化学合成による導電性薄膜

山 本 隆 一*

Electrically Conducting Thin Layer of Chemically Prepared Polymer

Takakazu YAMAMOTO*

Key Words: Chemically Prepared Polymer, Electrically Conducting Polymer, Thin Layer

導電性 π 共役薄膜は静電気防止機能、エレクトロクロミック機能、蓄電機能、トランジスター機能等のデバイス機能などを有する。これらの π 共役導電性薄膜は比較的最近合成され、その応用が熱心に研究されている物質であるが、本論文では同薄膜のもととなる π 共役導電性物質の化学的合成法、基本的物性、応用、薄膜化について概説する。

1. 導電性高分子の化学合成

主鎖に沿った π 共役系を有する高分子化合物は、酸化または還元（ドーピング）により、各々 p 型、 n 型導電体となる^{1)~10)}。このような導電性高分子の種類を図1に、またその導電性についての基礎データを表1に示す。

このような導電性高分子は化学重合法（化学合成）や電解重合によって得られる。本節では化学重合法について述べ、次節以降に得られた導電性高分子を用いる薄膜形成及びその薄膜の物性、機能について述べる。

化学合成の例：

アセチレンをZiegler-Natta触媒（テトラブトキシタンと有機アルミニウムとの組合せなど）を用いて重合させる方法であり、高濃度触媒をかく拌なしで用いると触媒液表面にフィルム状ポリ（アセチレン）が形成される²⁾。

フリーデル・クラフツ触媒存在下にベンゼンを塩化第2銅により塩化・脱塩酸反応させポリ（ p -フェニレン）を得る。

ジハロゲン化合物をマグネシウムと反応させてグリーニャール反応剤を形成させ、ここに錯体触媒を加えて脱ハロゲン化重縮合を行わせる。 $(\text{Ar})_n$ としては、

などが合成可能である。また、マグネシウムの代わりにZnを脱ハロゲン化剤として用いることができる。さらに、ゼロ価ニッケル錯体 NiL_m を脱ハロゲン化剤として用いることにより、ピリジン環が連続的に結合したポリ（2, 5-ピリジンジイル）を得ることができる。

ピロール、チオフェン等を酸化剤と反応させると、2位及び5位の水素が酸化されてカップリング重縮合物を与える。ピロールの方がチオフェンよりも酸化され易く容易に重合体を与えることが知られており、ピロールの酸化電位がチオフェンの酸化電位よりも低いことに対応している。アニリンを酸化するとアニリンブラックが生成することはよく知られているが、この酸化を適切条件下で行うことにより導電性高分子が得られる。

*東京工業大学資源化学研究所（〒227 神奈川県横浜市緑区長津田町4259）

Res. Lab. of Resources Utilization, Tokyo Inst. of Tech. (4259, Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227)

図1 π共役導電性高分子。1：ポリ（アセチレン），2：ポリ（2,5-ピロリレン）またはポリピロール，3：ポリ（2,5-チエニレン）またはポリチオフェン，4：ポリ（p-フェニレン），5：ポリ（フェニレンビニレン），6：ポリイソチアナフテン，7：ポリアニリン，8：ポリ（2,5-ピリジンジイル）

表1 π共役導電性高分子の基礎データ

高 分 子	導電形式 ^{a)}	導電率 ^{b)} (S cm ⁻¹)	バンドギャップ ^{c)} (eV)	イオン化エネルギー(eV) ^{c)}
ポリ（アセチレン）	<i>p n</i>	10 ⁵	1.5	4.7
ポリ（2,5-チエニレン） 及びその誘導体	<i>p n</i>	5×10 ²	1.6	5.0
ポリ（2,5-ピロリレン） 及びその誘導体	<i>p</i>	5×10 ²	3.6	3.9
ポリ（p-フェニレン）	<i>p, n</i>	10 ² ~10 ³	3.2	5.6
ポリ（p-フェニレンビニレン）	<i>p</i>	5×10 ³	2.5	5.1
ポリ（イソチアナフテン）	<i>p</i>	10 ²	1.0	
ポリ（アニリン）	<i>p</i>	10 ²	~4	~5
ポリ（ジアセチレン）	<i>p</i>	10 ⁻² ~10 ⁰	2.1	5.1
ポリ（ヘプタジイン）	<i>p</i>	10 ⁻¹	1.4	4.4
ポリ（2,5-ピリジンジイル）	<i>n</i>	10 ⁻¹	3.2	5.8
ポリ（1,1'-フェロセニレン）	<i>p</i>	5×10 ⁻²		4.2
一次元炭素		10 ² ~10 ³		

a) *p*型, *n*型は各々電子受容体, 電子供与体によるドーピングで導電化された物質
b) 報告されているものの最大値
c) 推定値を含む

図2 PETフィルム上の含FeCl₃ PVA上にピロールガスを流すと導電性フィルムが得られる。

また、塩化第2鉄を含むポリ（ビニルアルコール）PVAをポリ（エチレンテレフタレート）PET上に塗布し、ここにピロールの蒸気を通じると、式(5)によって導電性ポリピロール膜が生成する（図2）。この時、調整条件を適切に選択すると導電性の透明薄膜が得られる（図3）。

図3 図2で得られる薄膜のUV-Visibleスペクトル。
(a) 重合前, (b)30分後, (c)3時間後, (d)24時間後

イオン構造を持った左辺の前駆体を200~300℃に加熱することにより、ポリ（フェニレンビニレン）が得られる。

芳香族基のフェニレン基を2, 5-チエニレン基等で置き換えても同様の導電性 π 共役高分子が得られる。前駆体がイオン構造を持ち水溶性であるので水溶液より製膜後に π 共役高分子化される。

モノハロゲン化チオフェンを、フリーデルクラフツ触媒 AlCl_3 存在下に連続的に縮合させて π 共役導電性高分子を得る。適切なR基を選択することにより、溶媒に可溶で分子量数十万、フィルムに成型後5倍程度に延伸できる高分子が得られる¹²⁾。

ヘキサジエンのジカルボキシラト化合物のラジカル重合によって得られた高分子を加熱処理し脱カルボン酸化することによりポリ(p-フェニレン)が得られる。

出発原料であるトリシクロ環化合物をメタセシス触媒(タングステン化合物と有機金属化合物の混合触媒で2重結合の不均一化反応を引き起こす)により重合させた後に加熱することによりポリ(アセチレン)が得られる。

2. π 共役導電性高分子のドーピングによる導電化

図1に示すような1. 1で述べた π 共役性高分子はそれ自体ではほとんど導電性を示さない(通常導電率(σ) $\leq 10^{-8}$ S cm $^{-1}$ (ジーメンズ・毎センチメートル)。しかし、この π 共役高分子に酸化剤(Ox)、還元剤(Red)を加えると、たとえば次式によりキャリアが高分子化合物中に生成して導電化される(σ 値については、表1を参照)。

式(10)、(11)の反応によって生成した $+$ 、 $-$ のキャリア一種は分子全体に非局在化することができ、容易に電気(電荷)を運ぶ。このような事情は、純Siがそれほど導電性を示さない($\sigma \approx 10^{-8}$ S cm $^{-1}$)のに対して、Siに

図4 p-(CH) $_x$ /n-Si太陽電池の電流-電圧曲線図。

AlやAsを加えた(ドーピングした)ものが大きな導電性を示す事情と似ている。

式(10)、(11)等の反応により生成した p 型導電体、 n 型導電体のキャリアは π 共役高分子全体に非局在化している、ので、これらを

のように表わす。 x は繰り返し単位当たりの正電荷、負電荷であり、ドーピングレベルと呼ばれる。 x の値は一般に一つの2重結合当たり最大0.10~0.15に納まる。上記のドーピングは電気化学的酸化・還元によっても行うことができ、これを電気化学的ドーピングという。

一般に、イオン化エネルギー(表1)の小さな π 共役高分子ほど電子を失って p 型導電体となり、また電子親和力の大きな π 共役高分子ほど電子を受取って n 型導電体となり易い。上記のように、酸化、還元によって得られた導電体が本当に p 、 n 型導電体であることは、Hall効果の測定、熱起力の測定、トランジスター特性の解析等から明らかにされている。一般にキャリアの移動度はバンドギャップに逆比例することが知られているが、このようなことはまだ十分に解析されていない。また、実際に電荷を運ぶキャリア種が式(10)、(11)で生成するような化学の言葉でいうカチオンラジカル、アニオンラジ

カルではなく、ソリトンやパイポーラロンのような π 共役高分子の結合組替によって生成するキャリア種であるとする理論が提出されている(文献2)~10)参照)。

3. 導電性高分子の薄膜とその物性

上記 π 共役導電性高分子を薄膜化する方法及び得られた薄膜の物性値について概説する。

3.1 薄膜化の例

1) n 型シリコン板上に $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (テトラブトキシチタン)と AlEt_3 (トリエチルアルミニウム)から成る濃厚触媒液を塗布した後、ここにアセチレンガスを導入すると、 n 型シリコン上にポリアセチレン薄膜が形成される¹³⁾。このポリアセチレン薄膜を AsF_5 によるドーピングによって p 型導電体とすると、電気的接合が形成され太陽電池となる。この太陽電池は図4に示す発電特性を示し、エネルギー変換効率は約4.5%であった。また、同様にして、金板上に p 型ポリ(アセチレン)を形成させ、これにインジウムを接合させると、ショットキー接合が得られ、その I - V 曲線はこの接合の形成を示している。また、GaAs板上に作られたポリ(アセチレン)薄膜(p 型)についての電気的接合も研究されている¹⁴⁾。導電性 π 共役高分子の太陽電池への応用については、最近GaAs上に電気化学的に形成されたポリ(2,5-チエニレン)3フィルムを用いる、GaAs/ポリ(2,5-チエニレン)/Au接合が15%のエネルギー変換効率を示すことが知られている。さらに、トランジスター機能については、 p 型導電性ポリ(2,5-チエニレン)をソース、ドレイン間に置く電界効果型トランジスターが得られることが報告されている¹⁵⁾。

図5 ポリ(2,5-ピロリジン)薄膜のサイクリックボルタモグラム。左側が還元側、右側が酸化側。右側2V付近の電流は溶媒の分解による。ポリ(p-フェニレン)4(PP), ポリ(2,5-ピロリレン)2(PPr)の p 型へのドーピングについての酸化・還元位置を併せて示してある。

2) 図1のポリ(2,5-チエニレン)3のアルキル置換体やポリ(2,5-ピロリジン)8は溶媒に溶ける。これらの π 共役導電性高分子の溶液を基盤上に塗布した後、溶媒を蒸発除去することにより π 共役導電性高分子の薄膜を得ることができる。たとえば8を白金板上に塗布して得られる黄色膜は、ある程度の機械的強度を持ちこれを電極として用いて、サイクリックボルタモグラムを測定することができる(図5)¹⁶⁾。

さらに、ポリ(2,5-チエニレン)3のアルキル置換体は加熱により熔融するので、熔融法により薄膜形成可能なことが示されている。また、前述のように、ポリ(フェニレンビニレン)(図1の5)及び類似化合物について、前駆体は水溶性であるので薄膜とした後に、これを加熱処理して π 共役導電性高分子に変換することが可能である。ポリ(2,5-チエニレン)3の環にスルホン化アルキル基またはその塩を置換基として導入したものは水溶性であり、これを塗布することにより導電性薄膜が得られる。

3) ポリ(p-フェニレン)4のうち、式(3)の方法で合成したものを、真空蒸着法により、金属板上に薄膜形成させ

図6 金属基板上に真空蒸着したPPP薄膜の配向。

図7 Cu/PPS/Al接合の電流-電圧曲線。
○は暗電流を、●は光照射下の電流を示す。

伝導性 (S/cm)

図8 ポリ(ピロール)2の導電率の経時変化。

ることができる。この薄膜中にあって、ポリ(p-フェニレン)は配向した構造をとっている(図6)。同様に、エンジニアリングプラスチックであるポリ(p-フェニレンスルフィド)PPSを真空蒸着法によって金属基盤上に薄膜として形成させることができる。この場合に形成させるCu/PPS/Al接合は図7に示す光起電力効果を示す¹⁷⁾。

3. 2 π 共役導電性高分子薄膜の安定性と機能

π 共役導電性高分子薄膜に求められる物性としては、①可溶または溶融性であり成型が容易である、②フィルムに高分子材料特有の強度がある、③化学構造、導電率が長期にわたって安定である、等である。現在得られている導電性高分子については、このすべてを十分に満足するものは少ない。ここでは、③の導電率の長期安定性について述べる。

ポリ(アセチレン)1は金属銅に匹敵する高い導電率を有するようになるが、その高い化学的反応性のために不安定である性質を示す。一方、芳香族より成る π 共役導電性高分子(1—4等)は高い化学的安定性を有する。しかし、これらの π 共役導電性高分子においても、ドーピングして得られる導電性物質の導電率は徐々に減少する。しかし、最近これらの導電性物質を調整する際に分子構造等を工夫することにより長期の安定な導電率を示す高分子材料が得られている。一例を図8に示す¹⁷⁾。

ポリチオフェンにおいては、その環構造に OCH_3 のような電子供与性置換基を導入すること、導電率の長期安定性が相当程度向上する¹⁸⁾。

前述の π 共役導電性高分子は下記の機能を持つことが期待され一部は実用化されている。

- 導電機能(電極、静電気防止剤等)
- ポリマーバッテリー
- エレクトロクロミック材料
- トランジスタ機能、ダイオード機能
- 透明電極

表2 π 共役導電性高分子のエレクトロクロミズム

高 分 子	中性	酸化	還元
ポリ(2,5-チエニレン)	赤	青	黒緑色
ポリイソチアナフテン	緑	無色	—
ポリアニリン	淡黄	青緑	—
ポリ(2,5-ヒリジンジイル)	淡黄	—	赤紫

f) 電磁波シールド機能

g) 太陽電池

h) センサー

i) 非線形光学機能

上記の機能の一部については既に述べた。ここでは、

c) のエレクトロクロミック機能について略述する。

1. 2で述べたように π 共役導電性高分子の酸化・還元を電気化学的に行うことができる。この際、高分子の色が変化することから、この現象をエレクトロクロミズムと呼ぶ。表2に、いくつかの π 共役導電性高分子についてのエレクトロクロミズムを示す。

このようなエレクトロクロミズム現象を用いて表示などを行うことが期待されている。

4. おわりに

以上述べてきたように、ここ十年ほどの間に急速に発展した π 共役導電性高分子の科学を基に、薄膜を形成させこれを機能化して用いる研究が熱心に継続されている。このような薄膜はすでに多様な機能を持つことが分かっており、酸化・還元機能はポリマーバッテリーに応用実用化されている¹⁹⁾。化学の特徴として物質の化学構造を多様に変化させることが可能であり、新しい優れた機能を有する π 共役導電性高分子の合成と機能化が今後ますます重要な研究課題となると思われる。

(1989-3-1 受理)

文 献

- 1) J. E. Katon, 土田英俊訳; 高分子有機半導体, (昭晃堂, 1972)
- 2) 白川英樹; 化学総説42, 伝導性低次元物質の化学, p. 120 (学会出版センター, 1983)
- 3) 山本隆一; 高分子, 34, 848 (1985)
- 4) 吉野勝美; 繊維と工業, 41, 59 (1985)
- 5) 田中一義, 山辺時雄; 高分子, 36, 444 (1987)
- 6) 雀部博之監修; 導電性高分子材料 (CMC, 1983)
- 7) 中西八郎; 高分子錯体アニュアルレビュー, 1986, 16 (1986)
- 8) 吉村 進; “導電性ポリマー” 高分子素材One Point-5, 高分子学会編(共立出版, 1987)
- 9) 吉村 進, 安島廣行; 高分子, 37, 886 (1988)
- 10) T. A. Shothaim; “Handbook of Conducting Polymers, Vol. I and II” (Marcel Dekker, New York, 1986)
- 11) W. J. Feast; RAPRA Rev. Rep., 1, 1 (1987)

- 11) 小塩武明, 宮田清蔵 ; 日化誌, **1986**, 348 (1986)
 - 12) 堀田 収, 曾我真守, 園田信雄 ; 第37回高分子討論会予稿集, *Polym. Prepr.*, **37**, 3351 (1988)
 - 13) 小長井誠, 高橋 清, 西畑一宏, 白川英樹, 池田朔次 ; 電気学会論文誌A, **101**, 103 (1981)
 - 14) M. Ogaki, D. L. Peebles, B. R. Weinberger, C. K. Chiang, S. C. Gau, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ; *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 83 (1979)
 - 15) H. Koeguka et al. ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 2511 (1983)
 - 16) T. Yamamoto, T. Ito, K. Sanechika, M. Hishinuma ; *Synth. Metals*, **25**, 103 (1988)
 - 17) 三十尾久仁夫, 田坂 茂, 宮田清蔵, 雀部博之 ; 日化誌, **1983**, 763 (1983)
 - 18) 柏崎昭夫, 山本隆一 ; 高分子討論会(1989), 発表予定
 - 19) T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, and S. Ogano ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987)ほか
- ~~~~~