高分子半導体の合成

旗 野 昌 弘*

Syntheses of Highpolymeric Semiconductors.

Masahiro HATANO

I. はじめに

多くの高分子物質の体積固有抵抗は $10^{13} \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内にあって、電気絶縁材料として用いられるものが多い。そこで、高分子物質の電気抵抗値がどのような要因によって低下するかということをしらべる研究が多年行なわれてきた。しかし、近年になって電気抵抗のごく小さい高分子物質を合成するところみがなされはじめた。銀粉などを合成樹脂中に分散した導電性塗料はプリント配線や小さなエレクトロニクス用部品の製作に用いられ、ある種のカーボン・ブラックを配合した導電性ゴムや樹脂はそれぞれ、導電性が大きいという特性をいかした面に応用されている。

一方、強誘電体であるシアノエチル化セルロース中に無機ケイ光体などを分散したものは Electro-luminescence 用材料として最近注目されている。これらの材料、特にシアノエチル化セルロースはいろいろの観点から研究すべき材料であろう。

ところが、最近二三年来、本質的構造に起因する導電性高分子物質が見出され、しかもそれらの特性がいわゆる半導体的であるので、応用的立場からも注目されている。そこで、ここに高分子半導体の合成、性質およびそれらをめぐる興味あるいろいろの問題点を記したいと思う。

1. 電気伝導 電気伝導は電子伝導とイオン伝導に大別することができる。後者はさておき、前者について少しふれてみよう。

結晶内の電子の動きやすさは、その電子のバンド構造によってより大きく支配される。電子はまず低いエネルギー準位を占有し、順次高いエネルギー準位を埋めていく。

電子が占有しうるエネルギー準位のうち、電子が充満している部分と空の部分とがある。前者を充満帯または

原子価結合帯 (Valence Band)、後者を空帯または伝導帯 (Conduction Band) と呼ぶ。両者の間 (禁制帯) のエネルギー幅 (ΔE_G) が半導体や絶縁体では重要な意義をもつ。 ΔE_G が十分に大きければ、電子は普通の大きさの電場では動くことができず、電気伝導を示さない。これが絶縁体である。しかし、 ΔE_G が比較的小さい物質では温度が上昇すると電子は下の Valence Band から上の空いた Conduction Band へ移って、電子は自由に結晶内を動き回ることができるようになる。

このような物質を本質的な (intrinsic) 半導体と呼ぶ。また、不純物の混入によって禁制帯内に不純物準位が、ある場合は Conduction Band から分れて生じ、またある場合には Valence Band から分れて生ずる。これらの不純物準位から Conduction Band へ上れば電子が結晶内を動くことができ、Valence Band から空の不純物準位へ電子が上れば Valence Band の正孔 (空孔) が結晶内を動くことができる。前者を *n*-type、後者を *p*-type の外因的な (extrinsic) 半導体という。このような不純物による電気伝導ではバンド・準位間のエネルギー差が一般に小さいのが特長である。不純物の濃度が増すと通常の金属伝導に近くなる。

2. 有機半導体 金属 ($10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) のようには電気が流れず、絶縁体 ($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) ほどには電気抵抗が大きい中間的の電気伝導性をもつ一群の物質を半導体 (Semiconductor) とよぶ。半導体においては、バンド構造の ΔE_G がごく小さいか、不純物準位を形成しやすいような電子状態を有するものと理解できる。

有機化合物において、炭素・炭素二重結合が長く共役すると、その共役系の長さの増加とともにそれら π 電子の電子状態を示す帯構造の ΔE_G は漸次減少していく。

Eley ら¹⁾ はこの共役 π 電子数と ΔE_G との関係を用いて計算し、図 1 を得た。共役 π 電子数が増加すると ΔE_G は双曲線的に減少し、あ

* 東京工業大学資源化学研究所 (東京都目黒区大岡山 1)

計算値 A: 閉共役系, B: 開共役系, O: 実験値

図1 共役π電子数と ΔE_G (Eley)¹⁾

る一定値へ収束する。したがって、有機半導体を合成する立場からすればできるだけ長い共役二重結合を含む化合物を合成することが望まれる。共役π電子数が40をこえと $\Delta E_G = 0.5 \text{ eV}$ 程度となる。一分子内の電子の動きやすさは共役二重結合数の増加とともに漸増するから、共役系が無限に連続した黒鉛の ab 面の電気抵抗は $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ でむしろ金属の電気伝導度に近い。一方、この六員環網状平面(ab 面)に垂直な方向(c 軸方向)も $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のごく低い電気抵抗値を示す。したがって、π電子雲のかさなりあいが電気伝導に重要な意義をもつことが理解できよう。

次に、第二の型の有機半導体を説明する。ジフェニル・ピクリル・ヒドラシルのような安定な遊離基では、孤立電子は分子間のPotential barrierを容易にこえて、次の分子の準位へと動くことができる。すなわち、この孤立電子は分子から離れやすい状態にあるので、隣接分子相互の間に電子軌道の重なりがあれば、電場内で分子間に電子の移動がおきる。これを図2に示すようなバンド構造で説明できる。

有機半導体の第三の型式として電荷移動型分子化合物(Charge transfer molecular complex)をあげることができる。一般に、ハロゲン、キノンおよびCNやNO₂

- (a) $n/2$ 番目の最上の充満準位と $(n/2+1)$ 番目の最低の空準位とが ΔE_G だけへだたったバンド構造
(b) $(n/2+1)$ 番目の空準位が隣接分子間で相互作用のあるバンド構造
(c) 固体の遊離基中の電子は隣接分子の相当準位に移行するバンド構造

図2 電子のバンド構造

基をもつベンゼン誘導体などは電子をうけとる性質をもち、いわゆる電子受容体 (Electron acceptor) として働く。一方、アルカリ金属や NH₂ 基をもつアルキルまたはアリール化合物は電子を他に与える性質をもっている。これらは電子供与体 (Electron donor) として挙動する。芳香族炭化水素は強い Electron donor である

- (a) r だけへだたった分子 D, A
(b) D から A へ電子が移行して生じた D^+A^- の組み合わせ

図3 Charge transfer complex の自由電子模型

表1 共役型半導性有機物質

物質	文献	σ_0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE_G	ΔE_{ph}	備考	物質	文献	σ_0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE_G	ΔE_{ph}	備考
アントラセン	2	3×10^{-3}	0.83	—	粉末	ピオラントロン	5	10^{-3}	0.39	—	粉末
"	3	10^{-3}	0.97	—	フィルム	イソピオラントロン	5	10^{-3}	0.38	—	"
"	4	—	—	3.0	"	m-ナフトジアントロン	5	10^{-7}	—	—	"
ベンタセン	3	10^{-2}	0.75	—	"	シアナントロン	7	10^{-5}	0.10	—	"
ピレン	3	3×10^{-3}	1.01	3.2	"	インダントロン黒	7	3×10^{-4}	0.28	—	"
クリセン	3	10^{-2}	1.10	3.2	"	インダントロン	7	10^{-10}	0.32	—	"
オバレン	5	3×10^{-6}	0.57	—	粉末	無金属フタロアシニン	8	10^{-5}	1.2	—	"
"	6	—	—	1.20	フィルム	"	2	10^{-4}	1.2	—	"
コロネン	2	5	1.15	—	粉末	"	9	—	—	1.56	フィルム
ピオラントレン	5	10^{-7}	0.43	—	"	"	10	—	0.75	—	"
"	6	—	—	0.88	フィルム	"	1	—	—	—	粉末
m-ナフトジアントレン	5	10^{-8}	0.60	—	粉末	銅フタロシアニン	8	10^{-4}	1.3	—	"

とともに弱い Electron acceptor でもある。donor と acceptor の選択が適当であると、donor から acceptor へ電子移動がおり 電荷移動型分子付加化合物ができ

表2 遊離基型半導性有機物質

α,α -ジフェニルピ クリヒドラジル	文献 1	$\Delta E_G = 0.74 \text{ eV}$, $\rho_{15^\circ\text{C}} = 1.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$
"	" 11	$\Delta E_G = 0.16 \sim 0.26 \text{ eV}$

表3 Charge transfer 型半導性有機物質

ビオラントレン・ 臭素	文献12	$\sigma_0 = 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\Delta E_G = 0.10 \text{ eV}$
テトラメチル-p- フェニレンジアミ ン・クロルアニル	" 13	$\rho_{22^\circ\text{C}} = 2.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E_G = 0.53 \text{ eV}$
テトラシアノキノ ンジメタン・キノ リン*	" 14	$\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$

* $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+(\text{TCNQ}^-)(\text{TCNQ})$

表4 有機半導体の分類

- (1) 共役 π 電子系
 1. 長鎖共役系
 2. 縮合多環芳香族化合物
 3. 炭化有機物
 4. その他
- (2) 安定な遊離基
 1. 立体構造や共鳴によって安定化した DPPH のような遊離基
 2. 放射線照射によって生じた高分子物質中の遊離基
 3. 熱処理によって生じた高分子物質中の遊離基
 4. その他
- (3) Charge Transfer を伴う分子間付加化合物
 1. 多環芳香族化合物・ハロゲン型
 2. アルカリ金属・多環芳香族化合物型
 3. ジアミン・キノ型
 4. 芳香族化合物・テトラシアノ化合物型
 5. 芳香族化合物・トリニトロベンゼン型
 6. 長鎖共役系・電子受容体型
 7. その他
- (4) イオン性有機化合物
 1. メゾイオン型
 2. 金属キレート型
 3. タンパク質、酵素などの分子間水素結合を含むもの
 4. 芳香族化合物・ハロゲン化金属型
 5. ある種の酸性、塩基性染料
 6. その他

る。この場合、一般にイオンラジカルが生じ、一重項と三重項の電子状態とが共存する。したがって、これらの Complex では電子スピン共鳴吸収が観測されることが多い。このような Complex では図3に示すようないろいろのバンドモデルが、一重項と三重項との安定性に応じて考えられるが、電子の分子間相互の遷移が上に示した遊離基よりさらに容易であるため、電場を印加したときの電気伝導性は最も大きい。

表1, 表2および表3にそれぞれ、共役型, ラジカル型および Charge transfer complex 型の有機半導体のうち、最も代表的な数例を示す。また、これらの基本的考えから有機半導体を表4のように分類することができるであろう。

3. 有機半導体の特性

有機半導体は一般に次のような特性をもつ。

(a) 電気抵抗の温度変化が〔1〕式で示される。

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT) = \rho_0 \exp(\Delta E_G/2kT) \dots \dots [1]$$

ここで、 ρ は電気抵抗値、 E はみかけの活性化エネルギー、 ΔE_G はバンド構造の ΔE_G に相当する。

(b) 〔1〕式の ΔE_G が 4 eV 以下である。

(c) 常温における電気抵抗値がいわゆる半導体領域 ($10^{-3} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) にある。

(d) この電気伝導が不純物によらない。

(e) 光電導性を示す。

(f) 光起電力効果を示す。

(g) ホール効果を示す。

(h) ΔE_G に相応する吸収スペクトルを有する。

このような条件がみたされるような物質にはいわゆるバンド構造の考えが適用できるであろうが、(a) から (d) の性質のような外見的特性のみで有機半導体を規定することもある。これらは有機半導体と呼ぶより、半導性有機化合物と呼ぶ方が妥当であろう。次に、上に示した諸特性を少し詳しくのべてみよう。

i. 電気伝導性 単結晶をつくることができれば、分子の配列方向、結晶軸方向、結晶面と電気伝導度との関係が解析できる。すなわち、結晶の異方性を観測することができる(表5参照)。しかし、単結晶がえられる化合物は表4に示すように分子量が比較的小さい化合物に限られてしまう。そこで、多くのデータは粉末やフィルムについてのデータである。とくに高分子物質を試料とするときはほとんど粉末またはフィルムであるから、次の諸点に留意せねばならない。フィルムと電極との接触は問題であって、接触電位差が求められる場合は四点法でフィルム・電極間の電位差を求めねばならない。もし、四点法で電位差が求められれば、接触点での

表 5 芳香族化合物の電気伝導度の異方性

	ペリレン	コロネン	ピオラントレン
粉末状態 $\rho_{15^\circ} (\Omega \cdot \text{cm})$	4×10^{18}	1.7×10^{17}	2.1×10^{14}
ΔE_G (eV)	2.0	1.7	0.85
薄膜(分子面) $\rho_{15^\circ} (\Omega \cdot \text{cm})$	$\sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$	$\sim 10^9$
ΔE_G (eV)	2.2	1.65	0.9
薄膜(分子面に垂直) $\rho_{15^\circ} (\Omega \cdot \text{cm})$	$10^{18} \sim 10^{19}$	$10^{17} \sim 10^{18}$	$\sim 10^{14}$
ΔE_G (eV)	2.0	1.6	0.9

Rectification も解析できよう。接触の問題とも関連して粉末試料では必ず加圧下で電気伝導度が測定されねばならない。圧力は $80 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ が望ましい。井口氏らは Brunner Hammerschmid 型のグラファイト用電気伝導度測定用セル¹⁵⁾を変形し、有機半導体の電導度測定に適したセルを発表している⁵⁾。著者らはさらにガードリングを付し、より精密に測定できるセルを考案し、使用している⁴⁷⁾。

有機半導体の導電機構には、前述のバンド・モデル機構のほか Hopping conduction 機構もある^{16,17)}。ここでは詳細は省略するが、有機半導体の電子の本質は Hopping 機構で導電する性格を有するとともに、その電子はバンド・モデル機構ではまるようなエネルギー帯に量子化されていて、これが原因となってバンド・モデル機構での導電性を行なう性格をかねそなえているものと理解できよう。

ii. ホール効果 有機半導体にかぎらず、半導体の電導が電子で行なわれるか、空孔で行なわれるかはきわめて重要な問題である。半導体を磁場内におき、電流を流すときに生ずる起電力の方向によって、この電導の担体が電子、空孔のいずれであるかがわかる。このように起電力の生ずる現象をホール効果という。図 4 において誘

図 4 ホール効果

起される起電力 E_y は、磁場の強さ H と電流密度 j に比例する。ここで、 E_y, H, j はたがい他に対して直角

$$E_y = RHj \quad \cdots \cdots [2]$$

のベクトルをもつ。ホール係数 R は

$$R = -1/enc \quad \cdots \cdots [3]$$

ゆえ、 R を測定すれば担体 (Carrier) の濃度 n が求め

られ、また、伝導度 σ は担体の移動度 μ と

$$\sigma = en\mu$$

の関係があるから、 R の測定により重要な定数、 n, μ が求められる。

ホール効果が測定されている有機半導体はきわめて少ない。有機半導体では担体の移動度がきわめて小さいのでホール効果の測定が困難であるためである。最近、モンサント化学会社の A. Epstein, S. Wildi¹⁸⁾ が合成したポリ・銅・フタロシアニンは最もよくホール効果が測定された例といえよう。詳細は III・1 でのべる。

iii. 光物性 有機半導体については光伝導性、外部光電効果、光起電力効果、吸収スペクトルなどの光物性と総称できるいろいろの物理的性質が観測されている。光伝導性は波長特性が重要であるから、試料皮膜にあてる光は単色光が用いられ、単色光をつくるには著者らは市販の部品を用いている。光伝導性の波長特性は固体試料の吸収スペクトルとよく似ている。また、抵抗の温度依存性から求められた ΔE_G と吸収スペクトルから求めたバンド・モデルの ΔE_G とはしばしばよく一致する。

そこで、光電導性、吸収スペクトル、外見的電導度の温度依存性 ΔE_G の三者は相互に比較対照され、これらがおたがいにある程度一致することが多いので、有機半導体の電子状態にバンド・モデルが適用される根拠を与えている。アントラセンについて測定された結果を図 5 に示す。なお、ポリアクリロニトリル熱分解物について測定された光物性については II・3 で述べる。

図 5 アントラセンの吸収係数と光電流との比較
(Bree, Carwell, Lyons)¹⁹⁾

4. 高分子半導体の特質 アントラセンの単結晶の (ab) 面 (すなわち、劈開面) 内の半導性は isotropic (等方性) であって、 $\sigma_0 = 2.1 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_G = 0.83 \text{ eV}$ である。(ab) 面に垂直な方向、すなわち (110) 面に垂直な面の電気伝導性はきわめて小さく、表 5 に示したペリレン、コロネン、ピオラントレンの電気伝導度の異方性をみても $10^4 \sim 10^6$ 倍程度のちがいがあ。これは平面構造の芳香族化合物の分子面内では分子面相互の間隔が $3.5 \text{ \AA}$ (黒鉛の c 軸方向の面間距離に相当する) 程度で、 π 電子雲の重なりが容易であるのに対し、その分子面と直角の方向ではいちじるしく間隔が大きく、 π

電子の重なり合いが困難なためである。したがって、分子の大きさが大きく、十分に分子が接近していれば、大きい電気伝導性を期待することができる。分子間の間隙の充テンが高分子半導体の第一の特質といえよう。ポリアセチレンは最もよい例である。

また、高分子量で、共役系の長さが大きければ、当然 $4E_G$ も低下し、電気伝導度も上昇するにちがいない。

第二の特質は異方性を任意に、また容易に与えられることである。ある種の高分子半導体のようにフィルムや繊維に成型できれば、一般の高分子物質と同様に延伸、結晶化処理を行ない、一方向に分子鎖を並べることができるであろう。このようにして、高分子半導体に Lateral Order を与えると、一方向（延伸方向）の電気伝導性をいちじるしく大きくできるであろう。

また、結晶化処理を行なって結晶化度をかえることができる。当然その体積固有抵抗値は変化するであろう。高分子物質の特質である結晶化度の可変性を応用すれば、その半導特性をある程度任意にかえることができる。

もちろん、この結晶性を含めて、分子構造、分子長はそれらの合成法によって、適宜かえることもできるであろう。その好例は著者らの行なったポリアセチレンのデータであろう。

このように合成高分子半導体には数多くの特性、特質があり、また将来の発展に大きな期待をよせることができるのである。

次に、合成高分子半導体の実例を記す。

II. 共役 π 電子系の合成

共役 π 電子系を有する化合物は脂肪族と芳香族との二種にわけられよう。最も古くから知られているのは、染料の合成原料となる芳香族化合物であろう。しかし、この染料合成の方法では、特殊な場合をのぞき一般に高分子量の物質を合成することは至難である。最近、研究されつつあるポリマーカーボン、ポリアセチレン、ポリ-*p*-フェニレンなどは全く独特の方法で共役系をつくりあげた点で注目すべき効果をあげつつある。

1. 多環芳香族化合物 多数の共役二重結合系をもつ代表的 π 電子系である縮合多環芳香族化合物の半導性については赤松¹²⁾, Eley¹⁾, Northrop³⁾ らの研究が著名である。これらの多くのものは石炭タールから精製分離され、また次のように長い径路を通して合成されるものもあるが、シアナンスレン O 以上の高級の多環芳香族化合物の合成は段階的には不可能であろう。また、ペンタセンのようにベンゼン環を連続的に並べたような構造

のポリアセンでは、ペリ位の H は容易に酸化されやすく、ベンゼン環の数が多すと急速に不安定となる。このような化合物は合成しにくく、化学的に不安定であるか

ら、この型の高分子物質をえることは期待できない。

しかし、ベンゼン核をパラ位で接続した構造のポリ-*p*-フェニレンは比較的合成しやすく、しかも安定である。そこで次に示すポリ-*p*-フェニレンが注目される。

2. ポリ-*p*-フェニレンの合成

p-ターフェニルは $4E_G = 0.60 \text{ eV}$ の半導性を示し²⁰⁾,

フェニル基を線状に多数つなげたものも縮合多環化合物と同様の半導性を期待できよう。

Ullmann の反応では *p*-sexi phenyl まで合成されたが²¹⁾, これ以上高級のものは段階的反應では合成されていない。そこで、次の二つの研究例は重要である。

〔8〕式の方法²²⁾の生成物は、ベンゼン、ピリジン、クロロホルムなどに可溶であるが、550°C 以下で融解せぬ茶カッ色固体であり、〔9〕式の生成物²³⁾は 530°C 以下で融解せず、高い結晶化度を有し、 $(C_6H_4)_n$ の組成で濃硫酸にわずかに溶ける。〔8〕の方法の生成物は一部キノイド型であることがスペクトルの確認されている。これらのポリ-*p*-フェニレンの溶液粘度は低濃度側で高分子電解質にみられるような異常な現象を示し、これはこ

の高分子が剛直な直鎖状高分子であることを示すものである。

ポリ-*p*-フェニレンに類似した芳香族重合体が次の反応によって合成されると Berlin は報告している^{24, 25)}。

すなわち、

4,4'-ビスジアゾフェニル化合物およびその誘導体に Cu^+ を作用させると熱安定性が大きいだいだい色ないしカッ色の粉末がえられる。この粉末は濃硫酸にかけ、たいいていの有機溶媒に溶解しない。 $\text{R}=\text{COOH}$ のベンジジン誘導体からえられた重合体はジメチルホルムアミドに溶解する。

分析結果によるとアゾ基 1 箇につき 4~10 箇のベンゼン核、ベンゼン核 10~20 箇につき 2 原子の塩素がこの重合体に含まれている。このアゾ基の含有量は芳香核にカルボキシル基を導入すると急激に減少する。平均分子量をポリフェニレンカルボン酸 ($\text{R}=\text{COOH}$) につき測定し、約 3,000 という値をえた。この重合体の DMF 溶液に多価の金属を加えると、重合体は不溶性になり沈殿

する。これらのポリ-*p*-フェニレンは融点がなく、300°C でも安定で、ポリフェニレンカルボン酸からの脱炭酸は 400°C で始まり、漸次溶解性を失う。このポリフェニレンカルボン酸では、前述の Edward のえた重合体²²⁾ よりもさらに著しい溶液粘度の異常性が観測される (図 6 参照)。

また、この種の重合体は高い帯磁率 ($\chi = 0.5 \times 10^{-6}$) をもち、 $10^{17} \sim 10^{18}$ spins/g の遊離基を有する。この遊離基数は試料の初期の加熱によって増加する。最近、Berlin は *p*-ジブロムベンゼンより合成したポリフェニレンに電子スピン共鳴吸収を観測したが、ベンゼンで抽出した低分子量の部分には吸収が認められなかった。このことは高分子量の部分にのみビラジカルが存在することを示すものであろう。著者はこの種の重合体について、分子量の大きさと半導性、スピン濃度との関連をしらべている。

巨大分子における遊離基の存在は次のようなキノイジン型のビラジカルの生成によって説明され、200~300°C に試料を加熱すると低分子量の部分相互のラジカロイド反応によって、高分子量のビラジカルの分率が増加する。このポリフェニルアゾ化合物はポリフェニルアセチレンと全く同様に *p*-ジエチルベンゼンによって不溶不融となる。この橋かけ重合体は 500°C まで安定である。なお、このポリフェニルアゾ化合物の $4E_G = 0.80 \text{ eV}$, $\sigma_0 = 1 \sim 40 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。

ビスジアゾフェニルと同様にビスニトロソ酢酸・ベンジジンからも重合体がえられるが、遊離基濃度は少ない。

以上のポリ-*p*-フェニレンのようには構造の明確なものではないが、ベンゼンを Friedel-Crafts 触媒で重合したポリベンゼンも興味あるものである²⁶⁾。また、最近 Marvel らの発表した反応により合成されるポリベンズイミダゾールも注目してよい重合体であろう²²⁾。

○: ベンゼンに不溶のフラクション
●: 未分別のポリマー
x: ベンゼンに可溶のフラクション

図 6 ポリフェニレンアゾ化合物のポリマーの η_{sp}/C と C との関係 (Berlin²⁵⁾)

また、反応〔17〕を試みようとして、反応〔18〕と反

〔19〕応が進行したという Lenz の報告も重要であろう⁵³⁾。

3. 高分子熱分解物の合成 ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデン, ポリアクリロニトリルは加熱分解によって共役二重結合を生じ, 着色する。もちろん, 複雑な構造を有する物質を生じ, 純粋な物質を合成するという目的にはかなわぬが, 興味ある性質の物質もみいだされ, その合成法も比較的容易なので注目されている高分子半導体の一つである。このような有機高分子化合物の熱分解によってえられる物質をポリマーカーボンと呼ぶことがあるが, 炭素含量のいちじるしく大きいもののみについてあてはめるべき名前であろう。

図 7 熱分解ポリ塩化ビニリデンの電気抵抗の温度依存性 (Winslow)^{28, 29)}

Winslow^{28, 29)} はポリ塩化ビニリデンおよび前酸化ポリジビニルベンゼンの熱分解生成物の電気抵抗, 常磁性共鳴吸収その他の電気的磁氣的測定を行なっている。図 7 には 350°C, 394°C, 450°C で熱分解したポリ塩化ビニリデンの抵抗値の温度依存性を示す。このように分解温度を高くすると漸次, 電気伝導度は

大きくなり, 700~800°C をこえると熱分解物はグラファイト化してしまい, 金属の電気伝導性に近くなる。このような高温熱分解についてはカーボンブラックと関連して, 著者が別の総説に詳細にのべたから参照していただきたい²⁷⁾。

Winslow²⁸⁾ は熱分解温度が 700°C 以下であると *p* 型の半導体を与え, 750°C での熱分解物では Hall 効果が微弱であると報告している。したがって, 高分子半導体をえるための熱分解温度は 700°C 以下がよいようである。このような高分子物質の熱分解によって, 高分子半導体をうるころろみが 1959 年頃よりソビエト連邦で数多く発表され, 世界の耳目はそれらの研究に集中された。

表 6 に示したようにポリアクリロニトリルを用いた例が数多く発表された^{30, 31)}。

ポリアクリロニトリルについては 200~300°C に加熱すると縮合ピリジン環が生成するということはよく知られている^{54~56)}。この熱分解の最初の段階でポリアクリロニトリルは溶解性を失い, 漸次加熱温度の上昇とともに黒赤色物質になっていく。ポリアクリロニトリルにおける共役二重結合の生成は酸やアルカリの作用, 金属イオンの作用によって加速され, このことは工業上ポリアク

表 6 熱分解物の性質 (Topchiev)^{30, 31)}

番号	物 質	分解温度 (°C)	備 考*	遊離基数 (spins/g)	電気伝導度 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹) 20°C	熱 起 電 力		電気担体の型
						ΔE _G (eV)	mV/°C	
1	PAN (Redox 重合したもの)	400	—	2.0×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁹	0.64	—	—
3	"	400	NH ₃ 中	2.6×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁷	0.64	+75	空孔
5	"	500	"	2.0×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁷	0.64	+108	"
7	"	500	CuCl ₂ 添加	1.5×10 ¹⁹	1×10 ⁻⁵	0.51	+72	"
4	無水フタル酸とヒドロキノン縮合物	250	—	5.9×10 ¹⁹	7×10 ⁻⁷	0.58	—	"
6	無水フタル酸, ヒドロキノン, グリセロールの縮合物	250	—	7.8×10 ¹⁹	2×10 ⁻⁷	0.55	—	—
2	ポリ塩化ビニル	250	—	2.2×10 ¹⁷	7×10 ⁻⁸	0.4	—	—
9	PAN 繊維	500	—	—	2×10 ⁻⁴	0.43	+110	空孔
8	"	500	—	—	3×10 ⁻³	0.32	+81	"

* 備考記載以外の試料は減圧下加熱

リロニトリルの着色という点でもきわめて重要なことであった。

ソビエト連邦の科学者は γ 線をポリアクリロニトリルに照射してえられた黒色物質について常磁性共鳴吸収の測定を行ない、 $10^{18} \sim 10^{19}$ spins/g の濃度で遊離基が存在することを明らかにした。また、放射線分解でなく、単に 500°C 以下に加熱しても同様の半導体をえている。著者の実験でも 10^8 レントゲンの Dose では着色が十分でなく、より線量を大きくすると試料自体の温度上昇もあって、必ずしも放射線処理はよくない。

最近、東洋レーヨンの大東氏は熱処理ポリアクリロニトリルにおける光電導、光吸収、電気伝導および電子スピン共鳴吸収について興味ある研究を発表した^{32, 33)}。

表 7 に電気抵抗値と光吸収端から求めた energy gap 値を示す。吸収端波長に対応するエネルギーは π 電子の最高充填準位から最低励起準位へのエネルギー、あるいは Band Model を考えるならば Band 間の Energy Gap $4E_G$ となる。長波長端が熱処理温度の上昇とともに red shift することは、共役系の長さが伸びていくことを示すものである。ポリアクリロニトリルの熱処理物中に形成された共役系の π 電子に Eley が行った自由電子模型を適用すれば、吸収帯から求まるエネルギーから共役系を構成する結合単位の数が求められる。その結果を表 7 の最後の列に示す。 $4E_G$ と光吸収から求めた $4E_{ph}$ とは傾向としては一致するが、必ずしも近い値とはいえない。これらは今後さらに伝導機構と関連して研究されねばならない。

高分子物質の熱分解によって半導体を合成する試みには次のような例もある。

電気試験所の鳩山氏はケイ素樹脂を熱分解し、その電気伝導性をしらべている^{57, 58)}。ポリジフェニルシロキ

サンを熱分解するとケイ素 1 原子当り 3~4 箇の C 原子が残存する生成物がえられる。この分解生成物は明らかに半導性を示す。しかし、ポリジメチルシロキサンの熱分解生成物には半導性を見出しえなかった。したがって、ベンゼン核の存在がここでも不可欠であることが示されている。この熱分解物は酸素圧を変えても、 200°C 以下に加熱しても、再現性のある電気的特性を示すという点が大きい特長といえよう。

Nesmeyanov らは式〔21〕の重合体を熱分解し、式

〔22〕の重合体を合成し、その帯磁率を測定している⁵⁹⁾。この重合体熱分解物は高い帯磁率($\chi = 0.14 \times 10^6$ at 20°C)を示し、 $3.4 \sim 4.1 \times 10^{18}$ spins/g の遊離基を有している。

また、Princeton 大学の Pohl らは金属イオンを含むイオン交換樹脂を熱分解し、その熱分解生成物の電気伝導性をしらべている。このポリビニルケトンのケトン基は酸性の処理によって、隣接するメチルと反応して脱水縮合するものと考えられ、側鎖間でも共役二重結合は形成される。

この種の高分子物質の分解反応は熱分解反応のみではなく、このほかいろいろの反応の生成物、たとえば塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体のアミンによる脱ハロゲン化生成物^{60, 61)}、ポリビニルアルコールの鉍酸による脱水反応生成物およびその I_2 付加物^{62, 63)}、種々の鎖状高分子の放射崩壊生成物⁶⁴⁾など高分子半導体への応用が

表 7 電気抵抗値と光吸収端から求めた energy gap 値 (大東)³³⁾

PAN 試料の加熱条件	25°C での比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	energy gap (eV)	吸収端波長 (m μ)	光学的活性化エネルギー数 (eV)	π 電子数	
					ポリエン型	ポリアセン型
250°C 0.5 hr in air	1.2×10^{16}	2.22	581	2.13	10	18
" 1.0 hr "	1.6×10^{16}	2.17	620	2.00	11	20
" 3.0 hr "	1.6×10^{16}	2.14	735	1.69	13	23
" 5.0 hr "	0.9×10^{16}	2.07	770	1.61	13	24
300°C 3.0 hr in vac	6×10^{17}	2.48	640	1.93	11	19
350°C " "	1×10^{15}	1.19	980	1.26	17	30
400°C " "	4×10^{11}	1.00	2,020	0.75	25	48
450°C " "	1.6×10^9	0.67	2,100	0.59	35	65
500°C " "	4.5×10^5	0.37	~2,500	~0.49	~40	~80
550°C " "	3.2×10^5	0.41	—	—	—	—
未 処 理	$\sim 10^{20}$	4.60	~180	(6.9)	—	—

期待されるものが多い。

このような高分子物質の分解によって合成される高分子半導体は最もよく物性が判っているものの一つであるけれども、試料の作製条件によって大きく性質がかわり、そのために品質を一定にする合成条件をきめがたいことが難点である。

4. 三重結合を含む化合物から的高分子半導体の合成

三重結合をひらいて共役二重結合連鎖を合成する方法は前述の諸方法にくらべて最も直接的な高分子半導体の合成法といえよう。

三重結合をもつ化合物を重合すれば、

のように共役二重結合を含む重合体を合成することができる。ところが、多くの場合この重合反応において環状生成物がえられ、直鎖状の高重合体がえられることは少なかった^{34,35)}。ところが、ここ数年 ぼつぼつと式 [23] や式 [24] のような直鎖ポリエンやポリアジン構造の重合体の合成が報告されるようになった。

最近、Natta らは種々の触媒を用いてアセチレンを重合し、共役ポリエンをえた³⁶⁾。TiCl₄・Al(C₂H₅)₃ 系の触媒を用いると主としてベンゼンが生成し、ポリエンは少量副生するのみであるが、Ti(OR)₄・Al(C₂H₅)₃ 系の触媒を用いるとほとんどベンゼンの生成はみられず高結晶性のポリエンのみがえられる。前者の触媒の親電子性が後者の触媒のそれよりもはるかに大きいことがベンゼンへの環化反応が主としておきる原因であろう³⁵⁾。TiCl₄ のかわりに VOCl₃, VCl₅ などのルイス酸を用いても同様にベンゼンは好収率で生成する³⁷⁾。逆に親電子性のはるかに小さい遷移金属のキレート化合物を TiCl₄ のかわりに用いるとベンゼンの生成はなく、高結晶性のポリエンのみを生成する³⁸⁾。高結晶性のポリエンを合成するためのアセチレン重合用触媒として、NiCl₂・NaBH₄³⁹⁾, (R₃P)₂NiX₂・NaBH₄⁴⁰⁾ などの触媒系が好適であるという報告もある。このようなアセチレンのポリエンへの高重合反応に関与する触媒の活性中心は遷移金属、特に還元された遷移金属と考えられる。触媒の一分成分である有機アルミニウム化合物はアセチレンの環化反応をも⁴¹⁾おこなわず、単に次のような付加反応を行なうのみである。この有機アルミニウム化合物に遷移金属化合物を加

えるとポリエンの生成がいちじるしく増加する。このとき、添加された遷移金属化合物の親電子性が大きければ、ベンゼンの生成量が大きく、親電子性が小さければベンゼンの生成はみられぬか、または少ない。一方、この種の触媒を用いるとアセチレンおよびその誘導体から常圧以下でも容易にベンゼンまたはベンゼン誘導体がえられるので、各種の応用例が報告されている^{42,43,44)}。

なお、前述の Al(C₂H₅)₃・遷移金属キレート化合物系触媒はフェニルアセチレンやエチルナフタリンの高重合反応にも好適な触媒である⁴⁵⁾。特に、エチルナフタリンに対しては特異的に高重合体を与える良触媒であって、その重合機構について検討中である⁴⁶⁾。

著者はアセチレンおよびその誘導体を上述のいろいろの触媒を用いて重合反応を試み、それらの物理的諸特性を調べ、それらの重合体はポリエン構造を有し、半導体としての物理的性質を有することを明らかにした⁴⁷⁾。アセチレン重合体のX線回折図、赤外線吸収スペクトル、電子スピン共鳴吸収、電気抵抗値をそれぞれ図7および図8、表8に示す。結晶性のアセチレン重合体はトラン

図7 ポリアセチレンのX線回折図 (神原・旗野)

図8 ポリアセチレンのIR (神原・旗野)

表8 ポリアセチレンの電気抵抗と電子スピン共鳴吸収 (神原・旗野)

No.	Line Width (Gauss)	遊離基濃度 (spins/g)	電気抵抗 (Ω・cm)	結 晶 性
1	8.9	4.3×10^{18}	—	非晶性
2	8.9	4.4×10^{18}	3.7×10^9	非晶性
3	8.9	11×10^{18}	1.6×10^8	低結晶性
4-1	9.9	3.5×10^{15}	—	非晶性
4-2	12.8	0.84×10^{18}	—	非晶性
4-3	18.6	0.30×10^{18}	1.4×10^{12}	非晶性
5	13.4	36×10^{18}	4.2×10^5	中程度の結晶性
6	9.7	47×10^{18}	1.4×10^4	高結晶性

エトの研究が発表された。〔筑野, 化学工場 6 39 (1962)〕

III. 高分子キレート化合物の合成

高分子キレート化合物の合成は耐熱性の向上や、半導性有機物質の合成を目的として行なわれてきた。生成する重合体が環状になるか、線状高分子になるか、三次元網目構造化するかは、金属の配位数、結合する配位子の官能基数、環形成のしやすさ、その他の立体因子などによってきまる。そこで、これらの高分子化の条件は重要である。

一般的なキレート型高分子化合物の合成法については、すでに二三の解説⁷¹⁻⁷⁴⁾があるので省略し、ここでは有機半導体と関連ある点のみにふれる。

半導性を期待するには、まずキレートの配位子 (Ligand) が共役二重結合系であり、配位される中心の金属は遷移金属またはある種の典型金属原子でなければならない。配位子と金属イオン間の電子の共鳴系については、まだ詳らかではないが、金属の種類も次にのべる立体効果も含めて大きく半導性に影響する。配位子に対しては、

- (1) 四座配位性であること。
- (2) 正方平面型であること。
- (3) 正方晶系の対称性をもつこと。

などの構造的要因が要求される。この構造的要因にあうような大きさの金属原子が配位されねばならない。このような条件を満たした最もよい例がフタロシアン重合体である。そのほか、多くの例がソビエト連邦で発表されているが詳細は不明であるが、次に入手可能なデータをあわせて記した。

1. ポリ銅フタロシアン 最近, Epstein ら⁷⁵⁾は反応 [32] にしたがって、ポリ銅フタロシアンを合成し、前述のホール効果および電気抵抗の温度依存性を測定した結果を報告している。高分子半導体でホール効果を求められた最初の例として興味深い。この重合体には

二種の状態があって、いずれも p 型の半導体で、一方は

$\Delta E_G = 0.26 \text{ eV}$, 担体密度 10^{16} cm^{-3} , もう一方は前者を熱処理したもので、 $\Delta E_G = 0.12 \text{ eV}$, 担体密度 10^{18} cm^{-3} である。ここで、前者を Polymer S I とし、後者を Polymer S II としよう。Polymer S I を加熱していくと、図 9 のように 250°C 付近に Transition Point が現われる。ホール係数の温度変化から活性化エネルギーを求めると約 2.5 eV であって、これは C-N 結合の破壊エネルギー (3 eV) とよく対応するから、 350°C 以上に Polymer S I を加熱することによって C-N 結合が切断され、新しい結合ができて Polymer S I は高分子化したものと考えられる。事実、Polymer S I を熱処理してえられた Polymer S II は、Polymer S I より相当に少ない N% をもつ (N% Polymer S I 27.06%, Polymer S II 24.30%)。Eley¹⁾ の提出した有機半導体に対する Band Theory をあてはめてみると、 $\Delta E_G = 0.20 \text{ eV}$ は 140 箇以上の π 電子の共役を意味する。しかし、ポリ銅フタロシアニンの担体密度や担体移動度の大きさ (約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$) からみて、単なる π 電子伝導ではないと思われる。

図 9 ポリ・銅・フタロシアニンの電気抵抗 (Epstein, Wildi)

この重合体の導電機構が複雑であることの一つの証しとして、表 9 に示すガス吸収効果がある。合成したばかりの重合体は安定した可逆的な電気伝導性を示さない。加熱し、減圧処理し、吸着されているガスを除去すると安定した電気伝導性を示し、ホール係数も n 型から p 型へと移る。このような現象は、 $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{++}$ のような酸化反応とも関連しているのではなからうか。

表 9 酸素の圧力によるホール係数の変化

P oxygen (mm Hg)	ホール係数 ($\text{cm}^3/\text{coulomb}$)
0(a)	-252
209	-103
414	-39
490	0
775	+105

(a) 試料は最初 10^{-5} mm Hg の下に 42 時間放置される。

銅フタロシアニンの重合体の合成方法には、次の報告もある。

中心の金属原子に関して Irring, Williams⁷⁹⁾ の説を適用すれば、それらの結合の安定性は

と考えられ、Cu が最適とみなされよう。

ソ連の研究者は最近、テトラシアノエチレンあるいはそのフタロニトリルとの混合物を金属と 160~300°C に加熱し、次のようなキレート高分子化合物の合成に成功している⁸⁰⁾。

また、この反応を銅板表面で行なうと堅い塗膜が形成できると報告されている。銅塩として、銅のアセチルアセトン錯塩も用いられ、この反応によって高分子量のキレート化合物が容易にえられる。テトラシアノエチレンよりのキレート重合体は $\sigma_0 = 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\Delta E_G = 0.21 \sim 0.26 \text{ eV}$ の半導体特性をもっているが、いずれも結晶性ではない。

2. ポリナフタザリン ナフタザリン (5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノ) を 1,4-ジオキサソニととし、ベリリウムイオンと反応させると式〔37〕のようなベリリウムとナフタザリンとが 1:1 の分子比で結合した重合体がえられる⁸¹⁾。

斎藤らは 2,5-ジヒドロキシベンゾキノと Cu^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} から 1:1 の組成比を有するキレート化合物を合成し、この物質が 1,500~2,000 Å の細い棒状を呈することを見出している⁸²⁾。

ソ連の研究者は数多くのこの種のキレート高分子化合物を発表している。Korshak ら⁸³⁾ はビス (8-ヒドロキシキノリル) メタンと Zn, Cu, Mg, Ni, Co, Cd との高分子キレート化合物、ビス (8 ヒドロキシキノリル) メタ

ンと 1,4-ジヒドロキシアントラキノ (キナザリン) と種々の金属との混合高分子キレート化合物について報告している。これらの一連のキレート高分子化合物は耐熱性高分子材料として注目されている。また、式〔38〕に

において、Me=Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Mn であるキナザリン重合体の熱分解点と結晶性についても Korshak は報告を行なっている⁸⁴⁾。

この種の重合反応は均一溶液相で高温で行なわれるのが一般的であったが、このようなキレート結合形成を含む縮合重合反応にいわゆる界面重合法^{85,86)}を適用した報告が提出されている⁸⁷⁾。たとえば、式〔38〕を合成するにあたって、キナザリンのベンゼン溶液を当量のテトラアンミン銅(II)錯塩の水溶液と接触させると、その界面において室温で重合が容易に、かつ円滑に進行する。生じた重合物は重合体であって、この面の研究の発展が期待される。

さて、このようなポリナフタザリンなどの電気的特性は詳らかではないが、最近、神田、川口両氏は 2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノナト・銅(II) (式〔39〕) を合成

し⁸⁸⁾、その電気抵抗を測定している⁸⁹⁾。その抵抗値は 100°C において $10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ であった。

3. その他の高分子キレート化合物 Glukhov らは式〔40〕や式〔41〕のようなテトラケトンを用いた Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Ba との高分子キレート化合物を合成している⁹⁰⁾。この報告では、40~60°C における界面重合が適用され、軟化点の高い高分子量のキレート化合物の合成に成功している。一般に、この種のキ

レート化合物において、金属が同一族内では原子半径の小さい金属とのキレート化合物がより安定であることが見出されている。

このほか、次の合成例も参考になろう。

以上のうち 1,6-ジヒドロキシフェナジナト・銅(II) (式〔44〕) およびルベアノ・銅(II) (式〔47〕) について、神田、川口は電気抵抗の測定を行なっている。前者は 60°C において 10^{13} ohm cm 、後者は 30°C におい

て $5 \times 10^4 \text{ ohm cm}$ の電気抵抗を有している⁸⁹⁾。ルベアノ・銅(II)は興味ある高分子キレート化合物であり、ルベアノ酸自身も工業製品としてきわめて応用範囲が広く、この面の発展が期待される。

また、Berlin らは反応〔48〕によって、ポリアミノキノンを合成し、これよりキレート化合物を合成している。

ポリフェニルアミノキノンは常磁性を有し、遊離基を $10^{21} \sim 10^{23}$ 箇有する。この重合体は前にのべたポリ-*p*-フェニレンやポリアセチレンにみられた電子スピン共鳴吸収とは全く異なり、600 ガウス以上の Line Width をもつ幅広いスペクトルと十分に狭いスペクトルと重なった共鳴吸収を示す。この重合体に銅塩を作用すると反応〔49〕にしたがってキレート化合物が生成する^{98, 99)}。重合

体〔48〕は酸化還元反応の触媒として挙動し、 H_2O_2 を不均一相で容易に分解する。

4. 今後の発展 高分子キレート化合物合成の欠点は高分子化しにくいことである。最もよく電気的性質ははっきりしているフタロシアニン重合体も分子量約 5,000 (10 量体) と考えられている⁷⁶⁾。高分子化の一つの手段として界面重合が試みられているが、条件に適した系のみが可能であって一般的な方法とはいえない。むしろ、まず骨核になるリガンド重合体を合成し、次に重合体に対して金属塩を作用させてキレートを形成する方法がよいようである。そこで、キレート高分子化合物が一般に不溶であるから、有機半導体薄膜をつくる方法として、この方法が最適な方法の一つであろう。たとえば、反応〔42〕や反応〔48〕が重要である。

IV. 電荷移動型高分子半導体の合成

前にものべたように有機半導体の一つの形として電荷移動 (charge transfer) を伴う分子付加化合物をあ

げることができる¹⁰⁰⁾。Electron donor と Electron acceptor とを適当に組合わせると電荷移動型錯化合物 (charge transfer complex) ができることは 50 年も前から知られており、理論的にも 1950 以来 Mulliken ちによって説明されつつある¹⁰¹⁾。この Complex の特徴は Electron donor の電子が Electron acceptor の方へ少しばかりひきつけられて、両者の間に宙ぶらりんの不安定な状態 (すなわち、励起されやすい状態) になっていることである。このような特性をもつので、このような Complex が生体内反応や触媒反応のなかだちとしても大へん役立っていることが最近判ってきた。

多環芳香族化合物は、強い Electron donor であるアルカリ金属に対しては Electron acceptor として働

反応のように幾分分極したアントラセンのアニオン・ラジカルが生成し、このアニオンラジカルはアニオン・ビニル重合をひきおこす触媒として用いられる。また、このような多環芳香族化合物はヨードに対しては Electron donor として働き、同様にイオン・ラジカルを形成する。このイオン・ラジカルは電導電子となるものと期待される。事実、この形式の化合物はいちじるしく大きい電導性を示す。たとえば、ごく最近 du Pont 社の研究者達が発表した TCNQ (テトラシアノキノジメタン) (式 [51]) を含む Complex である^{102,103)}。

TCNQ は反応 [52] によって合成されるが¹⁰⁴⁾、この

化合物は反応 [53] や反応 [54] によって容易にイオン・ラジカルをつくる。

この型の Complex $\text{M}^+\text{TCNQ}^{\cdot-}$ は $10^4 \sim 10^{12} \text{ ohm cm}$ 程度の比較的高い抵抗値を示すが、さらに 1 分子の TCNQ が付加した $\text{M}^+(\text{TCNQ}^{\cdot-})(\text{TCNQ})$ は $0.01 \sim 100 \text{ ohm cm}$ 程度の低い抵抗値を示すことは注目すべきことである。

たとえば、

ここで、 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{H}$ はそれぞれ、5,8-ジヒドロキシキノリン、キノリン、ジアミノデュレンを示す。

この Complex の重要な点は二つある。電導性と安定性がいちじるしく大きいことである。この種の Charge-transfer 型の Complex は一般に安定性が小さいことが欠点であった。この点の改善が最も大きい長所であろう。

さて、charge-transfer 型の高分子半導体は二三の例があるのみである。形式として分子内で charge-transfer するものと、分子間で charge-transfer するものと二種類ある。前者には、メゾイオン型のものと isolate された分子部分間で charge-transfer する型のもの二種がある。

メゾイオン型のものとして高分子キサンテン染料の合成とその測定に関する報告がある¹⁰⁵⁾。

この重合体の構造は式 [60] の構造のものと考えられる。

この重合体は *p* 型の半導体であって、常温で 7×10^3 ohm cm の電気抵抗を有し、900 mV/°C の熱起電力を示す。

分子部分間で分子内 charge transfer する重合体としてポリ・シクロペンタジエン誘導体がある¹⁰⁶⁾。3-(シ

クロペンタ-2,4-ジエニル)シクロペンタノールのトリクロル酢酸エステル(式[61])を重合すると深い色の重合体がえられる。電子スペクトルは共役二重結合の存在を示し、 H^+ -Acceptor としての性質をもち、 K_a が比較的大きい¹⁰⁷⁾。ベンゼン溶液にトリクロル酢酸を加えた場合の $-\log_{10} A$ は 5.20 である。この重合体の構造や詳細な特性についてはまだ不明であるが、この種のポリ・シクロペンタジエンでは共役系の長さはそれほど長いものではないものと考えられる。一方、Eisler らはトリクロル酢酸を触媒として用いシクロペンタジエンを重合し、深紅色のポリシクロペンタジエン・トリクロル酢酸 Complex をえている¹⁰⁸⁾。このポリシクロペンタジエンは式[62]のようなポリエン構造をもつものと推定されているが、 n は小さく、たかだか 18 程度である。

固態重合体の電気抵抗は測定されていないが、この重合体のベンゼン溶液にトリクロル酢酸を加えると飛躍的に電気伝導度が上昇する。著者らはシクロペンタジエンを TiCl_4 を用いて重合を行ない、えられた高重合体と種々の Electron acceptor とから Complex を合成し、固態状態でもこれらの Complex は比較的高い電気伝導性を示すことを明らかにした¹⁰⁹⁾。これらの構造や性質は今後さらに明らかになるであろうが、特に興味深い高分子半導体である。

分子間の charge-transfer 型としては General Electric 社から発表された β -カロテンとヨウ素間の Complex が代表的なものである¹¹⁰⁾。Complex は $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{I}_2$ という分子式で示され、Line Width 11.4 Gauss, $g = 2.003$ の明確な常磁性共鳴吸収スペクトルを示す。

$\sigma(25^\circ\text{C}) = 5 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $4E_G = 0.55 \text{ eV}$ である。

β -カロテン・ヨウ素 Complex についてその他いろいろの研究が報告されている^{111, 112)}。

著者らはエチルナフタリンよりポリエチルナフタリンを合成し(前述)^{45, 46)}、これとヨウ素との Complex を単離することに成功した。この Complex は $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{I}_{1/2})_m$ なる組成式で示され、原料重合体がわずかの電子スピン共鳴吸収スペクトルを示すのに対し、Complex はきわめてはっきりとした Line Width の小さいシングレットの電子スピン共鳴吸収スペクトルを示す¹¹⁾。高重合体に対して明白な Charge-transfer Complex が形成されためずらしい実例の一つといえよう。

V. むすび

高分子半導体の合成は高分子合成化学のほか、一般の有機合成化学の幅広い背景のもとに、はなばなしく展開しようとしている。しかし、合成の分野のみの独走では期待する物性をもつ高分子半導体をえることはむずかしい。そこで、高分子半導体の研究ほど、合成部門と物性部門との研究連絡が必要のある研究分野は少ないであろう。この総説がそのような目的にも役立てば幸いである。

最近、通信機などの部品として半導体の薄膜を使うことが多くなった¹¹³⁾。また、いろいろの理論的とりあつかいのできる点でも、薄膜状の高分子半導体が容易にできる合成法の開拓は今後大に行なわれねばならない。

高分子半導体の研究は他のいろいろの研究分野とも関連し、他の分野の発展にも貢献することが多い。この高分子半導体の研究は始めてからまだ日が浅く、いろいろと夢の多い分野である。やがて、実用的価値の大きい高分子半導体材料が出現するであろう。

最後にいろいろとご教示いただいた東京工業大学神原周教授、この稿を草する機会を与えて下さった東京教育大学杉山登教授に厚くお礼申し上げる。

なお、この「高分子半導体」に関する文献を末尾に列記したから参考に供していただきたい。

(昭和36年8月14日受理)

文 献

- 1) D. D. Eley, G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1529 (1955)
- 2) D. D. Eley et al., *ibid.* **49** 79 (1953)
- 3) D. C. Northrop, O. Simpson, *Proc. Roy. Soc. A* **234** 124 (1956)
- 4) A. T. Vartanyan, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **71** 641 (1950)
- 5) H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **24** 222 (1951)

- 6) H. Inokuchi, *ibid.* **27** 22 (1954)
- 7) H. Inokuchi, *ibid.* **25** 28 (1952)
- 8) D. D. Eley, *Nature* **162** 819 (1948)
- 9) D. Kleitman, V. S. *Technical Services Report* PS 111419
- 10) P. E. Fielding, F. Gutman, *J. Chem. Phys.* **26** 411 (1957)
- 11) D. D. Eley, H. Inokuchi, *Z. Elektrochem.* **63** 29 (1959)
- 12) H. Inokuchi, H. Akamatsu, K. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** 213 (1956)
- 13) D. D. Eley, H. Inokuchi, M. R. Willis, *Discussion Faraday Soc. No. 28* 54 (1959)
- 14) D. S. Acker et al., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6408 (1960)
- 15) J. Brunner, H. Hammerschmid, *Z. Elektrochem.* **40** 60 (1934)
- 16) L. E. Lyous, *J. Chem. Soc.* **1957** 5001
- 17) H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **32** 300 (1960); *Nature* **186** No. 4718, 31 (1960, Apr.)
- 18) A. Epstein, S. Wildi, *J. Chem. Phys.* **32** 324 (1960)
- 19) D. J. Carswell et al., *J. Chem. Soc.* **1955** 1728, 1734
- 20) D. E. Hill, G. J. Goldsmith, *Phys. Rev.* **98** 238 (1955)
- 21) R. Pummerer, L. Seligsberger, *Ber.* **64** 2477 (1931)
- 22) A. Edward et al., *J. Polymer Sci.* **16** 589 (1957)
- 23) C. S. Marvel, G. F. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 448 (1959)
- 24) A. A. Berlin et al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Chim.* **12** 1674 (1959)
- 25) A. A. Berlin et al., *Visokomol. Soed.* **2** 689 (1960)
- 26) P. Kovacic, W. Chisung, *J. Polymer Sci.* **47** 45 (1960)
- 27) 旗野, ゴム **8** Feb. (1961)
- 28) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape, W. Matreyer, *J. Polymer Sci.* **16** 101 (1955)
- 29) F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4751 (1955)
- 30) A. V. Topchiev et al., *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **128** 312 (1959); *Chem. & Ind. (London)* p. 184 (Feb. 20 1960)
- 31) A. V. Topchiev et al., *International Symposium of Macromolecular Chemistry* (June. 1960 14—18, Moscow) 講演要旨
- 32) 大東弘二, 柏木陸男, 高分子学会第 10 年会講演 (1961 年 5 月)
- 33) 大東弘二, 物性研究所短期研究会講演 (1961 年 7 月)
- 34) 萩原信衛, 宥合化 **19** 20 (1961)
- 35) 旗野昌弘, 第 9 回高分子夏季大学テキスト A-I (1961 年 7 月)
- 36) G. Natta et al., *Angew. Chem.* **69** 685 (1957); *Lincei Rend. Sc. fis. mat. e. nat.* **25** 4 (1958)
- 37) 神原, 旗野, 細江, 高分子討論会発表 (1960 年 11 月)
- 38) 神原, 旗野, 細江, 高分子学会第 10 年会講演 (1961 年 5 月), 工化 投稿中
- 39) L. B. Luttinger, *Chem. & Ind. (London)* **1960** 1135
- 40) M. L. H. Green, N. Nehme, G. Wilkinson, *Chem & Ind. (London)* **1960** 1136
- 41) G. Wilke, H. Müller, *Ann.* **629** 222 (1960)
- 42) 旗野, 山本, 池田ほか, 高分子学会第 9 年会講演 (C₆H₆-d₆ の合成) (1960 年 5 月)
- 43) B. Franzus, P. J. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1514 (1959)
- 44) E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2551 (1961)
- 45) 神原, 旗野, 高分子学会第 10 年会講演 (1961 年 5 月)
- 46) 神原, 旗野, 日本特許出願中
- 47) 旗野, 神原, 岡本, *J. Polymer Sci.* **50** 527 (1961); 工化, 投稿中
- 48) 祖父江, 田畑, 私信
- 49) I. M. Barkalov, A. A. Berlin et al., *Visokomol. Soed.* **2** 1103 (1960)
- 50) V. V. Korshak et al., *ibid.* **2** 1246 (1960)
- 51) 神原, 旗野, 世良, *J. Chem. Phys.*, to be published
- 52) H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.* **50** 511 (1961)
- 53) R. W. Lenz, C. E. Handlovits, *J. Org. Chem.* **25** 813 (1960)
- 54) R. C. Houtz, *Textile Res. J.* **20** 786 (1950)
- 55) E. M. Lacombe, *J. Polymer Sci.* **24** 62 (1957)
- 56) W. Skod, D. Schurz, G. Beizer, *Z. physik. Chem.* **210** 35 (1959)
- 57) 杉浦, 鳩山, *J. Phys. Soc. Japan* **12** 837 (1957)
- 58) 佐々木, 鳩山, *ibid.* **8** 134 (1953)
- 59) A. N. Nesmeyanov, M. I. Bybinskaya, G. L. Slonimski, *Visokomol. Soed.* **2** 526 (1960)
- 60) 仲川勤, 高分子学会第 9 年会講演 H-116 (1960 年)
- 61) J. Bohrer, *Trans. Acad. Sci. ser. II.*, **20** 367 (1959)
- 62) 依田, 星野, 高分子 **2** 568 (1953)
- 63) H. Mark, "Proceeding of the Symposium of the Role of Solid State Phenomena in Electric Circuits" **7** 125 (1959)
- 64) 大西, 池田, 杉本, 仁田, *J. Polymer Sci.* **47** 503 (1960)
- 65) G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, E. Peraldo, *Gazz. chim. ital.* **89** 465 (1959)
- 66) J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1697 (1961)
- 67) 祖父江, 田畑, 柴野, 原, 高分子学会第 10 年会講演 F 119 (1961 年 5 月)
- 68) 山田瑛, 私信
- 69) T. Völker, *Angew. Chem.* **72** 379 (1960)

- 70) T. Wadsten, S. Anderson, *Acta. Chem. Scand.* **13** 1069 (1959)
- 71) C. N. Kenney, *Chem & Ind.* (London) **1960** 880
- 72) 大河原六郎, 化学の領域 **15** 247 (1961)
- 73) 村橋俊介, 大有機化学 23巻 452頁 (1958) 朝倉書店
- 74) 大河原信, 有合化 **18** 229 (1960)
- 75) A. Epstein, B. S. Wildi, *J. Chem. Phys.* **32** 342 (1960)
- 76) W. C. Drinkard, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4795 (1959)
- 77) C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, *ibid.* **80** 1197 (1958)
- 78) C. S. Marvel, M. M. Martin, *ibid.* **80** 6600 (1958)
- 79) A. Martell, M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" p. 185 (1952) Prentice-Hall, Inc., New York
- 80) A. A. Berlin et al., *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **12** 13 (1959)
- 81) A. L. Woodward, T. Y. Toribara, W. F. Newmann, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5597 (1950)
- 82) 斎藤, 日特公 昭 34-7241
- 83) V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, T. M. Bachininitser, *Visokomol. Soed.* **2** 498 (1960)
- 84) V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova, *ibid.* **2** 492 (1960)
- 85) 林勝美, 有合化 **18** 206 (1960)
- 86) 福田清成, 高分子 **9** 853 (1960)
- 87) F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, *J. Polymer Sci.* **38** 261 (1959)
- 88) S. Kanda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **30** 192 (1957)
- 89) S. Kanda, S. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **34** 1070 (1961)
- 90) N. A. Glukhov, M. H. Koton, Ya, V. Mitin, *Visokomol. Soed.* **2** 791 (1960)
- 91) R. V. Davies et al., *J. Appl. Chem.* **9** 368 (1959)
- 92) C. S. Marvel et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 832 (1958); **79** 6000 (1957)
- 93) H. A. Goodwin, J. C. Bailar Jr., *ibid.* **83** 2467 (1961)
- 94) F. Lions, K. U. Martin, *ibid.* **79** 2733 (1957)
- 95) R. W. Kluidier, J. W. Lewis, *ibid.* **82** 5777 (1960)
- 96) V. V. Korshak et al., *Visokomol. Soed.* **2** 662 (1960)
- 97) W. F. Amon, M. W. Kane, *USP* 2,505,085 (1950); *C.A.* **44** 709 (1950)
- 98) A. A. Berlin et al., *Visokomol. Soed.* **1** 1643 (1959)
- 99) A. A. Berlin et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim.* **12** 1689 (1959)
- 100) J. H. Lupinski, L. J. Oosterhoff, *Mol. Phys.* **3** 299 (1960)
- 101) 坪村, 久保山, 化学と工業 **14** 537 (1961)
- 102) D. S. Acker et al., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6408 (1960)
- 103) D. B. Chesnut, H. Foster, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **34** 684 (1961)
- 104) J. R. Vincent, A. F. Thompson, L. I. Smith, *J. Org. Chem.* **3** 603 (1939)
- 105) R. McNeill, D. E. Weiss, *Australian J. Chem.* **12** 643 (1959)
- 106) P. V. French, L. Roubink, A. Wassermann, *Proc. Chem. Soc.* **1960** 247
- 107) A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* **1959** 989
- 108) B. Eisler et al., *J. Polymer Soc.* **8** 157 (1952)
- 109) 神原, 旗野, 世良, 未発表
- 110) C. M. Huggins, O. H. LeBlanc, *Nature* **186** 552 (1960)
- 111) J. R. Platt, *Science* **128** 372 (1959)
- 112) B. Rosenburg, *J. Chem. Soc.* **34** 812 (1961)
- 113) 薄膜部品と材料の研究, 通研月報 **14** No. 8 (1961)
- 114) 竹田, 古川, "半導体的性質をもつ高分子化合物", 化学 **9** 719 (1960)
- 115) 旗野, 神原, "半導性有機物質の合成", 高分子 **9** 972 (1960)
- 116) 鳩山, "樹脂の炭化による半導体", 高分子 **9** 962 (1960)
- 117) 深田, "照射高分子の電気伝導度", 高分子 **9** 999 (1960)
- 118) 旗野, 野口, "ソビエト連邦における半導性有機物質の研究", 高分子 **9** 1004 (1960)
- 119) 井口, "材料物質としての有機半導体", 科学 **31** 9 (1961)
- 120) 旗野, 電子科学 **11** No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, (1961)
- 121) N. B. Hanney, "Semiconductors", ACS Monograph Series No. 140 (1959)