総説

導電性高分子とその電子・光機能素子への応用

吉 野 勝 美

1. はじめに

近年、極めて高い導電率を持ち、しかもその値が任意に制御できる、いわゆる導電性高分子が開発され、新素材の一つとして極めて注目されているのは周知の通りである。従来、高分子が主として構造物材料、保護材料、被覆材料、電気絶縁材料等の受動的な用途に应用が限られていた事を考えると画期的な変化と言える。しかも注目すべきは、導電性高分子が任意の高い導電率を与へ、銅、銀、アルミニウム等に代る新しい導電材料としての応用以外に、太陽電池、充放電可能な2次電池、光機能素子等各種の機能材料としての応用の可能性が見い出された事である。これ等の新機能性の多くは、導電性高分子に種々の物質がドーピング出来、更にそれにより導電性高分子の諸性質が劇的に変化し、しかもそれが制御可能である事に由来していると言える。筆者等はこれ迄、各種の導電性高分子を合成すると共に、エレクトロニクス、オプトエレクトロニクス素子等としてのいくつかの応用を提案して来た^{1~8)}。ここでは、導電性高分子の諸性質と作製例としての電気化学的重合⁴⁾、更に各種応用について言及する事にする⁹⁾。

2. 導電性高分子の基本的性質

導電性高分子の分子構造の例を図1に示すが、いずれも主鎖が不飽和結合からできており共役系が高度に発達した材料と言える。即ち π 電子が主鎖に沿って動き易い高分子と言える。

一般に物質の導電率 σ は、電子電荷を e 、キャリアー密度を n 、移動度を μ とすれば、 $\sigma = ne\mu$ の関係で決り、 n と μ が重要な因子である。絶縁性高分子では主鎖が飽和結合より成り、価電子帯と伝導帯のエネルギー間隔、

Conducting Polymers and Their Applications as Electronics and Optoelectronics Devices

KATSUMI YOSHINO

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University.

大阪大学工学部電気工学教室 助教授(工博)

図1 導電性高分子の分子構造の例

いわゆる禁止帯幅 E_g が極めて大きいので(ポリエチレンでは約8.5 eV)、熱的に励起されてできる動く事のできる伝導帯の電子、価電子帯の正孔等のキャリアー密度が極めて小さいため、導電率が非常に低い絶縁体となっている。禁止帯幅を小さくするためには主鎖に不飽和結合を導入し、共役二重結合を発達させれば良く、多くの導電性高分子は長い共役系の分子構造をとる事になる。理想的に共役系が充分長くなれば禁止帯は消滅し金属となる筈であるが、現実には共役系が充分に長くない、或いは鎖状高分子では一次元物質に特有の本質的な理由により E_g が有限となり半導体、絶縁体的性質を示すものが多い。即ち一次元性の強い鎖状高分子ではパイエルス転移のため結合交替が起き骨格原子間の結合距離が同一でなくなり、フェルミーエネルギーの所で禁止帯が生じ、半導体、絶縁体となる。三次元性が強くなればこのパイエルス転移が抑えられる。之の極端な例が古くから知られ、最近ではドーピングにより銅等よりも高い導電率が得られたとされているグラファイトである。同様な理由

図2 一次元グラファイトを目標に作成された例

から一次元グラファイト等とも呼ばれるポリアセンを始めとする梯子型高分子が注目され、最近実現のため種々の試みがなされている(図2参照)^{6,7)}。

(SN)_x 或いはグラファイト系の材料を除く多くの導電性高分子は半導体、絶縁体的特性を示し、導電率は低くその活性化エネルギーは大きい。しかし、これ等の導電性高分子に I₂, Br₂, AsF₅ を始めとするアクセプター、Na, Li 等のアルカリ金属、テトラブチルアンモニウム塩等のドナーをドーピングすると導電率は大幅に上昇し、絶縁体-金属転移が生ずる。図3はポリチオフェンの例である。即ち任意の導電率の状態がドープレベルを制御する事により実現できる事がわかる。

この様なドーピング効果が生じるには、ドーパントはどんな分子でも良いわけではなく、高分子鎖の π 電子系と電子を与える或いは奪う等の相互作用をする事のできる分子でなくてはならない。前者をn型ドーピング、後者をp型ドーピングと呼び、夫々電流を担うキャリアが正符号、或いは負符号となり、この事は熱起電力等の測定

図3 ポリチオフェンのドーピングによる導電率変化

に明瞭に現れる。

ドーパントがどこにどの様にドーピングされるのか、更にドーピングによる導電率の大幅な上昇のメカニズムは何かについては十分に明らかになっていない。導電性を担うキャリアとしては通常の電子、正孔以外に、例えばポリアセチレン等ではソリトン⁸⁾、ポリチオフェン、ポリピロール等の例ではポーラロン、バイポーロン等が重要な役割を演じているという考え方がある⁹⁻¹¹⁾。

導電率の大幅な変化と共に、ドーピングにより光学的性質、磁氣的性質も顕著に変化する。図4はポリチオフェンの光吸収スペクトルのp型ドーピングによる、また図5はn型ドーピングによる変化の例であり、著しいドーパント濃度依存性がある事がわかる。同様なスペクトル変化は図6のポリセレンオフェンの場合を始め殆どすべての導電性高分子で観測される。更に図7にポリチオフェンのESR線幅のドーピング依存性の例を示す様に磁

図4 ポリチオフェンのBF₄⁻ドーピングによるスペクトル変化

図5 ポリチオフェンのテトラブチルアンモニウムのドーピングによるスペクトル変化

図6 ポリセレンフェンの ClO_4^- ドーピングによるスペクトル変化

図7 ポリチオフェンのESRの線幅のドーパント濃度依存性

氣的性質も大幅に変化する。これ等の著しい光学的、磁氣的性質の変化はポーラロン、バイポーラロン等を考慮して説明できる^{10,11)}。

分子構造からは導電性高分子と予想されるものは非常に多いが、実際には重合が極めて困難である、粉末は得られるがフィルム化が出来ない等の理由で、良好なフィルム状の導電性高分子として開発されているものは意外に少ないのが現状である。一般に導電性高分子の合成法としては、1)気相或いは液相から触媒を用いて合成する方法¹²⁾、2)熱、光等での固相重合¹³⁾、3)電気化学的重合^{4,14)}、4)絶縁性高分子等から熱処理或いは化学的処理法により得る等の方法が用いられている¹⁵⁾。筆者等は最近、電気化学的重合法を用いて種々の導電性高分子の研究を行っているので、次に導電性高分子の合成の有力な方法として説明する。

3. 導電性高分子の電気化学的重合

任意の基板上に直接フィルムとして、しかも通電電荷量でその厚さを精密に制御して導電性高分子が重合できるので電気化学的重合法は極めて優れた方法である。

電解重合とも呼ばれる電気化学的重合は一般には次の様な手順で行われる。

電解重合の溶媒としてはポリチオフェンの様に無水系の有機溶媒(アセトニトリル、ベンズニトリル、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミド等)を用いる場合とポリアニリンの様に水溶液を使う場合がある。ここでは主として前者について述べるが、後者の場合は良好なフィルムを得る上でpHの調整等も重要であることを指摘しておく。

上述の溶媒の減圧蒸留或いは乾燥剤を用いる等の方法で脱水した後、冷却、凍結、真空引き等を繰り返して酸素を取り除く。重合しようとするモノマーも同様に精製する。電解質としては Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 等の一価金属或いはテトラブチルアンモニウム(TBA^+)、テトラエチルアンモニウム(TEA^+)等と BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等のルイス酸からなる塩を用いる場合が多いが、これらは真空中で加熱、脱気を行う。

この様に精製したモノマー、電解質を適等な溶媒におよそ0.1~1 mol/l程度溶かし電解質溶液を調整する。電解質溶液中に重合膜生成の基板となる電極板としての白金板、ニッケル板、或いはネサガラス(In-Sn膜等をコートした透明導電性ガラス板)等と対向電極としての白金板、ニッケル板等を挿入する。精密な重合条件検討等のためには更に参照電極を入れる必要があるが高分子膜を得る目的のみの場合は不要である。両電極間に電圧を印加し重合を開始するが、方法としては定電圧法と定電流法があり必要に応じていずれかの電源を用い、また回路にはクーロンメーターを接続するのが望ましい。尚チオフェン等多くの場合は基板を陽極とするが、高分子によっては陰極上に成長する場合もある。ポリチオフェン等の場合には以上の操作をドライボックス中で行う。但し高分子によっては必ずしもドライボックス中で行う必要は無く、例えばポリピロール等では逆に水を添加する事等の方が良好な膜が得られる場合もある。即ちモノマーが重合する場合に当然H等が出てくるが、これを適等に処理する上でも酸素、水等の存在がむしろ都合の良い事も考えられる。

電解重合によりポリチオフェン膜等は陽極板上に成長するが、電解液、電解質の種類、重合電圧により膜質は大きく変る。例えばポリピロールで電解液として $\text{LiBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ を用いる場合、約3 Vの電圧印加で0.2~0.3

mA/cm^2 程度の電流が流れ、 $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度の成長速度で良好なフィルム状の重合膜が得られる。一方ポリチオフェンの場合は勿論数Vでも成長するが、20V程度のむしろ高めの電圧により $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の大きな重合電流で、極めて高速 ($1 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度) に良質の膜が成長する。成長直後のフィルムはドーパントとしてのアニオン (BF_4^- 等) を含有しており、即ちドーパ状態で高い導電率 ($\geq 10^3 \text{S}/\text{cm}$) を示す。重合条件、電解質の組み合わせ等が悪い場合は重合物が得られない、重合しても粉末状となる、フィルムは得られても均質なフレキシブルな膜でなく脆く導電率も極めて低い等の結果となる場合がある。重合後に回路をショートする、低い逆極性の電圧を印加する或いはアンモニアで処理する等の方法で脱ドーパした高分子膜が得られる。この処理により例えばポリチオフェンの薄膜の場合は青味を帯びた金属反射をもつ状態から赤色のフィルムに変る。膜がある程度の厚さになると基板からひきはがす事が出来、回転電極を用いて重合せしめ一部からひきはがせば、大面積のフィルムを連続的に生産し巻き取る事も出来、工業化による大量生産も可能である。筆者等は回転電極を用いて配向高分子膜を得ようとする試みの中でこの事を考案した。

電極上に導電性の高分子が生成する場合は直流電圧印加により充分な厚さに成長するが、抵抗の高い比較的絶縁性のフィルムが生成する場合は電極が有効でなくなり成長が困難となる場合があるが、この場合はバイアスした交流電圧、或いは適等な波形の電圧を用いる事により実効的に液中に電界がかかる様にすればある程度は成長する場合があると考えている。

さて、ポリピロール、ポリチオフェン等の成長は容易であるが、同じ5員環の系統でもSの代りにSe、O等を置き換えたポリセレンオフェン、ポリフラン等の成長はかなり難しくなり、良好なフィルムの得られる電解質の組み合わせ、重合条件は限られてくる。またドーパ状態でも導電率はポリチオフェン等に比べて低い¹⁶⁻¹⁸⁾。更にポリテルフエンの場合はこれまで電解重合法によってフィルム化は成功していない¹⁹⁾。

ポリチオフェン等の5員環のモノマーの場合、重合は2, 5の位置で進むが、3, 4等の位置で反応が起る場合もあり、これは一種の欠陥の導入し対応し、共役長を短くするので、導電率が低下する事になる。従ってこの位

置換体を用うる事が考えられるが、実際良好な結果が得られている。

勿論電解重合は5員環以外の系統の物質でも行われて

いるが、高分子により最適の電解質、重合条件は大きく異なる。既述の様にポリアニリンの例では水溶液系で成長し、しかもpHの調整が重要である。

この様にして得られる導電性高分子の安定性等については種類、重合条件等によりかなり差があるが、最近では極めて良好なものが得られる様になっている。例えば、ポリチオフェンは脱ドーパ状態が極めて安定で空気、水分等に対して、更に400~500℃の加熱に対しても殆ど変化しない。むしろ不燃性と言える。一方、ポリピロールはドーパ状態が極めて安定である。おそらく、N原子と π 電子系との更にはドーパントとの電子の授受が高分子の安定化を進めていると考えられる。

機械的強度についても、例えばポリピロール等では極めて強い破断強度(ポリエチレンの数倍以上)、高い弾性率が得られている。図8はポリピロールの室温、空気中におけるストレス・ストレイン曲線の一例である²⁰⁾。

図8 ポリピロールの室温における機械特性 (ドーピングした場合)

4. 導電性高分子の電子・光機能素子への応用

導電性高分子開発の究極的目的は銅、アルミニウム等に代替できる、あるいはそれ以上の性能を持つ導体の実現、室温超電導体の実現である。勿論まだその段階に達しているわけでないが、このような導体としての応用以外に、導電性高分子のもつ種々の機能性を生かす多様な応用の可能性が検討され始めており、筆者等も既にいくつかの提案を行っている。

4.1 エレクトロニクス素子

導電性高分子を用いてスイッチ作用、トランジスタ動作等を始めとする電子機能性を発現させる事は勿論可能である。しかもドーパントの出し入れにより導電性高分子の種々のパラメーターを任意に制御できる事は、無

図9 ポリチアジル(SN)_x-金属界面を利用したスイッチ特性の例

機半導体素子にない新たな性能、機能性を付与する事になる。

筆者等は(SN)_xを単に金属板上に蒸着することにより図9に示す様なスイッチ作用をする素子を作成した²¹⁾。これは(SN)_x-金属界面に半導体層、おそらく硫化物半導体が形成されている事に由来しているとして説明され、またオージェ分析等でも確認された。導電性高分子にはポリチオフェンを始めS、Se等の原子を含んだ多くのものがあるので同様な界面反応が様々な系で利用できる可能性がある。また導電性高分子はn型、p型両方のドーピングが容易に出来、しかもそれが外部から制御できる事も電子素子として多様な可能性を与えるものと考えている。更に分子レベルでのスイッチ、メモリー作用等を利用するmolecular device, biodeviceに関する概念の提案が米国等で次々となされ、超高速、超大容量のコンピューターが実現可能であると考えられているが、ここに於ても導電性高分子は中心的な役割を演じるとされている。

4.2 太陽電池

導電性高分子の太陽電池としての応用が既に検討され²²⁾、導電性高分子同士、或いは導電性高分子と無機半導体、金属等との接合による種々の組み合わせの光起電力素子が試作されているが、現在の所アモルファスシリコンを始めとする無機半導体と比べると効率を始めとしてその性能は多少劣っている。しかし原理的に劣るというのでは無く、新しい導電性高分子の出現、或いは配向技術等の進歩により非常に優れた素子ができる可能性がある。特にドーピングにより直列抵抗を制御したり、バリアーを制御したりする事が可能である事を生かした素子の出現もあり得る。尚、また光電導体として電子写真

技術への応用等も考えられる。

4.3 二次電池

導電性高分子が充放電可能な二次電池として利用できる事が米国で発表されて以来非常に注目されている²³⁾。特に軽量でエネルギー密度、パワー密度に非常に優れているので自動車用電池、携帯用電池等として興味をひかれているが、筆者は十分な性能が得られる様になれば電力貯蔵用の電池としても将来は可能であると考えている。実際、現在夜間電力貯蔵法として揚水発電所が主として利用されているが、電池貯蔵方式がムーン・ライト計画の名のもとに検討されており、その一方式として高分子電池が利用可能と考えている。

当初はポリアセチレンを中心に研究が進み²³⁾、安定性等については現時点では多少問題があるが、これにより実用化をはかろうとする動きもある。一方、最近ではポリピロール、ポリチオフェン²⁴⁾、ポリアニリン²⁵⁾を始めとする各種の導電性高分子、或いは異種の導電性高分子を組み合わせで電池を作成する研究がなされ、かなり良好な特性を示すものも見い出されている。現時点では自己放電、安定性等が最も大きな問題点と見られているが、電解液、セル技術の進歩と共にやがては解決され実用化されていくと考えている。特に導電性高分子として更に新材料を探索する必要があると考えている。

4.4 センサー等

導電性高分子の諸性質がドーピングにより劇的に変化する事は、逆にこの現象を利用して各種のセンサーが実現できる事を示す。

筆者等は既にある種のガスセンサーとして導電性高分子が利用できる事を見い出している。特にこの種のセンサーとしてはガス分子に対し選択性があるかどうかが重要である²⁶⁾。また、ポリフラン等は極めて感度の高い湿度センサーとして利用できる事がわかった(図10)¹⁷⁾。更に特殊な対象であるが、放射線のセンサーとしても導電性高分子が利用できる事を見い出した。例えばγ線、電子線等の放射線の照射によりポリチオフェン、ポリアセチレン等の導電性高分子の導電率は特にSF₆等ある種の物質の存在下では大幅に上昇する(図11)、また図12に示す様に光吸収スペクトルも大きく変化する事がわかった。これを利用して、高感度、ダイナミックレンジの広い放射線検知素子が実現できる事を報告した^{27,28)}。既にこれを利用して中性子の計測に実用化しようという試みも始まっている。

また、放電によるガス劣化の検知素子も可能である。

4.5 光機能素子

導電性高分子の光機能素子としての応用としては様々なものが考えられる。筆者等は既に最も簡単な方式とし

図10 ポリフuranの導電率の湿度依存性

図11 SF₆存在下でポリチオフェンに放射線を照射した場合の導電率の変化

て(SN)_x等の導電性高分子薄膜が極めて高い金属反射を示し、しかも紫外線、電子線等で容易に穿孔できる事を利用してビデオディスク的な使い方ができる事を提案した。同様な手法による種々の導電性高分子の光記憶膜としての応用は様々な光源、方式で可能である。

最近、我々は新しい応用として、導電性高分子にドーパントが入ると絶縁体-金属転移を起こす事を電気光学効果素子即ち変色スイッチ素子として応用する事を提案し、実用性を示す事に成功した¹⁻⁸⁾。即ちドーピングにより絶縁体の色から金属の色(ポリチオフェンでは赤から青)に可逆的に変化する事を利用した素子であり、電気的に制御するため電気化学的ドーピング法を用いている。図13に原理構造図を図14に試作素子の例を示す。一方の電極板上に電気化学的にポリチオフェン等の導電

図12 SF₆存在下でポリチオフェンに放射線を照射した場合のスペクトル変化

図13 変色スイッチ素子の原理的構造

図14 変色スイッチ素子の試作例

性高分子を作成し、対向電極としてのネサガラス或いはニッケル板等と共にLiBF₄/アセトニトリル等の適等な電解液中に挿入する。尚最近、化学的に電極基板上に導電性高分子を合成し光スイッチ素子として動作させる事も成功している。

導電性高分子が陽極となる様に電圧を印加すれば、例えば上の例では BF_4^- がドーパされ金属となり青色となる。一方、ショート或いは逆極性の電圧を印加すれば、脱ドーパされ半導体としての赤色にもどる。また、夫々の状態で回路を開放すればメモリー状態が実現できる。図15は図14のポリチオフェンを用いた素子での、また図16はポリピロールを用いた素子での透過スペクトルの例である。ポリピロールの例では、黄、褐色、青色の3色が安定に得られる。即ち、色スイッチ素子として制御可能な色は導電性高分子に依存するが、ドーパントの種類にはよらずp型ドーピングでも、n型ドーピングでも同様である。天然色表示可能な素子を実現するには種々の考え方が可能であるが、絶縁体での吸収端が紫外域にあるもの、逆に近赤外域に近い所にあるものも可能性が高い。

図17はスイッチ時間の電圧依存性であり、ミリ秒域でしかも電圧によりスイッチ時間は急激に短くなる事がわかる。この速度は現在の液晶素子のスイッチ速度と同等である。スイッチ速度は溶媒、イオン種、導電性高分子の重合条件等により大きく異なる。溶液中のイオンの溶媒和、移動速度、液-高分子界面での電荷の交換、高

図15 ポリチオフェンを用いた素子の透過スペクトル変化

図16 ポリピロールを用いた素子の透過スペクトル変化

図17 ポリチオフェンを用いた素子のスイッチ時間の電圧依存性

分子中でのイオンの拡散等がスイッチ速度を決める重要な因子であると考えられる。

従来の液晶素子と比べると駆動電圧も同程度であり、かつメモリー機能を持ちしかも色の変化が極めて明瞭であり、また大面積の素子作成が極めて容易である等のすぐれた点を備えている。

素子のサイクル寿命、ダイナミック駆動ができるかどうかを含めて実用化素子実現へ向けての種々の問題点解決が急がれており、近い将来、実用化する事を期待している。液晶素子に代替するのみならず新しい応用分野もひらけて来ると考えている。

5. おわりに

以上、最近筆者等が行って来た研究を中心に、導電性高分子の性質、開発状況、応用の可能性について述べて来たが、導電性高分子が極めて魅力のある材料である事が理解いただけたと思う。しかし、真にこの新材料を実用化し実り多いものとするためには、各種の分野の研究者の緊密な協力が不可欠であり、特に高分子、化学を専門とする方々のより一層のご協力を期待している。

参考文献

- 1) K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) L157
- 2) K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1982) L412
- 3) 吉野勝美, 金藤敬一; 工業材料, 31 (1983) 69
- 4) 金藤敬一, 吉野勝美; 機能材料, 4 (1984) 8
- 5) 吉野勝美; 日本金属学会会報, 22 (1983) 471
- 6) T. Yamabe, K. Tanaka, K. Ohzeki and S. Yata; *J. de Phys.* C3 (1983) 645
- 7) M. Murakami and S. Yoshimura; *Int. C.N.R. Symp. Appl. Prospect of Synthetic Metal*

- (Abano Terme, 1984) 32
- 8) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger; *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1698
 - 9) J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi and G. B. Street; *Phys. Rev. B* **28** (1983) 2140
 - 10) K. Kaneto, Y. Kohno and K. Yoshino; *Solid State Commun.* (1984)
 - 11) K. Kaneto and K. Yoshino; *Polymer Preprints* **25** (1984) 255
 - 12) T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12** (1974) 11
 - 13) 金藤敬一, 谷村勝巳, 吉野勝美, 犬石嘉雄; 応用物理, **46** (1977) 299
 - 14) A. F. Diaz, K. Kanazawa and G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 635
 - 15) K. Yoshino, S. Yanagida, T. Sakai, T. Azuma, Y. Inuishi and H. Sakurai; *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L301
 - 16) K. Yoshino, K. Kaneto, S. Inoue and K. Tsukagoshi; *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 1701
 - 17) T. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino; *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1984) L257
 - 18) K. Yoshino, Y. Kohno, T. Shiraishi, K. Kaneto, S. Inoue and K. Tsukagoshi; *Synthetic Metal* (投稿中)
 - 19) 最近, 特許公開にポリテルルフェン, ポリセレノフェンを電解重合法で得高い導電率であったという記述が現れているが, 著者等の経験からして, また電解質の組み合わせ等からして信じ難い報告である。
 - 20) K. Yoshino, M. Tabata, K. Kaneto and T. Ohsawa; *Jpn. J. Appl. Phys.* 投稿予定
 - 21) K. Yoshino, S. Ura, K. Kaneto and Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* (1982)
 - 22) J. Tsukamoto et al; *Synthetic Metal* **4** (1982) 177
 - 23) P. Nigrey, D. MacInnes, Jr., A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger; *J. Electro. Chem.* **128** (1981) 1651
 - 24) K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L567
 - 25) A. G. MacDiarmid, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (in press)
 - 26) K. Yoshino, H. S. Nalwa, J. G. Rabe and W. F. Schmidt; *Makromol. Chemie* (投稿中)
 - 27) K. Yoshino, S. Hayashi, K. Kaneto, J. Okube and T. Moriya; *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) L198
 - 28) 吉野勝美, 林 重徳, 石井 学, 河野康孝, 金藤敬一, 奥部滋朗, 守屋友義; 高分子論文集, **41** (1984) 177

(昭和 59 年 10 月 2 日受理)