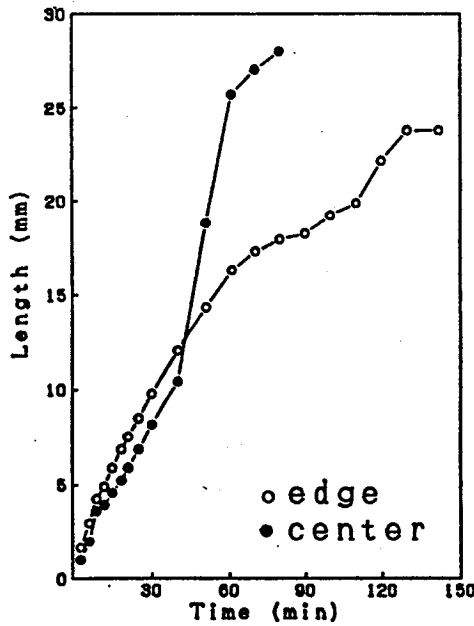


図8. 6 ポリビロールの進展距離 (5 V)

○は横端の進展先端を示す。中央部分の成長が速くなった原因としてオリゴマーの流れが考えられる。モノマーは絶縁物表面を進展する導電性高分子の表面や先端でポリマーやオリゴマーになり成長が続けられるが、全てのポリマーやオリゴマーが成長に関与するわけではなく溶液中に漂うものもある。これらは比重の関係で溶液底面に移動していく。重合条件によってはこれらのオリゴマーが成長先端で再び成長に関与することが考えられる。図8. 5の場合、その影響を受け中央部分の成長が速くなった

と考えられる。

図8. 7に紙の場合のコーティング速度を示す。印加電圧12.5Vで他の重合条件はPETの場合と同じである。紙の場合、PETと同じ様な進展を示したが、途中から成長先端は枝分かれを起こした。これは表面状態と材料の違いのためと考えられる。ただし枝分かれの大きさは紙のフィブリルの大きさと関係なく、もっと巨視的な現象であった。

PET上に成長したポリピロール表面のSEM写真を図8. 8に示す。一様な部分と多くの粒状の成長が見られ、普通の電解重合で観られるSEM写真と同じである。ただし、この粒状の成長はポリピロールの成長先端部では見られず、その後方で見られた。厚みが増していくとき粒状の成長が起きていると考えられる。紙の上に成長したポリピロールのSEM写真を図8. 9に示す。図8. 9 (b)は(a)の拡大SEM写真である。フィブリル状に見えるのは紙のもので、各フィブリルをポリピロールが覆い、フィブリルから成長しているように見える。導電性高分子が紙の上を一様に進展し、厚みを増していくのではないことが分る。

印加電圧を変化させた時の進展距離の時間的変化を図8. 10に示す。進展距離として最長部での距離をとった。印加電圧2.5と5.0Vの場合は中央部、7.5V以上は縁部の進展距離とした。また重合開始から20分後から40分後の間の進展距離から進展速

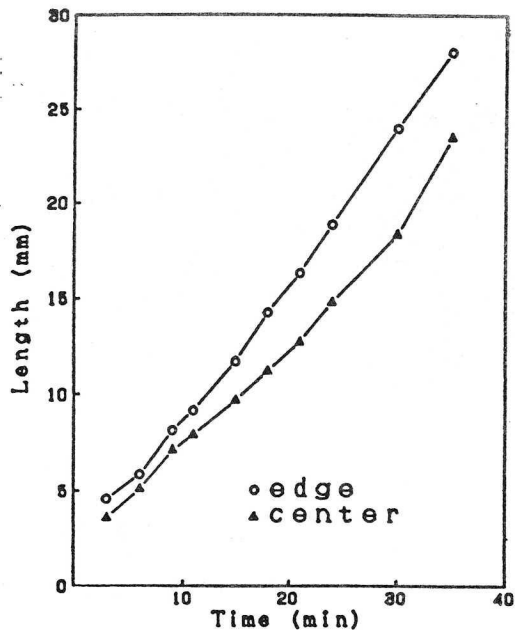


図8. 7 紙上の進展距離 (12.5V)

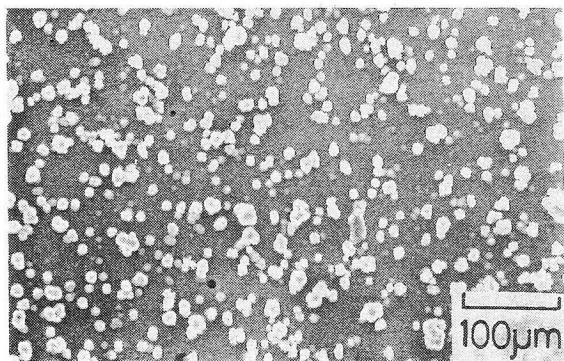
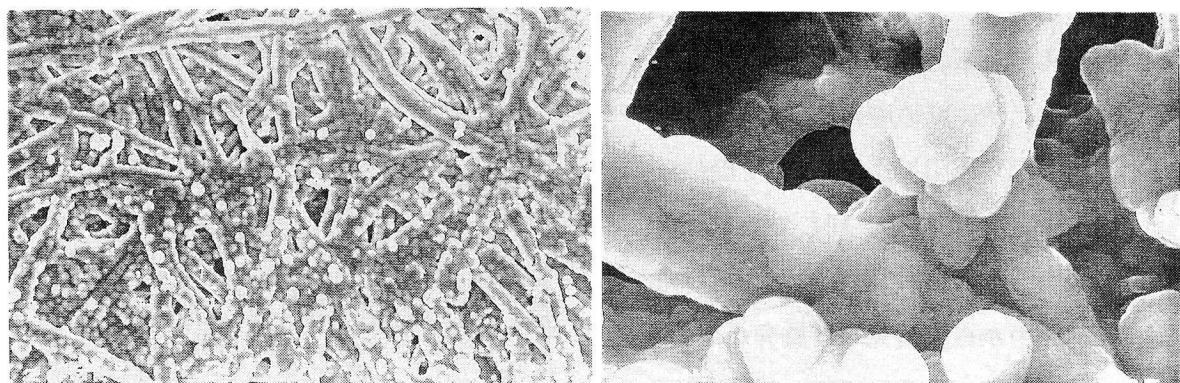


図8. 8 PET上に生成されたポリピロールの表面形態



(a)

(b)

図8.9 ポリロールのSEM写真(紙)

(a) 紙上に生成されたピロールの表面形態

(b) (a)の粒状のものをさらに高倍率で観測したもの

度を求めたものを図8.11に示す。ただし印加電圧5.0Vのものは41分から60分間の進展距離から求めたものも図示した。印加電圧10V以上では進展具合にそれほど差がないことが分る。

進展速度が物理的特性に直接関与しているわけではないが、均質なコーティングをするためには一定の速度で一樣に進展していくことが望ましい。電極構造を変化させれば更によりフィルムが得られると考えられる。コーティング速度は重合電流の向きやオリゴマーの流れの影響が大きいと考えられ

るので、陰極をセル底面に置いたもので重合を行なってみた。図8.12に対向電極が試料に平行にある場合と、底面にある場合の進展距離の変化を示す。電極が底面にあるときのほうが速く進展した。

また均一なコーティングをするためには縁のない形にすることが望ましい。縁があ

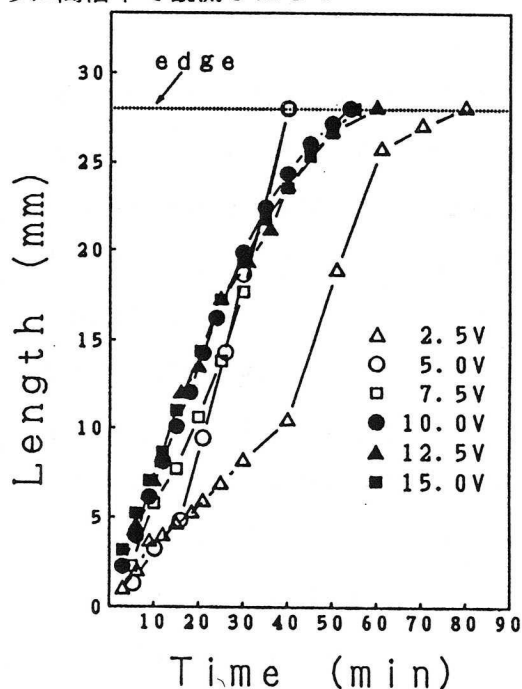


図8.10 進展距離の時間的变化

ると電界集中のためそこでの成長が速く、終端に達した後両端から中央に成長する。しかし同電位部が出来るとそれ以上成長せず中央部にコーティング出来ない部分が出てくる。そこで円筒の絶縁物を用いてこの実験を行なったところ、下終端まで成長端は一樣な成長をし、均一なコーティングが出来た。

従来、多くの素子は絶縁性の基盤の上に導電性高分子をキャスト法などでコーティングしその上に電解重合法により各種の導電性高分子を重合していた。しかしこの方法を用いれば、電解重合法のみで始めから素子を作成することが可能である。また電磁波の遮蔽板への応用など広く対応できるが、絶縁物の種類や形を選ばないため新たな導電性高分子の複合材料や素子が作成可能である。電極上に絶縁性高分子をコートしたあと導電性高分子を重合して複合材料を作る方法もあるが[5,6]、上記方法では絶縁物を選ばないことや背後に電極を必要としないためより広い範囲で複合材料を開発することが出来る。

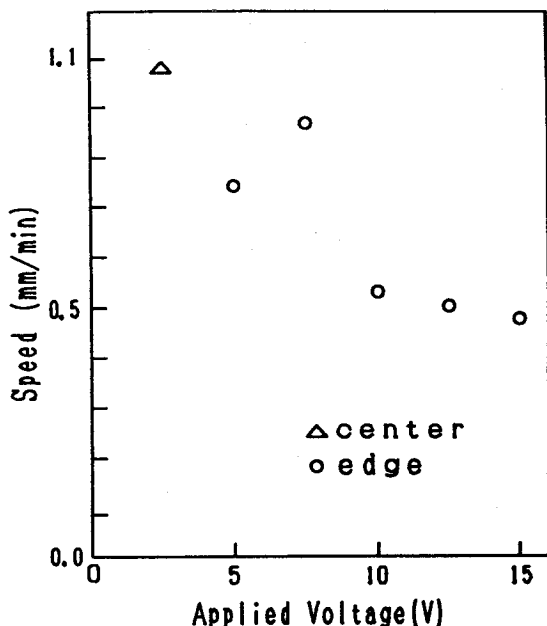


図8. 11 進展速度の電圧依存性

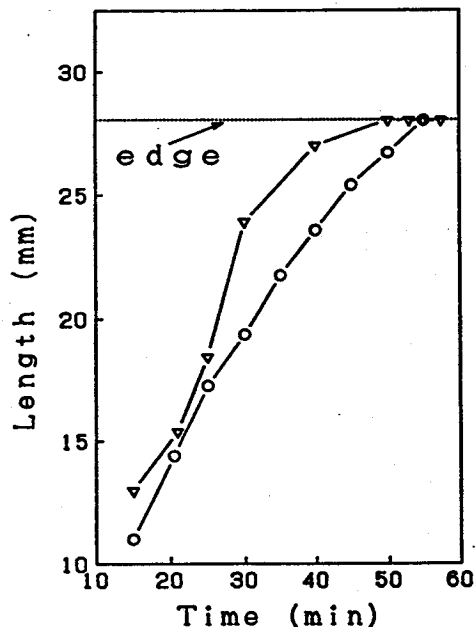


図8. 12 異なる電極配置における進展距離

8. 4 結言

電解重合法を用いて絶縁物表面に導電性高分子をコーティングすることができた。

以下にその結果をまとめる。

- 1) ポリピロールがセル底面に転移する性質とフラクタル成長パターンの重合条件依存性を用いて絶縁物表面に導電性高分子のコーティングが出来た。
- 2) 絶縁物として紙を用いた場合、紙のフィブリルを覆うようにしてポリピロールが重合されていた。
- 3) コーティング速度に電圧依存性があることが分かった。
- 4) 陰極の配置により進展速度が異なることが分かった。
- 5) 電解重合法のみで素子を作成することや新たな導電性高分子の複合材料が作成可能であることが示唆された。

参 考 文 献

- [1] 藤井雅治・吉野勝美: 電学誌, 108A (1988) 172.
- [2] M.Fujii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L457.
- [3] M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens.Mat., 2 (1990) 6109.
- [4] M.Fujii, Y.Saeki K.Arii and K.Yoshino : Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2501.
- [5] M.Paoli, R.Waltman, A.Diaz and J.Bargon: J.Chem.Soc.Chem.Commun.,
1984 (1984) 1015.
- [6] O.Niwa and T.Tamura: J.Chem.Soc.Chem.Commun., 1984 (1984) 817.

第9章 脱ドーブ時の導電性高分子表面でのデンドライトの成長とフラクタル

9. 1 緒言

導電性高分子を用いた2次電池では、充放電（ドーブ・脱ドーブ）を繰り返すときデンドライトが成長し電池寿命に大きな影響を与える[1]。これはデンドライトが電極表面から対向電極に向かって電解溶液中を進展し、電極間を短絡してしまうためである。他の導電性高分子を応用した素子の多くもドーブ・脱ドーブを繰り返すものでありデンドライトの成長が問題となってくる。

ドーブ・脱ドーブの過程で生じるポリピロールの表面形態の変化を調べているとき、電解液中でなく、ポリピロール表面上にデンドライトが形成されていることを見出した。デンドライトのパターンはコンピュータシミュレーションで得られる「拡散に支配された凝集(diffusion-limited aggregation;DLA)」に似ていた[2,3]。またこのデンドライトに似た現象はスパッタリングによるNbGe₂のフィルムでも観測されている[4]。

本章では、ポリピロール表面上に出来るデンドライトとその成長過程について考察している。

9. 2 実験方法

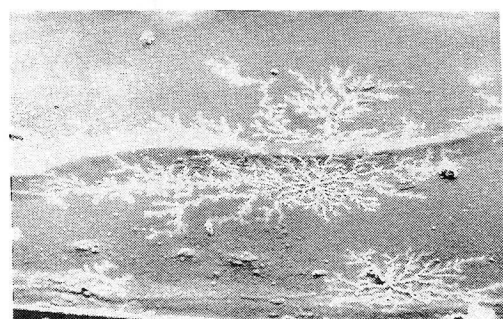
ポリピロールを平行平板電極（1×3cm²，電極間1cm）を用いて電解重合した。重合液は0.1Mのモノマー，電解質として5mMのp-トルエンスルホン酸塩，溶媒としてアセトニトリル+1%H₂Oからなり，陽極，陰極としてそれぞれITOガラス（ネサガラス），ニッケル(Ni)を使用した。電極を重合液中に2cm入れ，直流3Vを印加して3時間重合した。重合後，重合液を半分にし逆電圧として-3Vを1.5時間印加し，強制脱ドーブした。得られた導電性高分子の脱ドーブ表面を走査型電子顕微鏡（明石製作所 ALPHA-10）を用いて観測した。デンドライトのフラクタル性を調べるため，パターンをイメージスキャナ（HAL研究所 HWS-10）を用いてコンピュータ（EPSON PC-286V F）に取込み，その自己相関関数を求めた[5,6]。

9. 3 実験結果及び考察

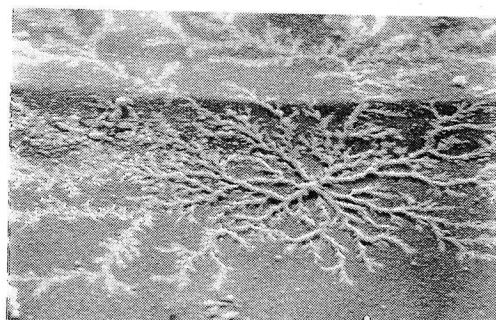
図9. 1にポリピロールのSEM写真を示す。図9. 1 (a)ではデンドライトが島状に3個観られる。図9. 1 (b)は図9. 1 (a)で一番大きいデンドライトの中心部を示す。中心部の枝はロッド状に盛り上がり、中心から離れた枝は平面状で少し幅をもっているのが分る。図9. 1 (c)では池のように析出したものから樹枝状のものが進展しているのが観られる。この枝は盛り上がり部はなく初めから平面状である。これらの析出物は一般に知られているようなデンドライトとは異なり電解液中に突起していない。

各パターンは自己相似性を持っていると考え、パターンの自己相関関数を求め、フラクタル次元を調べた。図9. 1 (a)のパターンの自己相関関数を図9. 2に示す。自己相関関数は図中矢印間で直線性を示し、この範囲でパターンはフラクタルであることが分かる。この場合フラクタル次元は1.69でDLAの値 $5/3$ にほぼ等しい。他の島状のパターンも同様な結果が得られた。

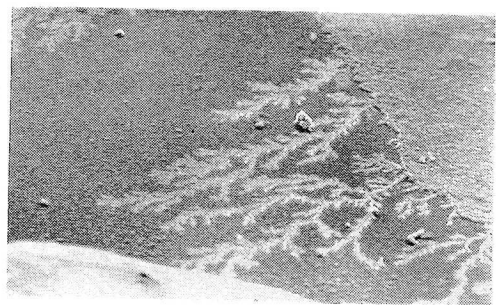
詳細な元素分析を行なったわけではないが、析出物是对向電極から溶け出したNiであると考えられる。また条件は異なるが電析の実験でNiがこのようなパターンを示す



(a) 100μm



(b) 100μm



(c) 100μm

図9. 1 導電性高分子のSEM写真

- (a) 2個のデンドライト成長
- (b) デンドライト成長の中心部
- (c) 池状デンドライトから成長する枝部

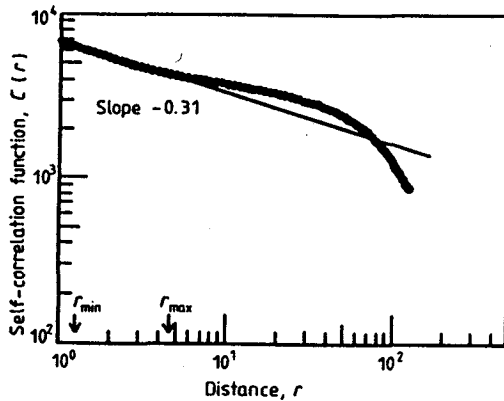


図9.2 デンドライトの自己相関関数

報告もある[7]。

脱ドーブ過程を考慮することにより、次のような生成機構が考えられる。図9.3にデンドライト成長機構のモデルを示す。図9.3は導電性高分子表面近くを横から見た概念図で、図9.4は成長過程を示す。脱ドーブをおこなうため導電性高分子とNi電極間に逆電圧が印加されたとき、Niイオンは負極性となる導電性高分子の表面上に引きつけられる。

導電性高分子面上に達したNiイオン(図9.3の粒子B)は熱運動を持っているため面上を動き回りながら析出してくる。脱ドーブが

時間とともに導電性高分子全体で一様に起きるわけではないので、まだ充分に脱ドーブしていない導電率の高い領域がいくつか存在する。そのためNiは導電率の高い場所に最初に析出する(図9.3の領域A)。析出したNiが種になり、表面をランダム運動している他のNiはこの種に接したとき析出する(図9.4(i))。またNiは析出物近傍の電界の影響も受けるはずである。この過程を繰り返すことにより樹枝状の凝集体が形成される(ii)。種は1つだけとは限らないので他の場所でも同時に樹枝状の凝

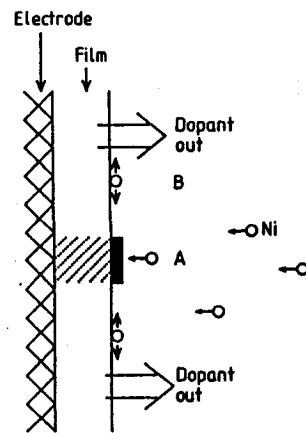


図9.3 デンドライトの成長のメカニズム

集体が形成される (iii)。脱ドーブがあまり進まず導電率の高い場所が広い領域だった場合、種は池状になると考えられる。

ドーブ・脱ドーブ過程を繰り返すとき、今まで素子の寿命を決める溶液中に突出するデンドライトに注意してきたが、重合条件により導電性高分子表面上に成長するデンドライトにも注意しなければならないことがわかる。

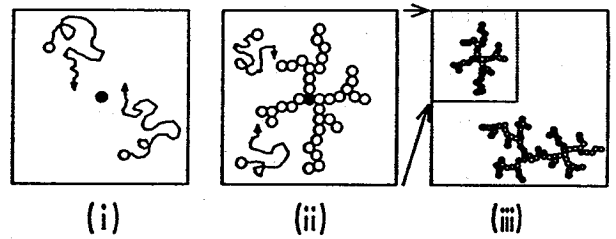


図9. 4 デンドライトの成長過程

9. 4 結言

本章では電解重合法による脱ドーブ時のデンドライトの成長について述べた。以下にその結果をまとめる。

- 1) 平行平板電極を用いてポリピロールを電解重合し脱ドーブを行なったとき、導電性高分子表面上にフラクタルパターンを持つデンドライトが成長した。
- 2) 2種類のデンドライトが観測された：DLA的なものと池状のもの。
- 3) 前者の場合フラクタル次元は1.69でDLAモデルで予想される値にほぼ等しい。
- 4) 脱ドーブ過程を考慮してこのデンドライトの成長機構のモデルを提唱した。

参考文献

- [1] 山本隆一, 松永孜: 「ポリマーバッテリー」 (共立出版, 1990) .
- [2] T.A.Witten Jr, and L.M.Sander: Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 1400.
- [3] F.Family and D.P.Landau ed.: "Kinetics of Aggregation and Gelation,"
(North-Holland, Amsterdam, 1984)
- [4] W.T.Elam, S.A.Wolf, J.Sprague, D.U.Gubser, D. Van Vechten, G.L.Bartz Jr
and P.Meakin: Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 701.
- [5] M.Fujii et al: J.Phys.:Condens.Mat., .2 (1990) 6109.
- [6] M.Fujii, Y.Saeki K.Arii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2501.
- [7] S.Tajima and M.Ogata: Electrochim. Acta, 13 (1968) 1845.

第10章 オリゴマーの流れによる導電性高分子のフラクタル成長パターンの変化

10.1 緒言

電解重合法で導電性高分子のフラクタル成長パターンが得られることが明らかとなった[1-4]。このような枝分かれパターンのモデルのひとつに「拡散に支配された凝集(DLA)」があり、電解重合法の反応過程はこのモデルと全く同じものではないが、このモデルを修正することにより導電性高分子の成長パターンのシミュレーションも可能であることが分った[5]。DLAモデルでは、更に場の流れや勾配を考慮したのも研究されるようになってきた[6,7]。

電解重合法ではモノマーの酸化、カップリング反応そして脱プロトンの過程が繰り返されて重合が進むと考えられているが、全てのモノマーがポリマーとなってフィルムを形成するのではなく、一部はオリゴマーとして溶液中に存在する。このオリゴマーは他のモノマーと同様に電極近傍で再び重合に関与しフィルムを形成していく。重合過程においてオリゴマーはモノマーよりもフィルム形成への寄与が大きいと考えられるが、オリゴマーが実際にどのような働きをするのか詳細には調べられていない。

電解重合法で導電性高分子がフラクタル成長するとき、成長パターンは重合条件の影響を強く受ける。オリゴマーの流れがあれば、その影響を受けた成長パターンが得られるので成長パターンからその働きを調べることができると考えられる。

本章では、オリゴマーの流れの場を作り成長パターンの変化を調べ、オリゴマーの働きについて考察している。更に流れの場での成長パターンのシミュレーションも行い、フラクタル次元を用いて考察している。

10.2 実験方法

10.2.1 実験装置

使用した電解重合液はモノマー、電解質、溶媒からなり、それらはそれぞれピロール、p-トルエンスルホン酸塩、アセトニトリルからなる。実験装置を図10.1に示す。セルとして直径7cmのシャーレを用い、白金針(0.5mmφ)を陽極、平板ニッケ

ルを直径7cmのリングにして陰電極として用いた。2つの方法を用いてオリゴマーの流れの場を作った：(i)オリゴマーの比重を利用した方法と、(ii)ポンプを用いた方法。オリゴマーの比重を利用した実験装置を図10.1(a)に示す。セルを重合液で満たし、ふたをした後、ガラス板上で傾け、セル底面から成長過程を観測した。大きな角度でのパターンを得るときはビーカーをセルとして4×4cm²のガラス板を挿入し、その上で成長させた。ポンプを用いて重合液を強制的に循環させる実験装置を図10.1(b)に示す。ポンプとして蠕動ポンプ (ISMATEC MINI-S-820) を用いて重合液を1.10ml/secの速さで流した。なお重合は共に大気中で行なった。

第6章で述べた方法を用いて得られたパターンのフラクタル次元を求めた。

10.2.2 流れを考慮した成長モデル

図10.2にポンプを用いたときの重合液の流れを示す。電圧を印加すると電極、あるいはポリマー近傍にあるモノマー (m) は重合され、成長パターンの一部を形成する。しかし全てのモノマーがポリマーとなりパターンが成長するわけではない。一部はオリゴマー (o) として溶液中に存在することになるが、流れの存在のため、パ

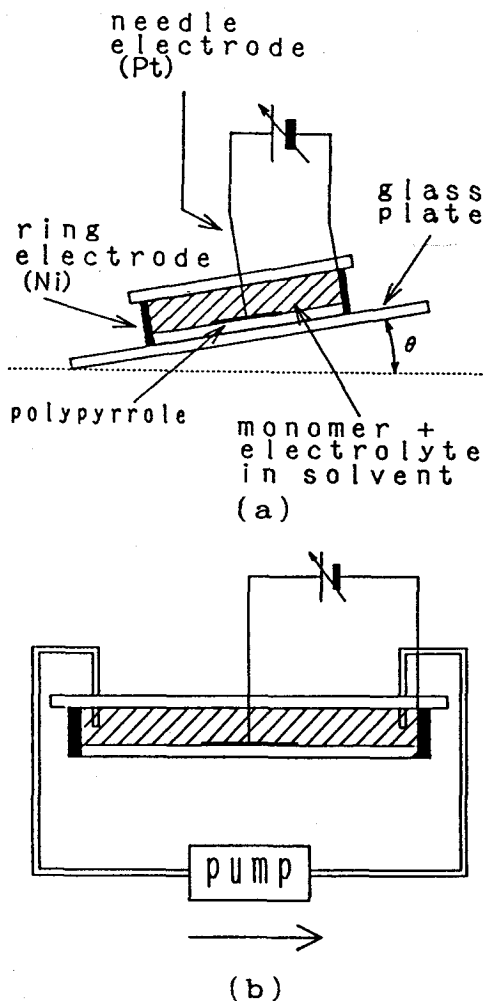


図10.1 実験装置

(a)セルを傾けた場合

(b)重合液を循環させた場合

ターンの成長に参与できなかつたオリゴマーは下流へ流れていく。下流に流れたオリゴマーは、ポンプによって循環され、再び上流から流れてくる。オリゴマーのこの上流からの流れのため、パターンは上流方向へ成長して行くことが考えられる。

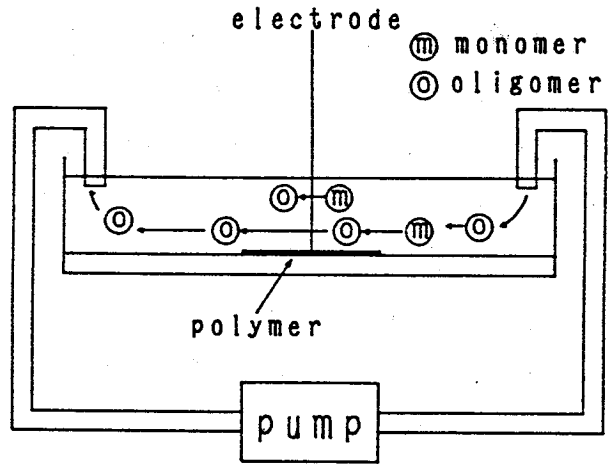


図10.2 ポンプを用いたときの重合液の流れ

シミュレーションとして、上流からのこのオリゴマーの流れを考慮した場合の成長モデルを

考える。図10.3にコンピュータシミュレーションのモデルを示す。シミュレーションは正格子上での粒子の運動により行なう。最初に種となる粒子を格子上の一点に置く。直線 L_1 から一点をランダムに選び、そこから粒子を発生させ、上下左右に移動させる。図中、上から下方向へ流れが存在するとして、上方向へ移動する確率を小さくした。その結果、粒子は平均的に下方向へ流れて行く (S_1)。移動した場所の

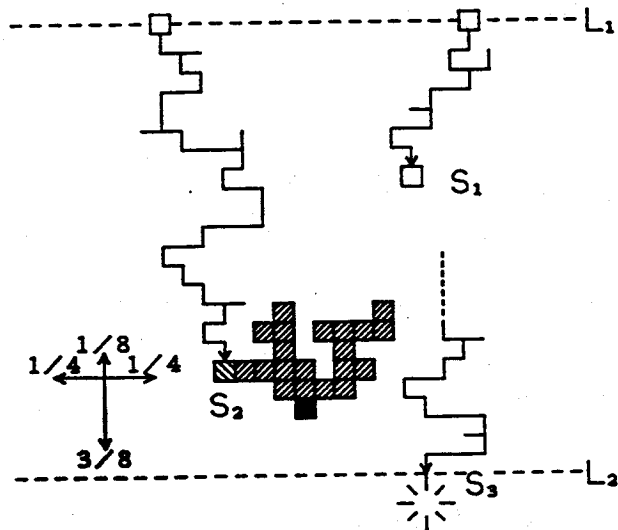


図10.3 流れの場を考慮したコンピュータシミュレーションモデル

隣接に種(あるいはクラスター)がある場合、粒子を停止させ、種に付着させる(S_2)。その結果、クラスターが成長する。付着せずに直線 L_2 まで来た粒子は消滅させる(S_3)。粒子が付着、または消滅したとき、新しい粒子を L_1 上に発生させ、再び同じ操作を繰り返し、クラスターを成長させていく。

10.3 実験結果及び考察

10.3.1 傾斜セルによる成長パターン

図10.4にセルを 5° 傾けたときのポリピロールの成長パターンを示す。重合条件はモノマー $0.15M$ 、電解質 $5mM$ 、印加電圧 $15V$ で、図上側が高い方である。上方向にはほぼ一定な距離の広がりを見せているが、下方向には明らかに傾きの効果が現れ、流れの影響を受けた成長パターンとなっている。また下側の枝の幅は上側のものよりも細くなっている。図10.5に上側と下側の枝先端の成長の時間的変化を示す。成長



図10.4 セルを傾けたときの成長パターン

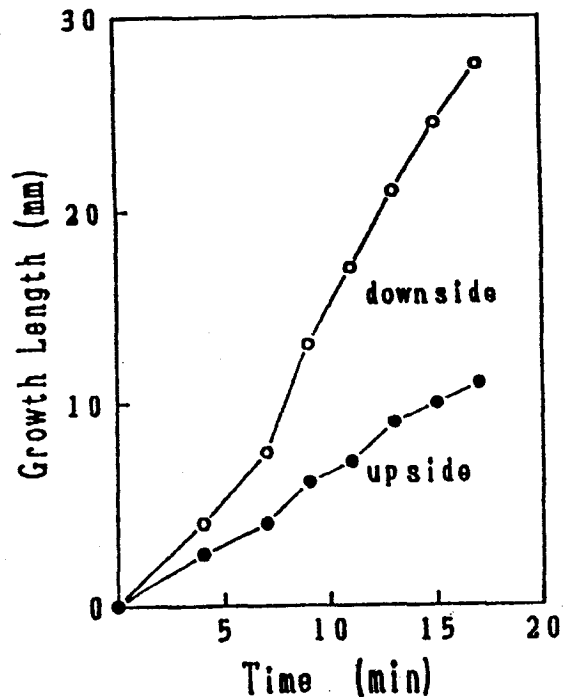


図10.5 成長距離の時間的変化

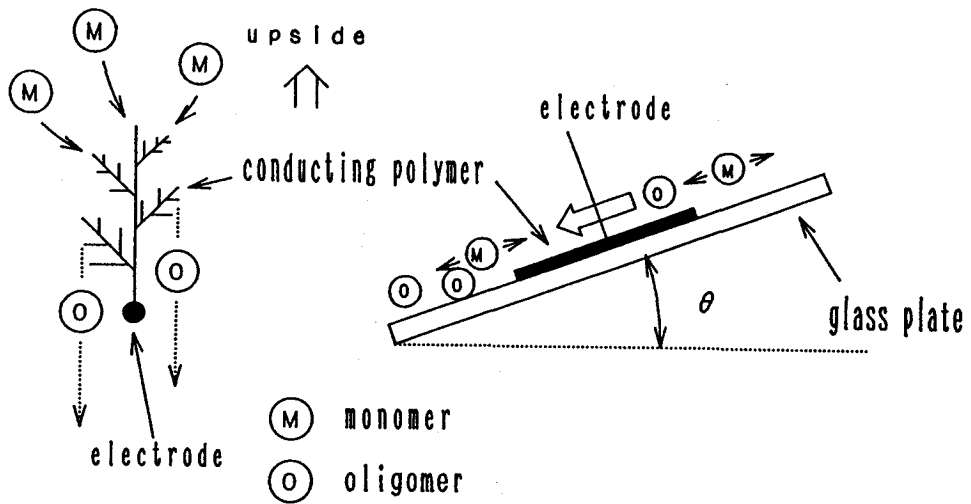


図10.6 傾斜セルでのオリゴマーの流れ

距離は針電極からの直線距離とした。下側の成長(O)は、約7分後から傾きの効果が現れ始め、上側成長(●)より速く成長し始めた。これは各成長先端での重合反応で作られたオリゴマーの流れのためと考えられる。図10.6に傾斜セルでのオリゴマーの流れを示す。成長先端でモノマーは重合され枝部を形成していくが、一部はオリゴマーとして溶液中に残る。溶液中のオリゴマーは比重のためセル底面に沿って下方方向に流れていき、下側の成長先端で再び重合され枝部を形成する。そのため下側方向に、成長速度が速く、かつ流れの影響を受けた成長パターンが得られると考えられる。

ポリピロールのフラクタル成長の場合、モノマー濃度が大きいとき枝幅が細くなる傾向がある。重合中に新たにモノマーを重合液に加えることによりこの傾向を確かめた。モノマー0.02M、電解質10mM、溶媒15.0mlの重合液で傾き 0° のセルを用いてポリピロールを印加電圧15Vで重合した後、モノマー0.5mlを付加したときの成長パターンの変化を図10.7に示す。フラクタル成長パターンの枝幅はモノマー濃度を高くしたことにより細くなり、成長速度は速くなった。傾斜セルを用いて得られたパターンの多くも、流れの影響を受けた下側の枝の幅が上側のものに比べ細くなっていた。これはオリゴマーの増加は見掛け上のモノマー濃度の増加と同じであることを示唆している。

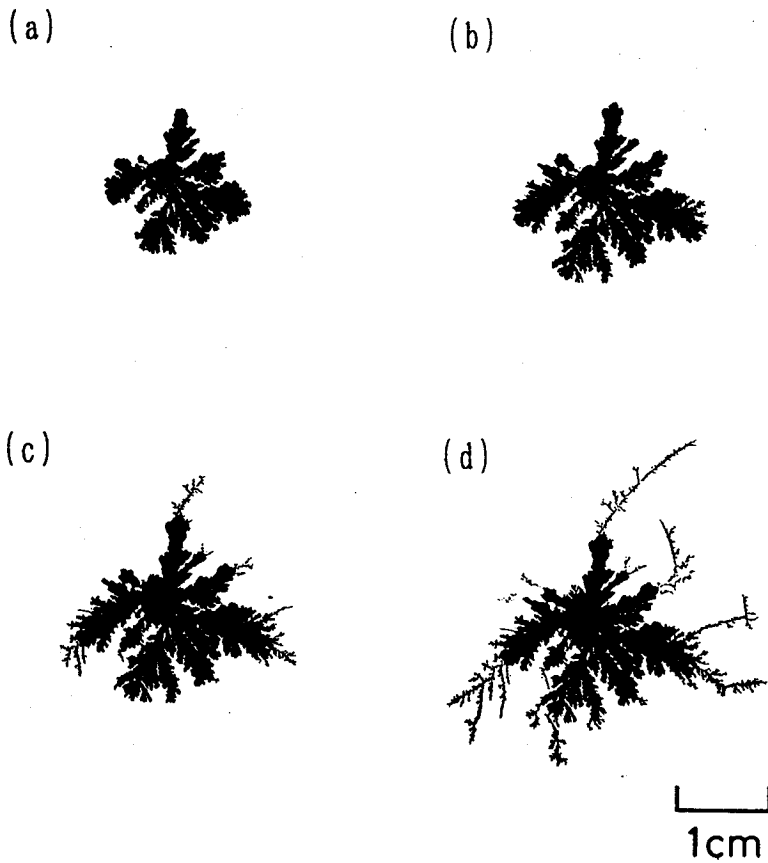


図10.7 重合中にモノマーを加えた場合の成長パターンの変化
 (a)1h45min (b)2h15min (c)2h27min (d)2h42min

10.3.2 重合液循環による成長パターン

図10.8にポンプで重合液を循環させた場合のポリピロールの成長パターンを示す。電解質濃度を5mM, モノマー濃度を図10.8(a)で0.10M, 図10.8(b)で0.05Mとし, 重合液15mlを流速1.10ml/secで流した。また重合電圧は15Vとした。写真は上側が流れの上流になっている。図10.8(a)では, 流れの下流方向への成長の方が大きくなっている。また, 上流方向では広葉状, 下流方向では針葉状の成長である。この成長パターンはセルを傾けた場合(図10.6)と同じである。重合液を循環させて流れの場を作っているが, この場合下流方向の流れが成長に影響を与えている。

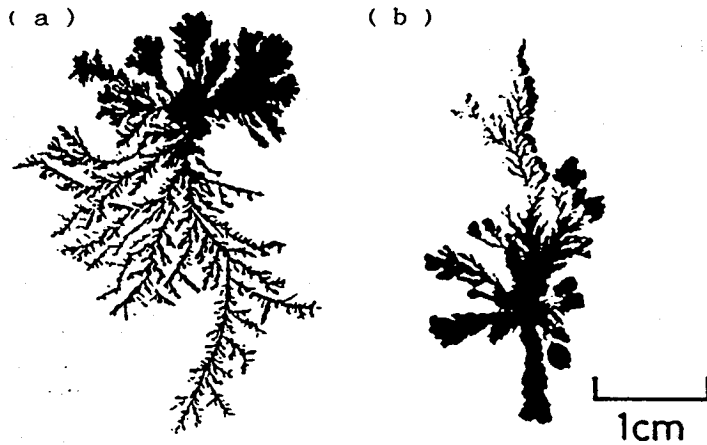


図10.8 重合液を循環させた場合の成長パターン
 モノマー濃度 (a) 0.10M, (b) 0.05M
 電解質 5mM, 重合電圧 15V, 流速 1.10ml/sec

一方、図10.8 (b)では、成長パターンは上流方向へ針葉状、針電極近傍は広葉状の成長である。上流方向へ流れの影響が現れ、図10.8 (a)とは逆の成長パターンを示している。この場合は (a) と (b) の条件の違いは2倍程度のモノマーの違いにすぎないが、これに濃度重合液の循環による上流からの流れの影響が加わると成長パターンが微妙に複雑に変化することが分る。

図10.8 (a)の上流方向へ伸びた枝部分のフラクタル次元は1.88で下流方向の枝部分のフラクタル次元は1.63である。図10.8 (b)の場合フラクタル次元は、上流方向の枝部分で1.66、下流方向の枝部分で1.89である。重合条件によって上流方向へ成長する場合と、下流方向へ成長する場合があるが、流れの影響を受けた枝部分のフラクタル次元はほぼ同じ値であった。

なお、この流れにより成長パターンが変化するという事実は流れを制御することにより導電性高分子の高次構造、物性の制御が可能であることを示している。

10.3.3 シミュレーション成長パターン

図10.3で示された流れの場を考慮したシミュレーションモデルにより得られた

成長パターンを図10.9に示す。パターンは上流方向へのみ成長している。これは、上流から流れてきた粒子が枝の隣で付着し新しい枝の一部になるため、横から回り込み下流方向からクラスターへ付着する可能性が少ないためだと考えられる。得られたパターンのフラクタル次元は1.62で、流れのない場合のパターン(DLAモデル)のフラクタル次元より小さいが、図10.8で得られた細い枝状パターン部のフラクタル次元とほぼ等しい。

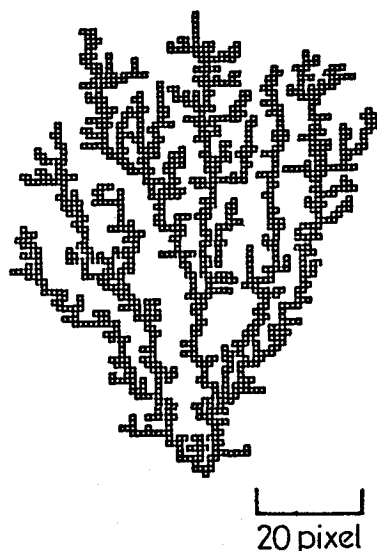


図10.9 流れの場を考慮した場合のシミュレーションパターン

シミュレーション結果から重合液を循環させることにより得られた2つの成長パターン

の生成機構は次のように考えられる。成長パターンが下流方向へ成長するのは各成長先端部で作られたオリゴマーが下流方向へ流れていくときすぐに再び重合に関与し枝部を構成するためと考えられる。一方、上流方向に成長するのはオリゴマーが上流方向から流れて来たためと考えられる。即ち、各先端で作られたオリゴマーは下流方向に流れても重合に関与できず、ポンプによって再び上流から流され、シミュレーションと同じ条件で成長したためと考えられる。わずかのモノマー濃度の差でなぜこの様に大きく異なるパターンとなったかは明らかでないが、作られるオリゴマーの量やパターンの成長速度にも依存していると考えられる。

10.4 結言

オリゴマーの比重を利用して、あるいはポンプを用いて流れの場をつくりフラクタル成長パターンの変化を調べた。その結果、重合過程で生じるオリゴマーの動きを推察した。以下にその結果をまとめる。

- 1) 傾斜セルを用いることによりオリゴマーはセル底面に沿って流れ、オリゴマーの流れの影響を受けた成長パターンを得た。成長パターンの枝幅からオリゴマーの

存在は見掛け上のモノマー濃度を上昇させることが分った。

- 2) 重合液を強制循環させた場合、パターンの成長方向は重合条件により流れの上流方向が支配的となる場合と下流方向が支配的となる場合があることが分った。
- 3) シミュレーションによって上流方向からの流れのみに依存する成長モデルでは上流方向しかパターンは成長しないことが分った。

参考文献

- [1] J.K.Kaufman, C.K.Baker, A.I.Nazzal, M.Flickner, O.R.Melroy and A.Kapitulnik: Phys.Rev.Lett., 56 (1986) 1932.
- [2] M.Fujii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L457.
- [3] M.Fujii: K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 6109.
- [4] M.Fujii: Y.Saeki, K.Arii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990) 2501.
- [5] M.Fujii: K.Arii and K.Yoshino: Proc. 3rd ICPADM, 1246 (1991).
- [6] P.Meakin: Phys. Rev., B28 (1983) 5221.
- [7] P.Meakin: J.Feder and T.Jossang: Phys.Rev., A43 (1991) 1952.

第11章 絶縁性高分子のトリー状導電路の形成とフラクタル解析

11.1 緒言

絶縁性高分子内に発生するトリーイング破壊現象は実用的に非常に重要であり、これまで様々なトリーについて多くの研究がなされてきた。その特性や発生機構を調べるため印加電圧の種類、針対平板電極の距離を変えて、発生するトリーの長さや広がり角を測定したり、また電圧電流特性、破壊遅れ時間や発光が調べられたりしている。しかし、明確なパターンを示しているにもかかわらずトリーの形状が解析の対象になることはなかった。

トリーは多くの枝（放電路）からなり、大きな枝は更に小さな枝からなっている。枝の一部分に注目しその枝を拡大しても、得られるトリーの形状は全体のトリーの構造と区別ができない。このように部分を拡大しても元のパターンと変わらないとき、パターンは自己相似性を持つという。最近、この自己相似性を持つパターンはフラクタル幾何学で解析できるようになり、パターンをフラクタル次元で数量化できるようになってきた[1-4]。この方法を用いるとパターンそれ自身を数値化することが可能となり、新たな数量としてパターンの生成機構解析に役立つと考えられる。トリーの解析にこのフラクタル幾何学を適用することによりトリー発生機構[5,6]に新たな考察を加えることが可能となる。

本章ではポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate:PMMA) に直流電圧をランプ関数的に印加したとき発生するトリーについてフラクタル解析し、正負のトリーのフラクタル次元について考察している。

11.2 実験方法及びフラクタル解析

11.2.1 実験方法

図11.1に試料を示す。試料としてPMMAのブロック ($30 \times 15 \times 5 \text{mm}^3$) を用いた。針電極は木綿針を電解研磨し針先の曲率半径を約 $1 \mu\text{m}$ としたものを用いた。赤外線照射してPMMAブロックを柔らかくし、読み取り顕微鏡下で電極間距離が 3mm にな

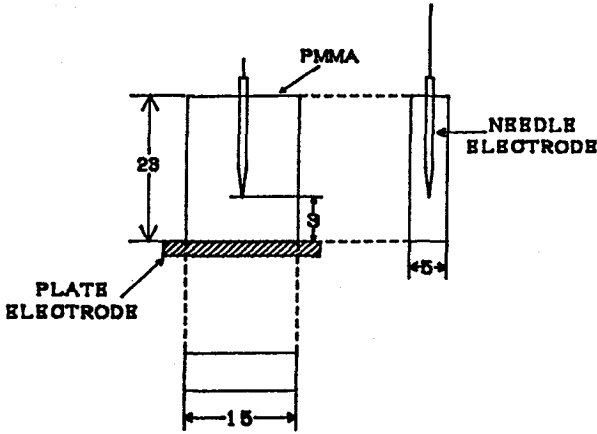


図 1 1 . 1 試料

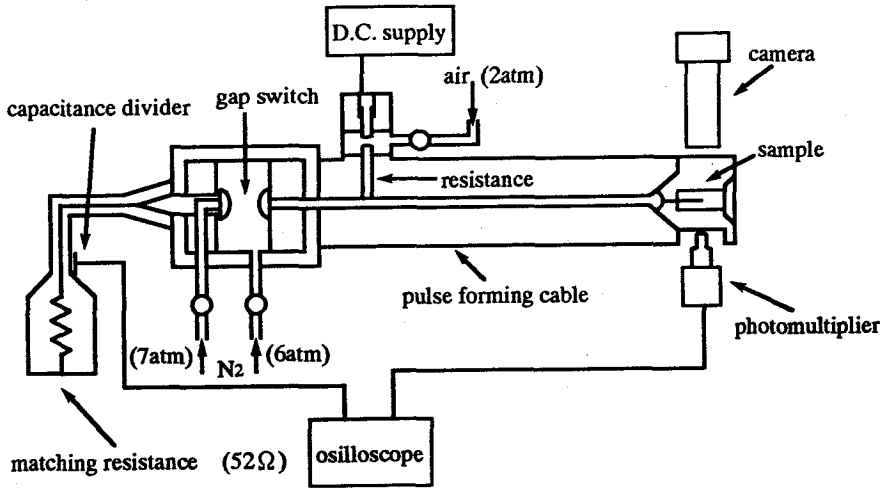


図 1 1 . 2 実験装置

るように針を挿入した。挿入後、針先に微小なボイドや亀裂がある試料は排除した。図 1 1 . 2 に実験装置を示す。遅延線路パルス発生器のパルス形成ケーブルの終端に試料を置いた。試料からの放電光が観測されるまで直流電圧を 1kV/s の割合で上昇させた。放電光は顕微鏡を通じて光電子増倍管で検出しオシロスコープ (Tektronix 7904) で観測した。バックディスチャージを防ぐため、放電光が観測された後、電圧は回路の時定数 100s で 5kV まで減少させ、それから数ナノ秒で短絡させた。同時に接写カメラで放電光を撮影した。正針、負針の両極性で実験を行なった。また実験は室温で行なった。

11.2.2 フラクタル解析

PMMA中に発生するトリーは3次的に広がっているが、平面に投影し2次的に広がりとして扱った。パターンの取り込みを図11.3に示す。2次的パターンを得るために光学顕微鏡を用いてピントを変えて数枚の写真を撮り、これから平面に投影されたパターンを求めた。パターンをイメージスキャナ (HAL研究所 HWS-10) を通じてデジタル化し、コンピュータ (NEC PC9801VM) に取り込んだ。パターンの自己相関関数を高速フーリエ変換法を用いて求め、フラクタル次元を計算した[7]。

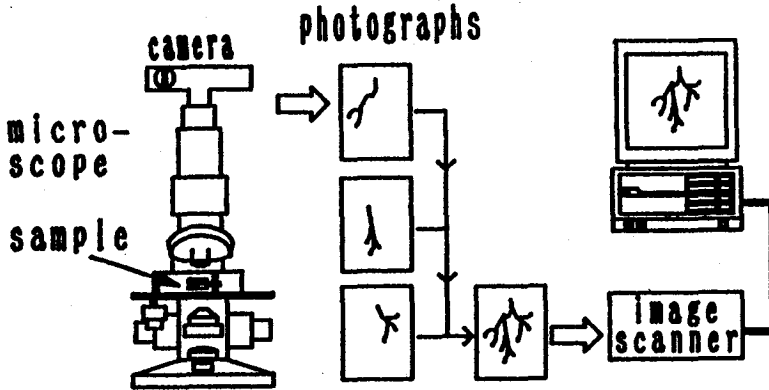


図11.3 計測システム

11.3 実験結果及び考察

図11.4に正針と負針電極の場合のトリーを示す。正針電極の場合 (図11.4 (a)), 針電極先端から多くの枝 (主枝) が生じている。また横への広がりも大きい。負針の場合 (図11.4 (b)), 針電極からの枝の数は多くないが、その枝から更に多くの枝が生じている。横方向への広がり正針ほど広がっていない。極性によるパターンの違いは針電極の近傍の空間電荷や注入される電荷の種類によって議論されてきた[6]。

図11.5にトリーの典型的な自己相関関数を示す。2つの矢印 (r_{min} , r_{max}) の範囲内で関数は直線性を示している。すなわちこの範囲内で自己相似性が成立している。以後、この範囲 ($r = r_{max} - r_{min}$) をフラクタル成立範囲という[7]。この場合、傾きからフラクタル次元は1.26である。トリーの自己相似性が成立してい

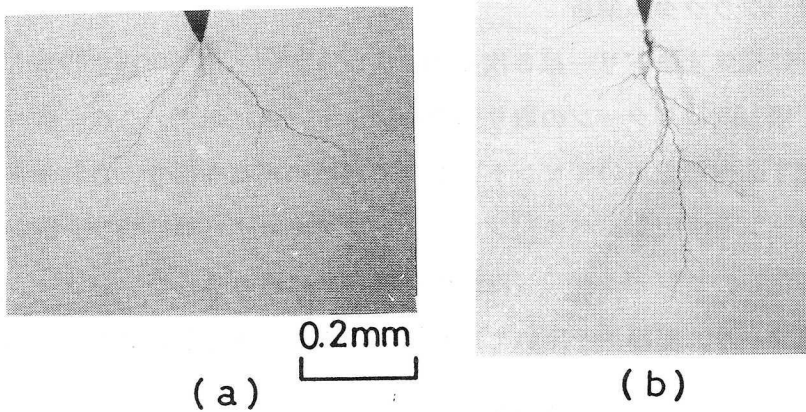


図11.4 直流トリーの写真
(a)正針 (b)負針

ることはトリーの形から次のようにして確かめることができる。トリーを構成する枝に番号付けする。針電極から出ている枝（主枝）を次数1，主枝から出ている枝を次数2とし，順次繰り返すことにより全ての枝に番号を付けることができる。すなわち次数（ $n-1$ ）から派生している枝を次数 n とする。PMMA中に生じたトリーの場合，枝の長さは次数が大きくなるにつれて小さくなっている。

すなわちトリーは再帰的に出来ているといえる。トリーの枝の中で針電極方向に最も長い枝の針電極方向成分をそのトリーの長さとして各発生電圧に対するトリーの長さを求めた。トリー発生電圧範囲で正針のトリーは負針のトリーよりも全て長かった。図11.6にトリー発生電圧に対するトリーの長さ（○）とフラクタル成立範囲（●）の依存性を示す。正針の場合（図11.6（a）），トリーの長さとはフラクタル成立範囲はともにトリー発生電圧の増加にともなって増加している。数個のデータで，フラクタル成立範囲がトリー長より大きい場合があるが，これは横方向の枝の広がり

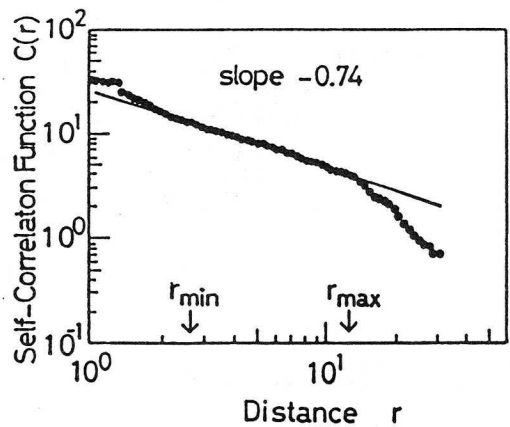


図11.5 自己相関関数

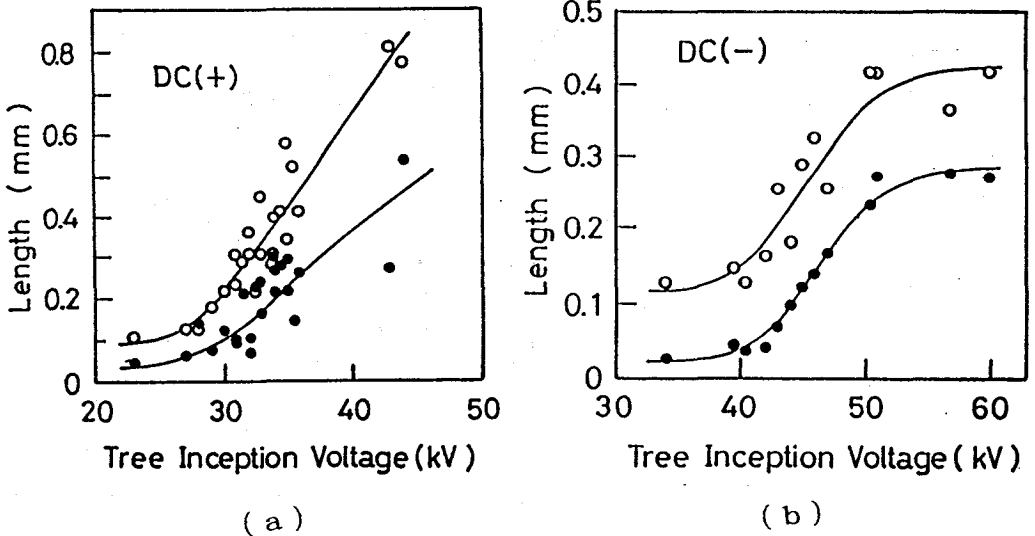


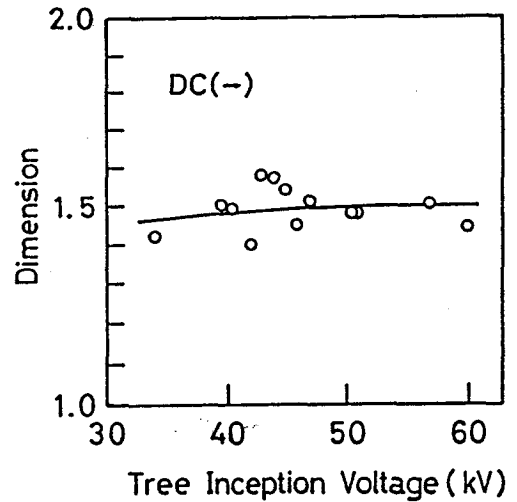
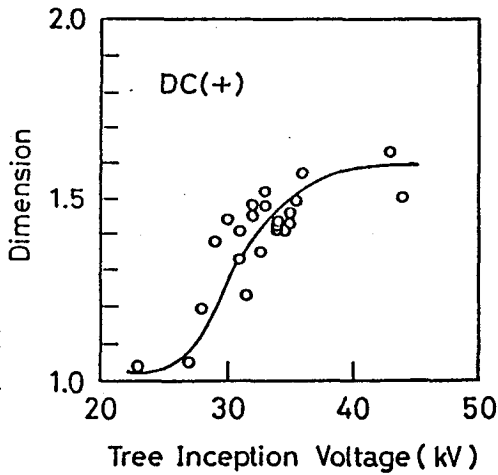
図 11. 6 トリー発生電圧に対するトリーの長さ

(a) 正針 (b) 負針

トリー長より大きいために生じたものである。負針の場合（図 11. 6 (b) ），トリー長は正針のものに比べ急激に増加し，飽和する傾向があり，フラクタル成立範囲はトリー長に比例して変化している。正負両極性でフラクタル成立範囲は一定でなく，トリーの大きさとともに変化していることが分かる。

図 11. 7 にトリーのフラクタル次元のトリー発生電圧依存性を示す。正針の場合（図 11. 7 (a) ），パルス発生電圧が低いときフラクタル次元は約 1 であるが，電圧の上昇とともに急激に上昇し，35kV 以上で 1.5~1.6 に飽和している。低い電圧のときトリーは枝が少なく次数の低い枝で構成されているが，電圧上昇とともにトリーは大きくなり枝数も増え，複雑さを増している。負針の場合（図 11. 7 (b) ），測定した範囲内でフラクタル次元は高く約 1. 6 で一定である。電圧が低い場合，トリーの大きさは小さく主枝数は少ないが次数の高い枝が多く存在している。そのためフラクタル次元は大きい。フラクタル次元はトリーの複雑さをよく反映していると考えられる。

トリー形成機構は正針，負針で異なり，トリーの大きさ，パターンも異なる。しかし，どちらの場合でもフラクタル次元は電圧の上昇とともに同じ値に飽和していく傾向を示した。これは統計的な意味でトリー構造は同じ自己相似性をもっていること



(a) (b)
 図 11.7 トリーのフラクタル次元のトリー発生電圧依存性

(a) 正針 (b) 負針

を示唆している。トリーの枝はPMMA中をある一定の割合（以後、空間分割率という）で枝分かれしているため、長さのスケールを変えても似た構造パターンになっていると考えられる。換言すれば、枝がより小さい枝に分れるとき、あるいは針電極から他の主枝が広がるとき、枝はある空間分割率で枝分かれしていく。この幾何学的解釈は他の研究者によって考察されているトリーの進展機構に関連していると考えられる[2,3,8,9]。彼らはトリーの進展を計算するとき放電路先端の局所電界、破壊の臨界電界、放電路の内部電界などの指数関数で表わされる進展の確率の関係を考慮している。すなわち、局所電界が臨界電界より大きくなったときトリーが形成され、放電路の数は局所電界の増加とともに増加し、局所電界は注入電荷の密度と分布にまた材料の物理的性質に依存する。その結果トリーの進展方向が決められ、枝分かれの割合も決まってくると考えられる。

いくつかのシミュレーションからフラクタル次元の変化は次のように説明される。正針の場合、局所電界が臨界電界より少しだけ大きいとき放電路が形成されるとすれば、枝分かれはほとんど起きず、トリーは次数の低い枝からなる。印加電圧の上昇とともに局所電界は上昇し枝分かれ確率は上昇する。負針の場合、局所電界と臨界電界の比が印加電圧に対して変化しないのであれば枝分かれ確率は一定であるので、測

定した電圧範囲でフラクタル次元はほぼ一定値をとると考えられる。

PMMAの場合、トリーの大きさや極性にかかわらず両極性のフラクタル次元が同じ値に近付くということは、トリーの進展と枝分かれの空間分割率がある電圧以上で一定であると考えられる。

11.4 結言

絶縁性高分子のトリー状導電路に対してフラクタル解析を行なった。以下にその結果をまとめる。

- 1) PMMA中に発生する直流トリーに対してフラクタル性を正針、負針の両極性で調べた。トリーのフラクタル性はある成長範囲で成立する。トリーの対向電極方向の長さはトリー発生電圧とともに変化するが、成立範囲もこの長さにはほぼ比例して変化していることが分かった。
- 2) 正極性の場合、低いトリー発生電圧でフラクタル次元は約1で、電圧の上昇とともにフラクタル次元も上昇し1.5から1.6に飽和する。
- 3) 負極性の場合、フラクタル次元は測定した電圧範囲全体にわたってほぼ一定で1.5であった。
- 4) PMMA中に発生するトリーの形は正と負極性で異なるがフラクタル次元はある電圧以上ではほぼ一定の値となった。これは、トリーの大きさや極性にかかわらず、トリーの進展と枝分かれの空間分割率はある直流電圧値以上で一定であることを示唆している。

参考文献

- [1] B.B.Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature."
(Freeman, San Francisco, 1977).
- [2] H.T.Wiesmann and H.R.Zeller: J.Appl.Phys. 60 (1986) 1770.
- [3] H.R.Zeller: IEEE Trans.Elec.Insul., EI-22 (1987) 115.
- [4] M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: J.Phys.:Condens.Matter, 2 (1990) 6109.
- [5] I.Kitani and K.Arii: IEEE Trans.Elec.Insul., EI-19 (1984) 281.
- [6] I.Kitani and K.Arii: IEEE Trans.Elec.Insul., EI-22 (1987) 302.
- [7] M.Fujii, Y.Saeki, K.Arii and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys., 29 (1990)2501.
- [8] L.Niemeyer, L.Pietroneno and H.J.Wiesman: Phys.Rev.Lett., 52 (1984)1033.
- [9] A.L.Barclay, P.J.Sweeney, L.A.Dissado and G.C.Stevens: J.Phys.D:Appl.
Phys. 23 (1990) 1536.

第12章 結論

本論文では第2章から第10章にわたり導電性高分子ポリ(3-ドデシルチオフェン)、ポリピロールを電解重合法により合成するとき得られる成長パターンについてフラクタル解析を用いて調べ、また第11章では絶縁性高分子内に発生するトリー状導電路についてフラクタル解析を行なった。以上の研究で得られた成果を要約して総括すると以下のようなになる。

- 1) 電解重合により導電性高分子はフラクタル的な成長パターンを示すことがあり、しかもその形や生成場所は導電性高分子の種類と重合条件に依存することが分かった。
- 2) ポリピロールの場合、電解質としてp-トルエンスルホン酸ナトリウム、溶媒として水を用いると、パターンは一様に広がり、成長する場所は溶液面上であり2次元である。溶媒をアセトニトリルに変えると溶液中で3次元的な枝分れを起こし、セルの底面で2次元的な枝分れを示した。3次元的な成長(3D成長)はクラスターの集合体であった。クラスターの大きさはほぼ一定で、一方向のみに成長せず、枝分れが生じていた。2次元成長は主に山脈の形をしており、条件により端が薄膜で中央部でテラス状のものが重なりあっているものが観られた。2次元成長(2D成長)はセル底面に沿って成長するため、表面の影響を受け、きずがあるときこれに沿って擬1次元的な成長をした。
- 3) ポリ(3-ドデシルチオフェン)の場合、電解質として LiBF_4 、溶媒としてベンゾニトリルを用いると、パターンは溶液面上を枝分かれしながら成長した。表面の形態は重合電圧によって異なった。
- 4) 成長した導電性高分子で両電極を短絡させることにより脱ドーブを行ったところ成長端から針電極に向かって脱ドーブ領域が広がった。重合電圧10Vの場合の短絡による脱ドーブ領域端の速度は $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ で中心に向かった。
- 5) ポリ(3-ドデシルチオフェン)について、4つの方法(カバー法、自己相関関数を用いる方法、回転半径法、通電電荷量から求める方法)を用いてフラクタル次元

を求め、フラクタル次元の印加電圧依存性を調べた。フラクタル次元は同じパターンでも求める方法により少し異なる値となったが、フラクタル次元の電圧依存性は10 - 15 Vの範囲でいずれの方法によっても最大値を取り、同じ傾向を示した。

6) フラクタル次元を用いてポリ(3-ドデシルチオフェン)の成長パターンの時間的变化を調べた。パターンのフラクタル次元は初め上昇し、そして一定値になることが分かった。またそのフラクタル次元の立ち上がり時間は印加電圧に依存することが分かった。

7) ポリ(3-ドデシルチオフェン)の重合中、枝で生じた色変化のため、成長速度と通電電荷量に変化した。成長速度が遅くなったことに対応して重合電荷から求めたフラクタル次元も減少した。

8) ポリ(3-ドデシルチオフェン)にヨウ素をドーブした時の導電率は重合電圧依存性を示しフラクタル次元の電圧依存性と相関関係があることが明かとなった。ポリピロールの場合、導電率の活性化エネルギーは2.7 meVでフィルムで得れる値よりも低かった。

9) ポリピロールのフラクタル次元は印加電圧とともに増加し、枝分かれ角度は電圧とともに減少する傾向を示した。

10) ポリピロールの電解重合法によるフラクタル成長には2種類(3D成長と2D成長)があるが、成長パターンの電解重合条件(モノマーと電解質の濃度, 印加電圧)依存性を詳しく調べたところ、成長パターンは条件によって3種類(3D成長のみ, 3D成長から2D成長, 2D成長のみのパターン)に分類され、相図が作成できることが分かった。この重合条件依存性から3D成長パターンは、電圧が高く、電位の傾きが大きいときに得られることが分った。これから簡単な3D成長モデルを提案した。また、平行平板電極の場合でもこの様な3D成長が観測されることが明かとなった。

11) ポリピロール, ポリ(3-ドデシルチオフェン)はともに成長するとき、枝部に色変化が生じた。色変化領域は針電極近傍から枝先端に向けてほぼ同心円上に移動した。この色変化は導電性高分子がドーブ状態から脱ドーブ状態へ変るときの色変化に対応していた。

12) ポリピロールの場合、この色変化は3D成長と2D成長が同時に生じる重合条件内で生じていることが分かった。2D成長部と重合液中の電位の測定から脱ドーブが生じていることが明らかとなった。ポリピロールフィルムを用いて強制的に脱ドーブを起こさせこの発生機構を調べ、3D成長の重合のための電解質イオンを供給するため2D成長部からこの脱ドーブ現象が生じていることが推察され、重合中に発生する脱ドーブ現象の生成機構を提唱した。

13) ポリピロールの2D成長パターンは3種類(針葉状パターン、DLA的パターンと広葉状パターン)に分類できた。モノマー濃度が低いとき広葉状パターンが得られ、濃度が高くなると枝は狭く直線的になり、成長パターンはDLA的パターンから針葉状パターンになった。

14) ポリピロールを定電流源を用いて電界重合した場合、成長パターンの種類が重合中変化していった。この変化をフラクタル次元を用いて数値的に評価した。この変化は実質的に重合電圧が変化するためであることを、定電圧源を用いて重合電圧を変化させることにより確かめた。これから電解重合法では重合電流を一定に保つより、重合電圧を一定に保つ方が均一な構造の導電性高分子が得られることが示唆される。

15) 電位分布の影響を受ける電解質イオンの運動とそれにともなって流れる溶液の流れを考慮して成長パターンのコンピュータシミュレーションを行なった。成長モデルはDLAモデルを修正したものを用い、セルの領域を3つに区分し、各領域での粒子の運動を規制するとうまくシミュレーションできることが明らかとなった。得られたパターンは電解質の少ないときに得られたパターンに類似している。各領域で成立するとした運動規則のみでのシミュレーションも行ない、フラクタル次元を用いてパターンの違いについて考察した。

16) 重合溶液の濃度を重合中に変化させ得られたパターンとシミュレーションモデルによるパターンとの対応を明確にすることができ、本シミュレーションモデルが電解重合をうまく表現していることが明かとなった。

17) ポリピロールがセル底面に転移する性質とフラクタル成長パターンの重合条件依存性を用いて絶縁物表面に導電性高分子をコーティングすることができた。絶縁物としてPETと紙を用いた。紙の場合、紙のフィブリルを覆うようにして導電性高分子

が重合された。コーティング速度は対向電極の配置と印加電圧に依存性することが分かった。電解重合法のみで素子を作成することや新たな導電性高分子の複合材料が作成可能であることが示唆された。

18) 平行平板電極を用いてポリピロールを電解重合した後、逆電圧を印加して脱ドープを行なったとき、導電性高分子表面上に2種類のフラクタルパターンを持つデンドライトが成長しているのを観測した(DLA的なものと池状のもの)。脱ドープ過程を考慮してこのデンドライトの成長機構のモデルを提唱した。

19) 傾斜セルを用いることにより方向性を有するフラクタルパターンを得、これはオリゴマーがセル底面に沿って流れることによって形成されたことを明らかにした。

20) オリゴマーの流れの影響を受けた成長パターンの観測からオリゴマーの存在は見掛け上のモノマー濃度を上昇させることが分かった。

21) モノマーを含む電解液に流れがある場合の電解重合法による導電性高分子の特徴的な成長パターンが流れの場でのDLAモデルを用いたシミュレーション結果と対応することを見出した。

23) PMMA中に発生する直流トリー(炭化導電路)のフラクタル次元を正針、負針の両極性で調べた。トリーの針電極方向の長さはトリー発生電圧とともに変化し、成立範囲もこの長さにはほぼ比例して変化していた。

22) 正極性の場合、低いトリー発生電圧でフラクタル次元は約1.0で、電圧の上昇とともにフラクタル次元も上昇し1.5から1.6に飽和する傾向を示した。負極性の場合、フラクタル次元は測定した電圧範囲全体にわたってほぼ一定で1.5であった。PMMA中に発生するトリーの形は正と負極性で異なり、フラクタル次元の電圧依存性も極性により異なることを示したが、ある電圧以上でフラクタル次元は極性関係なくほぼ一定の値となることが分かった。

謝 辞

本論文を結ぶに当たり、終始御懇篤なる御教示と御指導ならびに御鞭撻を賜りました大阪大学工学部吉野勝美教授に衷心より深く感謝の意を表わします。

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濱口智尋教授、尾浦憲治郎教授、西原浩教授、裏克巳教授、児玉慎三教授に感謝の意を表わします。

筆者に大阪大学工学部への研究の機会を、また本研究の遂行に当たり種々の御助言を与えて下さった愛媛大学工学部有井清益教授に深く感謝致します。

実験の遂行に際し、種々の御指導、御助言を戴いた九州工業大学情報工学部金藤敬一教授、姫路工業大学小野田光宣助教授、奈良工業高等専門学校京兼純助教授に深く感謝の意を表わします。

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、尾崎雅則助手、河合壮助手、荒木久技官、博士課程の森田成紀氏には格別の御協力を戴き深く感謝致します。直接実験、解析などに御協力戴いた現在住友電気工業上俣野秀樹博士、三井東圧化学㈱中島茂昌氏、島津製作所㈱野上綱氏に深く感謝致します。また吉野研究室の諸氏の御協力に感謝致します。

愛媛大学での研究活動に際して種々の御助言、御協力を戴いた愛媛大学工学部木谷勇教授、西本栄技官、実験装置などで御協力戴いた工学部機械工学科八木秀次助教授に深く感謝致します。種々の御助言、御助力を戴きました磯村磁宏教授をはじめとする電気電子工学科の諸先生方に深く感謝致します。直接実験、解析などに御協力戴いた現在松下寿電子工業㈱佐伯泰秀氏、㈱日立製作所渡部光彦氏に深く感謝致します。実験の過程で御協力戴いた修士課程の井澤武紀氏をはじめとする電気電子工学科電気エネルギー工学講座（旧電気応用講座）の諸氏に感謝致します。

私の恩師故今津信吾元広島大学教授、松田仁作愛媛大学名誉教授には公私にわたり、常に御激励戴き深く感謝を申し上げます。

最後に、本論文の完成には両親ならびに家族の援助と妻の内助があったことを記し感謝する。

研究業績

① 学会誌発表論文

1. 山崎, 藤井, 野田, 三浦, 今津:
「低電流放電中に発生する電離波動の二次元運動論的解析」
電気学会論文誌, 102-A(1982)243.
2. K.Yoshino, S.Nakajima, M.Fujii and R.Sugimoto:
"Conducting polymer fibre prepared by melt-spinning method from fusible polythiophene derivative."
Polymer Comm., 28(1987)309.
3. M.Fujii and K.Yoshino:
"Observation of Electrochemical Polymerization Pattern of Conducting Polymer and Its Interpretation by Fractal Dimension"
Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L457.
4. 藤井, 吉野:
「電解重合法によるポリピロールのトリー状成長とフラクタル解析」
電気学会論文誌, 108-A(1988)172.
5. 藤井, 吉野:
「導電性高分子の液-気相界面での電気化学的成長とフラクタル」
応用物理, 57(1988)1093.
6. 松田, 藤井, 山本:
「特殊トリガー回路を用いた電界ひずみ始動ギャップの最適動作」
電気学会論文誌, 108-A(1988)370.
7. K.Yoshino, D.H.Park, B.K.Park M.Fujii and R.Sugimoto:
"Anomalous Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Polythiophene Derivatives Substituted with Long Alkyl Chain"
Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L1410.

8. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino:
 "Electrochemical growth of poly(3-dodecylthiophene) and its
 interpretaion as a fractal"
 J. Phys.:Condens.Matter, 2(1990)6109.
9. M.Fujii, Y.Saeki K.Arii and K.Yoshino: "Fractal Structure of
 Electrochemically Polymerized Polypyrrole and Growth Process as Function
 of Monomer Concentration, Electrolyte Concentration and Applied Voltage"
 Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990)2501.
10. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino:
 "Growth of dendrites of fractal pattern on a conducting polymer"
 J. Phys.:Condens. Matter, 3(1991)7207.
11. 藤井, 有井, 吉野:
 「導電性高分子上に形成されたデンドライトのフラクタルパターン」
 電気学会論文誌, 111-A(1991)941.
12. K.Arii, M.Fujii and I.Kitani:
 "Breakdown of Gas-liquid Composite in Divergent Fields"
 IEEE Trans. Elec. Insul., 26(1991)673.
13. K.Arii, M.Fujii and I.Kitani:
 "Breakdown of t-decalin and Cyclohexane for Positive
 Needle/Plane Electrodes"
 IEEE Trans. Elec. Insul., 26(1991)726.
14. M.Fujii, M.Watanabe, I.Kitani, K.Arii and K.Yoshino:
 "Fractal Character of DC Trees in Polymethylmethacrylate"
 IEEE Trans. Elec. Insul., 26(1991)1159.
15. H.Ihori, M.Fujii, S.Nishimoto, I.Kitani and K.Arii:
 "Two-dimensional Kerr Electrooptic Measurements of Nonuniform
 Electric Fields by CT Method"
 Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)1901.
16. 藤井, 有井, 吉野:
 「電解重合法による導電性高分子のコーティング」
 電気学会論文誌, 112-A(1992)408.

17. M.Fujii, Y.Saeki, K.Arii and K.Yoshino:
"Formation of Anomalous Undoped Area in Growing Conducting Polymers with Fractal Patterns"
Phys. Rev., 投稿中
18. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino:
"Branching Patterns of Conducting Polymer Polymerized Electrochemocally with Constant Current Souce"
J. Electrochem. Soc., 投稿中
19. 藤井, 井澤, 有井, 吉野:
「オリゴマーの流れによる導電性高分子のパターンの変化」
電気学会論文誌, 112-A(1992)602.
20. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino:
"Two-dimensional growth of polypyrrole with a fractal pattern and dependence of pattern on polymerization condtion"
Synthetic Metals, 55(1993)1159.

② 国際会議発表

1. K.Arii, H.Ihori, S.Nishimoto, M.Fujii and I.Kitani:
"Optical Measurements of Electric Field Strength in Non-Uniform Field"
Proceedings of the 3rd ICPADM. U-4, 1206, Tokyo, July, 1991.
2. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino:
"Fractal Pattern of Conducting Polymer and Its Simulation"
Proceedings of the 3rd ICPADM. U-15, 1246, Tokyo, July, 1991.
3. N.Matsuda, M.Fujii and T.Yamamoto:
"FAST, HIGH ENERGY, FIELD DISTRIBUTION GAP SWITCH"
Proc. 7th Int. Symp. High Voltage Engineering. 51.08, 26-30,
Dresden, August, 1991.
4. M.Fujii, K.Arii and K.Yoshino: "Two-dimensional growth of polypyrrole with a fractal pattern and dependence of pattern on polymerization condtion" International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM' 92, Göteborg, Sweden, August, 1992.

③ 研究会発表

1. 「電子エネルギー分布の摂動による不安定性の発生」
プラズマ研究会資料, EP-78-16, 1978
2. 「磁場中電離波動の運動論的解析」
プラズマ研究会資料, EP-81-5, 1981
3. 「溶融成形可能な導電性高分子とその物性」
有機エレクトロニクス研究会(電学技報, 87, no.293, p1(1987))
4. 「電解重合法による導電性高分子の成長とフラクタル」
有機エレクトロニクス研究会(電学技報, 88, no.173, p1(1988))
5. 「真空沿面放電開始機構の電荷図による解析」
絶縁材料研究会資料, EIM-88-93, 1988.
6. 「電解重合導電性高分子のフラクタル成長パターンとその重合条件依存性」
有機エレクトロニクス研究会(電学技報, 89, no.188, p15(1989))
7. 「導電性高分子のフラクタル成長パターンと重合中に発生する脱ドープ現象」
有機エレクトロニクス研究会(電学技報, OEM91, no.209, p25(1991))
8. 「カー効果による液体中の不平等電界分布の測定」
電気学会研究会資料, ED-91-103(DEI-91-81), 61(1991).
9. 「導電性高分子の電解重合法によるフラクタルパターンとオリゴマーの効果」
有機エレクトロニクス研究会(電学技報, OEM92, no.229, p27(1992))
10. 「PMMA中に発生するインパルスストリーの3次元計測とフラクタル次元」
電気学会研究会資料, ED-92-99(DEI-92-34), 21(1992).

④学会一般講演

1. 「磁場中プラズマの $m=0$ 不安定性の伝播」
昭和52年日本物理学会秋の分科会, 5a-CM-11
2. 「電子のエネルギー分布について(低電離プラズマ中の不安定性に関して)」
昭和53年電気四学会中国支部連合大会, 80205
3. 「真空沿面放電」
昭和57年電気関係学会四国支部連合大会, 2-4
4. 「真空沿面放電(Ⅱ)」
昭和58年電気関係学会四国支部連合大会, 2-14

5. 「沿面放電に及ぼす電極配置と真空度の影響」
昭和59年電気学会全国大会, 183
6. 「真空沿面放電(Ⅲ)」
昭和59年電気関係学会四国支部連合大会, 2-16
7. 「真空沿面放電に及ぼす印加電圧の影響」
昭和60年電気学会全国大会, 92
8. 「ギャップスイッチの始動回路の改善」
昭和60年電気関係学会四国支部連合大会, p.57
9. 「真空沿面放電(Ⅳ)」
昭和60年電気関係学会四国支部連合大会, p.59
10. 「真空中における沿面放電の電荷図」
昭和61年電気学会全国大会, 95
11. 「真空沿面放電のシミュレーション」
昭和61年電気関係学会四国支部連合大会, 2-19
12. 「真空沿面放電(Ⅴ)」
昭和61年電気関係学会四国支部連合大会, 2-20
13. 「真空中における沿面放電の電荷図による開始機構の研究」
昭和62年電気関係学会四国支部連合大会, 128
14. 「溶融導電性高分子と延伸効果」
昭和62年日本物理学会秋の分科会 27a-J-1
15. 「導電性高分子の性質と放射線照射効果」
昭和62年日本物理学会秋の分科会 27a-J-2
16. 「電解重合法による導電性高分子のフラクタル成長について」
昭和63年電気学会全国大会, 430
17. 「ポリ(3-アルキルチオフェン)の物性」
昭和63年電気学会全国大会, 431
18. 「ポリピロールのフラクタル成長とその次元について」
昭和63年電気関係学会四国支部連合大会, 9-19
19. 「ケーブル・トリガー回路を持つ電界ひずみ始動ギャップの最適動作の理論的解析」
平成元年電気学会全国大会, 219
20. 「電解重合法によるポリピロールのフラクタル成長の種類とその条件について」

- 平成元年電気学会全国大会, 398
21. 「PMMAにおける直流トリーのフラクタル的性質について」
平成元年電気関係学会四国支部連合大会, 2-20
 22. 「電解重合法によるポリピロールの3次元的成長の機構について」
平成元年電気関係学会四国支部連合大会, 10-23
 23. 「ポリピロールの電解重合中における脱ドーブについて」
平成元年電気関係学会四国支部連合大会, 10-24
 24. 「電界ひずみ始動大気圧ギャップの一方式」
平成2年電気学会全国大会, 302
 25. 「PMMA中の直流トリーのフラクタル性について」
平成2年電気学会全国大会, 302
 26. 「電解重合中におけるポリピロールの脱ドーブ現象について」
平成2年電気学会全国大会, 404
 27. 「高分子絶縁材料中に発生するトリーの3次元計測とフラクタル」
平成2年電気関係学会四国支部連合大会, 2-10
 28. 「電解重合法による導電性高分子の表面パターンについて」
平成2年電気関係学会四国支部連合大会, 10-4
 29. 「電解重合中に発生する導電性高分子の脱ドーブの機構について」
平成2年電気関係学会四国支部連合大会, 10-5
 30. 「ポリ(3-アルキルチオフェン)のフラクタル成長とフラクタル次元の変化」
1991年電子情報通信学会春季全国大会, C-669
 31. 「導電性高分子表面に形成されるデンドライトのフラクタルパターンについて」
平成3年電気学会全国大会, 359
 32. 「定電流源によるポリピロールのフラクタル成長」
平成3年電気関係学会四国支部連合大会, 10-7
 33. 「導電性高分子の勾配によるフラクタルパターン」
平成4年電気学会全国大会, 409
 34. 「電解重合法による導電性高分子の絶縁表面へのコーティングの方法」
平成4年日本物理学会・応用物理学会中国四国支部例会, Bp-11
 35. 「電解重合法によるフラクタルパターンを持つ導電性高分子の流れの効果とシミュレーション」平成4年電気関係学会四国支部連合大会, 10-30.