高導電性高分子材料

玉村敏昭

Toshiaki Tamamura, NTT 茨城電気通信研究所

1. ポリアセチレン以後の導電性高分子の開発動向

ポリアセチレンは不純物のドーピングにより、 $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の金属に近い伝導度を示す。しかも、化学的に最も簡単なポリアセチレン構造は、理論的取り扱いも容易なため、1次元伝導の格好のモデルで、広範囲な研究展開が進められている¹⁾。ポリアセチレンは空気中で伝導度が著しく低下していくが、これは共役二重結合部に酸素が反応して共役鎖が断たれるためと考えられる。また、フィルム成形性に劣る点も高分子材料のもつ従来の特徴を欠いている。

安定性・成形性の問題は、ポリアセチレン以降の導電性高分子でも十分には解決されておらず、実用素材としての導電性高分子は、いまのところ依然として絶縁性材料と導電性無機物の複合系が主流である。しかし最近、導電性材料に、 $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電性や伝導の異方性、高透明性などの材料要求が強くなり、既存材料系では対応が困難になってきている。高い付加価値をもつ材料として、高分子独自の機能発現のできる実用的な導電材料の開発が望まれている。

ポリアセチレン以外の共役系高分子もドーピングにより導電性になる。最近、高分子基盤技術研究組合でも各種材料の高導電化に成功しているが、これらの個々に触れるのは紙面の都合で困難なので、ここではポリアセチレン以外の高導電性高分子材料開発の動向を4項目に集約して述べる^{2), 3)}。

2. 成形加工性のある (Processable) 導電性高分子

不溶不融で成形性がなかった高導電性高分子に成形性を付与させた材料系の開発が進んでいる。特に、射出成形が可能で、溶剤溶解性に優れた耐熱性樹脂のポリフェニレンスルフィド (PPS) は主鎖構造に共役系

を欠くにもかかわらず、 AsF_5 のドーピングにより $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の高導電性を示すため、成形加工性のある (Processable) 導電性高分子として注目されたが⁴⁾、その後、高ドーピングした試料では成形性が失われることが明らかになった。しかし最近、 AsF_5 液に PPS を浸漬して AsF_5 をドーピングすると PPS が溶解し、この溶液をキャストすることにより高導電性のフィルムが得られることが見いだされた⁵⁾。この AsF_5 - AsF_5 の組み合わせは、高分子合成の開始剤としても働き、アセチレンや、ベンゼン・ナフタレンなどの芳香族化合物の重合を開始し、可溶性の導電性高分子を与えることから⁶⁾、その機能に興味がもたれている。

成形加工性 (Processability) 改善の試みは、アセチレンのブロックグラフト共重合体化による可溶化やゴム状化⁷⁾、ポリフタロシアニン (I_2)-芳香族ポリアミド複合化によるフィルム形成能向上を目指して進められている⁸⁾。

3. 電解重合による導電性高分子

最近の Chemical Communication 誌に掲載される導電性高分子の論文では、電解重合に関するものが圧倒的に多く、ポリアセチレン以後の導電性高分子の研究の主流になりつつある。

電解重合は、モノマーとなる芳香族化合物を支持電解質存在下で電気化学的に重合するもので、通常、電解に用いる正極基板上に高分子がフィルム状に堆積す

玉村敏昭 NTT 茨城電気通信研究所 (319-11 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根 162) 研究専門調査役・工博
昭和 49 年阪大博士課程修了、49 年電々公社茨城電気通信研究所入所、現在に至る。専門は超微細加工技術、機能性高分子材料の研究。

図 1 主な電解重合導電性高分子

る。この重合はモノマーからの水素引き抜き反応を経て進行するため、得られる高分子は共役二重結合系を保持し、しかも、重合と同時に電解質のアニオンがドーピングされるため電子伝導性を示す。電解重合型高分子は、材料合成が容易で、後ドーピングが不要である。さらに空気中での高い安定性のため、試料の作製・取り扱いが著しく簡便である。このことが研究を活発にしている理由である。

代表的な電解重合高分子の構造と伝導度を図 1 に示した。ポリピロールは伝導度、安定性、フィルム性に最も優れており⁹⁾、さらに、低温重合と延伸法を組み合わせると $10^8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ というポリアセチレン並の伝導度が実現されていることから高伝導体としての応用が模索されている⁹⁾。ポリチオフエンは、可逆的なドーピング/脱ドーピング反応が容易なため、メモリー、色スイッチ、表示、電池などへの応用が検討され¹⁰⁾、またポリアニリンは安定性がよく水系でも使えることから電池として、さらに複数の酸化・還元状態をもつため、脱ドーピングにより、複雑な吸収の変化を示す¹¹⁾ことを利用した多色色スイッチへの応用が検討されている。

さらに最近、Heeger らのグループはインチアナフテンを電解重合することにより、ドーピングされた状態で可視光領域にほとんど吸収がない高導電性フィルムが得られることを発表している¹²⁾。バンドギャップがこれまでで最も低い 1 eV であることから、 π - π^* 吸収が大幅に長波長シフトしたためと考えられ、最初の透明な導電性高分子として注目される。

4. 複合型電解重合により得られる導電性高分子

電解重合は単なる導電性高分子を作だけでなく、種々の複合型材料を作ることができることが明らかになり、新素材創出の有力な手段となってきた。この複合の形態は以下の 2 種類に分けられる (図 2 参照)。

4-1. 機能性電解質アニオンのドーピング

電解重合では、フィルム形成時に電解質アニオンが電気化学的に取り込まれるため、種々のアニオンをド

図 2 種々の複合型電解重合高分子の構造

ーピングすることができる。このため、アニオン化した機能性のユニットを電解重合型高分子に容易に導入でき、導電性との複合機能を有する材料設計が可能になる¹³⁾。

アニオンとして、 RuO_4^- をドーピングしたポリピロール膜で修飾した半導体電極はこの例で、水の光分解を行なうとともに、電極の光腐食を防いでいる¹⁴⁾。また、フタロシアニンのスルホン酸イオンをポリピロールにドーピングすることによる、電極反応の触媒作用の向上や¹⁵⁾ 空気中での高い電気的安定化もその例である¹⁶⁾。

一方、長鎖アルキルアニオンをドーピングすると、図 2-1 のような層状の累層膜の構造が得られることが X 線回折から確かめられている¹⁷⁾。アニオンとしてさらに大きい高分子電解質を用いると、ポリピロールと高分子電解質の複合フィルムが得られる¹⁸⁾。この場合は、図 2-2 のような両高分子一体型のイオンコンプレックスの形態になり、フィルムの機械的性質が改善できる。

図3 導電性ポリピロールパターンの作製技術

4-2. 機能性高分子材料との複合化

電解重合は、高分子フィルムをコートした電極上でも進行するので、基材の高分子フィルムと電解重合高分子との多様な複合化が可能で、用いる高分子種の性質が反映された導電性高分子が得られる。この例では、酸化還元機能を有する Ru 系の高分子フィルムを電極上にコートしてピロールを重合すると、図 2-3 のような積層構造の超薄膜が形成され、電子リザーバーとして電極反応に利用できる¹⁹⁾。また、ポリアセチレンを電極としてピロールを重合すると、図 2-4 のように、未ドーブのポリアセチレンでは積層構造に、ドーブしたポリアセチレンではフィブリル状のポリアセチレン中にポリピロールが複合された一体型の構造になる²⁰⁾。

一方、通常の絶縁性高分子フィルムをコートした電極上でも、高分子種に合わせて電解重合溶液を調整することにより、電解重合が可能になる²¹⁾。この場合、モノマーとアニオンがフィルム中に拡散し、電極面か

ら重合が開始され、フィルム中に導電性高分子が複合され、一種の Interpenetrating Network を形成する。図 2-5 のように重合初期には電極に接した面のみ導電性を示し、重合が進行するとフィルム全体が導電性になる。種々のフィルムがこの技術により高導電化できるので、汎用高分子の新しい導電化技術として利用できる。

また、側鎖にピロールを結合させたポリスチレンをピロールと共重合したスチレン-ピロールブロック共重合体では、ポリピロールと同程度の伝導度が得られる²²⁾。

以上のような、高分子同志の複合導電材料では、導電性その他の機能を個々の高分子に分担させる材料設計が可能になり、特に、機能性高分子との組み合わせによる複合機能化が期待される。

5. マイクロエレクトロニクスからのアプローチ

Si 系 VLSI を始めとする半導体デバイスは、近年急速な発展を遂げてきた。マイクロエレクトロニクスインパクトは社会全体に大きな影響を与えているが、その技術、特に微細パターン形成技術や薄膜形成技術を研究開発のツールとして利用することにより、従来ない材料系が構成できる可能性がある。

ポリジアセチレンは完全結晶性であるため、易動度が非常に高いといわれているが、キャリア濃度が低いため絶縁体である。導電性を向上させるには、キャリア濃度を上げる必要があるが、高結晶性のため普通の化学ドーピング法が適用できず、他の方法によらなければならない。その一つの方法としてイオンビームを照射する方法がある。これにより半導体と同様な不純物ドーピングが可能になり、伝導度を 15 けた向上させることができる²³⁾。イオンビームはレンズ系で収束することが可能なため、選択的な導電化も可能になる。一方、低温薄膜形成プロセスとして注目されている光 CVD 技術を応用し、レーザー光照射部のみチーグラ系触媒となる物質を気相で析出させ、ポリアセチレンを選択的に形成することも可能である²⁴⁾。

筆者らは電解重合を用いたパターン状導電性フィルムの作製を提案している²⁵⁾。すなわち図 3 のように、電解重合用の電極面をリソグラフィ技術を利用して絶縁体で加工し、この上に高分子フィルムをコートして電解重合すると、電極面の導通部に接触しているフィルム部分にのみ電解重合高分子が複合される。フィルムを直接加工することなく、任意の微細パターン状の導電化が可能になる。

また、Si 基板上にマイクロ電極を作製し、この上にポリピロールを重合させて、トランジスター作用を

観測している例もある²⁶⁾。このような系が、現状の Si や Ga-As 系で実現されている FET と比肩しうるものに発展するとは考えられないが、バイオセンサーの提案²⁷⁾と同様な、高分子機能膜制御の FET デバイス設計の指針となりうる。

材料面から、無機半導体の特性を補える系として、無機高分子の材料設計は重要になると予想される。とりわけ、光メモリーや感光体に適用されるアモルファス半導体と有機導電性高分子の中間を埋める材料が重要で、そうした材料を目指して、Si 系²⁸⁾・Te 系²⁹⁾の高分子の合成や電子物性の研究が始まっている。

6. ま と め

導電性高分子材料は、まだ実用例がほとんどない。その原因は安定性と成形性に劣るためで、この克服が実用化のための課題である。本来、絶縁性である高分子に添加物を加えて、化学的にみれば比較的活性の高いラジカルイオンの形でキャリアを生成させ、これを剛直で耐熱性の高い共役二重結合系に沿って移動させる現状の方法論では容易に問題解決とはいかないだろう。この段階を抜きにして、提案されている導電性高分子の特異性を利用したデバイスが、現実のものになるとは考えられない。

高分子の利点である軽量、フィルム成形性を兼備えた実用性の高い導電性高分子材料開発には多大の期待がこめられている。

文 献

- 1) 白川英樹：高分子，**32**，431 (1983)
- 2) 雀部博之編：導電性高分子材料，シーエムシー (1983)
- 3) 第2回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集，日本産業技術進行協会，昭和59年10月
- 4) L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance, H. Eckhardt, J.E. Frommer, R.H. Baughman: *J. Chem. Phys.*, **75**, 1919 (1982)
- 5) J.E. Flommer, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance: A.C.S. Symposium Series 242, 447 (1984)
- 6) M. Aldissi, R. Liepins: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 255 (1984)
- 7) T. Inabe, W. Lyding, T.J. Marks: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1084 (1983)

- 8) 雀部博之：高分子加工，**11**，535 (1984)，およびその参考文献
- 9) A.F. Diaz, B. Hall: *IBM J. Res. Develop.*, **27**, 342 (1983)
- 10) 金藤敬一，吉野勝美，犬石嘉雄：応用物理，**52**，971 (1983)
- 11) T. Kobayashi, H. Yonezawa, H. Tamura: *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281 (1984)
- 12) M. Kobayashi, N. Colanelli, M. Boysel, F. Wudl, A.J. Heeger: *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **30**, 607 (1985)
- 13) 彌田智一，清水剛夫：化学，**39**，715 (1984)
- 14) R.A. Bull, F.R. Fan, A.J. Bard: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 687 (1984)
- 15) R. Noufi: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2126 (1983)
- 16) T. Skotheim, M.V. Rosenthal, C.A. Linkous: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 612 (1985)
- 17) W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner: *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **5**, 157 (1984)
- 18) 彌田智一，大谷 彰，清水剛夫：Polymer Preprint, **33**, 1747 (1984)
- 19) K. Murao, K. Suzuki: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 238 (1984)
- 20) G. Ahlgren, B. Kische: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946 (1984)
- 21) O. Niwa, T. Tamamura: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 817 (1984)
- 22) A.I. Nazzal, G.B. Street: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 375 (1985)
- 23) B.S. Elman, D.J. Sandman, M.A. Newkirk: *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 100 (1985)
- 24) D.J. Ehrlich, J.Y. Tsao: *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 198 (1985)
- 25) M. Hikita, O. Niwa, A. Sugita, T. Tamamura: *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, L-79 (1985)
- 26) H.S. White, G.P. Kittlesen, M.S. Whighton: *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 5375 (1984)
- 27) T. Kuriyama, J. Kimura, Y. Kawana: Ext. Abstr. 16th. Conf. Solid State Devices Mater., 66 (1984)
- 28) R. West, L.D. David, P.I. Djulovich, K.L. Stearley, K.S.V. Srinivasan, Hyuk Yu: *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 7352 (1981)
- 29) T. Nogami, Y. Tasaka, K. Inoue, H. Mikawa: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 269 (1985)