

Title	共役高分子の電子・光機能性
Author(s)	吉野, 勝美
Citation	大阪大学低温センターだより. 67 P.7-P.10
Issue Date	1989-07
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/6557">http://hdl.handle.net/11094/6557</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 共役高分子の電子・光機能性

工学部 吉野勝美 (吹田5001)

## 1. はじめに

共役高分子は主鎖に共役系が高度に発達した高分子であり、 $\pi$ 電子が多量に存在しており、禁止帯幅が比較的小さいので非常に興味深い電気的、光学的性質を示す。この代表的な例が導電性高分子と呼ばれる一群の高分子で、高い導電率を示すと共に、ドーピングという手段で可逆な絶縁体-金属転移を示す。従って、これらの新しい素材、特異な特性を生かした様々な電子・光機能素子としての応用が可能となる。<sup>1)2)</sup> 筆者等はこれまで、各種導電性高分子の電子物性とその分子構造との関連、メカニズムに関する基礎的な研究と共に種々の新しい機能応用を提案してきたが、その過程で種々の新しい導電性高分子の開発も行った。特に、導電性高分子はこれまで加熱によっても熔融せず、加工上に大きな難点を有していたが、側鎖として長いアルキル鎖を導入する事により、比較的低温の加熱で熔融可能である事を明らかにした。更に、これらの新しい導電性高分子が従来の高分子にない非常に特徴的な興味深い性質を示す事を発見した。本稿では、代表的な熔融可能な導電性高分子であるポリ(3-アルキルチオフェン)の性質と電子・光機能素子としての可能性を述べる。

## 2. ポリ(3-アルキルチオフェン)とクロミズム

ポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造を図1に示す。これは導電性高分子としては初めて溶解性が見いだされた物質であるが、融点はアルキル鎖長と共に低下する。<sup>3)</sup> 融点より数十度以上のかかなり低温から特異な性質を示す事が明らかとなった。例えば、図2の様に、導電率の温度依存性は単純でなく、融点で段階的に低下するが、その前駆領域でピークを示す事が見いだされた。これはキャリア密度の変化或いはキャリア散乱の異常な温度依存性を反映するものと考えられる。特に興味深いのは、この温度領域でその色が大きく変化する事、具体的には加熱によって赤色から黄色に変化し、冷却によって元に戻る事である。<sup>4)</sup> 図3はポリ(3-オクチルチオフェン)フィルムの吸収スペクトルの温度依存性の例である。このような特徴的なスペクトル変化が起こる温度はアルキル鎖長と共に急激に低下する。

図3のスペクトルから次の点が明らかである。温度上昇と共に固体相では吸収ピークが高エネルギー側にシフ

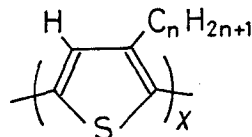


図1 ポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造

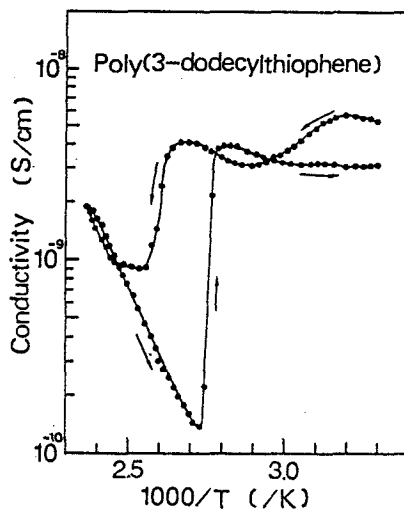


図2 ポリ(3-ドデシルチオフェン)の導電率の温度依存性

トするが、吸収端は殆ど変化しない。しかし溶融と共に、吸収端が大きく高エネルギー側にシフトする。この結果は、固体相で融点に近づくと禁止帯幅にゆらぎが生じ、色々な禁止帯幅を有する領域が現れる事を意味する。即ち、温度と共に実効的共役長が変化し、そのため禁止帯幅が変化すると考えられ、融点近傍では共役長の長い高分子鎖、短い高分子鎖が混在するが、依然、十分に長い共役長のものも残ると考えられる。このためピークは変化しても吸収端は変化しないと解釈される。また液体状態となると、長い共役長のものが消え、比較的一様な短い共役長のものになると考えられる。

実効的共役長の低下は図4に示す、チオフェン環間の結合のねじれ或いは曲げによる共役系の平面性の低下が原因であると考えられる。主として図4(a)のねじりによる効果が大きいと解釈しているが、図4(b)の様な変形の効果も多少はある可能性がある。尚、この様な主鎖の変形は側鎖のアルキル基の温度によるコンフォーメーション変化が起源となっている。

この温度による吸収スペクトルの変化は可逆であり、新しいタイプのサーモクロミズムとして基礎科学的にも実用的にも注目される所である。

### 3. ポリ(3-アルキルチオフェン)の機能性ゲルとしての特性

最近、溶媒、温度等により、その体積が変化する高分子ゲルが注目されている。しかし、これまで研究されてきた高分子ゲルはすべてその主鎖が飽和結合からなる絶縁性高分子に限られていた。著者は重合したポリ(3-アルキルチオフェン)試料の一部に不溶部分が存在する事に気がついたが、これが高分子ゲルとしての特性を示す可能性があると考えその性質を調べた結果、極めて特徴的な特性を示す事を発見した。<sup>9)</sup>

このポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルは重合によって作成されるが、可溶性ポリ(3-アルキルチオフェン)に放射線等を照射する事によって作成する事もできる。

図5にポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルをひたす溶媒のクロロフォルムとエタノールの組成比を変えた場合の体積の変化を示したが、ある組成比で数十倍以上の体積の変化が生じる事が明らかである。

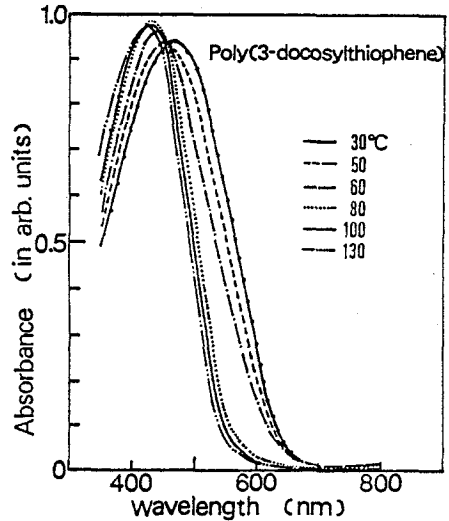


図3 ポリ(3-ドコシルチオフェン)の吸収スペクトルの温度依存性

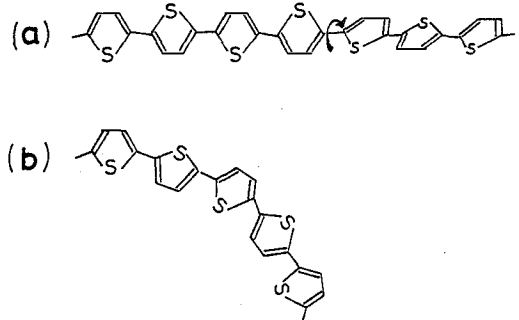


図4 ポリ(3-アルキルチオフェン)の高分子主鎖の変形  
アルキル側鎖は省略してある。

純クロロホルム中では膨張状態、エタノール中で収縮状態である。この変化は可逆である。

また、図6に示す様に温度変化をさせた場合、やはりある温度以下で急激に収縮する。この現象も可逆である。

特に注目すべきは、図7の様に膨張状態と収縮状態でその吸収スペクトルが大きく変化する事である。膨張状態で黄色、収縮状態で赤である。

以上の事からポリ(3-アルキルチオフェン)の不溶部は機能ゲルとして極めて興味深い性質を有する事が明らかであるが、この特異な特性の起源はまだ解明されていない。しかし、現在の所、次の様に解釈している。即ち条件によって、即ち、温度、溶媒等によって、まずアルキル鎖のコンフォーメーションが変化し、これが引き金となって主鎖の共役系の平面性が変化し、実効的共役長が変わる。この共役系の平面性の変化は隣り合う高分子鎖間の相互作用の大きさを変化させる。従って、これによって実効的な架橋点が変わり、体積の変化が誘起されると解釈される。

尚、適当な工夫を加える事によって、異方的な大きさの変化を生ぜしめる事も可能である事も見出した。即ち異方性ゲルが作成できる。

一方、導電性高分子に特徴的なドーピングによってこのポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルは大きく収縮し、導電率、色も大幅に変化する。<sup>9)</sup> 即ち、ポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルは他の導電性高分子と同様ドーピングによる絶縁体-金属転移が可能である事を示すものであるが、逆にドーピングによってゲルを制御するという新しい可能性を与えるものとしても注目される。更に、特に電気化学的ドーピングによるゲルの制御は、高分子アクチュエーター、電子素子、光素子としての応用を可能とするものとして期待されると共に、動物の筋肉収縮のメカニズムとの関連という意味からも興味深いものと考えられる。

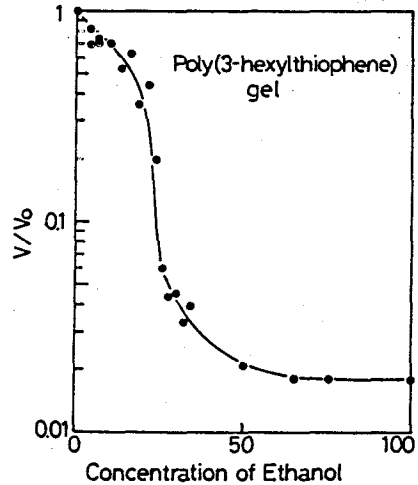


図5 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルのクロロホルム-エタノール組成比と体積変化の関係

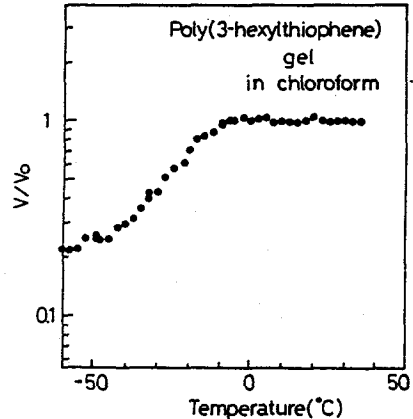


図6 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの体積の温度依存性

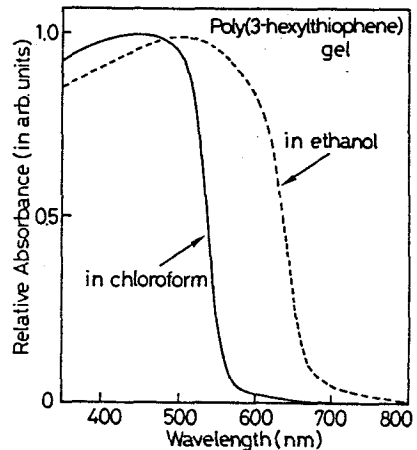


図7 ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ゲルの収縮状態(エタノール中)及び膨張状態(クロロホルム中)での吸収スペクトル

#### 4. おわりに

以上、最近見出した共役高分子ポリ(3-アルキルチオフェン)の示す特異な電気的、光学的、機械的性質について説明してきたが、研究の初期では予想もできなかった様な、興味深い展開となった事が理解できたと思う。共役系高分子は初めに述べた様に禁止帯幅が小さく、遍歴性に富んだ多量の $\pi$ 電子を有しているので、ここで説明した事の外、まだまだ多様な可能性を秘めていると考えられ興味のつきない素材である。

尚、通常、導電性高分子は導体、半導体等としての用途という面からのみ注目されがちである。しかし、最近筆者は導電性高分子の殆どが小さいながら禁止帯を有している事から、極低温では絶縁材料として用いられる可能性がある事を指摘した。実際調べて見ると、充分な絶縁性能を持つと共に、熱的にも機械的にも極めて優れた特性を有し、極低温絶縁材料として期待できる材料である事が明らかとなった。

共役高分子とその電子・光機能応用はまさに、学際領域の課題であり、電子・化学・物理・生物等多方面の専門家が力を併せて最も効果的に研究が進展する、逆に云えばそれが不可欠である事を最近痛感しているので、今後一層協力関係を進めたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 吉野勝美；“導電性高分子の基礎と応用”（シーエムシー、1988）
- 2) 吉野勝美；“電子・光機能性高分子”（講談社サイエンティフィック、1989）
- 3) K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii and R. Sugimoto; Polym. Commun. 28 (1987) 309
- 4) K. Yoshino, S. Nakajima, H. B. Gu and R. Sugimoto; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L2046
- 5) K. Yoshino, K. Nakao and R. Sugimoto; Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1987) L490
- 6) K. Yoshino, K. Nakao, M. Onoda and R. Sugimoto; Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L682