黄 允彦*, 宮田 清蔵*

Introduction of Conducting Polymer and Its Promising Applications.

Yuneon WHANG * and Seizou MIYATA *

*東京農工大学工学部物質生物工学科 (〒184 東京都小金井市中町2-24-16)

* Division of Chemical and Biological Science and Technology, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture & Technology (2-14-16 Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184)

1. はじめに

非金属でありながら金属のような電気伝導性をもつ物質として19世紀中ごろ合成されたテトラシアノ白金酸塩, 1910年にBurtらによって合成されたポリ硫化窒素 (SN)_x など, 金属以外の導電性を示す物質の研究の歴史はかなり長い, 現在のような活発な研究が始まったのは1970年代の後半からである。すなわち有機高分子であるポリアセチレンが白川らによってフィルム状に合成され¹⁾, その導電率が電子受容体であるヨウ素 (I₂) のドーピングにより数ケタも増加し, 導電体領域まで至ることが発表されたときからである²⁾。

数十年間優れた電気絶縁材料として実用面でその座を確保してきた有機高分子が導電材料として浮上したことは, 驚きであり, 活発な研究の対象となるのに十分であった。また学問的には新しい概念の導入が必要とされ, 産業界においてはすでに知られている高分子の材料としての長所に電気的特性が付与された新規材料の商品化への可能性が期待された。

本解説では導電性高分子の導電メカニズムの簡単な説明, およびその応用 (研究) 分野についていくつか紹介する。

2. 導電性高分子の導電機構

2.1 様々な導電性高分子の構造および特徴

ポリアセチレンをはじめ様々な導電性高分子がこ

の十数年にわたって開発されてきた。図1に代表的な導電性高分子の構造を示す。図1からわかるように導電性高分子となるには主鎖が π 電子が分子全体にひろがる共役二重結合の構造をとらなければならない。なぜなら, π 電子が分子全体に広がるのに伴って電子は容易に励起され (バンドギャップが小さくなる), 電荷キャリアとして働くことができるからである。したがって, π 共役構造がどれくらい長くつながっているかということは, 導電性高分子の真性導電率と直接関係するバンドギャップを決定する。しかし, このような理論は導電性高分子の π 電子雲が平面状になっているときに限る。実際の導電性高分子においては電子雲は平面状になっておらず (グラファイトのような構造をもつラダーおよびネットワーク状高分子は平面状), そのずれは化学構造によって異なる。

Brédasらは様々な導電性高分子の化学構造に基づいてバンドギャップ, バンド幅などのバンドパラメータをVEH (Valence Effective Hamiltonian) 理論を用いて計算した (表1)³⁾。このバンドパラメータは導電性高分子の導電性および酸化・還元特性などを予想するときにはかなり重要な目安となる。例えば, ポリピロールの場合はイオン化ポテンシャルが低く (3.9 eV), 電子親和力も低い (0.3 eV) ことから電子受容体によって酸化されやすいが, 電子供与体による還元はかなり起こりにくいことがわかる。

導電性高分子は π 電子間の強い相互作用のために分

- (a) trans-polyacetylene
 (b) cistransoid polyacetylene
 (c) trans-cisoid polyacetylene
 (d) polyparaphenylene
 (e) polyparaphenylene vinylene
 (f) polyparaphenylene xylylidene
 (g) polybenzyl
 (h) polyperinaphthalene
 (i) polyperianthracene
 (j) polypyrrole
 (k) poly- β , β -dimethylpyrrole
 (l) poly-N-methylpyrrole
 (m) polythiophene
 (n) polythiophene vinylene

図 1. 各種導電性高分子の化学構造

表 1. VEH方法で計算した導電性高分子の

バンドパラメータ

(単位はeV, E_g はバンドギャップ, BWはバンド幅, IPはイオン化ポテンシャル, σ はドーピング後の導電率である。

()内数値は実測値である)

	E_g	BW	IP	σ
polyacetylene				
trans	1.4 (1.4)	6.5	4.7 (4.7)	1200
cis-transoid	1.5 (1.7)	6.4	4.8	
trans-cisoid	1.3	6.5	4.7	
polyparaphenylene				
23° torsion	3.5 (3.4)	3.5	5.6 (5.5)	500
perpendicular		0.2	6.9	
polyparaphenylene vinylene	2.5 (≈ 3)	2.8	5.1	2,700
polyparaphenylene xylylidene	3.4	2.5	5.6	
polybenzyl		0.6	6.5	$< 10^{-5}$
polyperinaphthalene	0.44	4.4	4.0	
polyperianthracene	2.26	3.3	4.4	
polypyrrole	3.6 (3.2)	3.8	3.9 (4.0)	40~100
poly- β , β '-dimethylpyrrole	3.7	3.2	3.6	10
coplanar				
poly-N-methylpyrrole	3.7	3.4	3.9	10^{-3}
coplanar				
polythiophene	2.0 (2.2)	2.6	5.0	10~100
polythiophene vinylene	1.6 (2.2)	2.5	4.9

図 2. Durham-ポリアセチレン合成プロセス

子内部エネルギーが低く、不溶、不融であった。このことは加工性を欠き、応用面において大きな障壁であった。しかし、1980年代中ごろから様々な可溶、溶解性をもつ導電性高分子が開発された。高分子間の相互作用を弱くさせる長い alkyl 側鎖を導入したポリ(3-アルキルチオフェン)がその代表的な例である⁴⁾。

一方、合成プロセス研究によって導電性高分子構造(π 共役構造)になる前の段階(前駆体)で加工できるような合成法が開発された。ポリアセチレン合成における Durham 法がその代表的な例である⁵⁾(図2)。また、ポリフェニレンビニレン, ポリチオフェンビニレン合成においても前駆体状態で加工できる合成法が開発された^{6),7)}。特に後者の2つの場合には、前駆体状態で6~10倍ぐらい延伸させる

i: 電流, V_H : ホール電圧, B: 磁界

図3. ホール電圧測定方式

ことによって、延伸方向の導電率が $10^3 \sim 10^4 \text{ S/cm}$ という高い値を得ている⁸⁾。

2.2 導電率を決める因子および測定法

導電性高分子において電荷の移動は無機半導体と同様に自由電子または正孔（ホール）によって行われる（自由電子および正孔の発現原理については後述する）。またこれらキャリアは高分子鎖中を移動するだけでなく、鎖と鎖間または高分子のミクロな集合体（ドメイン）間をホッピングすることも知られている。このような事実から導電性高分子における導電率 σ は次式(1)のようにキャリアの密度 n およびその移動度 μ によって決められる。

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

(q はキャリアの電荷, 電子の場合 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

移動度 μ は単位電界当たりのキャリアの移動速度である。したがって $(\text{cm/s}) / (\text{V/cm}) = \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の単位をもつ。キャリアの移動度および密度はホール効果を利用する電流磁気効果の測定によって求めることができる。すなわち図3のように電流が流れる方向に垂直に磁界(B)を与え、電流(i)と磁界の垂直方向に発生する電位(V_H)を測定すると式(2)によってホール係数 R_H が求まる。

$$V_H = R_H \times \frac{iB}{d} \quad (d: \text{サンプルの厚み}) \quad (2)$$

また式(3)によってキャリアの濃度 n が求められる。

$$n = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (3)$$

さらに式(1)と式(3)によって $\mu = R_H \sigma$ のように移動度が求められる。

また半導体に強い磁界を加えると、その抵抗が増加する磁気抵抗効果を用いてキャリアの密度および濃度を求めることができる。ここではその式だけを述べると次式(4)のとおりである。

$$\frac{(\rho(B) - \rho(0))}{\rho(0)} = \mu^2 B^2 \quad (4)$$

$\rho(B)$ は磁界 B での抵抗, $\rho(0)$ は $B=0$ のときの抵抗である。

導電性高分子の導電率の測定は導電率が低いとき($< 10^{-9} \text{ S/cm}$)は二端子法, 高いときは端子と試料との接触抵抗を受けずに測定できる四端子法が使われる。図4の(a)はディスク型のサンプルによく使われている四端子法であり, (b)はサンプルの形状にかかわらず適用できるファンデルポール法である。単純な四端子法(a)では定電流(i)を外側の2つの端子からサンプルに流し, 内側の2つの端子を用いて対応する電圧(V)を測定する。この場合導電率は式(5)によって求められる。

$$\sigma = \frac{\ln 2 \cdot i}{\pi \cdot V \cdot d \cdot F(d/s)} \quad (5)$$

($d/s < 0.4$ のときは $F(d/s)$ は1)

ファンデルポール法では端子AB間に電流を与え, 端子CD間の電圧を測定して得られる抵抗 $R_{AB,CD}$ とAC-BD対の抵抗 $R_{AC,BD}$ を用いて次式(6)によって導電率を求める。

$$\sigma = \frac{2 \ln 2}{\pi d (R_{AB,CD} + R_{AC,BD})} g \quad (6)$$

g は $R_{AB,CD}$, $R_{AC,BD}$ に関する補正係数で $R_{AB,CD}/R_{AC,BD}$ が1~100のときに1~4の値をとる。

図4. 四端子法による導電率の測定

2.3 導電性高分子の導電機構

導電性高分子の導電機構に対する理論は Heeger, Brédas など多くの人々によって研究, 確立されてきたが, 様々な異なる導電現象を明白に説明するにはまだ不十分である。ここではポリアセチレンのような縮退している構造をもつ高分子に対応するソリトンモデルと, ポリパラフェニレン, ポリピロールなどのように縮退していない構造をもつものに対応するポーラロンモデルに関して簡単に紹介する。詳しくは文献を参照していただきたい^{9)~11)}。

trans-ポリアセチレン鎖の中には結合交替の不整によって図5のようなラジカルを有する欠陥が生じる。この欠陥は炭素3000に対して1つの割合で発生する¹²⁾。これが中性ソリトンである。これに対応して trans-ポリアセチレンのバンドギャップの中央に新しい電子準位が生じ, スピン1/2のラジカルにより占拠されている。電子受容体(A)あるいは電子供与体(D)によってドーピングされるとこのラジカルが取り去られて正に荷電されたり, あるいはもう1つ電子が与えられて負に荷電された状態になる。このような過程によって電荷キャリアが生じる。

ポリアセチレンとは違って, ポリパラフェニレン, ポリピロール, ポリチオフェンなどでは図6の(a), (a)'のように結合状態が異なる2つの構造をとる。両者のポテンシャルエネルギーは等しくない。基底状態ではポテンシャルエネルギーがキノイド型より約0.4 eV ほど低い芳香族型になっている。ドーピングによってイオン化された状態になると, 分子がイオン化に

図5. trans-ポリアセチレンにおけるソリトン分子構造とバンド構造の模式図

要するエネルギーを小さくするようにポリマー鎖の一部がキノイド構造になる (図6 (b)). これは芳香族型よりはキノイド型の方がイオン化ポテンシャルが低く, 電子親和力が大きいためである。この状態は格子のひずみをラジカルイオンとみなし, ポーラロンと定義される。

ドーピングの量が増加し, 2個のポーラロンが1本のポリマー鎖中に存在するようになるとこれらが結合して電荷対を形成する。これをバイポーラロンという (図6 (c))。

以上のようなソリトン, ポーラロンモデルはバンド理論および磁気的性質の測定, 光学的吸収スペクトルの測定などで確かめられている。

3. 導電性高分子の応用

3.1 二次電池

1979年, Mac Diarmid, Heeger ら¹³⁾によってポリアセチレンが電気化学的な方法で酸化還元を行うことが発表された後, すぐにこの特徴を二次電池として応用する研究が開始された¹⁴⁾。

従来の電極素材においては電解質溶液への溶解性の問題上, その材料選択にかなりの制限があったが, 導電性高分子の大部分はほとんどの溶媒に不溶であることが1つの利点となっている。理論的には高分子電極で構成された二次電池には従来の二次電池と比較して表2のような長所があげられる¹⁵⁾。

図6. ポリチオフェン(a)におけるポーラロン(b)とバイポーラロン(c)状態

表 2. 高分子二次電池の期待性能

従来の二次電池 (鉛-硫黄、Ni-Cd)	高分子二次電池
<ul style="list-style-type: none"> • Cell電位が低い(約 1 eV) • エネルギー密度が低い • 寿命が短い(充放電過程 中電極の溶解および再デ ポジションが起こる) • 有害物質を含有 • 成形性が悪い 	<ul style="list-style-type: none"> • Cell電位が高い(2-4V) • エネルギー密度が高い (相対的に軽い) • 寿命が長い(電荷を輸送およ び蓄積するイオンは電極から ではなく電解質溶液から生成 する) • 基本的には有害物質を含有し ない • 成形性がよい

導電性高分子の二次電池の電極材料としての応用はほとんどが正極用である。もちろんポリアセチレン、ポリチオフェンなどは容易にカチオンドーピングされるから負極としての利用可能性はあるが、現用の Li あるいはその Al, Si などとの合金と比較して出力電圧が低く、また低電圧であるため二次電池としての特性はあまり良くない。表 3 に様々な導電性高分子電極の電気化学的特性値を従来の電極と比較して示す¹⁵⁾。

先に述べたようにポリアセチレンの酸化還元特性

の可逆性の発見が導電性高分子の二次電池用電極素材への応用の研究に火をつけたわけだが、実用面においてポリアセチレンは解決しなければならない問題点を多くもっている。ポリアセチレンは電荷保持能力が低く熱的安定性にも欠けている。さらに、加工性および空気中安定性が悪いことは実用面において大きな障壁である。これらの理由から、ポリアニリン^{16a)}、ポリピロール^{16b)}、ポリパラフェニレン^{16c)}などが電極用として最も積極的に研究された。これらはポリアセチレンと比べると容易に作製でき、また空気中の安定性も良い。さらに製造時のコスト面でみても有利である。

これらの中でポリアニリンとポリピロールが日本の Bridgestone - Seiko 社およびドイツの BASF / VARTA 社によってすでに商品化されている。BASF / VARTA 社によって開発された二次電池は電気化学重合法で合成したポリピロールを正極に、Li を負極に用いている。この二次電池の充放電時の電極反応は図 7 のようになる¹⁵⁾。ポリピロール電極の半電池充放電曲線は図 8 である¹⁵⁾。この電池の電圧範囲は Li / Li⁺ に対して 2-4 V である。

Bridgestone - Seiko 社が開発したボタン型の二次電

表 3. さまざまな電極の特性

材 料	電 圧 (V)	重量当容量 (mA-h/g)	体積当容量 (mA-h/cm ³)	サイクル寿命 (初期容量の80%)
Li	0	3830	2040	—
ポリアセチレン-BF ₄ [CH(BF ₄) _{0.09}]	3.5	116	140	10
ポリアセチレン-Li [CHLi _{0.18}] ^a	1.0	339	423	90
ポリアニリン-BF ₄ [C ₆ H ₅ N(BF ₄) _{0.5}]	3.4	100	129	200
ポリピロール-BF ₄ [C ₄ H ₃ N(BF ₄) _{0.33}]	3.2	94	124	200
ポリパラフェニレン-Li [C ₆ H ₄ Li _{0.5}] ^a	0.7	169	220	200
Li _x MoS ₂ (ΔX=0.8)	1.8	128	600	200
Li _x CoO ₂ (ΔX=0.5)	4.0	137	640	80
Li _x Al (0 < X < 1) ^a	0.4	788	1320	3
Na _x Pb (1 < X < 3.75) ^a	0.2	251	1300	2

※ a : 負極

図7. ポリピロール/Li 2次電池の充電および放電時の電気化学反応

池はLi/Al合金を負極とし、正極として分子量が10000-80000のフィブリル状ポリアニリンで構成されている(図9)¹⁵⁾。電解質溶液としては LiBF_4 /プロピレンカーボネイト、1, 2-ジメトキシエタンを使っている。放電時の回路電圧は2.5 Vでサイクル寿命は100%の放電時(4 mAh)に対し200回以上、25%では2000回以上となっている。また自己放電性は3か月放置で容量の約15%にとどまる。このような二次電池はエネルギー密度が小さいので、少量のエネルギーが消費される電子機器のバックアップ用電源としての用途に適する。例えば、コンピュータ、電卓、マルチメータなどのメモリー用電源などがある。

3.2 コンデンサ

先に述べたように導電性高分子は電子が非局在化している共役構造をとっているため、異常に大きな誘電率が観測されることがある。例えば、ポリアセチレンは IrCl_6^- を0.05 mol %以上ドーピングしたとき10000のオーダーの誘電率をもち、0.03 mol %ドーピングにおいても700前後の値で、周波数依存性はほとんどた

図8. ポリピロール/Li 2次電池の充電および放電特性曲線

(電解質溶液: 0.5M LiClO_4 を含むプロピレンカーボネイト)

ない。また ClO_4^- をドーピングしたポリピロールは誘電率の温度依存性の測定から室温で強誘電体であることが示唆されている。このように導電性高分子の特異な強誘電特性は、小型大容量コンデンサへの応用として期待されるが、現段階までは強誘電特性の応用よりは主に導電特性を応用した製品化への研究が行われてきた。

一般的に使われている電解質コンデンサ(図10)では、その導電プロセスがイオンによるため高周波領域での応答速度が遅くなり、インピーダンスが急激に変化する。また低い温度においても電解質液の粘度が高くなるためイオンの動きが遅くなり、電流が減少するような欠点がある。この問題点を改良するため液体電解質の代わりに固体電解質を用いたタンタルコンデンサの開発、また有機導電体であるテ

図9. Bridgestone-Seiko社のポリアニリン-Li 2次電池の構造

図10. 電解質コンデンサの構造

図11. ポリピロールコンデンサの断面図

トラシアノキノジメタン（TCNQ）コンプレックスを正極材料としたコンデンサの開発などの努力がなされていた。後者のTCNQコンプレックス電解質Alコンデンサはタンタルコンデンサよりも優れた周波数安定性をもっているが、製作過程中的自動固着工程での高温に対する安定性が悪いという欠点がある。

ポリピロールは導電性高分子中では相対的に高い導電性および安定性を有し、また製造の容易性およびAl₂O₃に対するよい接着特性などの点から、この分野への応用が検討されてきた。最近では、MarconとJapan Carlit社の共同開発によって商品化段階にまで至っている。このコンデンサの構造は図11のようにAl負極がAl₂O₃とポリピロールによって囲まれており、ポリピロールと正極との電氣的接触性を向上さ

せるためにカーボンペーストまたは銀ペーストを用いている¹⁵⁾。

他の電解質コンデンサと比較した、インピーダンスの周波数依存特性および温度依存特性は図12と図13である¹⁵⁾。これらの図から、液体電解質コンデンサの容量は約4×10³ Hzの周波数から減少しはじめるが、ポリピロールコンデンサでは1 MHzまで安定であることがわかる。また、温度変化に対する安定性も優れていることがわかる。さらにポリピロールは過電圧によって絶縁体状態になる特性をもつことから、洩れ電流（leakage）によるコンデンサのダメージを防ぐ自己復元特性を示すのも1つの特徴である。

- (1. 小型Al電解質コンデンサ, 2. 金属フィルムコンデンサ,
- 3. 導電性高分子-Al電解質コンデンサ, 4. 積層セラミックコンデンサ, 5. タンタル固体電解質コンデンサ,
- 6. TCNQコンプレックス電解質コンデンサ)

図12. 各種コンデンサのインピーダンスの周波数依存性

ポリピロールコンデンサの予想寿命は約10000時間、最大使用電圧は16 V および熱的安定性は260℃で約5秒である。Marcon社は月平均100億個のコンデンサを生産しているが、そのうち10億個をポリピロールコンデンサに代替することを計画している¹⁵⁾。

3.3 接合デバイスおよびトランジスタ

AsF₅やハロゲン (I₂, Br₂) などの電子受容体あるいはLi, Naなどの電子供与体を用いてポリアセチレンをドーピングすることによって、正孔 (p型) あるいは自由電子 (n型) が形成され、その導電性が数桁も上昇するとともに、AsF₅をドーピングしたp型ポリアセチレンとNaをドーピングしたn型ポリアセチレンの薄膜を張り合わせるとダイオード特性を示すことが観測された (図14)¹⁷⁾。これをきっかけとして、導電性高分子と金属や無機半導体との接合特性が広範囲に調べられた。その結果、n型半導体と多くの導電性高分子が良好な接合特性を示すことがわかった。一般的に、接合素子への応用において導電性高分子の長所は仕事関数が多いことにある。例えばドーピングしたポリアセチレンの仕事関数は5.7 eVで、金 (5.3 eV)、白金 (5.7 eV) に匹敵する。

接合デバイスへの応用研究においても、最初はポリアセチレンを中心に行われていたが、ポリアセチレンに引き続いて発見されたポリピロールやポリチ

図14. p型(CH)_x/n型(CH)_x接合の電流-電圧特性

オフェンなどに研究の重点が移ってきた。これはこれらのポリヘテロ環化合物の空気に対する安定性、ある程度の精密な製膜の可能性、より明瞭な電気化学活性などによるものである。

さらに導電性高分子同士の接合素子の研究も行われている。しかしp型とn型の導電性高分子同士のp-n接合デバイスの場合にはドーピングによって導入された電子受容体イオン (A⁻) と電子供与体イオン (D⁺) の拡散によってp型とn型との接合面でA⁻D⁺の塩を形成し、接合特性が失われることが十分予想される。このような界面補償効果を排除させるのがポリアセチレン/ポリ (N-メチルピロール) 接合、あるいはポリピロール/ポリチオフェン接合素子のようなヘテロ接合素子である。前者の場合はポリアセチレン膜が、また後者の場合はポリチオフェンが無ドーピングあるいは低ドーピング状態に保たれたままで、ポリ (N-メチルピロール) およびポリピロールがドーピングされた状態になっている。図15にポリチオフェン/ポリピロール接合素子の構造および電流-電圧 (I-V) 特性を示す¹⁸⁾。良好な整流特性があることがわかる。

一方、当然のことながらこれらの材料を用いたFET (電界効果トランジスタ) 素子の研究も活発に行われてきた。図16に電解重合法で合成したポリチオフェン膜をチャンネル層として用いたFETの構造およびI-V特性を示す¹⁹⁾。最適なFET素子特性が得られるのはポリチオフェンの導電性が10⁻⁸ S/cmのときであると報告されている。このFETのI-V特性は高V_{DS}領域においてI_sの飽和がみられるなど、理想的なFET特性とみなされ、電流はゲート電圧により3ケタまで変化させることができる。しかし導電性高分子のFET素子の最大の課題は動作電流レベルが小さいことであり、実用化のためには電流レベルをさらに2～

図13. 各種コンデンサのインピーダンスの温度依存性 (初期値に対する百分率)

(各番号に対応するコンデンサは図12と同じである)

PPy: ポリピロール、PT: ポリチオフェン
 図15. 電位3.2V(1), 3.4V(2), 3.6V(3)でドーピングした
 Au/PPy/PT/Auヘテロ接合素子の電流-電圧特性

3桁大きくさせなければならないと指摘されている。

3.4 透明電極

導電性高分子の光吸収は、ドーピングのメカニズムにより大きく影響される。前節で示したように、ポリマーの種類によって荷電ソリトン、ポラロン、バイポラロンといった状態が形成される。このとき実質的にポリマーの共役鎖が切断され、この部分がイオン化する。したがってドーピング前の吸収とは異なった状態（高エネルギー側へのシフト）に変化すると同時に、電荷移動に基づく新しい吸収が出現する。もし理想的な位置でのみ、イオン化を起こし、かつドーパントの吸収がないと仮定すれば“可視領域での窓”を作ることができるかもしれない。ポリアセチレン、ポリピロールなどではドーピングによってそのバンド間吸収強度が徐々に減少し、バンド内に生成した新しい準位によるより低エネルギー波の吸収が増大する。未ドーピング状態で可視領域あるいはそれよりも長波長領域に該当するバンドギャップをもつ高分子が合成できれば、ドーピングにより導電性をもつ透明高分子の製作も可能である。実際、小林らによって電気化学法で合成されたポリイソチアナフテンは未ドーピング状態で1.0 eV という非常に小さいバンドギャップをもち、Br⁻などによってドーピングされる

図16. ポリチオフェンを半導体層として用いた
 FET素子構造とその特性

につれて吸収全体が赤外領域へシフトする。そして、約50 S/cmの導電性をもつ薄い黄色を呈する透明膜が得られることが報告されている²⁰⁾。

一方、著者らはポリピロールを固気界面で化学重合させることにより透明性の良い膜を得た。これは金、銀の透明導電膜のように光の全反射・吸収域でも膜が非常に薄い場合には光のすべてが反射されずに透過することと類似な原理に基づくと思われる。図17と表4に固気界面でのポリピロールの化学重合プロセスおよび得られた（ポリピロール/バインダーポリマー）フィルムの導電性および透過率の比較を示した²¹⁾。この透明ポリピロールを圧電性ポリマー（ポリフッ化ビニリデン系）をはさむ形で電極として用い、透明スピーカーの試作に成功した（図18）¹⁵⁾。

3.5 電気めっき

化学重合法によって合成されたポリピロールは電気化学法によって合成されたポリピロールと比べてドーパントを抜き出し（脱ドーピング）にくい。

この特性は電気めっきにおいては有用である。す

図17. ピロールの気相重合プロセス

なわち、金属をめっきするプラスチックの表面に化学重合法で作られたポリピロールをコーティングしてこれを負極として用いることができる。このポリピロールの脱ドーピング速度はかなり遅いので電気めっきが進行する間しばらくは負極としての働きができる。ポリピロールはほとんどのプラスチックへの吸着性がよいし、表面がある程度粗いので銅などの金属が良く吸着し、めっきがきれいに得られる。図19にこの方法を用いて試作された銅めっきパターンを示す。

3.6 その他

以上、試作段階まで行われた導電性高分子のいくつかの応用例を紹介してきた。上記の応用例以外にも導電性高分子の特性を生かす応用分野は無限に存在する。ここではいままでに述べてきた以外のいくつかの研究内容を示す。

基本的な導電性特性を利用した電磁波シールド用材料や異方性導電材料に関する研究が行われている。導電性高分子はドーパントイオンの可逆的な出入りに伴うエレクトロクロミック現象を示す²²⁾。また、ポリ(3-アルキルチオフェン)のような可溶可融性導電性高分子の場合には、溶媒や熱的条件によって分子のコンフォメーションの変化が起こり、それに

図18. 透明ポリピロールを電極として用いた透明スピーカー

(a) ポリピロールが塗布された状態

(b) 銅めっき後の状態

(c) 湾曲部への銅めっき

図19. 絶縁体表面への銅めっきの例

表4. 各複合フィルムの導電率と透過率
(波長550nm, フィルムの厚み2 μm)

Binding polymer	Oxidizing agent	Binding polymer/Oxidizing agent ratio	Conductivity (S/cm)	*Transmittance (%)
PVA	FeCl_3	98 / 2	1	80
"	"	70 / 30	10	27
PMMA	"	"	3×10^{-1}	40
PVAc	"	"	4×10^{-2}	30
PVC	"	"	9×10^{-2}	22
PAN	"	"	1×10^{-3}	20

伴いソルバトクロミックやサーモクロミック現象を示す^{23),24)}。そこでこれらの現象を利用した情報記録・記憶材料などの研究も行われている²⁵⁾。未ドーブ状態の導電性高分子はアンモニア、Br₂やSO₃などの酸化還元性の高い気体にドーブされると導電性の変化および色の変化が起こる特徴を利用して、これらの気体感知センサーとして応用できる²⁶⁾。また、ドーパント挿入特性を利用して機能性物質（酵素）などを担持させることにより、グルコースなどの糖感知センサーの研究も行われている²⁷⁾。さらに、 π 共役系を含む導電性高分子が大きな三次非線形光学効果をもつことから、光双安定スイッチ、光コンピュータへの応用も期待できる^{28),29)}。

さらに、銅に匹敵する導電率をもつ高分子材料ができていますので、これをプリント配線板に応用することも将来の可能性として残されている。今後とも導電性高分子は軽くて丈夫であるというメリットを活かすような研究を続けられれば、意外な応用も開けてくるであろう。

4. おわりに

導電性高分子は、従来の無機材料にない優れた性質や特徴を備えていることから、各種デバイスや電池への応用の研究が活発に行われているが、本格的な応用には、その構造の乱れおよび不均一さなどの解決すべき問題が数多くある。

しかし導電性高分子の特徴を十分いかせば、まったく新しい概念のデバイス等の出現が期待できると考えられる。

(1991.7.25-受理)

文 献

- 1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 11, 1974
- 2) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39, 1098, 1977
- 3) (a) J. L. Brédas, 導電性高分子の理論的設計, 新導電性高分子材料 (雀部博之監修), 東京, シーエムシー, 1987

- (b) J. L. Brédas, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, and R. Silbey, J. Chem. Phys., 78, 5656, 1983
- 4) (a) K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, Polym. Materials: Sci. Eng., 53, 79, 1985
(b) M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 873, 1986
- 5) (a) J. H. Edwards, W. J. Feast, and D. C. Bott, Polymer, 25: 395, 1984
(b) W. J. Feast, and J. N. Winter, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 202, 1985
- 6) (a) D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, Polym. Bull., 12, 293, 1984
(b) I. Murase, T. Ohnisi, J. Noguchi, and M. Hirooka, Polym. Commun., 25: 327, 1984
- 7) (a) K.-Y. Jen, M. Maxfield, L. W. Shacklette, and R. L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 309, 1987
(b) I. Murase, T. Ohnisi, J. Noguchi, and M. Hirooka, Polym. Commun., 28: 229, 1987
- 8) 大西敏博, 野口公信, 中野強, 弘岡正明, 村瀬一基, 第9回次世代産業基盤技術シンポジウム—高機能性高分子材料—, 予稿集 (I), 201~224, 1991
- 9) A. J. Heeger, ソリトン, ポーラロン, バイポーロン: 導電性高分子における非線形励起と荷電状態, 新導電性高分子材料 (雀部博之監修), 東京, シーエムシー, 1987
- 10) R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. L. Brédas, and R. Silbey, Solitons, Polarons, and Bipolarons in Conjugated Polymers, Handbook of Conducting Polymers (edited by J. A. Skotheim), vol. 2, New York, Marcel Dekker, 1986
- 11) 吉村進, 導電性ポリマー, 高分子学会, 高分子新素材One Point-5, 東京, 共立, 1987
- 12) 白川英樹, 山邊時雄, 合成金属, 東京, 化学同人, 1980
- 13) P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979: 594, 1979
- 14) P. J. Nigrey, D. MacInnes, Jr., D. P. Nairns,

- A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, J. Electrochem. Soc., 128 : 1651, 1981
- 15) A. Techagumpuch, H. S. Nalwa, and S. Miyata, Promising Applications of Conducting Polymers, Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems (edited by T. A. Skotheim), New York, Marcel Dekker, 1991
- 16) (a) A. G. MacDiarmid, S. L. Mu., N. L. D. Somasiri, and W. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in 121 : 187, 1985
 (b) K. Kaneto and K. Yoshino, Kinou Zairyou (Jpn), 4, 8, 1984
 (c) L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, J. M. Sowa, D. M. Ivory, G. G. Miller, and R. H. Baughman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982 : 361, 1982
- 17) C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett., 33, 18, 1978
- 18) K. Kaneto, S. Takeda, and K. Yoshino, Jpn. Appl. Phys., 24, L553, 1985
- 19) 肥塚裕至, 高分子, **38**巻, 10月号, 964, 1989
- 20) M. Kobayashi, N. Collaneri, M. Boysel, F. Wudl, and A. J. Heeger, J. Chem. Phys., 82, 5717, 1985
- 21) 田坂茂, 宮田清蔵, 透明導電性高分子, 新導電性高分子材料 (雀部博之監修), 東京, シーエムシー, 1987
- 22) A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan and W. Y. Lee, J. Electroanal. Chem., 129, 115, 1981
- 23) S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger and F. Wudl, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 25, 1071, 1987
- 24) O. Inganäs and G. Gustafsson, Synth. Met., 37, 195, 1990
- 25) K. Yoshino, Synth. Met., 28, C669, 1989
- 26) M. R. Willis, K. J. Markland, M. R. Fahy, Synth. Met., 28, C781, 1989
- 27) P. N. Bartlett and R. G. Whitaker, J. Electroanal. Chem., 224, 37, 1987
- 28) F. Kajzar, S. Eternad, G. L. Baker and J. Messier, Solid State Commun., 63, 1113, 1987
- 29) P. N. Prasad, J. Swiatkiewicz and J. Pflieger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, 53, 1988

既刊出版物頒布のご案内 (送料は別途実費)

● セミナーテキスト

- 第4回『小径スルーホールの加工技術』
 B 5判 36頁 1部=1,000円
- 第5回『新しいPWB製造技術の動向』
 B 5判 59頁 1部=1,000円
- 第6回『プリント配線板の新技術動向』
 B 5判 39頁 1部=1,000円
- 第8回『EDおよび液状レジスト塗布方法の動向』
 B 5判 48頁 1部=1,000円
- 第9回『EMI (電磁波障害) とプリント回路』
 B 5判 56頁 会員=1,000円
 非会員=1,500円
- 第10回『ファインパターンの検査技術と品質保証』
 B 5判 71頁 会員=1,000円
 非会員=1,500円

● 学術講演大会論文集 (第1回, 3回論文集は品切れ)

- 第2回 (1987年12月8~9日)
 B 5判 134頁 会員=3,000円 非会員=5,000円
- 第4回 (1989年11月28~29日)
 B 5判 180頁 会員=3,000円 非会員=5,500円
- 第5回 (1990年11月20~21日)
 B 5判 174頁 会員=3,500円 非会員=5,500円

● 『サーキットテクノロジー』第1号~第29号

B 5判 会員=1,000円 非会員=1,500円

● 『高密度パターンの大量複製技術研究部会』活動報告書

B 5判 57頁 1部=500円

● プリント回路学会5周年記念セミナーテキスト

『高密度実装時代のプリント回路技術』

B 5判 104頁 会員=1,500円 非会員=2,000円

◎購入ご希望の方は学会事務局までお問い合わせ下さい。