成形加工性を有する導電性高分子[†]江 良 正 直* 村 田 英 幸**
筒 井 哲 夫* 斎 藤 省 吾*

Processible Conducting Polymers

by

Masanao ERA*, Hideyuki MURATA**, Tetsuo TSUTSUI*
and Shogo SAITO*

1 は じ め に

導電性高分子は、1) ドーピングにより金属に匹敵するレベルから半導体と広範囲にその導電性を制御できる、2) 共役した π 電子系に起因して高速で高い三次光非線形性を示す、などの特性を有しており半導体デバイス、オプトエレクトロニクスデバイスとして興味深い材料である。^{1), 2)} しかしながら、一般に導電性高分子は成形加工が困難であり、この点が応用上の大きな課題となっている。

導電性高分子は主鎖に共役二重結合、いわゆるポリエン構造を有した高分子である。このポリエン構造では鎖長が長くなり π 電子が非局在化するにしたがい、その π 電子の励起エネルギーは小さくなる。簡単な量子化学の計算によると、無限に π 電子が非局在化した共役したポリエンにおいてその励起エネルギーは 0 となることが予想されている。この状態はバンドギャップのない金属的な状態に相当し、非常に高い導電性が発現されることが期待される。このような考えに基づき導電性高分子として合成されたものがポリア

セチレンをはじめとする主鎖に共役二重結合を有する高分子である。しかしながら、実際には π 電子を局在化させる効果（結合交替の生成）のため、得られた導電性高分子はいずれも数 eV のバンドギャップを有する半導体であり、ドーピングでキャリアを生成させることにより高い導電率が得られている。

このように導電性を発現するために導入された共役二重結合であるが、この二重結合は高分子鎖の分子内回転を妨げるため、この構造を有する高分子は剛直な直鎖状分子であり不溶不融となる。そのため導電性高分子の形態や高次構造は合成時にほぼ決定されてしまい、目的に応じた成形加工は非常に困難であった。しかしながら、近年以下の二つの手法に基づき成形加工の可能な導電性高分子が数多く合成されてきている（表 I）。

- 1) 可溶性の中間体高分子を成形後、熱処理などにより主鎖共役高分子に変換する方法（中間体法）。
- 2) 長鎖アルキル基などの置換基を側鎖として導入し有機溶媒に可溶とする方法（可溶化法）。

表 I 成形加工性を有する主鎖共役高分子

		分子量 Mw	密度 (g/cm ³)	可 溶 性 溶 媒	加 工 性 等
前 駆 体 法	polyarylenevinylene	10 ⁴ ~10 ⁵	1.28 (PPV) 1.25 (MO-PPV) 1.33 (PTV)	クロロホルム, THF 水 (スルホニウム塩中 間体)	有機溶媒可溶の中間体により成形加工性が向上。延伸は10数倍程度可能。湿式紡糸法によりファイバー化可能。LB法により配向超薄膜の作製可能。
	polyacetylene	5~8×10 ⁵	1.2	アセトン, 酢酸エチル クロロホルム	キャストリング法によりアモルファスの薄膜が作製される。20倍程度延伸可能。延伸後のアニーリングによりほぼ100%の結晶化度が得られる。
	poly (p-phenylene)	2~6×10 ⁴	—	N-メチルピロリドン クロロホルム	キャストリング法による薄膜作製。アニーリングにより80%の結晶化度が得られる。
可 溶 化 法	poly (3-alkylthiophene)	~2×10 ⁵	—	クロロホルム, THF	アルキル基の長いものはキャストリングだけでなく溶融成形可能。延伸は5倍程度可能。
	poly (3-alkylpyrrole)	~10 ⁴	—	クロロホルム	キャストリング法による薄膜作製。LB法による超薄膜化。
	poly (2,5-dihexylphenylene)	~7×10 ³	—	トルエン	—

† 原稿受理 平成2年5月7日 Received May 7, 1990

* 九州大学総合理工学研究科 春日市春日公園, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasugakoen, Kasuga

** 九州大学大学院 春日市春日公園, Graduate Student, Kyushu University, Kasugakoen, Kasuga

これらの成形加工性を有する主鎖共役高分子はキャストリング法により緻密で自己支持可能な薄膜として得られるだけでなく、延伸・紡糸などの従来の高分子加工技術や Langmuir-Blodgett 法といった手法を用いることにより、配向薄膜・ファイバーなどさまざまな形態や高次構造を持った材料を作製することが可能である。³⁾⁻⁶⁾ここでは我々が研究を進めているポリアリーレンビニレンを中心に、この成形加工性を有する主鎖共役高分子について概説する。

2 可溶性中間体を經由した導電性高分子

中間体法ではポリアリーレンビニレン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレンの3種の主鎖共役高分子が得られている。この方法では成形加工は中間体高分子の段階で行われ、可溶性の中間体高分子をキャストリングなどにより成形後、熱処理により主鎖共役高分子に変換する。加工性に富む中間体高分子を用いることにより、緻密で均質な薄膜として得られるだけでなく、延伸による配向薄膜化など高次構造の制御が容易であるといった特徴を有する。しかし、1. 変換反応が完全に行われないと sp^3 炭素など共役にあずからない化学構造上の欠陥を生じる、2. 主鎖共役高分子は剛直な直鎖状高分子であるのに対して可溶性の中間体高

分子はランダムコイル構造をとっており、変換後得られる主鎖共役高分子には共役平面をゆがませて共役連鎖長を制限する構造（コンホメーション）上の欠陥を多く含んでしまうといった問題点を有している。よってこの方法においては、適切な変換反応の選択、中間体高分子の配向制御により共役連鎖長を制限するこれらの欠陥をできるだけ少なくすることが重要な課題である。

2・1 ポリアリーレンビニレン

ポリアセチレンやポリパラフェニレンの合成法がそれぞれに固有の方法であるのに対して、ポリアリーレンビニレン（PAV）の合成法（図1）は、モノマーの構造を変えることにより多様な高分子を合成することができる。例えば、PAVとしてポリ(1,4-フェニレンビニレン）（PPV）が最も典型的なものであるが、フェニレン環の2, 5 位に置換基を導入、あるいはフェニル環をヘテロ環に置換することにより電子状態の異なった PAV を得ることが可能である。これまでに PPV 以外に、よりイオン化ポテンシャル、バンドギャップが小さく高い導電性・光非線形性を有するポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン）（MO-PPV）、ポリ(2,5-チエニレンビニレン）

図1 中間体法によるポリアリーレンビニレンの合成法

(PTV) などが合成されている。^{(7), (8)}

中間体法による PAV は最初スルホニウム塩中間体 (XI-A) を用い合成された。^{(9), (10)} しかしながら、スルホニウム塩中間体は、溶媒が水であることや熱的安定性が悪いといった点から必ずしも PAV 合成の適切な中間体ではなかった。中間体の脱離基をスルホニウム塩からメトキシ基にすることにより、熱的安定性を向上させしかも有機溶媒に可溶で成形加工を容易にすることに成功している。^{(8), (11)~(13)}

有機溶媒可溶の PAV 中間体は次の二つの方法で合成される。PPV や MO-PPV などでは、スルホニウム塩中間体の対アニオンを水溶液中でパラトルエンスルホン酸イオン (PTS⁻) で交換し、析出してきた中間体 (XI-B) をメタノールと反応させることによって有機溶媒可溶の中間体 (XI-C) が得られる。^{(11), (13)} PTV では水-メタノールを溶媒として低温 (-20°C) でスルホニウム塩中間体を合成した後、そのまま室温まで昇温することにより自動的に有機溶媒可溶の中間体 (XI-C) を得ることができる。^{(8), (12), (13)} このようにして得られた中間体は非常に安定で 100°C 以下の温度では PAV への変換は進行しない。またクロロホルム, THF, メチレンクロライドといった低沸点の有機溶媒に可溶であるためスピコート法やディッピング法によりミクロンからサブミクロン程度の膜厚を有する薄膜を製作することができる。

ただし、中間体の安定化は同時に PAV への変換反応を困難にし、スルホニウム塩中間体の場合に用いられた熱脱離による方法では完全に PAV への変換が起こらず、得られる PAV 薄膜は化学構造上の欠陥を多量に含み共役連鎖長の非常に短いものであった。しかし、この問題は変換反応に酸触媒を使用することによ

図2 ポリ(2,5-チエニレンビニレン)

薄膜の吸収スペクトル

実線: 酸触媒を用いた熱処理

破線: 酸触媒を用いない熱処理

り解決された。酸触媒を用いることにより 200°C 以下の温度でも PAV への変換が定量的に進行し、化学的欠陥となる sp^3 炭素の存在量が固体高分解能 ^{13}C -NMR の測定限界以下になることが明らかとなった。⁽¹²⁾

また熱処理条件の改良により共役連鎖中の欠陥を減少させたことは、吸収スペクトルなどの光物性に反映された。図2は酸触媒を用いて熱処理した場合と用いなかった場合の PTV の吸収スペクトルを比較したものである。酸触媒を用いた PTV の吸収スペクトルは低エネルギー側の吸収が強調され、またスペクトルの幅が狭くなっている。このことは酸触媒を使用し化学構造上の欠陥をなくしたことにより共役連鎖長が伸びたことを示している。このことは光非線形性等の面においても大きな影響を与え、酸触媒の使用により得ら

図3 熱処理による中間体高分子から導電性高分子の変換過程の模式図

(図面上部は延伸された中間体高分子の変換過程)

れた PTV の三次非線形感受率が波長 $1.85 \mu\text{m}$ において $7.5 \times 10^{-11} \text{ esu}$ と未使用のものの3倍にもなることが示されている。このように機能の向上のためにも変換反応を完全に行うことが非常に重要であることがわかる。

以上のように、有機溶媒に可溶な前駆体高分子の採用および変換反応条件の改良により、膜厚の制御が容易で緻密（密度 $= 1.3 \text{ g/cm}^3$ ）・均質しかも化学構造上の欠陥のほとんどない PAV 薄膜を得ることができた。しかしながら、この完全変換後の PAV 薄膜においても先に述べたような構造的欠陥は存在する。

PAV の場合の構造的欠陥として考えられるのはシス-ピニレン結合である。シス-ピニレン基で結ばれたアリーレン基はピニレン基に対して平面構造を取ることが困難なため共役系を切断する。この欠陥は膜中でランダムコイル構造を有する中間体から PAV への変換の最終段階で分子鎖のひずみを解消するために生成する。したがって欠陥が生成する以前に中間体高分子の分子鎖を配向させることにより構造上の欠陥を減少させることができる（図3）。PAV 中間体は成形加工性に非常に優れ容易に延伸することができ、PAV への変換時の延伸により高分子鎖の配向制御することができる。

延伸は中間体を部分的に変換した後、変換反応を進めながら同時に行われ、5倍から10数倍程度の延伸が可能であった。図4は10倍延伸した MO-PPV 薄膜の吸収スペクトルを示したものである。未延伸の MO-PPV 薄膜と比較するとその吸収ピークは 50 nm も長波長側へシフトしていることがわかる。このこと

図4 ポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンピニレン)薄膜の吸収スペクトル

実線: 10倍延伸薄膜 破線: 未延伸薄膜

は延伸により構造上の欠陥が大幅に減少し共役連鎖長がさらに伸びたことを示している。同様に PPV, PTV においても延伸による共役連鎖長の伸長が確認されている。以上より延伸による高次構造制御により構造上の欠陥を減少させることが確認された。またこの高次構造制御は物性の飛躍的な向上をもたらし、16倍延伸した PPV 薄膜において $5300 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (H_2SO_4 ドープ時)と未延伸時の約200倍の導電率が得られている。

PAV はファイバー化も可能である。中間体のクロロホルム溶液をヘキササン中にシリンジから押し出すことにより $100 \mu\text{m}$ 程度のファイバーを得ることができる。このファイバーもフィルムと同様に PAV への変換時に延伸することができ、この延伸ファイバーにおいて $2000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高い導電率と 38 GPa の高弾性率が達成されている。^{4),5)}

特殊な方法であるが、Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いることにより PAV の配向超薄膜を作製することができる。⁶⁾ LB 法による配向超薄膜の作製は次のようにして行われる。空気/水界面においてスルホニウム塩中間体と両親媒性分子とのポリイオンコンプレックスからなる単分子膜を形成することにより中間体高分子鎖を2次元的に配向させる。さらに累積時の単分子膜の流動配向により累積に配向させる。このようにして高度に配向した中間体 LB 膜を作製し、熱処理することにより PAV 配向超薄膜を得ることができる。この薄膜においても、延伸薄膜同様、共役連鎖長の伸長が確認されている。また、Nd:YAG レーザを用いた第三次高調波発生の実験より LB 膜の3次非線形感受率は波長 1064 nm で $2.9 \times 10^{-10} \text{ esu}$ とスピコート膜の約10倍もの高い値が得られている。

2・2 ポリアセチレン (Durham 法)

Durham 法のポリアセチレンは、1,2-ジ(トリフルオロメチル)アセチレン (I) とシクロオクタテトラエン (II) の付加化合物 (III) を開環重合させることによって得られる可溶性の中間体 (IV) から合成される (図5)。^{14),15)} 中間体 (IV) はアセトンやメチレンクロライドなどの有機溶媒に可溶で、再沈精製法により残留した重合触媒や低分子量成分の除去が可能である。中間体 (IV) を形成した後 150°C 前後の温度で熱処理すれば任意の形状のポリアセチレン (V) が得られる。この方法で得られたポリアセチレンフィルムは白川法で見られるようなフィブリル構造を形成しておらず、密度が約 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の緻密で均一なアモルファスフィルムとなる。また中間体 (IV) はポリアセチレンへの変換の際に20倍程度延伸することが可能であり、高分子鎖が高度に配向した薄膜を作製できる。さらにアニーリングを行うことにより結晶化度をほば

図5 中間体法によるポリアセチレンの合成法 (Durham 法)

100% に向上させることができる³⁾。このようにして得られた延伸試料の結晶構造は白川法で得られたポリアセチレンと同じ格子定数を持ち、分子鎖の配向性にも優れている。

しかしながら、Durham 法で得られたポリアセチレンの導電率はヨウ素ドーピング時で $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と白川法ポリアセチレンよりも約二けた小さく、Naarmann らによって改良されたポリアセチレンに比べると約三けた小さいものであった¹⁶⁾。これは、高密度のためにドーパントがフィルム内を十分に拡散できず導電率が抑えられていると考えられたが、かさ密度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上の白川法ポリアセチレンが合成されヨウ素ドーピングの結果 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダーの導電率が得られたことから否定されている。

延伸による高配向、高結晶性のポリアセチレン薄膜においても白川法ポリアセチレンの導電率に及ばなかったのは、中間体の変換が完全に起こらず化学構造上の欠陥が多く導入されてしまったためであろうと考えられる。

2・3 ポリパラフェニレン

ポリパラフェニレン (PPP) は主にベンゼンのル

イス酸による酸化重合¹⁷⁾やニッケル触媒を用いたグリニャー反応¹⁸⁾、もしくは電気化学的酸化重合¹⁹⁾によって得られている。これらの合成法のうち電気化学的方法を除いては粉末として得られ、電気化学的に得られたフィルムもその後の加工は困難である。

中間体法により PPP は遺伝子工学的手法によって改質したバクテリアを用いて合成される。このバクテリアによりベンゼンを酸化し 5,6-ジヒドロキシヘキサ-1,3-ジエン (IV) を得、これをエステル化して得られるジ炭酸エステル誘導体 (VII) をモノマーに用いてラジカル重合を行い PPP の可溶性中間体 (VIII) を合成した (図6)。この中間体はアセトン、クロロホルム、トルエンあるいは N-メチルピロリドン等の有機溶媒に可溶であり、アセチル基の熱脱離によって PPP (IX) へと変換することができる。

中間体法によって合成された PPP の導電率は $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で粉末試料で得られた最高値 ($500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) には及ばなかった。これは中間体 (VII) の重合の際に 1, 2 位で結合した部分が約 10% 前後生じるため、化学構造上の欠陥として残留していることがあげられる²¹⁾。

図6 中間体法によるポリ(p-フェニレン)の合成法

3 可溶性導電性高分子

この高分子は溶媒との親和性の強い置換基（アルキル基など）を側鎖として導入することにより可溶化したもので、精製および重合度や化学構造のキャラクタリゼーションが容易といった特徴を有する。また側鎖の化学修飾により多機能化も可能である。しかし、置換基の導入は材料中の主鎖共役高分子の濃度を低下させ導電率などの特性を低下させる、また熱的、機械的強度を低下させる、といった問題点を有している。

3・1 ポリアルキルチオフェン

ポリアルキルチオフェン（P3AT）は、3-プロモチオフェンのグリニア試薬によるアルキル化によりアルキルチオフェンモノマーを合成し、そのモノマーの電界重合あるいは FeCl_3 を触媒として用いた化学重合により合成される（図7）^{22), 23)}。得られたポリマーは Crosslinking や Mislinking がなく化学構造上の欠陥の少ない完全な直鎖状の主鎖共役高分子であることが IR や $^{13}\text{Cnmr}$ により確認されている²⁴⁾。またこれらのポリマーはクロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロナフタレンなどの一般的な有機溶媒に可溶であり、キャスト法等により均一で緻密な薄膜として得られる。また GPC 法などにより分子量を決定することができる。分子量は電界重合法、化学重合法いずれの場合においても数万から数十万の値が得られている。

P3AT はアルキル側鎖の導入により他の導電性高分子にはない溶融という現象が見られるようになる。

アルキル側鎖の鎖長を炭素数にして4から22と長くするとその溶融温度は 250°C 以上から 100°C 以下までに低下する。よってアルキル長鎖の長いものにおいては溶融成形が可能になる。実際に溶融温度が 156°C のポリ(3-オクチルチオフェン)において Hot press 法や Melt spinning 法によりフィルム、ファイバーが作製されている²⁵⁾。

以上のようにして得られる P3AT の薄膜は完全なアモルファスではなくアルキル鎖を有すること起因して特有の構造を形成する。X 線回折の結果から、その小角領域にアルキル鎖長の約二倍に対応する回折ピークが観測され薄膜中でラメラ構造が形成されていることが示された。また、より長鎖のアルキル基を導入することにより共役連鎖長が伸びるという結果も得られている。これらのことは側鎖間あるいは分子鎖間の凝集力を用いた自己組織化による高次構造制御の可能性を示したものとする。

以上のようにアルキル鎖の導入により成形加工性が容易になるが、このポリアルキルチオフェンの導電率は数十 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ とチオフェンなどの電界重合膜に比べ1けた小さいものであった。ただし、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)において5倍の延伸が可能であり、延伸にともないヨウ素ドーピング時の導電率が 200 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と未延伸のものに比べ約10倍になることが示されており、高次構造制御により高い導電性を実現することは可能であろう²⁷⁾。

(a) ポリアルキルチオフェン

(b) ポリアルキルピロール

(c) ポリ(2,5-ジアルキルフェニレン)

図7 可溶性導電性高分子の合成法

3・2 ポリアルキルピロール

ポリアルキルピロール (P3APy) は1-トシルピロールのアシル化, トシル基の脱離, 3-アシルピロールの還元によって得られたアルキルピロールの電界重合, 化学重合によって得られる。^{28), 29)} これらもクロロホルムなどの有機溶媒に可溶であるが, P3AT と比較すると空气中での安定性にかける。

P3APy の場合, ピロール環が高い親水性を有しもともと両親媒性であることから LB 法による超薄膜化の試みが多くなされている。^{31)~32)} 1) ポリマー単分子膜を直接水面上に展開後累積, 2) モノマー単分子膜を水面上に展開後, 水面上で化学重合し累積, 3) モノマー単分子膜を累積後電界重合することにより得られる。LB 膜化により二次元的に共役系の発達した薄膜が得られ, その秩序構造に基づいた高い導電異方性が確認されている。

P3AT, P3APy 以外にも, 4-ブromo-2,5-ヘキシルベンゼンボロン酸の Pd 触媒を用いたカップリングによりポリ(p-2,5-ジヘキシルフェニレン) が得られている。³³⁾ しかし, この場合には十分に高い重合度のものは得られていないようである。

4 おわりに

以上成形加工性を有する導電性高分子について簡単に述べてきた。成形加工性を有する導電性高分子は, 緻密な薄膜として得られる, 高次構造の制御が容易, 分子量, 化学構造のキャラクタリゼーションが容易であることなどから, 応用ばかりでなく物性研究の格好の対象である。これにより導電性高分子の諸物性が理解され, さらに応用への新しい展開がなされることを期待する。

参考文献

- 緒方直哉編著, “導電性高分子” (1990) 講談社サイエンスティフィック
- 吉野勝美編著, “電子, 光機能性高分子” (1989) 講談社サイエンスティフィック
- D. C. Bott, C. S. Brown, C. K. Chai, N. S. Walker, W. J. Feast, P. J. S. Foot, P. D. Calvert, N. C. Billingham and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **14**, 245 (1986).
- S. Tokito, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, in press
- S. Tokito, P. Smith and A. J. Heeger, *Polymer*, in press
- K. Kamiyama, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L840 (1990).
- I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, *Synth. Met.*, **17**, 639 (1987).
- I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, *Polym. Commun.*, **28**, 229 (1987).
- I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, *Polym. Commun.*, **25**, 327 (1984).
- F. E. Karasz, J. D. Capistran, D. R. Gagnon and R. W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 327 (1985).
- T. Momii, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Chem. Lett.*, **1988**, 1201 (1988).
- H. Murata, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Synth. Met.*, **36**, 95 (1990).
- S. Tokito, T. Momii, H. Murata, T. Tsutsui and S. Saito, *Polymer*, in press
- J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polym. commun.*, **21**, 595 (1980).
- J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **25**, 395 (1984).
- H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
- P. Kovacic and A. Kyriakis, *Tetrahedron. Lett.*, **1962**, 476 (1962).
- T. Yamamoto, Y. Hayashi and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978).
- M. Sato, M. Tabata, K. Kaneto and K. Yoshino, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 203 (1985).
- D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 954 (1983).
- D. R. McKean and J. K. Stille, *Macromolecules*, **20**, 1787 (1987).
- K. Y. Jen, G. G. Miller and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1386 (1986).
- M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1346 (1986).
- S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger and F. Wudl, *Macromolecules*, **20**, 212 (1987).
- K. Yoshino, S. Nakajima, M. Oda and R. Sugimoto, *Synth. Met.*, **28**, 349 (1987).
- M. J. Winokur, D. Spiegel, Y. Kim, S. Hotta and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **28**, 419 (1989).
- S. Hotta, M. Soga and N. Sonoda, *Synth. Met.*, **26**, 267 (1988).
- J. Ruhe, T. A. Ezquerro and G. Wegner, *Synth. Met.*, **28**, 177 (1989).
- K. Hong and M. F. Rubner, *Thin Solid Films*, **160**, 187 (1988).
- I. Watanabe, K. Hong, M. F. Rubner and I. H. Loh, *Synth. Met.*, 473 (1989).
- K. Hong, R. B. Rosner and M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **2**, 82 (1990).
- M. Ando, Y. Watanabe, I. Iyoda, K. Honda and T. Shimizu, *Thin Solid Films*, **179**, 225 (1989).
- M. Rehahn, A.-D. Schluter, G. Wegner and W. J. Feast, *Polymer*, **30**, 1060 (1989).